

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Міністерство освіти і науки України
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

КУЧЕРІВ ОЛЕСЯ ІЛЬКІВНА

УДК 544.015.4, 544.032.4

ДИСЕРТАЦІЯ
МАТЕРІАЛИ З ФАЗОВИМИ ПЕРЕХОДАМИ ДЛЯ ПЕРЕМИКАННЯ
МІКРОХВИЛЬОВОГО ВИПРОМІНЕННЯ

102 – Хімія
10 – Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ (Кучерів О.І.)

Науковий керівник: Фрицький Ігор Олегович, член-кореспондент НАН
України, доктор хімічних наук, професор



Київ – 2022

АНОТАЦІЯ

Кучерів О.І. Матеріали з фазовими переходами для перемикачів мікрохвильового випромінювання. – 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 випромінювання на основі сполук із фазовими переходами (ФП), що відбуваються під впливом зміни температури. У роботі досліджено вплив ФП на пропускання та відбиття мікрохвильового випромінювання 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 випромінювання мікрохвильового діапазону, наведено методики інструментального дослідження мікрохвильового пропускання/відбиття та представлено відомі на сьогодні перемикачі мікрохвильового випромінювання. Окремо описано природу ФП у трьох класах речовин, які у роботі використано для розробки перемикачів мікрохвильового випромінювання.

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 випроміненням, а саме здатність координаційних сполук $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$ та $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$, 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 – $[\text{Fe}(\text{trz})(\text{Htrz})_2]\text{BF}_4$ – та двох біметальних комплексів з містковими ціанідними лігандами – $[\text{Fe}(\text{піразин})\{\text{M}(\text{CN})_2\}_2]$, де $\text{M} = \text{Au}, \text{Ag}$. 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 четвертому розділі 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 контролювати змінювати прозорість матеріалу у мікрохвильовому діапазоні, в той час як наявність полімерної матриці забезпечує можливість механічної обробки елемента-перемикача.

У п'ятому розділі показано здатність двох ГОНП, а саме $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ та $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ слугувати перемикачами мікрохвильового випромінення з ФП. Перемикання мікрохвильового випромінення є наслідком наявності ФП за технологічно привабливих температур – трохи вище кімнатної температури: 330 К у $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ та 320 К у $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$. Було встановлено, що на вибраних частотах $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ характеризується дуже високим значенням пропускання -0.4 дБ, яке змінюється до -4.4 дБ при переході у високотемпературну фазу. Пропускання $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, 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

$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$ and $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$, 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 – $[\text{Fe}(\text{trz})(\text{Htrz})_2]\text{BF}_4$ and two bimetallic complexes with bridging cyanide ligands – $[\text{Fe}(\text{pyrazine})[\text{M}(\text{CN})_2]_2]$ $\text{M} = \text{Au}, \text{Ag}$. 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 polymethylmethacrylate. 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 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ and $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ 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 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ and 320 K in $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$. It was found that at selected frequencies $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ 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 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, 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 $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ and by 0.6% in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ at selected frequencies. Studies show that it is more appropriate to use $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ as a microwave absorber, while $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ 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 $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ 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 випромінювання / 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 перемикування 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 перемикування мікрохвильового випромінювання / 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.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	16
ВСТУП	18
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	23
1.1 Взаємодія випромінення мікрохвильового діапазону з матеріалами .	24
1.2 Механізми поглинання мікрохвильового випромінення	26
1.2.1 Поглинання за рахунок діелектричних втрат	26
1.2.2 Поглинання за рахунок магнітних втрат	29
1.2.3 Роль узгодження імпедансу	30
1.3 Фактори впливу на поглинання мікрохвильового випромінення	31
1.3.1 Ефект розміру.....	31
1.3.2 Морфологія та мікроструктура.....	32
1.4 Методи вимірювання взаємодії випромінення мікрохвильового діапазону з матеріалами	33
1.5 Перемикачі мікрохвильового випромінення	40
1.5.1 Фероелектрики	41
1.5.2 Рідкі кристали.....	43
1.5.3 Феромагнетики.....	44
1.6 Вибрані матеріали з фазовими переходами	45
1.6.1 Координаційні сполуки зі спіновим переходом.....	46
1.6.2 Діоксид ванадію з переходом метал – ізолятор	51
1.6.3 Гібридні органічно-неорганічні перовськіти зі структурними фазовими переходами.....	54

	13
1.7 Висновки до огляду літератури.....	56
1.8 Постановка задачі дослідження	57
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	59
2.1 Синтез дослідних зразків	59
2.2 Інструментальні дослідження	61
РОЗДІЛ 3. ПЕРЕМИКАННЯ МІКРОХВИЛЬОВОГО ВИПРОМІНЕННЯ ЗА ДОПОМОГОЮ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК ЗІ СПІНОВИМ ПЕРЕХОДОМ.....	64
3.1 Перемикання комплексами зі спіновим переходом поблизу кімнатної температури	64
3.1.1 Дослідження спінового переходу у зразках на основі 4-аміно-1,2,4- триазолу	65
3.1.2 Дослідження пропускання та відбиття мікрохвильового випромінення комплексами на основі 4-аміно-1,2,4-триазолу	69
3.1.3 Вимірювання діелектричної проникності комплексів на основі 4- аміно-1,2,4-триазолу	76
3.2 Перемикання комплексами зі спіновим переходом за високих температур	81
3.2.1 Дослідження спінового переходу в комплексі на основі 1,2,4- триазолу	81
3.2.2 Дослідження пропускання та відбиття мікрохвильового випромінення комплексу на основі 1,2,4-триазолу	82
3.2.3 Вимірювання діелектричної проникності комплексу на основі 1,2,4- триазолу	84

3.2.4 Дослідження спінового переходу у біметальних комплексах з містковими ціанідними лігандами	85
3.2.5 Дослідження пропускання та відбиття мікрохвильового випромінення біметальних комплексів з містковими ціанідними лігандами.....	87
3.2.6 Вимірювання діелектричної проникності біметальних комплексів з містковими ціанідними лігандами	90
3.3 Висновки до розділу 3	91
РОЗДІЛ 4. ПЕРЕМИКАННЯ МІКРОХВИЛЬОВОГО ВИПРОМІНЕННЯ ЗА ДОПОМОГО КОМПОЗИТНОГО МАТЕРІАЛУ НА ОСНОВІ ДІОКСИДУ ВАНАДІЮ	93
4.1 Дослідження фазового переходу у композитному матеріалі	93
4.2 Дослідження змінних електричних властивостей композитного матеріалу	96
4.3 Дослідження зміни пропускання мікрохвильового випромінення композитного матеріалу при фазовому переході	100
4.4 Вимірювання діелектричної проникності композитного матеріалу.....	101
4.5 Висновки до розділу 4	103
РОЗДІЛ 5. ПЕРЕМИКАННЯ МІКРОХВИЛЬОВОГО ВИПРОМІНЕННЯ ЗА ДОПОМОГОЮ ГІБРИДНИХ ОРГАНІЧНО-НЕОРГАНІЧНИХ ПЕРОВСЬКІТІВ З ФАЗОВИМИ ПЕРЕХОДАМИ	105
5.1 Дослідження фазових переходів у ГОНП	105
5.2 Дослідження поглинання та відбиття мікрохвильового випромінення ГОНП.....	107
5.3 Вимірювання діелектричної проникності ГОНП	112

	15
5.4 Порівняння мікрохвильових характеристик всіх досліджених сполук	114
5.5 Висновки до розділу 5	116
ВИСНОВКИ.....	118
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	120
ДОДАТКИ.....	142

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ФП – фазовий перехід

ЕМ – електромагнітний

СП – спіновий перехід

НС – низькоспіновий

ВС – високоспіновий

УФ – ультрафіолетовий

ІЧ – інфрачервоний

ПЗМЛ – перенос заряду метал-ліганд

СФП – структурний фазовий перехід

ПМІ – перехід метал-ізолятор

ДСК – диференційна скануюча калориметрія

СЕМ – скануюча електронна мікроскопія

ГОНП – гібридні органічно-неорганічні перовськіти

SQUID – superconducting quantum interference device

FetrzBr – $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$

FetrzNO₃ – $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$

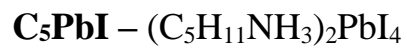
FetrzBF₄ – $[\text{Fe}(\text{trz})(\text{Htrz})_2]\text{BF}_4$

FepzAu – $[\text{Fe}(\text{піразин})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]$

FepzAg – $[\text{Fe}(\text{піразин})\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2]$

VO₂-PMMA – полімерний композит на основі діоксиду ванадію та поліметилметакриалу

VO₂^{pow} – зразок діоксиду ванадію, що перетирався протягом 60 хв



$T\uparrow$ – температура переходу при нагріванні

$T\downarrow$ – температура переходу при охолодженні

ΔT – ширина термічного гістерезису

ВСТУП

Актуальність теми

Стрімкий розвиток технологій безпроводних засобів комунікацій впродовж останніх десятиліть створює все нові виклики для наукових досліджень у цій галузі. На сьогодні, з-поміж усіх задач, які ставить індустрія безпроводних комунікацій, існують ті, які можна вирішити хімічними методами шляхом пошуку нових матеріалів, а саме: (а) отримання ефективних поглиначів мікрохвильового випромінення; (б) розробка перемикачів мікрохвильового випромінення, які можна налаштовувати на обрані частоти.

Попит на компоненти радіочастотних приладів, параметри яких можна налаштовувати, пов'язаний з тим фактом, що різноманітні системи комунікацій, такі як Wi-Fi, LTE, 5G та інші функціонують у різних частотних діапазонах. Більш того, стандарти частот можуть дещо відрізнитись у різних частинах світу. Відповідно, дизайн адаптивних електронних приладів, які можна налаштовувати на конкретну частоту, вимагає застосування елементів, параметрами яких можна керувати. Рішення даної проблеми досягається за рахунок використання мікрохвильових перемикачів, які здатні змінювати своє пропускання та відбиття мікрохвильового випромінення, а отже і блокувати або за вимогою забезпечувати проходження хвиль конкретних частот.

На сьогодні більш класичним підходом для перемикання мікрохвильового випромінення є використання електронних компонентів приладів, параметри яких можна змінювати, наприклад, PIN діодів або мікроелектромеханічні системи. Проте новий науковий напрямок, який передбачає застосування матеріалів із фазовим переходом для контролю над мікрохвильовим випроміненням, знаходиться лише на початку свого розвитку. Принциповим питанням на сьогодні є пошук нових матеріалів із фазовими переходами, які зможуть забезпечити ефективне перемикання мікрохвильового випромінення.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана в рамках тем наукових досліджень хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка (теми № 16БФ037-03, 16БФ037-01М, 19БФ037-04, 21ДП052-01, 22БФ037-03)

Мета і завдання дослідження

У даній роботі було поставлено за мету розробити ефективні перемикачі мікрохвильового випромінювання на основі різних класів матеріалів із фазовими переходами. Для досягнення поставленої мети необхідним є вирішення наступних задач:

- Обрати матеріали, які є стабільними та демонструють різкий фазовий перехід в діапазоні 20 – 120 °С.
- Дослідити взаємодію мікрохвильового випромінювання з обраними матеріалами з фазовими переходами за різних температур.
- Встановити вплив фазового переходу на поглинання мікрохвильового випромінювання матеріалами.
- Запропонувати склади найефективніших перемикачів мікрохвильового випромінювання з-поміж досліджених сполук.

Об'єкт дослідження: (1) координаційні сполуки зі спіновим переходом; (2) полімерні композити на основі діоксиду ванадію; (3) гібридні органічно-неорганічні перовськіти.

Предмет дослідження: зміна поглинання мікрохвильового випромінювання матеріалами при фазовому переході.

Методи дослідження

Диференційна скануюча калориметрія, оптична мікроскопія, дослідження мікрохвильового поглинання/відбиття за допомогою скалярного аналізатору кіл, порошковий рентгеноструктурний аналіз, SQUID

магнетометрія, імпедансна спектроскопія, скануюча електронна мікроскопія, інфрачервона спектроскопія, термогравіметричний аналіз, елементний аналіз.

Наукова новизна отриманих результатів

Вперше запропоновано метод перемикання мікрохвильового випромінення за допомогою координаційних сполук зі спіновим переходом. Досліджено пропускання та/або відбиття мікрохвильового випромінення для представників двох найпопулярніших класів координаційних сполук зі спіновим переходом: комплексів феруму(II) з 4-R-1,2,4-триазолами та біметальних комплексів з містковими ціанідними лігандами. За допомогою вимірювання діелектричної проникності на мікрохвильовій частоті за різних температур встановлено механізм, відповідальний за зміну мікрохвильового поглинання комплексами при спіновому переході.

Отримано полімерні композити на основі діоксиду ванадію. Наявність полімерної матриці у композиті відкриває можливість механічної обробки матеріалу та надання йому необхідної форми. Дана особливість розширює можливості для інтегрування матеріалу у прилади. Встановлено вплив переходу метал-ізолятор у діоксиді ванадію на поглинання мікрохвильового випромінення матеріалом.

Вперше досліджено зміну мікрохвильового пропускання та відбиття для гібридних органічно-неорганічних перовськітів, які характеризуються наявністю структурного фазового переходу, що викликаний зміною температури. Встановлено, що не всі гібридні органічно-неорганічні перовськіти є ефективними мікрохвильовими перемикачами. Деякі представники даного класу характеризуються занадто високими значеннями поглинання мікрохвильового випромінення, яке майже не змінюється при фазовому переході, що робить більш доречним їх використання у якості поглиначів.

Практичне значення отриманих результатів

Робота пропонує нові підходи для розробки перемикачів мікрохвильового випромінення. Отримані перемикачі можуть знайти своє використання в якості активних компонентів радіочастотних приладів як у цивільній сфері, так і з метою застосування для військової промисловості. Встановлені закономірності відкривають шлях для пошуку нових перемикачів мікрохвильового випромінення з практично будь-якою необхідною температурою, різкістю та гістерезисом фазового переходу.

Особистий внесок здобувача

Основний обсяг експериментальних досліджень, аналіз та інтерпретація одержаних результатів виконані здобувачем особисто. Постановка задач та обговорення результатів проведені спільно з науковим керівником д.х.н., проф. Фрицьким І.О. (Київський національний університет імені Тараса Шевченка) та д.х.н. Гуральським І.О. (Київський національний університет імені Тараса Шевченка). Вимірювання мікрохвильового пропускання та відбиття виконано спільно з к.ф.-м.н. Олійником В.В., к.ф.-м.н. Загороднім В.В., к.ф.-м.н. Лаунцем В.Л., Пенківською О.В., д.ф.-м.н. Григоруком В.І. (Інститут високих технологій, Київський національний університет імені Тараса Шевченка). Вимірювання з використанням методів імпедансної спектроскопії та SQUID магнетометрії виконані спільно з Др. Ауреліаном Ротару (Університет Штефана чел Маре, Румунія). Отримання комплексів зі СП методом прямого синтезу було проведено спільно з Сіренком В.Ю. (Київський національний університет імені Тараса Шевченка).

Апробація матеріалів дисертації

Результати досліджень, покладених в основу дисертації, було представлено на наступних конференціях: East-West Chemistry Conference (Київ, 2021), XXI Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2021), X International Chemistry

Conference Toulouse-Kiev (Тулуза, 2019), XIX Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2018), XX Українська конференція з неорганічної хімії (Дніпро, 2018), IX International Chemistry Conference Toulouse-Kiev (Київ, 2017).

Публікації

За темою дисертації опубліковано 4 статті, що входять до наукометричних баз даних Scopus та Web of Science (Q1-Q2), 1 розділ монографії у закордонному виданні та 6 тез доповідей на конференціях.

Структура та обсяг дисертації

Дисертація викладена на 141 сторінці, складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел (151 найменування) та додатків. Дисертація містить 60 рисунків та 2 таблиці.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

Важливою задачею індустрії мікрохвильових технологій є розробка компонентів приладів (таких як антени та фільтри), які можна було би налаштувати на різні частоти. Виділяють два основні технологічні аспекти, які визначають необхідність даних досліджень:

(1) компоненти радіочастотних приладів такі як антени чи фільтри зазвичай є громіздкими і займають багато місця у бездротових приладах. Для роботи бездротових приладів, які використовуються сьогодні, наприклад, мобільних телефонів, необхідною є установка великої кількості фільтрів та антен, які би покривали різні частотні діапазони, такі як глобальна система мобільного зв'язку (GSM) (900, 1800 MHz), 3G/4G (зазвичай 2-3 GHz), система глобального позиціонування (GPS) (1.5 ГГц), WiFi (2.4 та 5 ГГц), 5G NR (24-52 ГГц) тощо. Дані діапазони зазвичай покриваються п'ятьма або шістьма різними антенами, але якби була можливість встановити замість них одну або дві антени, які можна було б налаштувати для покриття всіх зазначених частотних діапазонів, це б значно зекономило місце у приладі та його вартість.

(2) стандарти бездротового зв'язку (частотні діапазони) дещо відрізняються у різних частинах світу. Для того, щоб мати універсальний прилад, який міг би підлаштуватись до змінних стандартів бездротового зв'язку у різних частинах світу, радіочастотні компоненти повинні мати функцію зміни робочого частотного діапазону. Очевидно, що існує потреба у налаштуванні мікрохвильових компонентів. Подібне налаштування зазвичай проводиться за допомогою мікрохвильових перемикачів, які можуть блокувати сигнали відповідної частоти або ж забезпечувати їх проходження в залежності від певних зовнішніх стимулів.

Наразі перемикання мікрохвильового випромінення проводиться за допомогою декількох різних підходів, таких як використання перемикачів на основі PIN діодів,^{1,2} мікроелектромеханічних систем (MEMS),^{3,4} транзисторів^{5,6} або приладів на основі фері- або фероелектриків^{7,8} тощо. Кожен

з зазначених методів має свої переваги та недоліки. Наприклад, для PIN діодів характерною є висока швидкість перемикачів та довга тривалість функціонування, проте вони витримують відносно низьку потужність випромінювання та не можуть працювати на дуже низьких частотах. На відміну від них, перемикачі на основі MEMS є дуже привабливими для використання у тих випадках, коли необхідна гарна ізоляція у вимкненому стані перемикача та низький рівень втрати сигналу при ввімкненому. З іншого боку, низька швидкість перемикачів та відносно короткий час функціонування роблять їх непридатними для використання у тих випадках, коли необхідним є швидке та часте перемикачів. Найбільшим недоліком доступних перемикачів є той факт, що вони виробляються за допомогою дорогих методів, які вимагають складних технологічних кроків, що займають багато часу, а також дорогих матеріалів та приладів. У зв'язку з цим ціна одного перемикача на сьогоднішній день є високою.

Останнім часом все більшу увагу привертають матеріали з фазовим переходом (ФП), які можна використовувати у якості альтернативи дорогим перемикачам мікрохвильового випромінювання, оскільки фізичні властивості таких матеріалів можна контролювано змінювати за допомогою впливу різноманітних зовнішніх факторів.

1.1 Взаємодія випромінювання мікрохвильового діапазону з матеріалами

Коли електромагнітна (ЕМ) хвиля взаємодіє з матеріалом, енергія цієї хвилі може розділитись на три частини: енергія, що відбилася, поглинулася або пройшла крізь зразок (рис. 1.1).⁹ Енергія, що відбивається від зразку, зазвичай складає маленьку частку, причиною відбиття від поверхні матеріалу є невідповідність імпедансу матеріалу та вільного простору.¹⁰ Хвильовий імпеданс – це величина, яка характеризує опір, що зустрічає електромагнітна хвиля при поширенні по лінії передачі. Імпеданс є комплексною величиною, яка визначається активним (залежить від природи речовини) та реактивним опором матеріалу (опір змінному полю, що виникає внаслідок здатності тіла

накопичувати електричний заряд або енергію магнітного поля). У випадках, коли у лінії передач імпеданс вільного простору та зразка не дорівнюють один одному, спостерігається так зване неузгодження імпедансу, яке приводить до відбиття хвилі від зразку. Також можливим є вторинне відбиття від внутрішньої стінки зразку, проте внесок даного типу відбиття зазвичай є дуже маленьким. Окрім цього, електромагнітна хвиля може проходити всередину матеріалу-поглинача та взаємодіяти з ним під час поширення через зразок. Матеріал може перетворювати енергію електромагнітної хвилі на теплову або інші види енергії, у зв'язку з чим відбувається розсіювання енергії електромагнітної хвилі.¹¹ Також якась частина енергії буде проходити крізь зразок (як наслідок пропускання). Таким чином, існує два методи, за допомогою яких можна покращити поглинання мікрохвильового випромінення матеріалом: (1) забезпечити проникнення електромагнітної хвилі всередину зразку, а не відбиття від його поверхні; (2) покращити здатність матеріалу поглинати мікрохвильове випромінення за рахунок зміни електромагнітних параметрів. Зважаючи на те, що електромагнітна хвиля, яка падає на зразок, є поєднанням осцилюючого електричного та магнітного поля, матеріал може поглинати електромагнітне випромінення шляхом взаємодії з одним з цих полів або з обома¹²⁻¹⁴.

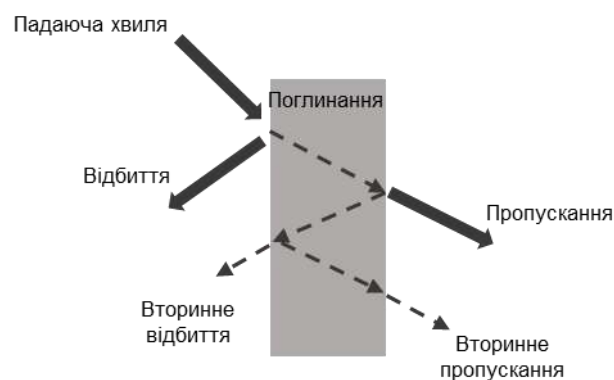


Рис. 1.1. Схематичне зображення взаємодії падаючого електромагнітного випромінення з матеріалом.¹⁵

Відповідно до теорії Максвелла, зміни, викликані взаємодією одного електромагнітного поля з матеріалом призведуть до змін у іншому полі, що в свою чергу спричинить згасання електромагнітних хвиль. Таким чином, механізм поглинання електромагнітної хвилі може бути описаний функцією переважно електронних взаємодій, переважно магнітних взаємодій або їх комбінацією. Зазначені механізми та деякі інші властивості матеріалів-поглиначів призводять до згасання мікрохвильового випромінення та втрат енергії при взаємодії електромагнітної хвилі зі зразком.

Відповідно до теорії ліній передач, оцінити здатність матеріалів до поглинання мікрохвильового випромінення можна з величини зворотних втрат (RL, reflection loss), які можна розрахувати з відносної комплексної діелектричної проникності ($\epsilon_r = \epsilon' - i\epsilon''$) та відносної комплексної магнітної проникності ($\mu_r = \mu' - i\mu''$) згідно з такими рівняннями ¹⁶:

$$Z_{in} = Z_0 \sqrt{\mu_r / \epsilon_r} \tanh [j(2\pi f d / c) \sqrt{\mu_r \epsilon_r}] \quad (1.1)$$

$$RL(\text{дБ}) = 20 \log |(Z_{in} - Z_0) / (Z_{in} + Z_0)| \quad (1.2)$$

де Z_{in} – вхідний імпеданс поглинача, Z_0 – імпеданс вільного простору, c – швидкість світла, d – товщина поглинача, f – мікрохвильова частота. Таким чином, здатність матеріалу поглинати мікрохвильове випромінення залежить від діелектричних втрат, магнітних втрат та відповідності імпедансу у матеріалі.

1.2 Механізми поглинання мікрохвильового випромінення

1.2.1 Поглинання за рахунок діелектричних втрат

Загалом, характеристичні електронні взаємодії між вхідним електричним полем та матеріалом середовища, що викликають розсіювання електромагнітних хвиль, називаються діелектричними втратами. У складі комплексної величини дійсна частина діелектричної проникності (ϵ') показує здатність матеріалу накопичувати енергію, в той час як уявна частина (ϵ'')

представляє розсіювання або втрати електричного поля у матеріалі.¹⁷ Діелектричні втрати мікрохвильового випромінення у матеріалах можуть спостерігатись при виникненні втрат на електропровідність або на поляризацію (електронну поляризацію, іонну поляризацію, дипольну поляризацію чи поляризацію на межі поділу фаз).^{18,19}

Відповідно до теорії вільного електрону в металах,²⁰ $\epsilon'' \approx \sigma / 2\pi\epsilon_0 f$, де σ – електропровідність, а ϵ_0 – діелектрична проникність у вакуумі. З даної формули видно, що при високій електропровідності (тобто маленькому опорі) будуть спостерігатись високі значення ϵ'' , що є свідченням здатності матеріалу викликати значні діелектричні втрати при проходженні мікрохвильового випромінення. Проте, матеріали з занадто високою електропровідністю не підходять для використання у якості поглиначів мікрохвильового випромінення, оскільки під впливом зовнішнього електромагнітного поля, у матеріалі з високою електропровідністю буде виникати струм провідності. У такому випадку спостерігається значна невідповідність імпедансу матеріалу та вільного простору, у результаті чого відбувається суттєве відбиття електромагнітних хвиль від поверхні матеріалу.

У загальному випадку, поглинання мікрохвильового випромінення за рахунок йонної та електронної поляризації не розглядається, оскільки дані типи поляризації зазвичай виникають під впливом випромінення ТГц та ПГц частотних діапазонів.²¹ Таким чином, діелектричні втрати мікрохвильового випромінення у матеріалі пов'язані з дипольною та міграційною поляризацією (Рис. 1.2).



Рис. 1.2. Спектр діелектричної проникності у широкому частотному діапазоні. Різні механізми релаксації позначені на тих частотах, на яких вони реалізуються.¹⁷

Велика кількість дефектів або залишкових груп можуть слугувати центрами поляризації, на яких диполі (зв'язані заряди у діелектричному середовищі) не можуть рухатися вільно, як електрони під дією зовнішнього електричного поля, але можуть орієнтуватися.²² При знятті зовнішнього електричного поля, диполі будуть знову розорієнтовуватись у наслідок теплового руху, що є процесом дипольної релаксації. Відповідно до теорії дипольної релаксації Дебая,²³ співвідношення між ϵ' та ϵ'' можна виразити як:

$$\left(\epsilon' - \frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2}\right)^2 + (\epsilon'')^2 = \left(\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2}\right)^2, \quad (1.3)$$

де ϵ_∞ – відносна діелектрична проникність на нескінченній частоті, ϵ_s – статична діелектрична проникність.

Діелектричні втрати спостерігаються, коли швидкість зміни поляризації є меншою, ніж швидкість осциляції поля, та коли енергія падаючого мікрохвильового випромінення перетворюється на теплову при повторюваній поляризації та релаксації у матеріалі.

При побудові залежності ϵ' та ϵ'' можна отримати так звані напівкола Коула-Коула, які демонструють процес дебаєвської релаксації. Більш того, одне напівколо відповідає одному типу дебаєвської релаксації у матеріалі.

Щодо міграційної поляризації, даний тип поляризації виникає у гетероструктурованих матеріалах, у яких накопичення та нерівномірний розподіл поверхневих зарядів на межі поділу фаз призводить до виникнення макроскопічного електричного моменту.²⁴ При взаємодії з мікрохвильовим випроміненням, енергія зовнішнього електричного поля витрачається на перерозподіл поверхневих зарядів, що приводить до її згасання та втрат.²⁵

1.2.2 Поглинання за рахунок магнітних втрат

У загальному випадку, характеристична магнітна взаємодія між матеріалом та падаючим електромагнітним полем описується як магнітні втрати.¹⁷ У комплексній магнітній проникності дійсна (μ') та уявна (μ'') частини відповідають за здатність до накопичення або втрат магнітної енергії, відповідно. Магнітні втрати, включно з втратами на резонанс стінок доменів, гістерезис, вихровий струм та обмінний резонанс, зазвичай пов'язані з релаксаційними процесами під час магнетизації.²⁶

З-поміж зазначених процесів, резонанс руху стінок доменів зазвичай існує за більш низьких частот (МГц), а втрати на гістерезис у слабкому полі є зовсім незначними.²⁷ Таким чином, магнітні втрати мікрохвильового випромінення у матеріалах зазвичай пов'язані з резонансними втратами або втратами на вихрові струми. Втрати на вихрові струми стосуються втрат енергії, що викликані струмом, який виникає під впливом магнітної складової падаючого електромагнітного поля, та визначаються електропровідністю (σ) і товщиною (d) матеріалу. Дану залежність можна виразити наступним рівнянням:²⁸

$$C_0 = \mu''(\mu')^{-2}f^1 = 2\pi\mu_0d^2\sigma \quad (1.4)$$

Втрати на вихрові струми є єдиною причиною виникнення магнітних втрат за припущення, що C_0 є константою за змінної частоти.

Відповідно то теорії Ахароні,²⁹ обмінний резонанс існує у феромагнітних частинках, що можна описати наступним рівнянням:

$$f_{\text{обм}} = (C \cdot u_{kn}^2 / R^2 M_s + H_0 - aM_s + \gamma H_a) \gamma / 2\pi \quad (1.5)$$

де $f_{\text{обм}}$ – частота обмінного резонансу, C – константа обмінної взаємодії, a – фактор демагнетизації, u_{kn} – корені похідних сферичних функцій Базеля, R – радіус частинки-поглинача, H_0 , H_a та γ – магнітно-кристалічна анізотропія, магнітна анізотропія та гіромагнітне відношення, відповідно. Варто відмітити, що при зменшенні розміру частинки, обмінна частота буде зміщуватись у бік вищих частот. Таким чином, піки поглинання у високочастотному діапазоні зазвичай приписують обмінним резонансам.³⁰ Природний резонанс, який пов'язаний з анізотропією поля, можна описати наступним рівнянням:

$$f_r = \frac{\omega_a}{2\pi} = \frac{\gamma H_a}{2\pi} \quad (1.6)$$

де f_r – частота природного резонансу, γ – гіромагнітне відношення, а H_a – анізотропія поля. Завдяки розмірному ефекту, магнітна анізотропія значно підвищується зі зменшенням розміру магнітної частинки, що викликає підвищення частоти природного резонансу.³¹ Можна припустити, що резонансні піки, що спостерігаються на низьких частотах, викликані природним резонансом. Таким чином, природний резонанс пов'язаний з анізотропією форми та магнітно-кристалічною анізотропією, у той час як обмінний резонанс виникає завдяки енергії обміну між гранями та анізотропії поверхні.³²

1.2.3 Роль узгодження імпедансу

Окрім діелектричних або магнітних втрат, іншим важливим фактором, який визначає здатність матеріалу слугувати поглиначем мікрохвильового випромінення, є узгодження імпедансу між поглиначем та вільним простором.

Для оптимального узгодження імпедансу, значення відносної діелектричної ϵ_r та магнітної μ_r проникності матеріалу повинні бути максимально близькими відповідно до рівняння 1.1.³³ Якщо вхідний імпеданс ($|Z_{in}/Z_0|$) дорівнює або близький до 1, тоді падаюча електромагнітна хвиля буде проникати всередину матеріал-поглинач, а не відбиватись від межі поділу поверхні матеріалу та повітря.³⁴ Останнім часом для того, щоб оцінити ступінь узгодження характеристичного імпедансу використовується метод дельта-функції, який можна виразити наступним рівнянням:³⁵

$$|\Delta| = |\sinh^2(Kfd) - M|, \quad (1.7)$$

де f – частота, d – товщина зразку, а величини K та M розраховуються з відносної комплексної діелектричної та магнітної проникності, відповідно. У загальному випадку, коли значення $|\Delta|$ менше або дорівнює 0.4, а значення в області біля нуля на графіку залежності параметру дельта є максимально великим, можна досягти ідеального узгодження імпедансу. Загалом, чим більше значення $|\Delta|$, тим гіршим є узгодження імпедансу у матеріалі та тим менш провідним для мікрохвильового випромінення є матеріал.

1.3 Фактори впливу на поглинання мікрохвильового випромінення

1.3.1 Ефект розміру

Розмір частинок може безпосередньо впливати на діелектричні/магнітні властивості матеріалів. У випадках, коли розмір частинок матеріалу зменшується до нанометрового діапазону, взаємодія матеріалу з електромагнітним випроміненням схильна збільшуватись.³⁶ Завдяки унікальним ефектам розміру, поверхні та квантовому тунельному ефекту, наноматеріали часто наділені відмінними електричними та магнітними властивостями. Перевагою наноматеріалів-поглиначів також є їхня менша густина у порівнянні з масивними зразками. Завдяки великій поверхні наноматеріалів-поглиначів, в них спостерігається наявність великої кількості активних центрів на поверхні та меж поділу, що підвищує втрати на

діелектричну релаксацію.³⁷ З іншого боку, у зв'язку з високою електропровідністю магнітних матеріалів, вихровий струм, викликаний електромагнітними хвилями, зменшує комплексну магнітну проникність на високій частоті. Якщо розмір частинки є меншим за ту глибину, на яку мікрохвильове випромінення може проникнути у матеріал, виникнення вихрового струму буде обмеженим, а поглинання мікрохвильового випромінення буде відбуватися краще, ніж у масиві.³⁸ Окрім того, коли діаметр магнітної наночастинки є меншим за критичний розмір, магнітний матеріал стає монодоменим, на відміну від мультидоменого масиву. У монодоменим матеріалі не спостерігається рух стінок доменів, у зв'язку з чим матеріал характеризується вищим значенням коерцитивної сили та більш значними магнітними втратами.

1.3.2 Морфологія та мікроструктура

Подібно до ефекту розміру, морфологія та мікроструктура мають значний вплив на поглинання електромагнітного випромінення матеріалом. Типові матеріали-поглиначі зазвичай утворюють частинки простої форми, наприклад, сфери, луски, палички тощо. Проте, шляхом контрольованого синтезу було отримано серію матеріалів-поглиначів, з різною морфологією та мікроструктурою частинок, наприклад, з квіткоподібною формою, ієрархічною поруватою структурою, структурою типу ядро-оболонка тощо. З одного боку, складна мікроструктура може збільшити шлях проходження електромагнітної хвилі крізь зразок та підвищити площу контакту матеріалу із хвилею.³⁹ З іншого боку, шляхом керування морфологією та мікроструктурою матеріалу, можна досягти більш гетерогенних структур зі збільшеними значеннями втрат на поляризаційну релаксацію. Завдяки специфічному дизайну морфології та мікроструктури можна контролювати діелектричні та магнітні властивості матеріалу, що допоможе покращити відповідність імпедансу.⁴⁰ Таким чином, продуманий дизайн композитних матеріалів з

різною морфологією та мікроструктурою є дієвим методом для покращення здатності матеріалу поглинати мікрохвильову випромінення.

Схематичне зображення різних механізмів, які можуть забезпечити поглинання мікрохвильового випромінення матеріалом наведено на рис. 1.3.

1.4 Методи вимірювання взаємодії випромінення мікрохвильового діапазону з матеріалами

Одна з фундаментальних концепцій високочастотного аналізу кіл передбачає існування хвиль, що падають, відбиваються та пропускаються по лініям передач. Поширення електромагнітних хвиль по лініям передач можна розглядати з точки зору аналогії з світловою хвилею. Можна уявити світловий потік, що падає на певний оптичний компонент, такий як прозора лінза. Частина світла буде відбиватись від поверхні лінзи, але більшість пройде крізь лінзу. Якби лінза була зроблена з якогось матеріалу, що може

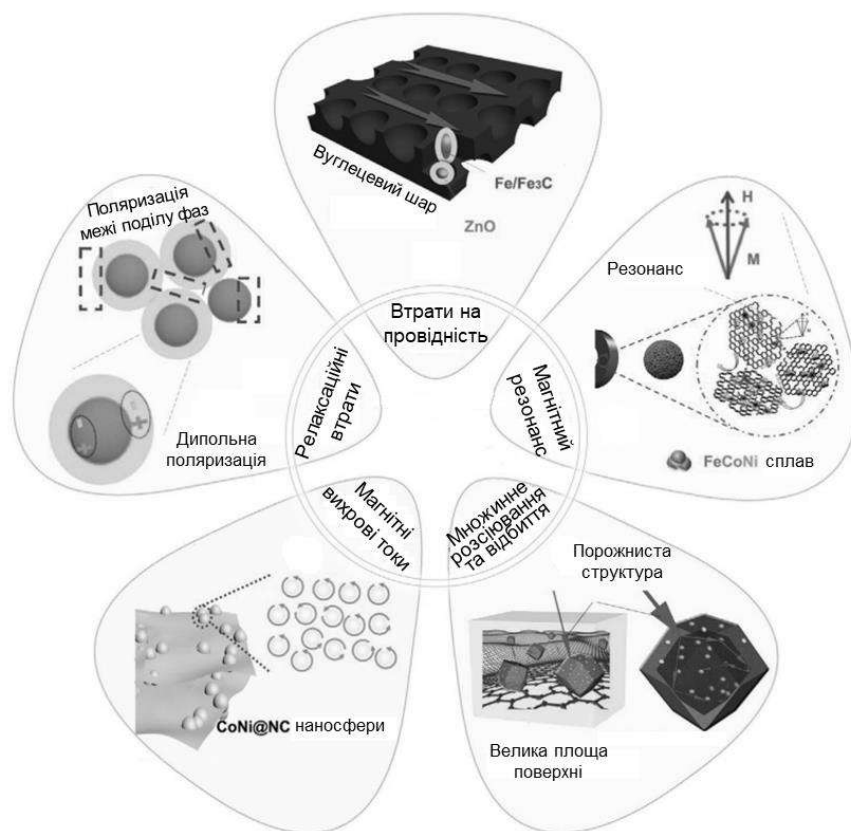


Рис. 1.3. Схематичне зображення різних механізмів електромагнітних втрат та перетворення енергії.⁴¹

поглинати світло, частина світла була би поглинутою. Якби лінза мала дзеркальну поверхню, тоді більшість світлового потоку була би відбита, а лише незначна або жодна частина пропускала би крізь лінзу. Така концепція є дійсною і для радіочастотних сигналів, проте у цьому випадку електромагнітна енергія є радіочастотного діапазону, а не оптичного. Аналіз мікрохвильових кіл полягає у точному вимірюванні співвідношень відбитого сигналу до падаючого та сигналу, що пройшов крізь зразок, до падаючого. Вимірювання відбиття від та/або пропускання через матеріал разом зі знанням його фізичних розмірів дозволяє отримати необхідну інформацію для того, щоб охарактеризувати діелектричну та магнітну проникність матеріалу.

Векторний аналізатор кіл складається з джерела випромінювання, детектору та дисплея (Рис. 1.4). Джерело надсилає на матеріал сигнал однієї частоти. Детектор налаштований на дану частоту для фіксування сигналу, що відбився та пройшов крізь зразок. Вимірний відгук дозволяє отримати дані про інтенсивність сигналу та фазу на даній частоті. Далі джерело перемикається до наступної частоти і вимірювання повторюється, шляхом таких багатократних вимірювань отримується залежність відбиття та пропускання від частоти. Прості компоненти приладів та з'єднувальні дроти, які добре працюють на низьких частотах, будуть поводитись інакше на високих частотах. На мікрохвильових частотах довжини хвиль стають маленькими у порівнянні з фізичними розмірами приладів, таким чином у двох точках, що знаходяться поруч, може бути значна різниця по фазі. Технології, що використовуються з низькочастотним випромінюванням, потрібно замінювати на лінію передач для проведення вимірювань на вищих частотах.

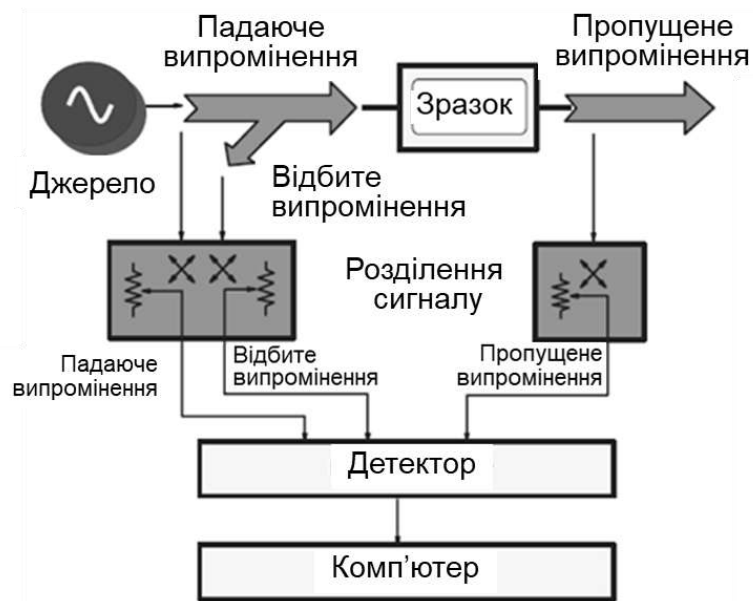


Рис. 1.4. Блок-схема векторного аналізатору кіл.

Скалярний аналізатор кіл є таким типом радіочастотних аналізаторів, що вимірює тільки амплітудні характеристики дослідного зразку. На відміну від векторного аналізатору кіл, він не вимірює фазу та амплітуду одночасно. Даний тип аналізаторів використовується для вимірювання таких параметрів як втрати на відбиття, пропускання, коефіцієнт стоячої хвилі (КСХ) та інші, які вимагають лише вимірювання величини сигналу на заданій частоті або у певному частотному діапазоні. У даному випадку не потрібно вимірювати фазу.

Методи вимірювання, що використовують лінії передач, передбачають поміщення зразку у закриту лінію передач. Необхідність ефективної передачі радіочастотного випромінення є однією з основних причин використання ліній передач. Лінія передач, що передає випромінення без втрат, повинна мати характеристичне значення імпедансу (Z_0). Коли лінія передач замикається термінатором, що має характеристичне значення імпедансу (узгоджене навантаження), максимальна кількість енергії передається на зразок (Рис. 1.5а).

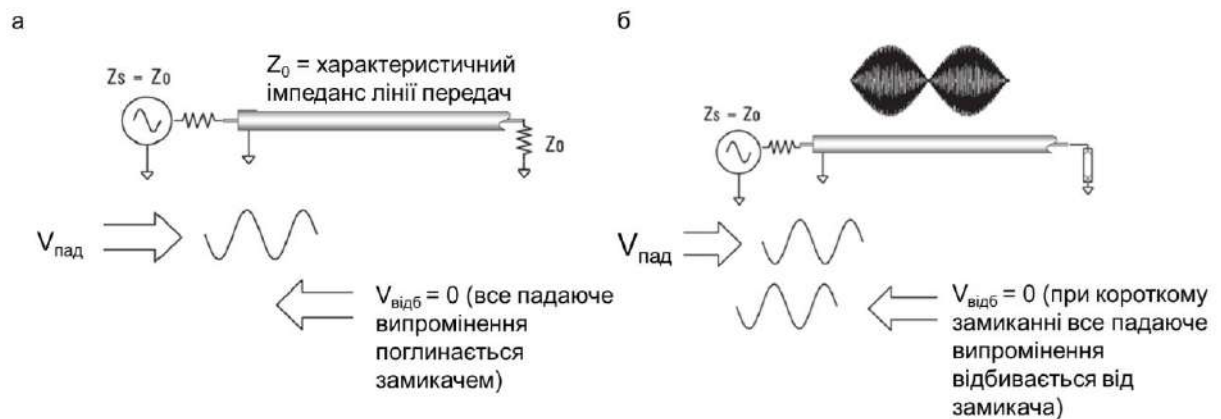


Рис. 1.5. Схематичне зображення лінії передач: (а) замкненої узгодженим навантаженням, при якому все падаюче випромінення поглинається замикачем; (б) у режимі короткого замикання, при якому падаюче випромінення відбивається від замикача у напрямку джерела, утворюючи стоячу хвилю.

Якщо термінатор характеризується імпедансом, відмінними від Z_0 , певна частина сигналу, що не поглинається зразком, буде відбиватись назад у напрямку джерела випромінення. У випадку, коли лінія замикається елементом, що створює умови короткого замикання, хвиля відбивається назад у напрямку джерела випромінювання. Для того, щоб задовольнити закон Ома (відсутність напруги при короткому замиканні), відбита хвиля повинна бути однаковою за амплітудою, але відрізнитись на 180° по фазі від падаючої. Таким чином, падаюча та відбита хвилі будуть однаковими за амплітудою, але поширюватимуться у різних напрямках, завдяки чому у лінії передач буде утворюватися стояча хвиля (Рис. 1.5б).

Лінія передач зазвичай являє собою відрізок прямокутного хвилеводу або коаксіального кабелю (Рис. 1.6). Коаксіальні лінії передач зазвичай покривають ширший діапазон частот, але у випадку даної лінії зразок для вимірювання повинен мати форму тороїду, такі зразки іноді буває складно виготовити. Вимірювання за допомогою прямокутного хвилеводу вимагають набагато простішої форми зразка, проте діапазон частот, які вони покривають зазвичай є набагато вужчим. Типова система для проведення вимірювань за

допомогою лінії передач складається з аналізатору кіл, коаксимальної або хвилеводної лінії передач та пакету програмного забезпечення.

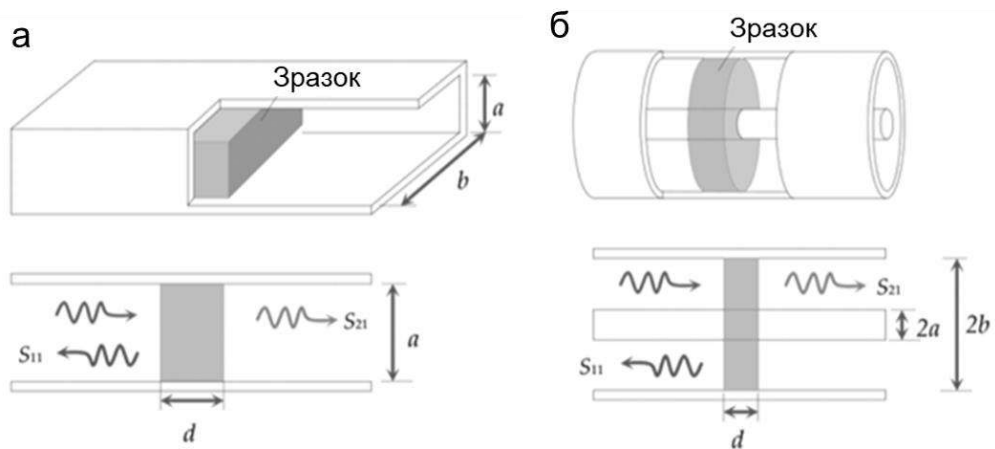


Рис. 1.6. Схематичне зображення (а) прямокутного хвилеводу та (б) коаксимальної лінії передач.⁴²

Векторний аналізатор кіл проводить вимірювання вихідного сигналу R , відбитої хвилі A та хвилі, що пройшла крізь зразок B (Рис. 1.7). Маючи інформацію про ці три хвилі, можна кількісно встановити здатність досліджуваного матеріалу відбивати та пропускати мікрохвильове випромінення. Деякі з величин, вимірювання яких зазвичай проводять, є скалярними за своєю природою (дані про фазу ігноруються або не вимірюються), в той час як інші величини є векторними (вимірюється як амплітуда, так і фаза). Наприклад, зворотні втрати є скалярною величиною, що характеризують відбиття, в той час як значення імпедансу – векторною. Деякі величини, такі як групова затримка, визначаються лише з вимірювання фази.

Відбиття зазвичай встановлюється як співвідношення A/R , а пропускання – B/R .

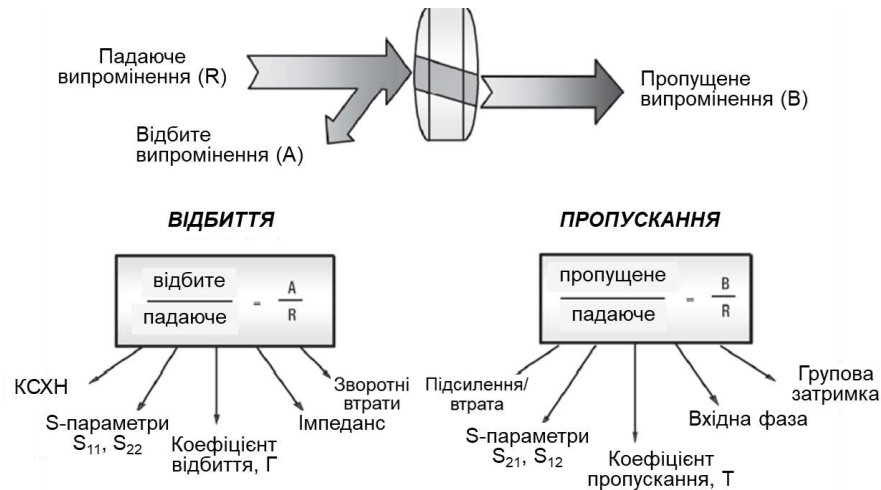


Рис. 1.7. Схематичне зображення падаючого сигналу (R) та сигналу, що відбився від (A) або пройшов крізь (B) зразок, вимірювання яких проводиться векторним аналізатором кіл.

При дослідженні мікрохвильового відбиття, однією з величин, вимірювання якої проводять, є коефіцієнт відбиття Γ . Коефіцієнт відбиття є співвідношенням напруги відбитого сигналу ($V_{\text{відб}}$) до вихідного ($V_{\text{вихід}}$):

$$\Gamma = \frac{V_{\text{відб}}}{V_{\text{вихід}}} \quad (1.8)$$

Даний параметр можна розрахувати зі значень імпедансу порожньої лінії передач (Z_0) та імпедансу зразку ($Z_{\text{зр}}$):

$$\Gamma = \frac{Z_{\text{зр}} - Z_0}{Z_{\text{зр}} + Z_0}. \quad (1.9)$$

При проведенні досліджень за допомогою скалярного аналізатору кіл, проводиться вимірювання коефіцієнту стоячої хвилі напруги (КСХН), з якого можна вирахувати коефіцієнт відбиття за наступним рівнянням:

$$\Gamma = \frac{\text{КСХН} - 1}{\text{КСХН} + 1}. \quad (1.10)$$

Якщо у лінії передач встановлений замикач з узгодженим навантаженням Z_0 , $V_{\text{відб}} = 0$ та $\Gamma = 0$. У випадку, коли $Z_{\text{зр}}$ не дорівнює Z_0 , певна частина енергії буде відбиватися ($\Gamma > 0$). Якщо на лінії передач встановлений

термінатор, який створює режим короткого замикання, вся енергія відбивається і $\Gamma = 1$. Діапазон можливих величин для Γ складає від 0 до 1 (Рис. 1.8).

Більш загальноприйнятим способом вираження відбиття на мікрохвильових частотах є з використанням логарифмічної шкали за допомогою параметру зворотних втрат (RL, return loss). Зворотні втрати виражаються у дБ та є скалярною величиною:

$$RL(\text{дБ}) = -20\log\Gamma \quad (1.11)$$

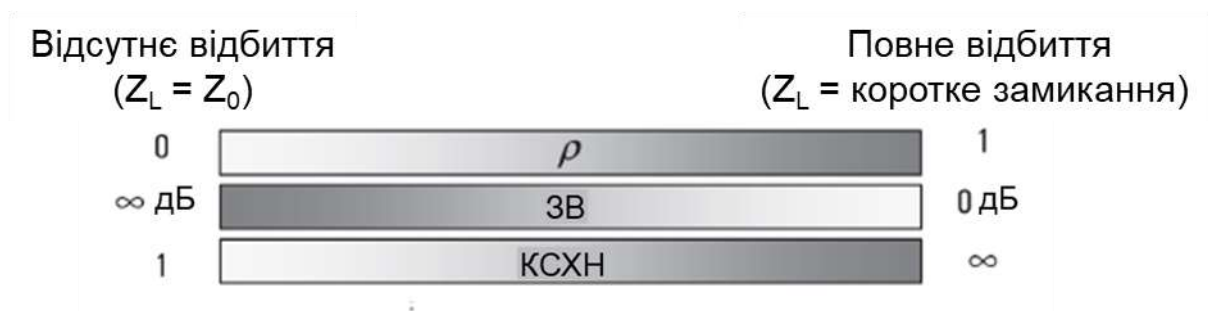


Рис. 1.8. Шкала величин, які використовуються для представлення відбиття мікрохвильового випромінювання.

Коефіцієнт пропускання (T) визначається з співвідношенням напруги хвилі, що пройшла крізь зразок ($V_{\text{проп}}$), до вихідної ($V_{\text{вихід}}$):

$$T = \frac{V_{\text{проп}}}{V_{\text{вихід}}} \quad (1.12)$$

Якщо $V_{\text{проп}} < V_{\text{вихід}}$, це є свідченням втрат випромінювання і його поглинання зразком.

Втрати на пропускання (IL , insertion loss) також можна виразити у логарифмічній шкалі:

$$IL(\text{дБ}) = 20\log \left| \frac{V_{\text{проп}}}{V_{\text{вихід}}} \right| \quad (1.13)$$

При роботі з високочастотним випроміненням складно виміряти загальну напругу та струм на портах приладу. Подібні вимірювання неможливо провести за допомогою звичайного вольтметра чи амперметра у зв'язку з наявністю певного імпедансу у самих приладів та складністю поміщення зондів у бажану позицію при роботі з лінією передач. Для проведення досліджень на високих частотах був розроблений підхід з вимірювання так званих S-параметрів (рис. 1.9).

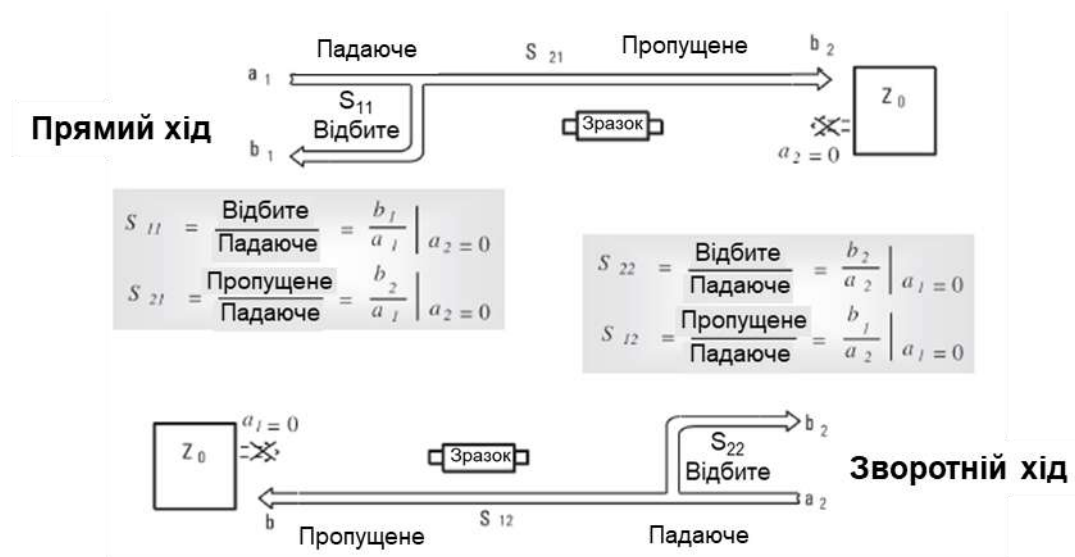


Рис. 1.9. S-параметри у лінії передач.

Дані параметри визначаються для напруги хвилі, що біжить, яку відносно легко виміряти. Дослідження S-параметрів не передбачає приєднання небажаних контактів безпосередньо до досліджуваного зразку. S-параметри відповідають значенням пропускання та відбиття. S_{11} та S_{21} встановлюються шляхом вимірювання падаючого, відбитого або пропущеного випромінення у випадку, коли лінія передач замкнена узгодженим навантаженням з Z_0 , тобто відсутнє відбиття від замикача лінії. S_{11} відповідає відбиттю випромінення від досліджуваного зразку, а S_{21} – пропусканню. У випадку переміщення джерела випромінювання з порту 1 до порту 2, аналогічними параметрами є S_{22} та S_{12} .

1.5 Перемикачі мікрохвильового випромінення

Існують різні способи для того, щоб досягти перемикачів мікрохвильового випромінення, які об'єднує один принцип – зміна як мінімум

одного з параметрів матеріалу, що відповідають за поглинання мікрохвильового випромінення. Для перемикання мікрохвильового випромінення потрібно, наприклад, змінити діелектричну або магнітну проникність матеріалу шляхом впливу зовнішнього електричного або магнітного поля. Найбільш придатними матеріалами для перемикання за таким принципом є фероелектрики^{43–45} або феромагнетики.⁸

1.5.1 Фероелектрики

Фероелектрики є групою речовин, які здатні до спонтанної поляризації в одній із кристалічних фаз. Відносна діелектрична проникність фероелектриків залежить від температури, а самі речовини зазнають фазового переходу при підвищенні температури. Кристал фероелектрику має здатність до спонтанної поляризації нижче температури фазового переходу, що відома як температури Кюрі.⁴⁶ У даній фазі кристал є полярним і зберігає поляризацію після зняття електричного поля. Вище температури Кюрі спонтанна поляризація майже втрачається і кристал знаходиться у неполярній фазі (параелектричній) як показано на Рис. 1.10а. Залежність поляризації P та відповідно діелектричної проникності від прикладеного електричного поля для фероелектричної та параелектричної фази зображено на рис. 1.10б, в. Варто зазначити, що нелінійна залежність поляризації від напруженості зовнішнього електричного поля дозволяє контролювано змінювати діелектричну проникність матеріалу. У фероелектриках може відбуватись фазовий перехід першого або другого роду. Дані переходи класифікуються в залежності від поведінки поляризації від температури. Під час фазового переходу першого роду відбувається різкий скачок поляризації при температурі Кюрі, у той час як при фазовому переході другого роду подібний скачок спостерігається для першої похідної поляризації. Більшість фероелектриків, які набули широкого використання, характеризуються наявністю фазового переходу першого роду, наприклад барію стронцію титанат та інші перовськіти.

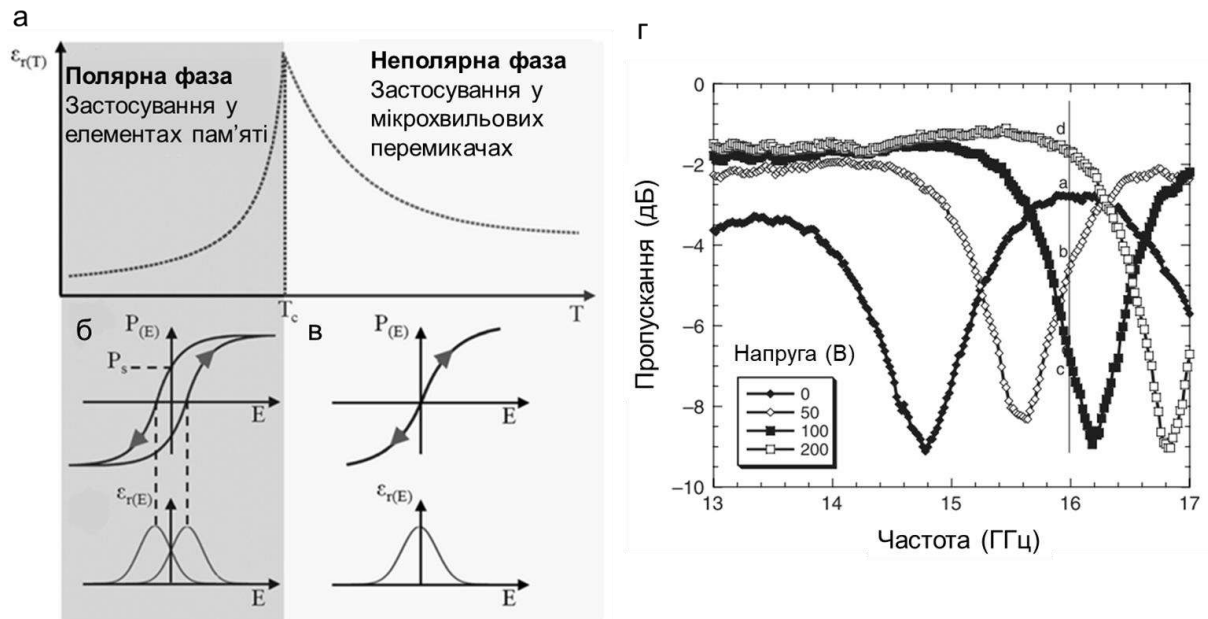


Рис. 1.10. (а) Залежність діелектричної проникності фероелектриків від температури. Матеріал переходить з полярної у неполярну фазу при температурі Кюрі T_c . (б) та (в) демонструють залежність поляризації та діелектричної проникності в залежності від прикладеного електричного поля нижче та вище T_c , відповідно.⁴⁶ (г) Зображення втрат на пропускання від частоти у $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ при різних значеннях напруги прикладеного електричного поля.⁴⁷

Зміна діелектричної проникності від температури є найбільш вираженою поблизу температури Кюрі. Таким чином, для застосування фероелектрика у якості перемикача, важливо оперувати за температур децю вище температури Кюрі, для того, щоб скористатися перевагою значної зміни діелектричної проникності під впливом зовнішнього електричного поля та водночас уникнути втрат, що пов'язані з гістерезисом фероелектричної фази.

На рис. 1.10г зображено залежність мікрохвильового пропускання перемикача на основі $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ за різних значень прикладеної напруги.⁴⁷ З графіку видно, що для перемикача характерними є вузькі смуги поглинання, які зсуваються у бік вищих частот при збільшенні прикладеної напруги у зв'язку зі зменшенням діелектричної проникності $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$.

1.5.2 Рідкі кристали

Іншим класом матеріалів, у яких можливо контрольовано змінювати діелектричну проникність та які були досліджені для можливості застосування у якості мікрохвильових перемикачів, є рідкі кристали.⁴⁸⁻⁵² Колективний термін «рідкі кристали» відноситься до певного стану речовини, який є поєднанням твердої та рідкої фази у деяких органічних молекулах. У контексті приладів на основі рідких кристалів, параметри яких можна контрольовано змінювати, найбільш популярними є нематичні матеріали. Дані матеріали використовуються у найрізноманітніших сферах від керованих мікрохвильових компонентів до рідкокристалічних дисплеїв та фотонних технологій.⁵³ Вони складаються з видовжених паличкоподібних молекул, які зазвичай включають полярну групу, що зумовлює наявність перманентного дипольного моменту. Коли до рідких кристалів прикладається низькочастотне електричне поле (зазвичай від 1 до 10 кГц), рідкокристалічні молекули вирівнюються вздовж напрямку електричного поля.

Нематичні рідкокристалічні матеріали, що використовуються у мікрохвильових технологіях, є термотропними, тобто характеризуються наявністю фазового переходу, який викликається зміною температури. Нематична фаза існує в інтервалі температур між температурою замерзання та переходу у ізотропний стан (рис. 1.11а). Рідкі кристали у нематичній фазі є анізотропним матеріалом, що пояснюється паличкоподібною формою молекул. Електромагнітні властивості рідких кристалів, такі як відносна діелектрична проникність, залежать від типу молекул.⁵⁴ Орієнтацію рідких кристалів та діелектричну проникність матеріалу у компонентах мікрохвильових приладів можна, аналогічно до фероелектриків, контролювати за допомогою зовнішнього електричного поля.

На рис. 1.11б показано залежність мікрохвильового відбиття від частоти елементу приладу на основі рідких кристалів за різної напруги прикладеного зовнішнього електричного поля. З рисунку видно, що резонансна частота

приладу змінюється з 132 ГГц (при 0 В) до 116 ГГц (10 В). При прикладенні напруги 10 В більшість молекул рідких кристалів орієнтовані паралельно статичному електричному полю.

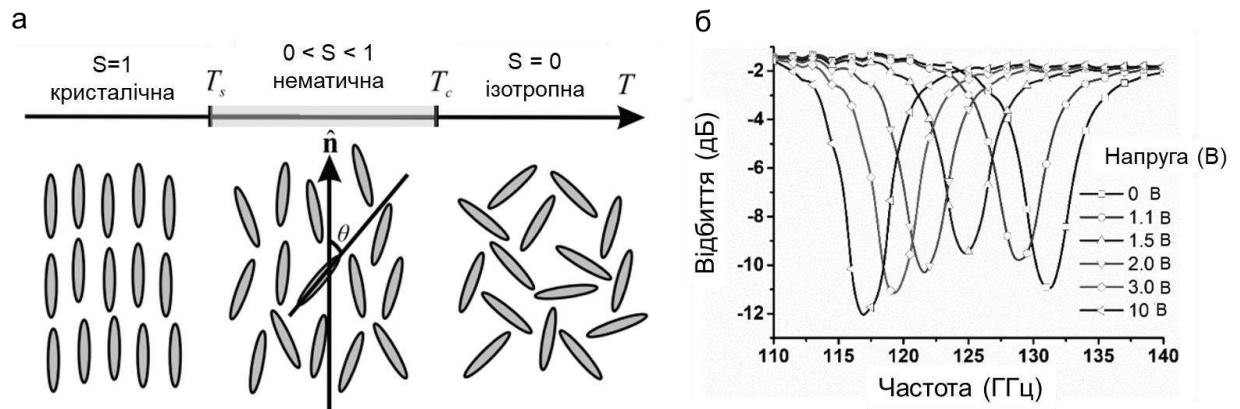


Рис. 1.11. (а) Три основних стани каламітичних термотропних рідкокристалічних матеріалів як функція температури.⁴⁸ (б) Вимірювання залежності мікрохвильового відбиття від частоти для перемикача на основі рідких кристалів за різних значень прикладеної напруги електричного поля.⁵⁵

1.5.3 Феромагнетики

Іншим підходом, який можна застосовувати для перемикання мікрохвильового випромінення, є застосування феромагнетиків, магнітну проникність яких можна змінювати шляхом прикладання зовнішнього магнітного поля.^{8,56}

На рис. 1.12а показано залежність магнетизації композитного матеріалу на основі оксиду феруму Fe_3O_4 від напруженості магнітного поля. Здатність отриманого матеріалу перемикати мікрохвильове випромінення було досліджено за допомогою вимірювання відбиття при помещенні зразка у статичне магнітне поле. Напруженість прикладеного поля варіювалася від 0 Е до 5 кЕ. До досягнення 2 кЕ зміна резонансної частоти мікрохвильового відбиття не спостерігалась у зв'язку з втратами магнітного поля у повітрі, що

пов'язано з ефектом демагнетизації. Вище 2 кЕ резонансна частота зсувається в сторону менших частот (рис. 1.12б). При 3.7 кЕ спостігається максимальний зсув резонансної частоти (на 1.25 ГГц). Подальше підвищення напруженості магнітного поля приводить до лише незначного зсуву піку, що пов'язано з насиченням субстрату при 3.7 кЕ.

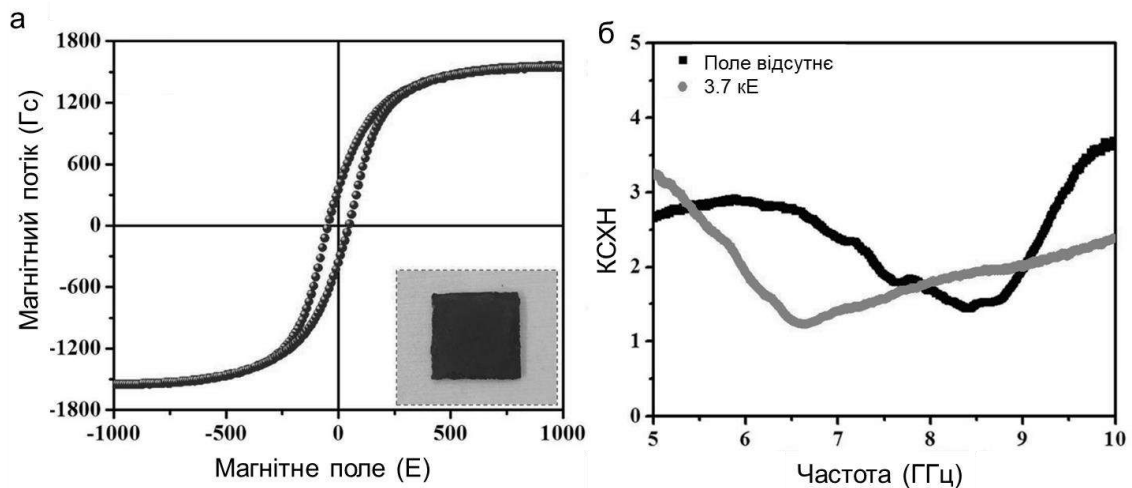


Рис. 1.12 (а) Залежність магнетизації від напруженості магнітного поля у досліджуваному композитному матеріалі. (б) Залежність мікрохвильового відбиття від частоти за різних значень прикладеного магнітного поля.⁸

1.6 Вибрані матеріали з фазовими переходами

Іншим підходом, який можна застосувати для розробки перемикачів мікрохвильового випромінення, є використання матеріалів, які характеризуються наявністю фазового переходу, що викликається зміною температури. Подібні фазові переходи часто супроводжуються значною зміною фізичних властивостей матеріалу, у тому числі, наприклад, діелектричної проникності та електропровідності, які можуть забезпечити зміну поглинання мікрохвильового випромінення матеріалом. Далі наведено короткий опис обраних класів сполук із фазовими переходами.

1.6.1 Координаційні сполуки зі спіновим переходом

Координаційні сполуки йонів перехідних металів можуть за деяких умов зазнавати перемикання, при якому центральний йон металу змінює свій спіновий стан під впливом зміни температури або тиску, світлового опромінення, магнітного поля або гостей молекул. Дане явище відоме як спіновий перехід (СП).^{57,58}

Як наслідок розщеплення d орбіталей полем лігандів на t_{2g} та e_g підрівні, октаедричні комплекси деяких перехідних металів, а саме $3d^4-3d^7$, можуть існувати у низькоспіновій (НС) або високоспіновій (ВС) конфігурації, у залежності від природи ліганду та типу металу. У слабкому лігандному полі основним станом є ВС з максимальною спіновою мультиплетністю, при якій d електрони розподілені по t_{2g} та e_g орбіталям. У сильному полі лігандів відбувається стабілізація НС стану з мінімальною мультиплетністю, у якому спочатку повністю заповнюються t_{2g} орбіталі. Можливі варіанти електронної конфігурації для йону феруму(II) наведено на рис. 1.13: ВС форма Fe^{2+} має електронну конфігурацію $t_{2g}^4 e_g^2$ з чотирма неспареними електронами, а отже є парамагнітною (${}^5T_{2g}$ стан в октаедричній симетрії). У НС стані Fe^{2+} має електронну конфігурацію $t_{2g}^6 e_g^0$ у якій відсутні неспарені електрони, а отже є діамагнітним (${}^1A_{1g}$ стан). У випадку використання лігандів середнього поля, різниця енергій ΔE між найнижчими вібронними рівнями потенційних кривих двох спінових станів є достатньо малою (Рис. 1.13б) для того, щоб прикладання відносно незначного зовнішнього впливу могло викликати зміну спінового стану.

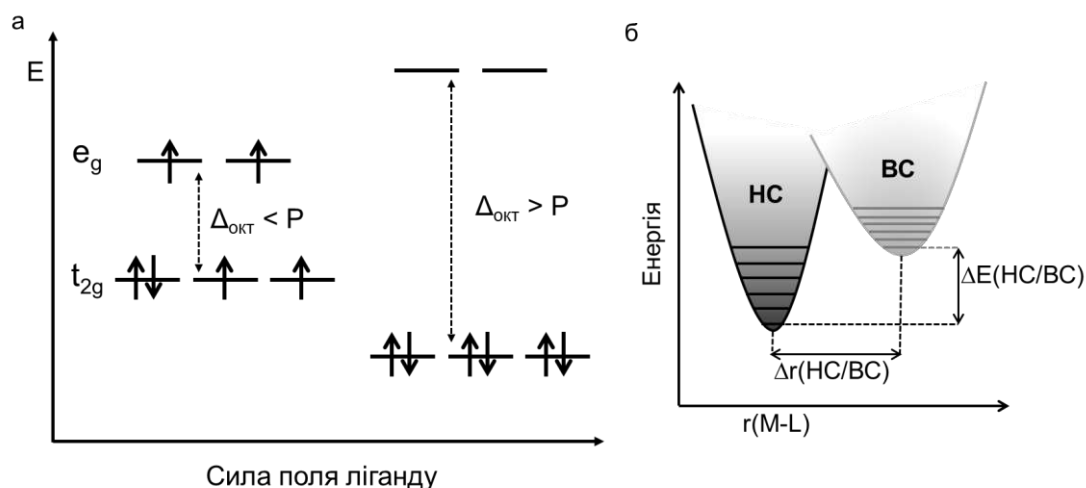


Рис. 1.13. (а) Зображення ВС та НС електронних конфігурацій феруму(II) в октаедричному оточенні, які реалізуються при різних значеннях сили поля лігандів. $\Delta_{\text{окт}}$ – розщеплення октаедричним полем лігандів, P – енергія спарювання електронів. (б) Адіабатичні потенціали для НС та ВС форм феруму(II) як функція залежності довжини зв'язку метал-донорний атом ліганду.

Зміна спінового стану супроводжується різкою зміною магнітних,⁵⁹ оптичних,⁶⁰ механічних,⁶¹ електричних⁶² та інших властивостей, що робить сполуки зі СП дуже привабливими з точки зору практичного застосування у якості перемикачів та сенсорів. Що важливо, раніше було показано, що матеріали зі спіновим переходом у різних спінових станах по-різному взаємодіють з електромагнітним випроміненням у дуже широкому спектральному діапазоні – починаючи від γ -променів до дальнього інфрачервоного (ІЧ) випромінення. У той самий час, раніше не проводились дослідження, які б розглядали взаємодію комплексів зі СП з мікрохвильовим випроміненням (Рис. 1.14).

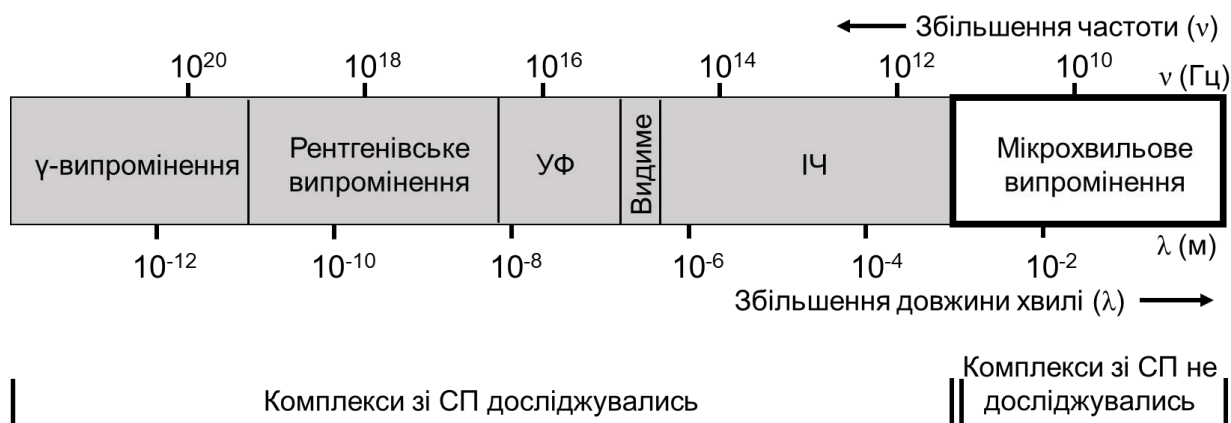


Рис. 1.14. Спектральний діапазон. Для випромінення, починаючи з γ -променів до дальнього ІЧ проведені вимірювання взаємодії з комплексами зі СП.

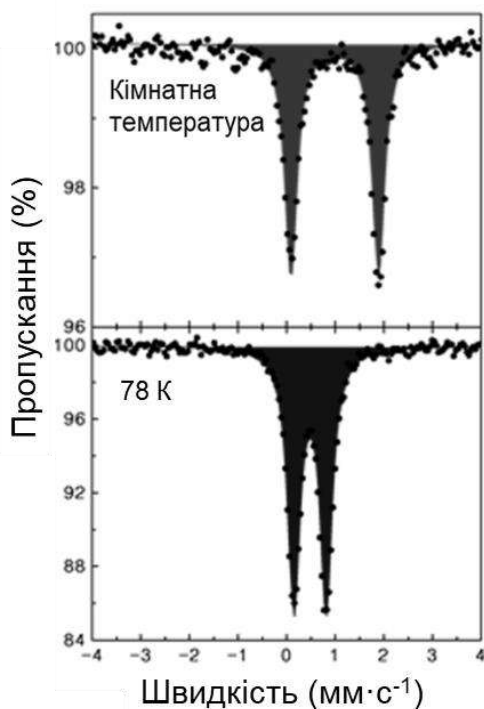


Рис. 1.15. Мессбауерівські спектри комплексу $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{Vpz}_2)_2(\text{PrObpydc})]$ у ВС та HS станах.⁶³ на рис. 1.15.

Дослідження поглинання комплексами зі СП γ -випромінення проводяться за допомогою Мессбауерівської спектроскопії.⁵⁸ ^{57}Fe Мессбауерівська спектроскопія гарно підходить для дослідження зміни спінового стану, адже основні параметри Мессбауерівських спектрів – ізомерний зсув та квадрупольне розщеплення – мають зовсім різні значення для HS та ВС форм феруму(II).⁶⁴⁻⁶⁸ Приклади Мессбауерівських спектрів для HS на ВС форм комплексу $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{Vpz}_2)_2(\text{PrObpydc})]$ наведено

Спектроскопія поглинання рентгенівських променів може допомогти отримати структурну інформацію у випадках, коли матеріал, що

досліджується, є високодисперсним або коли отримання монокристалу є неможливим. Зазвичай подібні дослідження виконуються у двох варіантах: поглинання рентгенівського випромінення біля краю поглинання (X-ray absorption near edge structure, XANES) або розширена тонка структура

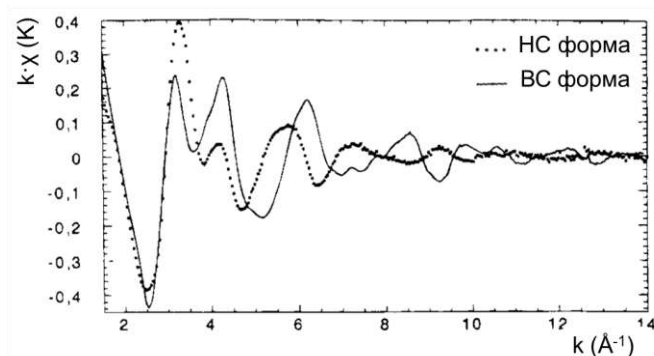


Рис. 1.16. EXAFS спектри НС та ВС форми комплексу $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$.⁶⁹

поглинання рентгенівського випромінення (extended X-ray absorption fine structure, EXAFS). XANES надає важливу інформацію про молекулярну геометрію та ступені окиснення. EXAFS надає інформацію про локальні електронні та молекулярні властивості, такі як координаційне число, дентатність ліганду, ізомеризм.⁷⁰ На основі вимірювань EXAFS спектроскопії було отримано інформацію про структури деяких координаційних сполук зі спіновим переходом у ВС та НС станах, наприклад для полімерних комплексів на основі 1,2,4-триазолу (рис. 1.16).^{69,71–74}

Характерним явищем, яке можна спостерігати при зміні спінового стану, є термохромізм. Даний ефект можна дослідити за допомогою вимірювання спектрів поглинання в УФ-видимому діапазоні за різних температур.⁵⁷ Для сполук феруму(II) спектр ВС форми зазвичай характеризується наявністю однієї смуги у ближньому ІЧ діапазоні, виникнення якої зумовлена $d-d$ переходом ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$, в той час як для НС форми феруму(II) характерними є дві смуги $d-d$ переходів ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$ та ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$, перша з яких знаходиться у видимому діапазоні, а друга – в УФ. Більш інтенсивні смуги переносу заряду метал-ліганд (ПЗМЛ) в обох спінових станах часто знаходяться у видимому діапазоні, а отже перекривають смуги $d-d$ переходів. Смуги ПЗМЛ при переході комплексу у НС стан часто зсуваються у сторону вищих частот, а їхня

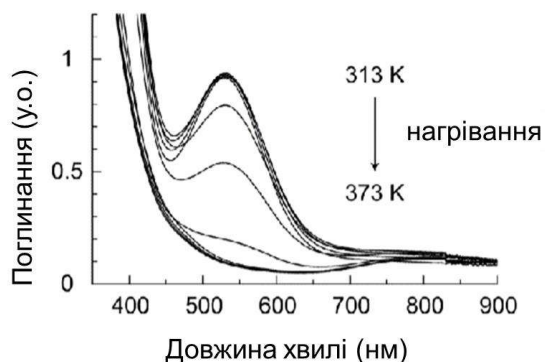


Рис. 1.17. Електронні спектри комплексу $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]\text{ClO}_4$ у НС та ВС станах, що демонструють зміну смуги поглинання при СП.⁷⁵

комплексу знаходиться не у видимому діапазоні, а в УФ, тоді колір НС форми комплексу буде визначатися смугою поглинання $^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}_1$ $d-d$ переходу. У таких випадках НС \rightarrow ВС перехід зазвичай супроводжується зміною кольору з рожевого на безбарвний.

Відмінності у поглинанні ВС та НС формами комплексів спостерігаються і в ІЧ діапазоні (рис. 1.18). При переході координаційної сполуки з ВС у НС стан в результаті переходу електронів з антизв'язуючої орбіталі e_g на частково зв'язуючу t_{2g} відбувається зміцнення зв'язку метал–донорний атом, а отже і

зменшення довжини цього зв'язку. Даний ефект можна відстежити за змінами в ІЧ спектрі в діапазоні $\sim 250\text{--}500\text{ см}^{-1}$. Раманівський спектр, на якому видно

інтенсивність зменшується (рис. 1.17). Отже, СП, викликаний зміною температури, часто супроводжується різким видимим термохромізмом, наприклад, переходом з жовтого кольору у ВС стані у червоний у НС. Даний ефект відкриває можливість для миттєвої перевірки наявності СП у новій сполуці при проведенні експериментальних робіт. У деяких випадках смуги ПЗМЛ НС форми

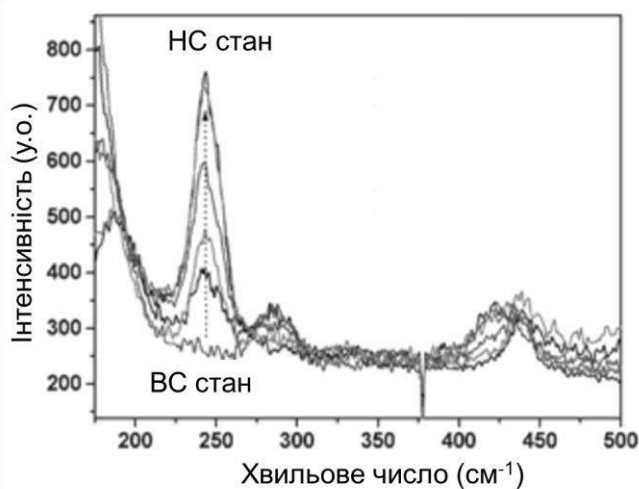


Рис. 1.18. Раманівський спектр комплексу $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, що демонструє зменшення інтенсивності смуги коливання Fe–N при переході з НС у ВС стан.⁷⁶

зміну характеристичного коливання Fe–N при СП на частоті 244 cm^{-1} у комплексі $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ зображено на Рис. 1.18.

Дослідження комплексів зі СП також було проведено за допомогою ТГц-спектроскопії, які показали відмінність поглинання для НС та ВС форм комплексу (рис. 1.19).

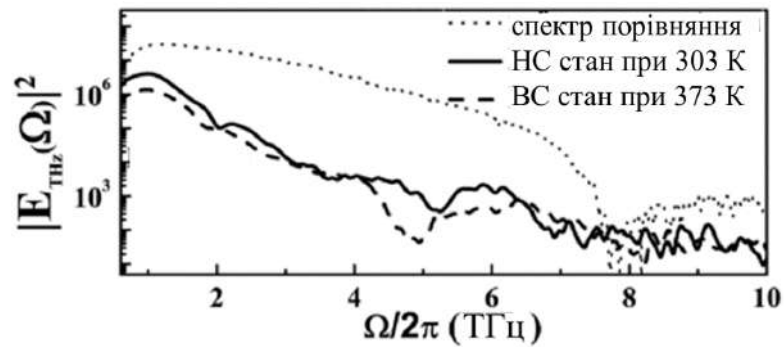


Рис. 1.19. Зображення спектрів поглинання комплексу $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$.⁷⁷

1.6.2 Діоксид ванадію з переходом метал – ізолятор

З моменту відкриття ФП у діоксиді ванадію даний матеріал набув значної популярності завдяки наявності одночасного структурного фазового переходу (СФП) та переходу метал-ізолятор (ПМІ). При ПМІ відбувається різка зміна електропровідності матеріалу, що зумовлює зміну багатьох фізичних властивостей VO_2 , таких як оптичне поглинання та діелектрична проникність, у той час як СФП змінює кристалічну структуру матеріалу та викликає значну механічну напругу трансформації.

ПМІ у VO_2 відбувається за технологічно привабливих температур ($T_c \approx 340 \text{ K}$) та може викликатись не лише нагріванням та охолодженням, а й за рахунок механічного впливу, тиску, хімічного допінгу, інтенсивного світлового опромінення або електричного поля.⁷⁸ Дані властивості у поєднанні із простим складом та відносно легким методом отримання роблять діоксид

ванадію дуже привабливим для дослідників, що працюють області мультифункціональних матеріалів.

VO_2 може мати різні структури за різних умов отримання, серед яких моноклінна (M1) та фаза рутилу (R) є найбільш популярними, оскільки саме для них спостерігається оборотний фазовий перехід. На рис. 1.20 зображено структуру $\text{VO}_2(\text{R})$ з просторовою групою $P4_2/mnm$ з параметрами ґратки $a = b = 4.55 \text{ \AA}$, $c = 2.86 \text{ \AA}$. У структурі $\text{VO}_2(\text{R})$ йони V^{4+} знаходяться у центрі комірки та у її вершинах, кожен йон V^{4+} оточений шістьма йонами O^{2-} , що утворюють октаедри VO_6 . Вздовж осі c_{R} (кристалографічної осі c у структурі рутилу) відстань між сусідніми атомами $\text{V}-\text{V}$ становить 2.87 \AA , що є менше критичної відстані для $\text{V}-\text{V}$, яка становить 2.94 \AA . Таким чином, d електрони є розділеними між всіма атомами V у фазі рутилу, що зумовлює металічну природу VO_2 у даній фазі. У моноклінній фазі $\text{VO}_2(\text{M})$ має просторову групу $P2_1/c$ з параметрами комірки : $a = 5.75 \text{ \AA}$, $b = 4.52 \text{ \AA}$, $c = 5.38 \text{ \AA}$, $\beta = 122.6^\circ$.⁸⁰

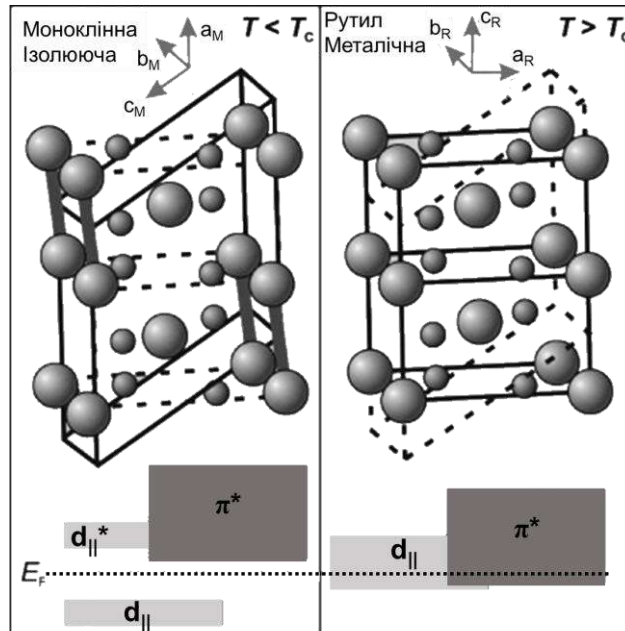


Рис. 1.20. Зображення кристалічної будови та схематичне зображення зонної структури $\text{VO}_2(\text{M})$ та $\text{VO}_2(\text{R})$.⁷⁹

При ФП атоми V відхиляються від осі c_R (або a_M , тобто кристалографічної осі a у моноклінній фазі), утворюючи зигзагоподібні ланцюги, що поширюються вздовж осі a_M . При цьому утворюються два типи відстаней між V–V, що приводить до утворення димерів. Відстані V–V у $VO_2(M)$ становлять 2.62 Å (у димерах) та 3.16 Å (між сусідніми димерами). Таке перетворення спричиняє делокалізацію d-електронів, що в свою чергу зумовлює ізолюючу поведінку $VO_2(M)$.

У 1971 році Гуденаф описав електронну будову металічної форми діоксиду ванадію.⁸¹ Відповідно до його теорії 3d електрони ванадію розділяються на підрівні e_g та t_{2g} у відповідь на октаедричну координацію атомів кисню. Завдяки орторомбічній компоненті локального кристалічного поля, t_{2g} рівень далі розщеплюється на дві d_π орбіталі та одну d_\parallel . Орбіталі d_π розташовані у напрямку граней координаційного октаедру, в той час як d_\parallel орбіталь розташована вздовж осі c_R , тобто у напрямку найближчого атому V, який знаходиться у сусідній комірці «над» або «під» атомом, що розглядається.⁸¹ У фазі рутилу рівень енергії Фермі (E_F) знаходиться на рівні π^* та d_\parallel орбіталей, що демонструє наявність металічної електропровідності у матеріалі. Структурне зигзагоподібне розупорядкування приводить до зсуву π^* рівня вище E_F та зумовлює утворення d_\parallel зв'язуючих та розрихляючих рівнів з димеризацією йонів V вздовж осі c_R .⁸² Комбінація наведених реорганізацій зумовлює утворення забороненої зони у моноклінній фазі, ширина якої становить приблизно 0.7 eV, що робить $VO_2(M)$ ізолятором.^{83,84}

Завдяки своїм унікальним властивостям діоксид ванадію є популярною речовиною для розробки багатофункціональних матеріалів. Наприклад, VO_2 використовувався для розробки «розумних» термохромних вікон,^{85,86} ІЧ камуфляжу,^{87,88} пасивних радіаторів,^{89,90} механічних перемикачів,^{91,92} датчиків температури^{80,93} тощо.

1.6.3 Гібридні органічно-неорганічні перовськіти зі структурними фазовими переходами

Перовськіт – мінерал титанат кальцію загальної формули CaTiO_3 . На сьогодні перовськітами називають всі речовини, що мають таку ж структуру як у CaTiO_3 і загальну формулу ABX_3 . А та В – два йони металів, які мають різний йонний радіус, X – аніон, шестикоординувний до катіону В (рис. 1.21). Сусідні октаедри BX_6 з'єднуються з вершинами у трьохвимірний каркас, у порожнинах якого розташовані протийони А.⁹⁴

А-, В- та Х-центри перовськіту не обмежені катіонами металу та аніонами кисню, можливим є утворення перовськітів різного складу, якщо зберігається баланс зарядів та архітектура ґратки. Заміна А- та/або Х-центрів органічними амінами та/або молекулярними містками дозволила отримати підклас перовськітних матеріалів, а саме гібридних органічно-неорганічних перовськітів (ГОНП).⁹⁵ Популярним є клас так званих органічно-галогенідних перовськітів, у яких А-центр займає органічний амін, а Х – аніон галогену.

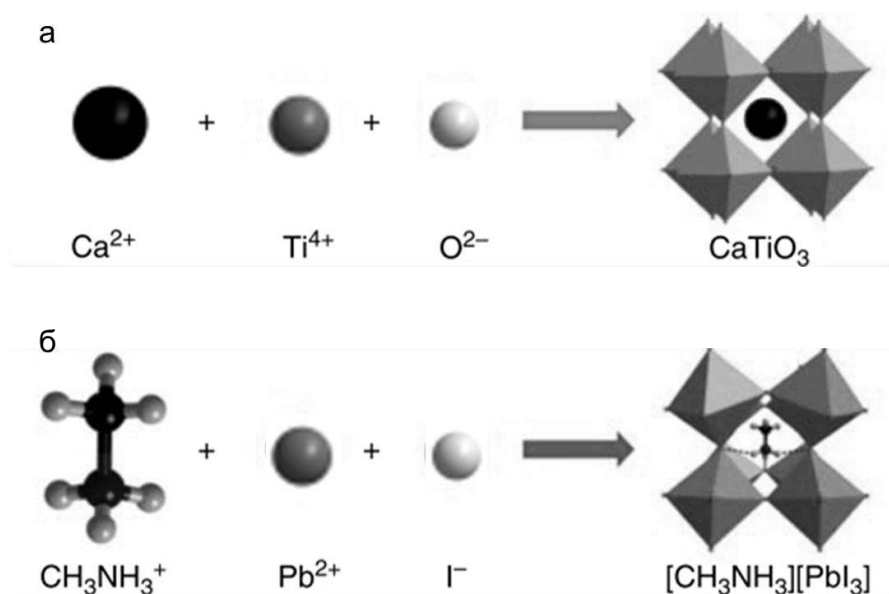


Рис. 1.21. Еволюція від перовськітних оксидів до гібридних органічно-неорганічних перовськітів. (а) Перовськіт оксид, CaTiO_3 ;⁹⁷ (б) гібридний перовськіт з органічним А-центром MAPbI_3 ⁹⁶

Наприклад, збірка метиламоній йодиду ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) та йодиду свинцю (PbI_2) у йодидній кислоті приводить до утворення MAPbI_3 (MA = метиламоній) з визначними фотовольтаїчними властивостями.⁹⁶

Що важливо, включення органічного компонента до структури ГОНП надає їм суттєво відмінної електронної природи та структурної гнучкості у порівнянні з оксидними аналогами. Наявність органічних фрагментів може спричинити виникнення незвичайних властивостей та пов'язаних з ними функціональностей, яких неможливо досягти для оксидних перовськітів. Більш того, надзвичайна структурна різноманітність та хімічна варіабельність ГОНП може забезпечити виникнення цікавих фізичних властивостей та відкрити широкі можливості для керування їх властивостями за допомогою контрольованого синтезу.

Будучи одним з найбільш досліджених класів матеріалів, перовськіти можуть виявляти майже всі відомі фізичні властивості. Більш того, багато з цих явищ, такі як фероелектричні або феромагнітні властивості, виникають завдяки наявності фазових переходів у перовськітах. Ідеальний перовськіт має просту кубічну симетрію Oh та просторову групу $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. Дана високосиметрична структура може перетворюватись у інші низькосиметричні структури під впливом різноманітних зовнішніх факторів, таких як температури або тиск. У звичайних перовськітах ФП виникають за рахунок зсуву А- та/або В-центрів та нахилу октаедрів BX_6 .⁹⁸⁻¹⁰¹ Оскільки перовськітні каркаси галогенідних ГОНП можуть включати катіони різних органічних амінів, симетрія їх кристалів та взаємодії типу хазяїн-гість залежать від розміру, форми та заряду органічних амінів, що зумовлює додаткові ступені структурної свободи та, відповідно, можливість виникнення множинних фазових переходів.¹⁰²⁻¹⁰⁴ Динамічний рух органічного А-центру називається розупорядкуванням і перемикання між впорядкованим та розупорядкованим станами може часто супроводжуватись значними змінами ентропії та симетрії.¹⁰⁵ Той факт, що перемикання типу впорядкування-розупорядкування

органічного А-центру викликає зміни у системі водневих зв'язків, електростатичних взаємодій та дисперсійних сил, у свою чергу сприяє процесу зміни симетрії.¹⁰⁶ Подібне впорядкування-розупорядкування у поєднанні зі зміною нахилу октаедрів та зсувом атомів ускладнює сценарії ФП у галогенідних ГОНП і зумовлює виникнення незвичайних явищ, які є неможливими для оксидних перовськітів.¹⁰⁷ Окрім цього, органічний амін А-центру може бути полярним (наприклад, МА) і його специфічне розташування може викликати електричне впорядкування у масиві та інші цікаві властивості.¹⁰⁸ На рис. 1.22 показано, як MAPbI_3 , що активно використовується у фотовольтаїці, зазнає двох послідовних фазових переходів при 330 та 150 К за охолодження.

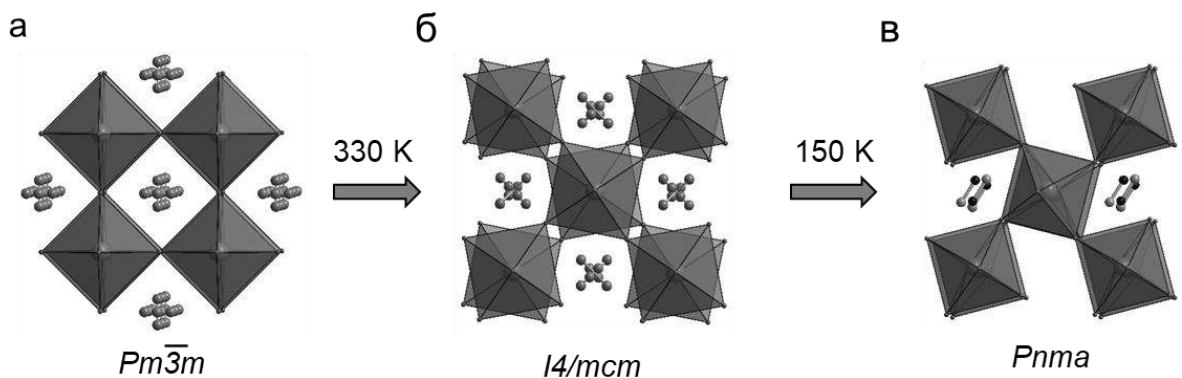


Рис. 1.22. Кристалічна структура MAPbI_3 . (а) Кубічна фаза, $Pm\bar{3}m$; (б) тетрагональна фаза, $I4/mcm$; (в) орторомбічна фаза, $Pnma$.

1.7 Висновки до огляду літератури

1. На сьогоднішній день існує потреба у перемикачах мікрохвильового випромінення для застосування у компонентах радіочастотних приладів. Дану потребу можна задовольнити шляхом розробки та дослідження матеріалів-перемикачів. Існують дослідження щодо застосування у якості мікрохвильових перемикачів фероелектриків, феромагнетиків та інших матеріалів, властивості яких можна змінювати шляхом прикладання зовнішнього електричного або магнітного поля. При цьому недостатньо

розвиненою залишається область застосування у якості мікрохвильових перемикачів матеріалів з ФП, викликаними зміною температури.

2. Різка зміна поглинання випромінення комплексами зі СП у діапазоні, починаючи з γ -променів до дальньої ІЧ області, дозволяє зробити припущення про потенційну відмінність поглинання ВС та НС форами мікрохвильового випромінення. Велике різноманіття відомих сполук зі СП відкриває широкі можливості для розробки мікрохвильових перемикачів на їх основі, оскільки з-поміж відомих речовин зі СП можна обрати комплекс з бажаною температурою, гістерезисом та різкістю переходу для конкретного мікрохвильового експерименту.

3. Різкість переходу та значна зміна електропровідності у діоксиді ванадію робить цю речовину однією з найбільш перспективних для розробки мікрохвильових перемикачів.

4. Незважаючи на значну увагу наукової спільноти до гібридних органічно-неорганічних перовськітів для потреб фотовольтаїки, потенціал даних матеріалів для застосування у якості перемикачів залишається недостатньо розкритим. Фазові переходи типу впорядкування-розупорядкування можуть приводити до зміни діелектричної проникності гібридних органічно-неорганічних перовськітів, що у свою чергу може спровокувати значну зміну поглинання мікрохвильового випромінення.

1.8 Постановка задачі дослідження

1. Синтезувати ряд координаційних сполук зі СП та ГОНП, перехід у яких відбувається за технологічно привабливих температур, тобто дещо вище кімнатної температури. Отримати полімерний композит на основі діоксиду ванадію, який піддається механічній обробці для надання бажаної форми.

2. Дослідити особливості мікрохвильового пропускання та/або відбиття для ряду отриманих сполук та матеріалів за різних температур. Встановити вплив фазових переходів на дані параметри. Визначити механізми,

відповідальні за зміну мікрохвильового пропускання та/або відбиття матеріалами при ФП.

3. Проаналізувати ефективність мікрохвильового перемикачів отриманими сполуками та матеріалами. Визначити, які з досліджених перемикачів є найбільш придатними для практичного застосування.

РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1 Синтез дослідних зразків

Комплекси зі СП $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$ (**FetrzBr**) та $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$ (**FetrzNO₃**) були отримані за дещо модифікованою методикою, запропонованою Лавреновою та ін.^{109,110}

Синтез FetrzBr. Зразок комплексу $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$ у вигляді порошку було отримано шляхом додавання 1.17 г 4-аміно-1,2,4-триазолу (13.89 ммоль, 3 екв.) в етанолі (10 мл) до 1 г (4.63 ммоль, 1 екв.) FeBr_2 у воді (10 мл). Після змішування двох розчинів миттєво відбувалось випадіння рожевого осаду. Суміш залишали на 24 год, потім осад було відфільтровано, промито етанолом та висушено на повітрі. Елементний аналіз для $\text{FeC}_6\text{N}_{12}\text{H}_{12}\text{Br}_2$ (%) розраховано: С 15.38, N 35.90, H 2.56; знайдено: С 15.42, N 35.84, H 2.61.

Синтез FetrzNO₃. Зразок комплексу $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$ було отримано у вигляді порошку шляхом додавання 1.16 г 4-аміно-1,2,4-триазолу (13.86 ммоль, 3 екв.) в етанолі (5 мл) до 1.58 г (4.62 ммоль, 1 екв.) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ у воді (6 мл). Після змішування двох розчинів миттєво відбувалось випадіння білого осаду, який згодом перетворювався на рожевий (приблизно за 2 год). Суміш залишали на 24 год, потім осад було відфільтровано, промито етанолом та висушено на повітрі. Елементний аналіз для $\text{FeC}_6\text{N}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_6$ (%) розраховано: С 16.67, N 45.37, H 2.78; знайдено: С 16.72, N 45.31, H 2.72.

Комплекс $[\text{Fe}(\text{trz})(\text{Htrz})_2]\text{BF}_4$ (**FetrzBF₄**; trz = 1,2,4-триазолато аніон, Htrz = 1H-1,2,4-триазол) було отримано за методикою, запропонованою Крьобером та ін.¹¹¹ Розчин 1.04 г 1H-1,2,4-триазолу (15 ммоль, 3 екв.) в 5 мл етанолу було додано до розчину 1.69 г (5 ммоль, 1 екв.) $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 10 мл води. При змішуванні двох розчинів одразу спостерігалось випадіння осаду; спочатку колір осаду був білим, а згодом перетворився на рожевий. Осад було залишено на 24 години, після чого відфільтровано та промито етанолом. Елементний

аналіз для $\text{FeC}_6\text{N}_9\text{H}_8\text{BF}_4$ (%) розраховано: С 20.66, N 36.14, H 2.31; знайдено: С 20.57, N 37.02, H 2.12.

Комплекси $[\text{Fe}(\text{піразин})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]$ (**FepzAu**) та $[\text{Fe}(\text{піразин})\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]$ (**FepzAg**) були отримані за дещо модифікованими методиками, які було опубліковано раніше.^{112,113}

Синтез FepzAu. Розчин 83.2 мг (4 екв., 1.04 ммоль) піразину в 0.5 мл води було додано до розчину 131.6 мг (1 екв., 0.264 ммоль) $\text{Fe}(\text{OTs})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (OTs – тозилат) в 1 мл води. Утворена суміш двох сполук миттєво забарвлювалась у жовтий колір. До утвореного розчину додавався розчин 150 мг (2 екв., 0.52 ммоль) $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ в 0.5 мл води. При змішуванні двох розчинів миттєво спостерігалось випадіння яскраво-червоного осаду. Отримана суміш залишалась на 1 годину, після чого осад було відцентрифуговано, промито водою та висушено на повітрі. Елементний аналіз для $\text{FeAu}_2\text{C}_8\text{N}_6\text{H}_4$ (%) розраховано: С 15.16, N 13.26, H 0.64; знайдено: С 16.28, N 13.79, H 0.82.

Синтез FepzAg. Розчин 120 мг (4 екв., 1.5 ммоль) піразину в 1 мл суміші ацетонітрил:вода (9:1) було додано до розчину 189.8 мг (1 екв., 0.375 ммоль) $\text{Fe}(\text{OTs})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 1 мл суміші ацетонітрил:вода (9:1). Отриманий розчин двох сполук миттєво забарвлювався у жовтий колір. До отриманої суміші додавався розчин 150 мг (2 екв., 0.75 ммоль) $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ в 3 мл суміші ацетонітрил:вода (9:1). При змішуванні двох розчинів миттєво відбувалось випадіння темно-червоного осаду. Отриманий осад було одразу відцентрифуговано, промито ацетонітрилом та висушено на повітрі. Елементний аналіз для $\text{FeAg}_2\text{C}_8\text{N}_6\text{H}_4$ (%) розраховано: С 21.08, N 18.44, H 0.88; знайдено: С 22.15, N 17.56, H 0.95.

Отримання полімерного композиту **VO₂-PMMA**. Перед отриманням композитного матеріалу діоксид ванадію ретельно перетирали протягом 60 хв (зразок перетертого діоксиду ванадію надалі скорочено як **VO₂^{pow}**). 150 мг поліметилметакрилату (PMMA) було розчинено у 150 мкл хлороформу. 75 мг **VO₂^{pow}** було дисперговано у отриманому розчині. Отриману суміш було

поміщено в ультразвукову баню на 15 хв, а потім переміщено у форму для висихання. Отриманий композит було спресовано з прикладанням тиску у 8 МПа, нагріто до температури розм'якшення полімеру (120 °С) та витримано при цій температурі протягом 15 хв. Товщина отриманого композиту становила 750 мкм.

Метиламоній плюмбум йодид $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (**C₁PbI**) було отримано відповідно до дещо модифікованої методики, запропонованої Вебером та ін. у 1978 р.¹¹⁴ 2 г PbI_2 (4.3 ммоль, 1 екв.) було розчинено у 6 мг концентрованої НІ за нагрівання. Після цього до першого розчину було додано 828 мг (5.16 ммоль, 1.2 екв.) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ в 1 мл НІ. Суміш було переміщено у сушильну шафу та витримано при 45°С протягом 10 год. За цей час відбулось утворення чорного осаду, який було відцентрифуговано та висушено на повітрі. Вихід становив 30% (800 мг).

Пентиламоній плюмбум йодид $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ (**C₅PbI**) було отримано відповідно до дещо модифікованої методики, запропоновано Білінгом та ін. в 2007.¹¹⁵ 1 г PbI_2 (2.2 ммоль, 1 екв.) було розчинено у 3 мл концентрованої НІ за нагрівання. Після цього до отриманої суміші було додано 452 мг (5.28 ммоль, 1.2 екв.) $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2$ у 1 мл НІ. При змішуванні розчинів миттєво спостерігалось утворення яскраво-оранжевого осаду. Суміш було охолоджено, осад відцентрифуговано та висушено на повітрі. Вихід становив 95 % (1.86 г).

2.2 Інструментальні дослідження

Мікрохвильові дослідження були проведені за допомогою скалярного аналізатору кіл Р2–65, що функціонує у частотному діапазоні K_a . Аналізатор було оснащено прямокутним хвилеводом з перерізом 7.20 мм × 3.40 мм. Зразки у вигляді порошку було спресовано безпосередньо всередині хвилеводу з прикладанням тиску у 20 МПа. Полімерним композитам було заздалегідь надано форму, що відповідає перерізу хвилеводу. Хвилевід, заповнений дослідним зразком, нагрівався та охолоджувався за допомогою зовнішнього термостату.

Вимірювання оптичного відбиття проводилось за допомогою азотного проточного кріостату Linkam DSC 600 та стереомікроскопу Optica SZM-1, оснащеного камерою Sigeta UCMOS 1300. Обробка зображень проводилась за допомогою програмного забезпечення ImageJ. Вимірювання оптичного відбиття проводились зі швидкістю 5 К хв⁻¹ для **FetrzBr**, **FetrzNO₃**, **FetrzBF₄**, **FepzAu**, **FepzAg** та 10 К хв⁻¹ для **C₅PbI**.

Вимірювання диференційної скануючої калориметрії (ДСК) для **FetrzBr**, **FetrzNO₃**, **C₁PbI** та **C₅PbI** проводились за допомогою Linkam DSC 600. ДСК профілі було отримано зі швидкістю нагрівання/охолодження 10 К хв⁻¹.

ДСК вимірювання для зразків **VO₂^{pow}** та **VO₂-PMMA** було проведено з використанням калориметру PerkinElmer DSC 8500. Профілі було записано зі швидкістю 20 К хв⁻¹ для **VO₂^{pow}** та 100 К хв⁻¹ для **VO₂-PMMA** у температурному діапазоні 300–380 К. Вимірювання були проведені за різних швидкостей з метою отримання релевантних інтенсивностей піків для обох зразків, які характеризуються доволі великою різницею у значеннях ΔH та ΔS фазового переходу. ΔH та ΔS для композиту були обчислені за вирахуванням полімерного компоненту.

Елементний аналіз (С, Н, N) було проведено за допомогою елементного аналізатору Vario EL III.

ІЧ спектри було записано за допомогою спектрометру Bruker Vertex 70 з використанням технології ATR.

Термогравіметричний аналіз (ТГА) було проведено за допомогою Shimadzu DTG-60H.

Вимірювання порошкової дифракції було проведено за допомогою дифрактометру Shimadzu XRD-6000 з використанням Cu-K α випромінювання у діапазоні 5–50° з кроком 0.05°.

Мікрофотографії скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) було отримано з використанням мікроскопу Hitachi SU-70. Наночастинки було нанесено на Al підкладку з попередньо проультразвукованої суспензії у толуолі.

Вимірювання електричного імпедансу проводились за допомогою діелектричного спектрометра CONCEPT 40 (Novocontrol GmbH). Спектри були записані з використанням аналізатору Alpha-A, що працює у діапазоні (3 мкГц–10 МГц), у температурному діапазоні 293–353 К. Швидкість нагрівання та охолодження становила 1 К хв⁻¹.

Магнітні вимірювання проводились за допомогою SQUID магнітометру MPMS3 з прикладанням зовнішнього магнітного поля 2000 Е. Швидкість нагрівання та охолодження становила 3 К·хв⁻¹.

РОЗДІЛ 3. ПЕРЕМИКАННЯ МІКРОХВИЛЬОВОГО ВИПРОМІНЕННЯ ЗА ДОПОМОГОЮ КООРДИНАЦІЙНИХ СПЛУК ЗІ СПІНОВИМ ПЕРЕХОДОМ

3.1 Перемикання комплексами зі спіновим переходом поблизу кімнатної температури

З-поміж усіх сплук зі СП комплекси на основі феруму(II) та 4-R-1,2,4-триазолів^{116,117} утворюють один з найбільших класів. Комплекси даного типу відомі завдяки легкості отримання та технологічно привабливим температурами СП. Дані сплуки зазвичай погано кристалізуються, а їхню структуру було встановлено лише для двох монокристалів^{118,119} та декількох порошкових зразків.¹²⁰ Центр феруму(II) у даних сплуках має октаедричне координаційне оточення $[\text{FeN}_6]$, що утворюється шістьма молекулами лігандів 4-R-1,2,4-триазолу, які зв'язують металічні центри у нескінченні 1D полімерні ланцюги (рис. 3.1). Аніони знаходяться у порожнинах між полімерними ланцюгами та забезпечують їх зв'язування у 3D супрамолекулярну структуру. У залежності від замісника триазольного ліганду та протийону, може досягатись різна температура, різкість та ширина термічного гістерезису СП.

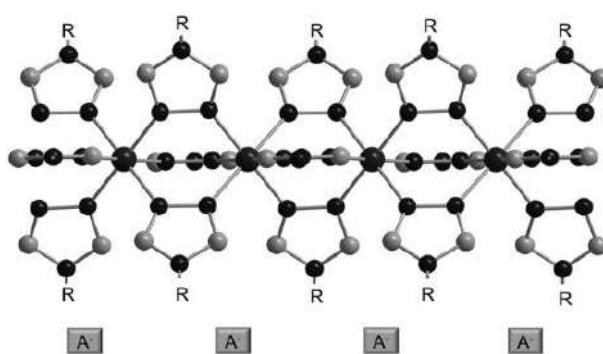


Рис. 3.1. Представлення кристалічної структури комплексу типу $[\text{Fe}(4\text{-R-1,2,4-триазол})_3]_2\text{A}$. Аніони та замісники триазольного кільця наведені схематично.

3.1.1 Дослідження спінового переходу у зразках на основі 4-аміно-1,2,4-триазолу

Комплекси $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$ (**FetrzBr**) та $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$ (**FetrzNO₃**) були обрані завдяки експериментально привабливим температурам СП. Дані сполуки було вперше отримано Лавреновою та ін. у 1990 та 1986 р., відповідно.^{109,110} Комплекс **FetrzBr** було в подальшому використано для отримання наночастинок¹²¹ та встановлення відмінної каталітичної активності НС та ВС комплексів феруму.¹²² Комплекс **FetrzNO₃** використовувався в оптичних елементах,¹²³ обидва комплекси були досліджені методом поляризованого раманівського розсіювання.¹²⁴ Варто відмітити, що обидва комплекси **FetrzBr** та **FetrzNO₃** попередньо використовувались для дослідження діелектричних властивостей матеріалів зі СП у кГц та ТГц діапазонах у залежності від температури.^{77,125,126}

Окрім цього, у рамках даної роботи було проведено дослідження нового методу отримання комплексів зі СП на основі триазолів за допомогою прямого синтезу з використанням металічного заліза у якості вихідної речовини.¹²⁷ Дослідження показали, що даний метод є дійсно придатним для отримання триазольних комплексів феруму(II). Характеристики СП у комплексах, отриманих методом прямого синтезу, не відрізнялись від характеристик аналогічних комплексів, отриманих з розчинів. З урахуванням великої кількості речовини, яка необхідна для проведення досліджень мікрохвильового пропускання та відбиття, **FetrzBr** та **FetrzNO₃** було отримано класичним методом з розчинів солей феруму(II).

Вимірювання залежності магнітної сприйнятливості χ від температурами є універсальним методом дослідження СП у комплексах, оскільки збільшення кількості неспарених електронів (з 0 до 4 у випадку феруму(II)) відображаються у вигляді різкого підвищення χ . Графік залежності добутку магнітної сприйнятливості χ_{MT} від температури комплексів **FetrzBr** та **FetrzNO₃** наведено на рис. 3.2. За кімнатної температури значення χ_{MT} для

обох комплексів знаходяться дещо вище нуля ($0.24 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ для **FetrzBr** та $0.15 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ для **FetrzNO₃**), що є свідченням того, що комплекси знаходяться у НС стані. При нагріванні $\chi_{\text{M}}T$ залишається майже незмінним до досягнення температур СП. Відповідно до магнітних вимірювань, у випадку **FetrzBr** перехід з НС у ВС стан відбувається за температури $T_{\uparrow} = 299 \text{ К}$. При охолодженні комплекс переходить назад у НС стан за температури $T_{\downarrow} = 285 \text{ К}$. Гістерезис спінового переходу становить $\Delta T = 14 \text{ К}$. У випадку комплексу **FetrzNO₃** СП за нагрівання відбувається при $T_{\uparrow} = 326 \text{ К}$. У ВС стані значення магнітної сприйнятливості **FetrzNO₃** досягає $3.0 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$, що є свідченням того, що комплекс перейшов у ВС стан повністю. При охолодженні перехід назад у НС стан відбувається за температури $T_{\downarrow} = 302 \text{ К}$, у зв'язку з чим спостерігається утворення гістерезису спінового переходу $\Delta T = 24 \text{ К}$.

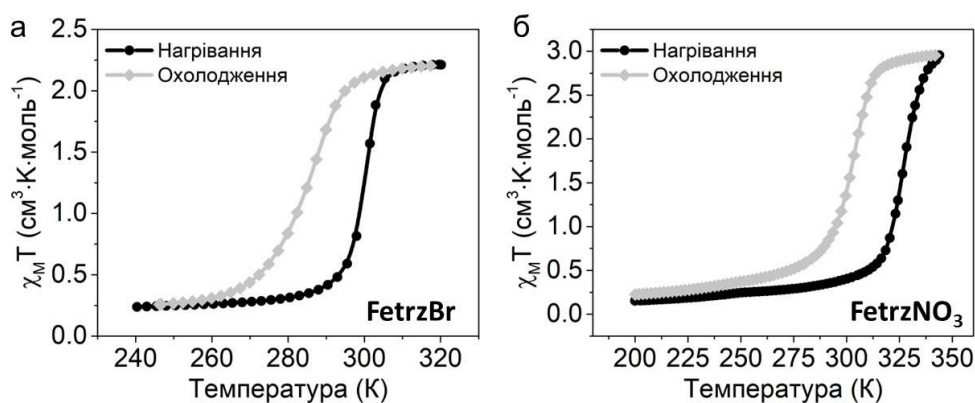


Рис. 3.2. Магнітна поведінка **FetrzBr** та **FetrzNO₃** в залежності від температури, виміряна у режимах нагрівання та охолодження.

Саме комплекси з температурами СП дещо вище кімнатної є найбільш технологічно привабливими для застосування у якості мікрохвильових перемикачів, оскільки для зміни спінового стану такого елемента його треба лише трохи нагріти. При вимкненні нагрівання перемикач самочинно повертається до вихідного стану. Використання комплексів з низькотемпературними переходами вимагало б додаткового введення охолоджуючого елемента.

СП у **FetrzBr** та **FetrzNO₃** було додатково досліджено методом оптичного відбиття та диференційної скануючої калориметрії (ДСК).¹²⁸ При

СП одночасно зі зміною електронної конфігурації ($t_{2g}^4 e_g^2$ для ВС та t_{2g}^6 для НС стану) відбувається зміна можливого набору електронних переходів для кожної форми комплексу. У свою чергу це приводить до виникнення термохромного ефекту, який спостерігається у вигляді виразної зміни кольору з рожевого для НС форми на безбарвний для ВС. Даний ефект відкриває можливість для дослідження СП шляхом моніторингу оптичного відбиття при зміні температури.

Залежність оптичного відбиття від температури для комплексів **FetrzBr** та **FetrzNO₃** у трьох послідовних циклах наведено на рис. 3.3 а та 3.3 б. В обох випадках перший цикл дещо відрізняється від подальших. Даний ефект часто зустрічається для комплексів зі СП на основі триазолу, він пов'язаний із

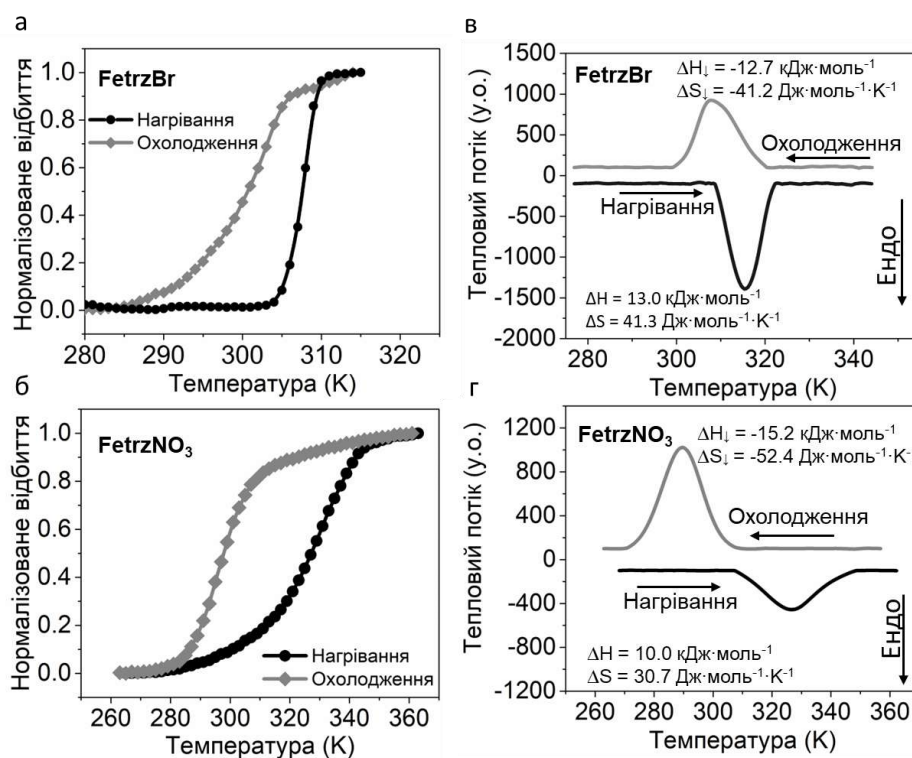


Рис. 3.3. Криві СП, що викликаний зміною температури у **FetrzBr** (а) та **FetrzNO₃** (б), отримані у режимах нагрівання та охолодження, що демонструють кооперативний СП поблизу кімнатної температури (швидкість нагрівання/охолодження 5 К·хв⁻¹). ДСК криві **FetrzBr** (в) та **FetrzNO₃** (г), що демонструють ендотермічні/екзотермічні аномалії теплового потоку, викликані температурноіндукованим СП (швидкість нагрівання/охолодження 10 К хв⁻¹).

втратою залишкових кількостей розчинника при першому циклі нагрівання та/або деякими незначними незворотними структурними змінами. Другий та третій цикл вимірювань для **FetrzBr** показує, що за низьких температур оптичне відбиття комплексу є стабільним до досягнення температури СП. При критичній температурі $T_{\uparrow} = 307$ К відбувається різкий перехід з НС у ВС стан. При охолодженні комплекс переходить назад у НС стан більш плавно за температури $T_{\downarrow} = 300$ К. Різниця між температурою СП при нагріванні та при охолодженні зумовлює наявність термічного гістерезису $\Delta T = 7$ К. При нагріванні у другому і третьому циклах комплекс **FetrzNO₃** зазнає СП за температури $T_{\uparrow} = 327$ К. При охолодженні перехід відбувається при $T_{\downarrow} = 298$ К, у результаті чого утворюється гістерезис СП шириною $\Delta T = 29$ К.

СП у даних зразках було додатково охарактеризовано за допомогою вимірювань ДСК, які проводились у режимах нагрівання та охолодження. Отримані результати дозволили встановити зміну ентропії та ентальпії при СП у зразках. Для **FetrzBr** спостерігається наявність одного ендотермічного піку у режимі нагрівання при $T_{\uparrow} = 315$ К ($\Delta H_{\uparrow} = 13.0$ кДж·моль⁻¹, $\Delta S_{\uparrow} = 41.3$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹) (Рис. 3.3в). При охолодженні екзотермічний пік переходу ВС → НС спостерігається при $T_{\downarrow} = 308$ К ($\Delta H_{\downarrow} = -12.7$ кДж моль⁻¹, $\Delta S_{\downarrow} = -41.2$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹). Для **FetrzNO₃** спостерігається ендотермічний пік у режимі нагрівання при $T_{\uparrow} = 326$ К (Рис. 3.3г) ($\Delta H_{\uparrow} = 10.0$ кДж·моль⁻¹, $\Delta S_{\uparrow} = 30.7$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹). При охолодженні перехід у **FetrzNO₃** відбувається при $T_{c\downarrow} = 290$ К ($\Delta H_{\downarrow} = -15.2$ кДж·моль⁻¹, $\Delta S_{\downarrow} = -52.4$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹). Температури переходу, отримані при вимірюваннях ДСК, добре співпадають з температурами, отриманими при дослідженні оптичного відбиття. Незначні відмінності пов'язані з особливостями термалізації у різних експериментах, які викликані різними швидкостями нагрівання та охолодження, а також ймовірним незначним зсувом температури СП у послідовних циклах, який часто спостерігається у комплексах феруму(II) з 4-R-1,2,4-триазолами.

3.1.2 Дослідження пропускання та відбиття мікрохвильового випромінення комплексами на основі 4-аміно-1,2,4-триазолу

Взаємодія електромагнітної хвилі з матеріалами зазвичай пов'язана з трьома процесами: відбиття, поглинання та пропускання електромагнітного випромінення. Точна поведінка електромагнітної хвилі на поверхні та у масиві матеріалу буде залежати від його магнітних та електричних властивостей, які можна представити у вигляді комплексних діелектричної та магнітної проникностей:

$$\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad (3.1),$$

де ε – це комплексна діелектрична проникність з її дійсною ε' та уявною ε'' частинами;

$$\mu = \mu' - i\mu'' \quad (3.2),$$

де μ – це комплексна магнітна проникність з її дійсною μ' та уявною μ'' частинами.

ε' є мірою збереження енергії зовнішнього електричного поля у матеріалі, а ε'' відповідає за дисипацію енергії у середовищі.

Потік мікрохвильової енергії через двопортове коло можна описати матрицею розсіювання. Падаючий мікрохвильовий сигнал може бути частково відбитий при досягненні вхідного порту (що описується параметром S_{11}) або може входити у зразок, а потім виходити з вихідного порту (Рис. 3.4), при цьому зазначаючи підсилення або втрат (що описується параметром S_{21}).

Для того, щоб повністю зрозуміти особливості взаємодії мікрохвильового випромінення з матеріалами зі СП, електромагнітні властивості **FetrzBr** та **FetrzNO₃** було встановлено методами пропускання та відбиття. Зразки досліджуваних сполук у вигляді порошку були поміщені у прямокутний хвилевід з узгодженим навантаженням. Це означає, що відбиття та пропускання падаючого сигналу залежить лише від характеристик матеріалу.

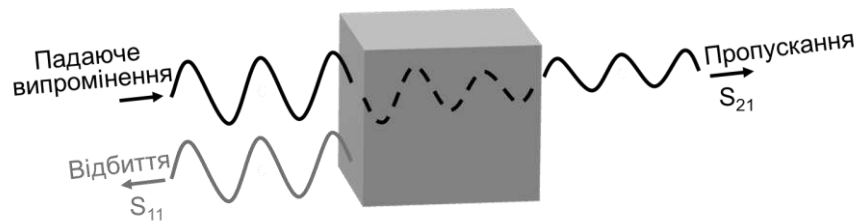


Рис. 3.4. Схематичне зображення електромагнітної хвилі, що проходить крізь та відбивається від зразку. Відбиття від першої стінки зразку не показано на рисунку.

Випромінювання, яке пройшло крізь зразок далі поглинається узгодженим навантаженням, а не відбивається назад у бік джерела випромінювання. Скалярні параметри розсіювання були виміряні з використанням мікрохвильового аналізатору кіл, що працює у діапазоні частот 26.0 – 37.5 ГГц. Обидва зразки перед вимірюванням були попередньо нагріті до 100°C для випаровування залишкових слідів розчинника. Завдяки цьому вдається уникнути розігрівання молекул розчинника під впливом мікрохвильового випромінювання. ІЧ спектри комплексів **FetrzBr** та **FetrzNO₃** до та після прогрівання наведені на рис. 3.5, а інтерпретація ІЧ смуг наведена у табл. 3.1. Результати вимірювань, проведених методом термогравіметричного аналізу наведено на рис. 3.6.

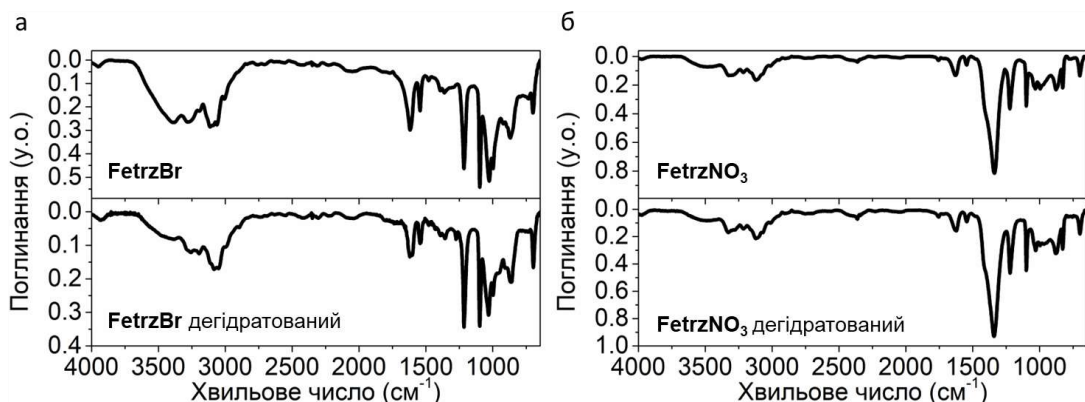


Рис. 3.5. ІЧ спектри комплексів **FetrzBr** (а) та **FetrzNO₃** (б) одразу після отримання та після прогрівання.

Табл. 3.1. Інтерпретація смуг ІЧ поглинання комплексами **FetrzBr** (а) та **FetrzNO₃**.

	FetrzBr (см ⁻¹)	FetrzNO₃ (см ⁻¹)
Деформації кільця	690	697
$\omega(\text{NH}_2)$	867	821
Деформації кільця	995, 1026	994, 1030
$\delta(\text{CH})$	1096	1099
$\nu(\text{N-NH}_2)$	1215	1219
$\nu(\text{NO})$	-	1336
Деформації кільця	1479, 1543	1545
$\delta(\text{NH}_2)$	1619	1626
$\nu(\text{NH}_2)$, $\nu(\text{CH})$, $\nu(\text{OH})$ молекул води	3000-3500	3000-3500

ν – валентні коливання, δ – деформаційні коливання (симетричні), ω – позаплощинні коливання

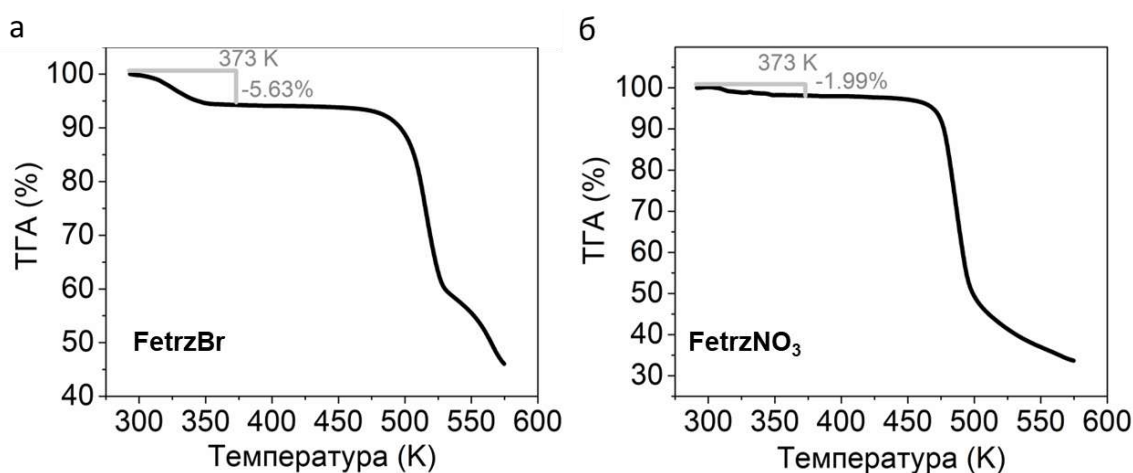


Рис. 3.6. Результати вимірювання ТГА для **FetrzBr** (а), що демонструють втрату 5.63% маси до 100 °С, та **FetrzNO₃** (б), що демонструють втрату 1.99% маси до 100 °С, що пов'язано з втратою молекул розчинника.

За кімнатної температури комплекс **FetrzBr** демонструє наявність трьох смуг відбиття при 27.1, 32.0, 37.2 ГГц (Рис. 3.7а). Інтенсивності даних смуг досягають -17.4, -18.1, -17.6 дБ, відповідно. При нагріванні з переходом у ВС

стан спостерігається комбінація двох ефектів: значний зсув смуг відбиття на приблизно 1.5 ГГц у бік менших частот та зміна інтенсивності цих смуг. Як наслідок, у ВС стані три смуги відбиття знаходяться на частотах 26.3, 30.4 та 35.8 ГГц. Інтенсивності нових смуг на зазначених частотах досягають -11.8, -14.5 та -14.4 дБ, відповідно.

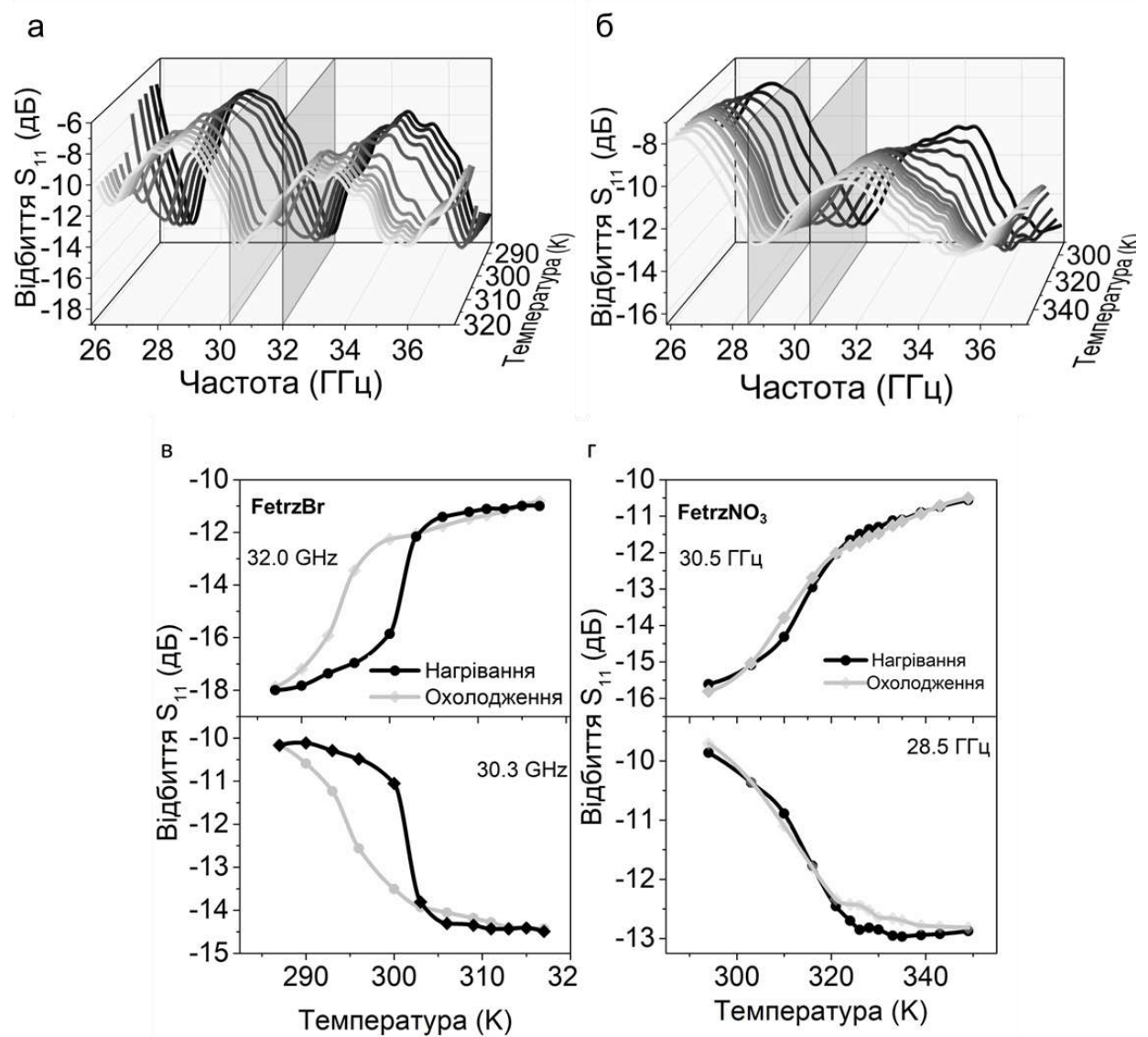


Рис. 3.7. Спектральна залежність мікрохвильового відбиття сполук **FetrzBr** (а) та **FetrzNO₃** (б) за різних температур, отримана у режимі узгодженого навантаження. Залежність відбиття від температури для **FetrzBr** (в) та **FetrzNO₃** (г) на обраних частотах. Криві демонструють зміну мікрохвильового відбиття при спіновому переході.

Варто відмітити, що завдяки зсуву смуг відбиття у бік менших частот при СП, на певних частотах може спостерігатись як підвищення, так і зменшення відбиття (рис. 3.7в). Отже, за рахунок підвищення температури відбиття **FetrzBr** можна змінювати на $\sim 4 - 8$ дБ у діапазоні частот 26 – 37 ГГц. При подальшому охолодженні параметр S_{11} повертається назад до своїх початкових значень за дещо нижчих температур, що зумовлює наявність гістерезису. Це у свою чергу викликає ефект так званої мікрохвильової пам'яті матеріалу, тобто здатності демонструвати різні мікрохвильові властивості за однакових зовнішніх умов.

Комплекс **FetrzNO₃** демонструє подібну поведінку: для даної сполуки за кімнатної температури спостерігається наявність двох смуг відбиття на частоті 30.7 та 37.0 ГГц (Рис. 3.7б). Відповідні значення інтенсивностей становлять -15.3 та -15.9 дБ. Аналогічно до **FetrzBr**, для комплексу **FetrzNO₃** спостерігається зсув мінімуму відбиття на 1.9 ГГц при переході у ВС стан. У ВС стані смуги відбиття знаходяться на частотах 28.8 і 35.1 ГГц та досягають інтенсивності у -12.7 та -13.2 дБ, відповідно. Для комплексу **FetrzNO₃** при СП спостерігається підвищення або пониження мікрохвильового відбиття на приблизно 3 – 5 дБ у діапазоні 26 – 37 ГГц (Рис. 3.7г). Такий зсув мінімуму відбиття у бік менших частот у обох випадках пов'язаний з підвищенням діелектричної проникності, яке викликане СП. Тож таким чином, зміна діелектричної проникності є причиною таких значних змін мікрохвильового відбиття при СП.

У випадку мікрохвильового пропускання, за нижчих температур спектри **FetrzBr** характеризуються наявністю декількох смуг. Найбільш виразні знаходяться на частотах 29.0 та 32.8 ГГц (рис. 3.8а), на яких інтенсивність пропускання досягає -3.89 та -3.35 дБ, відповідно, коли комплекс знаходиться у НС стані. Дані значення зменшуються до -5.44 та -4.90 дБ при 302 К з переходом у ВС стан, тобто зміна пропускання при СП становить 1.5 дБ. При подальшому охолодженні перехід у НС стан відбувається при 298 К, а

параметр S_{21} повертається до своїх початкових значень (рис. 3.8в). Варто зазначити, що на відміну від спектрів відбиття, на спектрах пропускання не спостерігається зсув у сторону менших частот. Значний зсув по частоті смуг відбиття визначається структурою вимірюваної електромагнітної хвилі. Хвиля, виміряна у режимі відбиття, складається з двох: тої, що відбилась від першої стінки зразку (вхідної), та іншої хвилі, що пройшла крізь зразок і відбилась від другої стінки (вихідної). Таким чином, друга хвиля проходить подвійну довжину зразку та зазнає суттєвого зсуву по фазі. У випадку вимірювань пропускання, зсув по фазі є значно меншим, у зв'язку з цим зсув смуг по частоті не спостерігається.

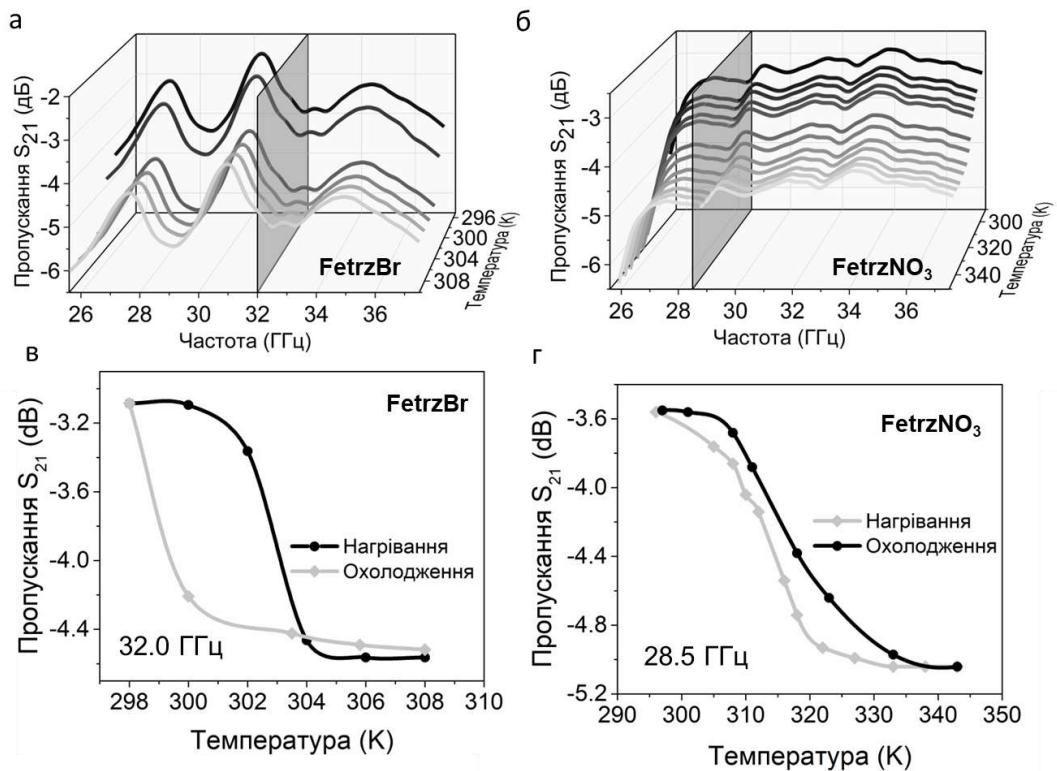


Рис. 3.8. Спектральна залежність мікрохвильового пропускання сполук FetzBr (а) та FetzNO_3 (б), виміряна за різних температур. Залежність від температури пропускання FetzBr (в) та FetzNO_3 (г) на обраних частотах. Криві демонструють зменшення мікрохвильового пропускання при спіновому переході.

У випадку комплексу **FetrzNO₃** на спектрах пропускання не спостерігається виражених смуг. Це може бути пов'язано з дещо вищим згасанням мікрохвильового випромінення у зразку вищим значенням ϵ''/ϵ' . Таке згасання приводить до демпінгування чітких смуг пропускання. Для зразку **FetrzNO₃** значення пропускання за кімнатної температури становить - 3.5 дБ (рис. 3.8б). Дане значення зменшується приблизно до -5.0 дБ при переході у ВС стан за температури 317 К. Значення пропускання повертається до початкового зі зворотнім переходом у НС стан при 313 К (рис. 3.8г).

Комплекси **FetrzBr** та **FetrzNO₃** мають подібну здатність до перемикання мікрохвильового випромінення. Це пов'язано з тим, що вони належать до одного класу комплексів зі СП і всі їхні фізичні властивості дуже схожі. У той самий час, відмінності у спектрах відбиття та пропускання пов'язані з хімічною індивідуальністю кожної сполуки (трохи відмінну геометрію зразків також варто мати на увазі).

Загалом матеріали зі СП можуть запропонувати широкий діапазон температур перемикання та можуть розглядатися як перспективні перемикачі мікрохвильового випромінення, а також можуть використовуватися як компоненти мікрохвильових приладів, параметрами яких можна керувати.

Значення ефективного мікрохвильового поглинання матеріалами можна описати наступним рівнянням^{15,129}:

$$A_{\text{еф}} = \frac{1-T-R}{1-R}, \quad (3.3)$$

де T – пропускання, R – відбиття.

Залежність поглинання мікрохвильового випромінення від температури на обраних частотах для комплексів **FetrzBr** та **FetrzNO₃** наведено на рис. 3.9. Із залежності видно, що за кімнатної температури (296 К) поглинання комплексом **FetrzBr** становить 48.5%. При переході комплексу у ВС стан поглинання підвищується і досягає значення 62.0% за температури дещо вище кімнатної – 306 К. У випадку **FetrzNO₃**, вихідне значення поглинання за

кімнатної температури, коли комплекс знаходиться у НС стані, становить 50.9%, в той час як зміна спінового стану на ВС стимулює підвищення поглинання до 67%. У випадку обох комплексів значення поглинання повертаються до початкових при охолодженні, при цьому перехід назад у НС стан відбувається за дещо нижчих температур у зв'язку з наявністю гістерезису СП. Дані вимірювання показують, що обидва досліджені комплекси зі СП на основі феруму(II) та 4-аміно-1,2,4-триазолу можуть забезпечити перемикання мікрохвильового випромінення на ~15% при зміні спінового стану.

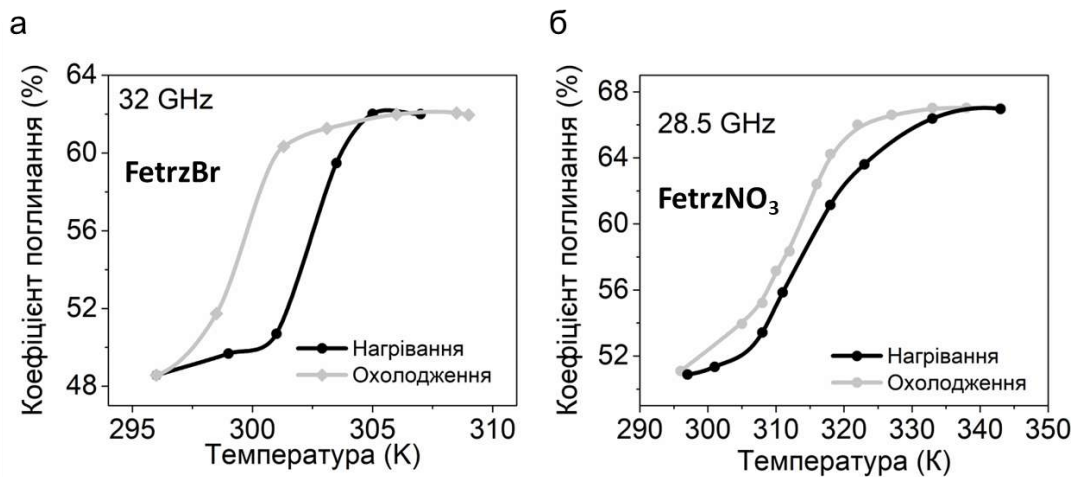


Рис. 3.9. Залежність від температури поглинання (%) мікрохвильового випромінення на обраних частотах комплексами **FetrzBr** (а) та **FetrzNO₃** (б).

3.1.3 Вимірювання діелектричної проникності комплексів на основі 4-аміно-1,2,4-триазолу

Комплексна діелектрична проникність **FetrzBr** та **FetrzNO₃** була виміряна у температурному діапазоні СП за допомогою методу короткозамкненого хвилеводу за сталої частоти 37 ГГц. У даному методі кінець хвилеводу замикається металічною пластиною (режим короткого замикання), що відбиває все падаюче електромагнітне випромінення. Це в свою чергу приводить до утворення стоячої електромагнітної хвилі у

хвилеводі. Коли у кінці хвилеводу біля металічної пластини поміщується діелектричний матеріал, частина енергії поглинається матеріалом, а довжина електромагнітної хвилі змінюється в залежності від діелектричної проникності матеріалу. Це призводить до зміни позиції мінімуму мікрохвильового електричного поля та до деяких змін амплітуди стоячої хвилі (рис. 3.10 вставка). Таким чином, шляхом аналізу параметрів стоячої хвилі можна отримати інформацію про діелектричну проникність досліджуваного матеріалу.

Для не феромагнітних матеріалів, які характеризуються значенням відносної магнітної проникності близько 1, комплексне відбиття S_{11} вимірюється зі сторони передньої стінки зразка у короткозамкненому хвилеводі та може бути представлене як¹⁷:

$$S_{11} = \frac{\tanh \gamma d - \frac{\gamma}{\gamma_0}}{\tanh \gamma d + \frac{\gamma}{\gamma_0}} \quad (3.4)$$

де γ та γ_0 – це сталі поширення хвилі у хвилеводі, заповненому зразком та повітрям, відповідно, d – товщина зразку.

$$\gamma = \sqrt{k_c^2 - k^2}, \quad (3.5)$$

$$\gamma_0 = \sqrt{k_c^2 - k_0^2}, \quad (3.6)$$

де k та k_0 – хвильові числа, які мала б однорідна пласка хвиля у просторі, заповненому зразком та у вільному просторі, відповідно, k_c – критичне хвильове число електромагнітної хвилі, яке залежить від параметрів та режиму роботи хвилеводу.

$$k = \omega \sqrt{\varepsilon_0 \varepsilon \mu_0}, \quad (3.7)$$

$$k_0 = \omega \sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}, \quad (3.8)$$

де ω – кутова частота, ε_0 та μ_0 – діелектрична та магнітна проникності вільного простору, відповідно, ε – комплексна діелектрична проникність матеріалу.

Шляхом вирішення комплексного нелінійного рівняння (3.3) можна отримати комплексне хвильове число електромагнітної хвилі k , з якого можна вирахувати необхідну комплексну діелектричну проникність матеріалу.

На рис. 3.10а та 3.10б зображено температурну залежність ϵ' та ϵ'' для **FetrzBr** та **FetrzNO₃**. Вимірювання проводились за сталої частоти 37 ГГц у режимі нагрівання. Нагрівання проводилось у сталому режимі, тобто перед вимірюванням кожної точки вся система витримувалась за певної температури протягом 10 хв. Дійсна частина діелектричної проникності ϵ' для

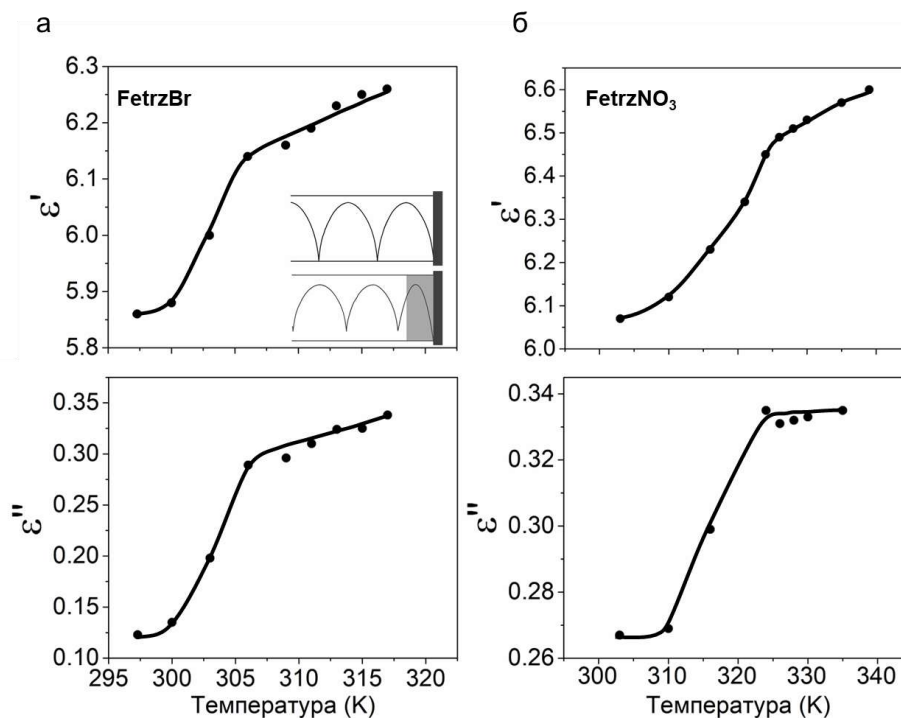


Рис. 3.10. Залежність дійсної та уявної частини діелектричної проникності від температури для **FetrzBr** (а) та **FetrzNO₃** (б), виміряні на частоті 37 ГГц за нагрівання. Криві демонструють зростання діелектричної проникності при СП. Вставка: схематичне зображення експерименту з короткозамкненим хвилеводом.

НС форми **FetrzBr** становить 5.86 за кімнатної температури. Дане значення підвищується при СП за нагрівання та досягає 6.19 для НС форми **FetrzBr** ($\Delta\epsilon'$

= 0.33). Уявна частина діелектричної проникності становить 0.12 для НС форми **FetrzBr**. ϵ'' підвищується при СП у ВС стан та досягає 0.32 ($\Delta\epsilon'' = 0.20$).

Подібна поведінка спостерігалась і для комплексу **FetrzNO₃**. За кімнатної температури, при якій комплекс знаходиться у НС стані, значення ϵ' становить 6.07. Даний показник підвищується при СП, викликаному зміною температури, та досягає 6.57 для ВС форми комплексу. Відповідно, зміна ϵ' в результаті СП становить $\Delta\epsilon' = 0.50$. Уявна частина діелектричної проникності **FetrzNO₃** становить 0.27 для НС форми комплексу. Після нагрівання, коли комплекс переходить у ВС стан, дане значення зростає та досягає 0.33 ($\Delta\epsilon'' = 0.06$).

Зміна діелектричної проникності при зміні спінового стану часто спостерігалась для різних комплексів зі СП.¹³⁰ При аналізі опублікованих даних можна побачити, що зазвичай діелектрична проникність на нижчих частотах (таких як кГц, ГГц та ТГц) підвищується при переході з НС у ВС стан, у той час як на вищих частотах (видимий діапазон), діелектрична проникність зменшується при переході у ВС стан. У загальному випадку існує залежність діелектричної проникності від температури та частоти, яку можна описати відповідно до теорії Дебая:

$$\epsilon * (\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + i\omega\tau}, \quad (3.9)$$

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + [\omega\tau(T)]^2}, \quad (3.10)$$

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_{\infty})\omega\tau(T)}{1 + [\omega\tau(T)]^2}, \quad (3.11)$$

де ϵ_{∞} – це відносна діелектрична проникність на нескінченній частоті, ϵ_s – статична діелектрична проникність, $\tau(T)$ – фактор поляризації, що залежить від температури.

Діелектрична проникність діелектриків визначається їхньою здатністю до поляризації. На різних частотах реалізуються різні механізми поляризації,

що приводить до наявності значної залежності діелектричної проникності від частоти.

Наприклад, у видимому частотному діапазоні (близько 10^{14} Гц) переважно реалізується атомна поляризація, яка пов'язана з незначними деформаціями електронної хмари відносно ядра атому/йону під впливом зовнішнього електричного поля. Коли реалізується даний тип поляризації, підвищення температури та термічне розширення приводять до зменшення кількості поляризованих частинок у об'ємі, що у свою чергу спричиняє зменшення діелектричної проникності. Справді, раніше було показано зменшення діелектричної сталої при переході з НС у ВС стан для комплексу $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$.^{131,132}

У той самий час, на нижчих частотах, окрім атомної поляризації, реалізуються йонні та дипольні механізми. Дані механізми мають набагато більший вплив на загальну поляризацію матеріалу. Послаблення внутрішніх молекулярних сил при підвищенні температури та об'єму (у випадку комплексів зі СП) полегшує орієнтацію диполів, а саме певних полярних частинок, таких як молекули розчинника, та зсув йонів під впливом зовнішнього електричного поля. Цей ефект у свою чергу приводить до підвищення здатності комплексів до поляризації, а отже і підвищення діелектричної проникності при нагріванні.^{77,125,126,133–136} Підвищення діелектричної проникності та інших діелектричних параметрів на нижчих частотах ($10^3 - 10^{12}$ Гц) при переході з НС у ВС стан є загальною тенденцією для більшості комплексів зі СП, які є класичними діелектриками.

Таким чином, основною причиною зміни діелектричної проникності у матеріалах зі СП є збільшення довжини зв'язків Fe–N, і, відповідно, об'єму при переході з НС у ВС стан. Таке розширення приводить до зміни здатності матеріалу до поляризації, яка напряму впливає на діелектричну проникність. Отже, природа зміни діелектричної проникності при СП є подібною на всіх

частотах, проте напрямок цієї зміни (підвищення або пониження) залежить від механізму поляризації, який реалізується на конкретній частоті.

У той самий час, існує декілька цікавих прикладів зменшення діелектричної проникності при НС \rightarrow ВС переході на частоті 1 кГц, яке пов'язане з деякими незвичайними електричними властивостями матеріалу. Наприклад, такий ефект спостерігається у комплексі $[\text{Fe}(\text{trz})(\text{Htrz})_2]\text{BF}_4$ завдяки властивості транспорту заряду у комплексі.^{137,138}

Окрім цього, оскільки для комплексів зі СП не є характерною наявність магнітного впорядкування, їхні діелектричні сталі та здатність до поглинання мікрохвильового випромінення переважно залежать від параметрів кристалічної ґратки. Ця особливість дозволяє модифікувати здатність комплексів до перемикання та поглинання мікрохвильового випромінення шляхом незначної зміни хімічного складу матеріалів.

3.2 Перемикання комплексами зі спіновим переходом за високих температур

Особливістю проведення експериментів на мікрохвильовій частоті є наявність ймовірності розігрівання матеріалу під впливом випромінення високої потужності. Для того, щоб уникнути переходу матеріалу-перемикача у ВС стан в результаті нагрівання під впливом більш потужного мікрохвильового випромінення, було розроблено перемикачі на основі комплексів зі СП, що відбувається за високих температур. У якості дослідних зразків було обрано три комплекси: один комплекс феруму(II) на основі 1,2,4-триазолу – $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4$ (**FetrzBF₄**)¹¹¹ – та два біметальні комплекси з містковими ціанадними лігандами – $[\text{Fe}(\text{піразин})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]$ (**FepzAu**)¹¹² та $[\text{Fe}(\text{піразин})\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2]$ (**FepzAg**).¹¹³

3.2.1 Дослідження спінового переходу в комплексі на основі 1,2,4-триазолу

СП у **FetrzBF₄** було досліджено за допомогою методу оптичного відбиття (рис. 3.11).¹³⁹ Вимірювання показали, що до досягнення температур СП оптичне відбиття **FetrzBF₄** є стабільним. При нагріванні перехід у ВС стан

відбувається за температури $T \uparrow = 383 \text{ K}$. За подальшого охолодження перехід назад у НС стан можна спостерігати за $T \downarrow = 354 \text{ K}$ ($\Delta T = 29 \text{ K}$). Варто відмітити, що даний комплекс характеризується дуже різким спіновим переходом з широким термічним гістерезисом, комбінація цих двох факторів забезпечує наявність широкого температурного діапазону, у якому існує молекулярна пам'ять комплексу.

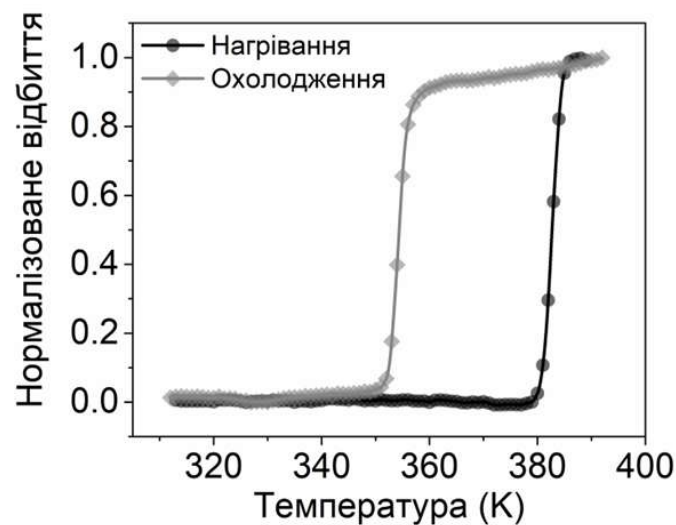


Рис. 3.11. Вимірювання нормалізованого відбиття комплексу **FetrzBF₄**, що демонструють наявність СП, викликаного зміною температури.

3.2.2 Дослідження пропускання та відбиття мікрохвильового випромінювання комплексу на основі 1,2,4-триазолу

Дослідження пропускання та відбиття мікрохвильового випромінювання проводилось на обраних фіксованих частотах у режимі нагрівання. На частоті 43 ГГц за кімнатної температури (296 K) параметр S_{21} комплексу **FetrzBF₄** становить -2.25 дБ (рис. 3.12). При нагріванні з переходом у ВС стан на даній частоті спостерігається підвищення пропускання, значення якого досягає -1.08 дБ при 398 K. При аналізі на частоті 47 ГГц спостерігається зворотній ефект – зменшення пропускання при СП. Початкове значення пропускання **FetrzBF₄**

на частоті 47 ГГц у НС стані становить -2.60 дБ, при переході у ВС стан даний показник зменшується до -3.48 дБ, коли комплекс переходить у ВС стан.

Подібна залежність спостерігається і для відбиття мікрохвильового випромінення зразком **FetrzBF₄** на зазначених частотах. На частоті 43 ГГц комплексу у НС стані значення S_{11} для становить -14.4 дБ. Під час нагрівання з переходом у ВС стан даний показник спадає до -31.1 дБ. Таке високе значення свідчить про те, що відбиття від поверхні ВС форми **FetrzBF₄** за даної

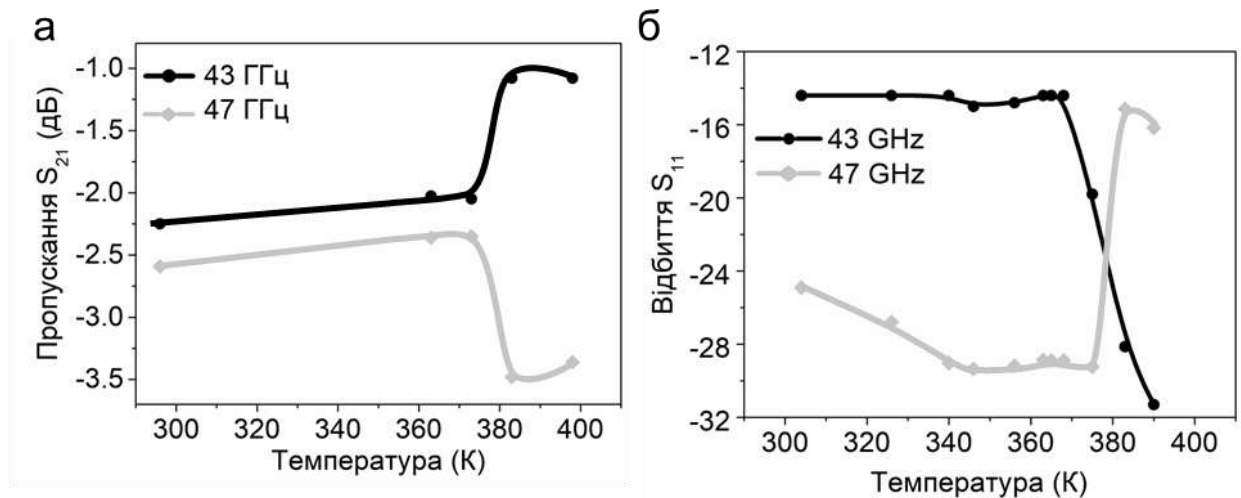


Рис. 3.12. Залежність пропускання (а) та відбиття (б) мікрохвильового випромінення **FetrzBF₄** від температури, виміряні у режимі нагрівання.

частоти майже відсутнє. При цьому на частоті 47 ГГц НС форма комплексу за кімнатної температури (304 К) характеризується показником відбиття в -24.9 дБ, дане значення дещо зменшується до при нагріванні нижче температури СП і становить -29.2 дБ при 375 К. При подальшому нагріванні під час зміни спінового стану спостерігається різке підвищення відбиття до -15.1 дБ (383 К).

Ступінь поглинання комплексу **FetrzBF₄**, який було обчислено відповідно до рівняння 3.3, наведено на рис. 3.13. Відповідно до даної залежності, на частоті 43 ГГц поглинання становить 37.8%, при переході у ВС стан поглинання на цій частоті зменшується та досягає 22.0% для ВС форми комплексу.

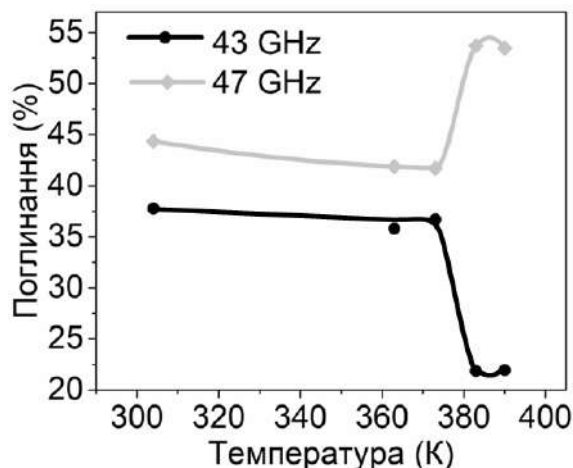


Рис. 3.13. Залежність поглинання (%) мікрохвильового випромінення комплексом **FetrzBF₄** від температури, виміряна у режимі нагрівання.

температурою переходу, отриманою у вимірюваннях оптичного відбиття.

3.2.3 Вимірювання діелектричної проникності комплексу на основі 1,2,4-триазолу

Для того, щоб встановити механізм зміни поглинання мікрохвильового випромінення комплексом **FetrzBF₄**, було проведено дослідження його діелектричної проникності в залежності від температури на частоті 37 ГГц (рис. 3.14). Відповідно до даних досліджень, при 297 К дійсна частина діелектричної проникності складає 1.86, а уявна – 0.044. При нагріванні до температур трохи нижче СП дані показники трохи зменшуються до 1.83 та 0.042, відповідно. При подальшому нагріванні з переходом у ВС стан обидва показники суттєво зростають і досягають значень 2.01 та 0.050. Відповідно до вимірювань діелектричної проникності температура переходу з НС у ВС стан становить $T_{\uparrow} = 376$ К. Перехід назад у НС стан відбуваються за температури $T_{\downarrow} = 345$ К, під час ВС→НС переходу значення дійсної та уявної частини діелектричної проникності повертаються до початкових.

На частоті 47 ГГц початкове поглинання за кімнатної температури становить 44.4%. При нагріванні з переходом у ВС стан поглинання підвищується до 53.5%. Дані вимірювання демонструють, що на частотах 43 та 47 ГГц зміна спінового стану у **FetrzBF₄** забезпечує зміну поглинання мікрохвильового випромінення на 17.8 та 9.1%, відповідно. Температура переходу з НС у ВС стан у вимірюваннях пропускання та відбиття становить 380 К, що добре співвідноситься з

Отримані дані показують, що аналогічно до комплексів на основі 4-аміно-1,2,4-триазолу, у випадку **FetrzBF₄** зміна діелектричної проникності при СП є ключовим фактором, що відповідає за здатність комплексу перемикати мікрохвильове випромінення.

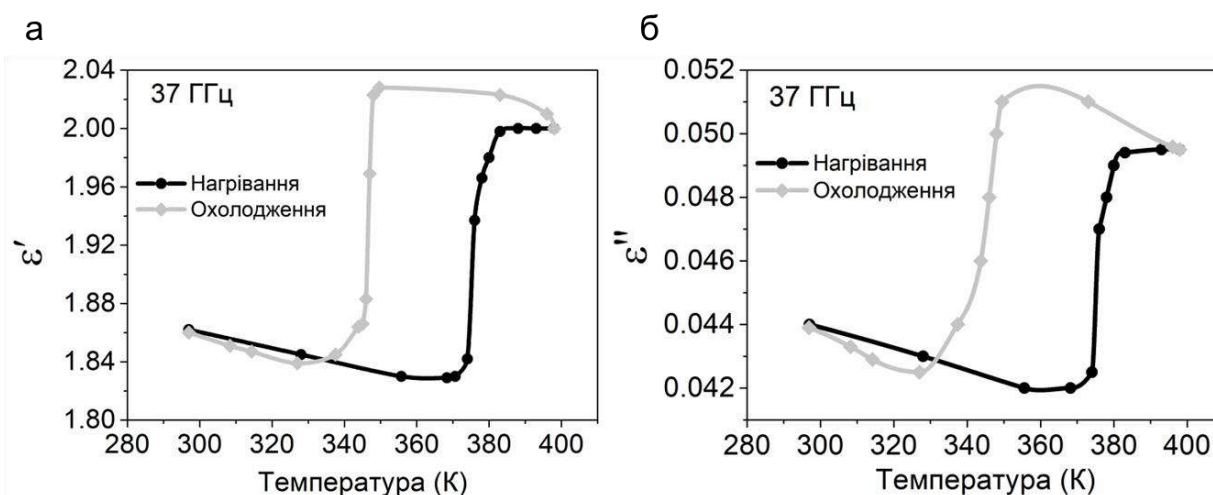


Рис. 3.14. Залежність дійсної (а) та уявної (б) частини діелектричної проникності **FetrzBF₄** від температури, виміряна на частоті 37 ГГц.

3.2.4 Дослідження спінового переходу у біметальних комплексах з містковими ціанідними лігандами

Біметальні комплекси з містковими ціанідними лігандами загальної формули $[\text{Fe}(\text{L})_a\{\text{M}(\text{CN})_b\}_c]$, L = азинові або рідше азольні ліганди ($a = 1$ у випадку місткових лігандів або 2 у випадку монодентатних лігандів); M = Ni, Pt, Pd ($b = 4, c = 1$) або M = Cu, Ag, Au ($b = 2, c = 2$) утворюють популярний клас сполук зі СП (так звані аналоги клатратів Гофманна). У даному типі комплексів йон феруму(II) знаходиться в октаедричному оточенні FeN_6 (рис. 3.15а). Екваторіальні позиції займають чотири ціанідні групи, які є містковими і, зв'язуючись з іоном другого металу у комплексі, утворюють нескінченні двовимірні шари. Аксиальні позиції займають азинові або азольні ліганди. Якщо дані ліганди також є містковими, вони зв'язують два сусідні 2D шари, утворюючи тривимірний каркас (рис. 3.16б).

Характерною особливістю даного класу сполук є схильність до утворення поруватих каркасів, які здатні включати маленькі гостьові молекули. Завдяки даній особливості на основі таких біметальних комплексів зі СП вдалось розробити ряд хімічних сенсорів.

Сполуки **FepzAu** та **FepzAg**, обрані для проведення досліджень з перемикання мікрохвильового випромінення є нетиповими представниками даного класу. Для більшості подібних біметальних комплексів характерним є СП за низьких температур (в інтервалі від 273 К до температури рідкого азоту – 77 К), при цьому **FepzAu** та **FepzAg** є винятковими, оскільки для них характерним є СП за високих температур. Саме у зв'язку з цією особливістю дві зазначені сполуки були обрані з десятків можливих аналогів.

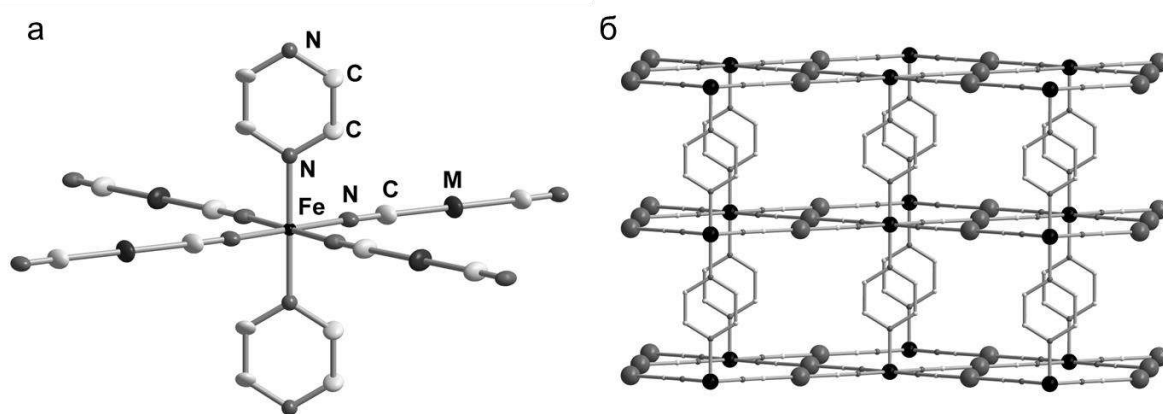


Рис. 3.15. Схематичне зображення структури молекулярного фрагменту (а) та тривимірного каркасу (б) біметального комплексу зі СП з містковими ціанідними лігандами.

СП у зразках **FepzAu** та **FepzAg** було досліджено за допомогою методу оптичного відбиття (рис. 3.16). Вимірювання показали, що у **FepzAu** СП у режимі нагрівання відбувається при $T_{\uparrow} = 363$ К. Перехід назад у НС стан можна спостерігати при $T_{\downarrow} = 352$ К ($\Delta T = 11$ К). У випадку аналогу на основі аргентуму СП відбувається за ще вищих температур і характеризується ширшою петлею термічного гістерезису. При нагріванні перехід з НС у ВС

стан у **FepzAg** відбувається при $T \uparrow = 397$ К, а при охолодженні – $T = 348$ К ($\Delta T = 49$ К).¹⁴⁰

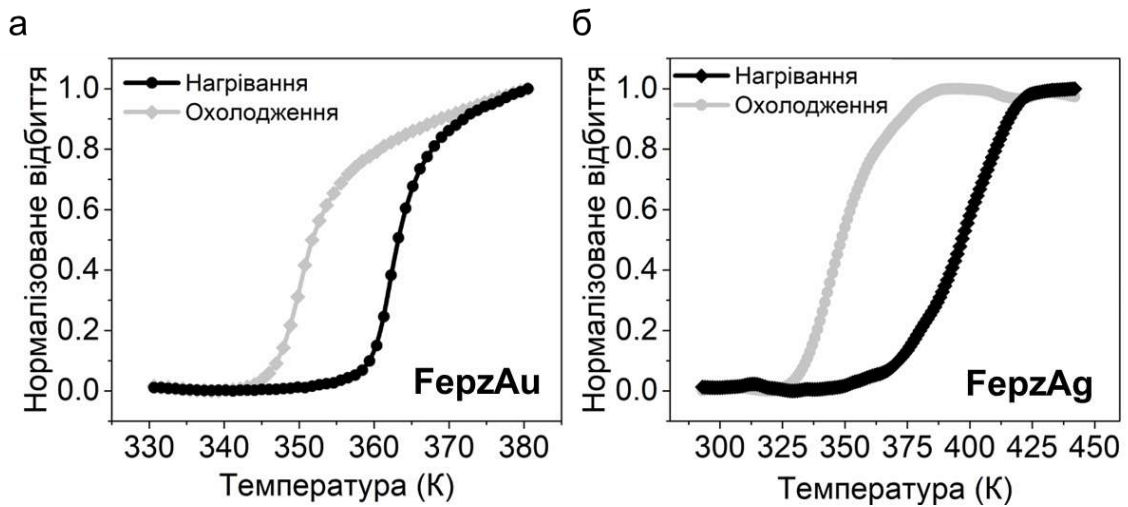


Рис. 3.16. Залежність оптичного відбиття від температури комплексів **FepzAu** (а) та **FepzAg** (б), що демонструють наявність спінового переходу, викликаного зміною температури.

3.2.5 Дослідження пропускання та відбиття мікрохвильового випромінювання біметальних комплексів з містковими ціанідними лігандами

Дослідження пропускання та відбиття **FepzAu** проводились на частоті 44 ГГц у режимі нагрівання. За кімнатної температури пропускання **FepzAu** становить -1.0 дБ. При нагріванні до температури нижче СП пропускання трохи зростає до -0.85 дБ при 363 К, проте при досягненні температур СП спостерігається різке підвищення пропускання до -0.45 дБ. У випадку вимірювань на відбиття спостерігається зворотній ефект – за кімнатної температури параметр S_{11} комплексу **FepzAu** становить -11.9 дБ, при нагріванні із досягненням температури СП відбиття мікрохвильового випромінювання від комплексу різко зменшується і досягає значення -12.1 при 374 К (рис. 3.17).

Вимірювання пропускання та відбиття **FepzAg** проводились у режимі нагрівання на частоті 37 ГГц. За кімнатної температури пропускання даного комплексу становить -1.5 дБ. При переході у ВС стан даний показник зростає і досягає значення -1.0 дБ. Щодо відбиття мікрохвильового випромінення, даний показник за кімнатної температури становить -11.0 дБ. При нагріванні з

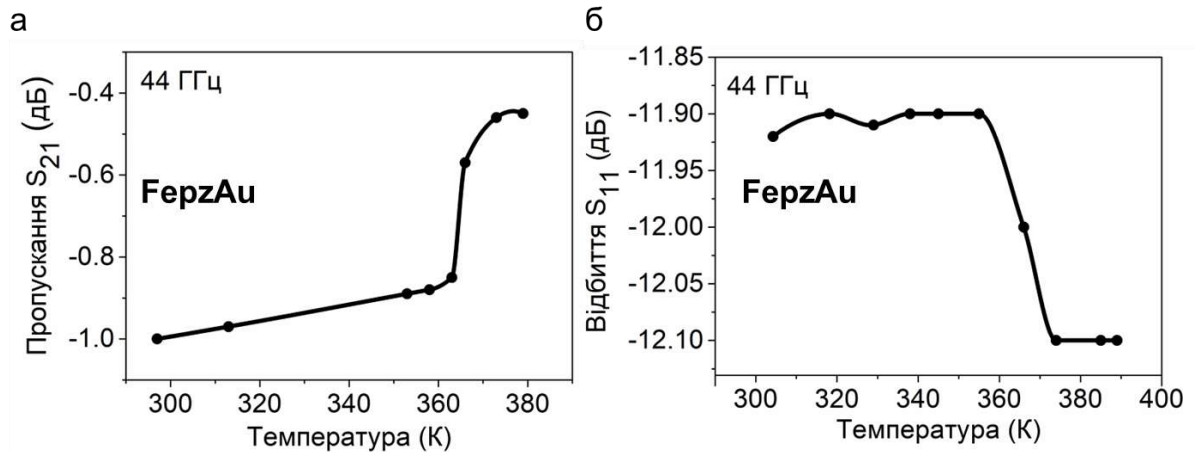


Рис. 3.17. Залежність пропускання (а) та відбиття (б) мікрохвильового випромінення **FepzAu** від температури, виміряні у режимі нагрівання.

переходом у ВС стан відбиття мікрохвильового випромінення від **FepzAg** зростає і досягає позначки -10.2 дБ (рис. 3.18).

Поглинання мікрохвильового випромінення комплексами **FepzAu** та **FepzAg** було обчислене відповідно до рівняння 3.3. Відповідно до залежності, наведеної на рис. 3.19а, за кімнатної температури поглинання **FepzAu** становить 14.5%. Внаслідок спінового переходу, викликаного зміною температури, даний показник зменшується до 3.9%. Тобто за високих температур (вище 374 К) даний комплекс є майже прозорим для мікрохвильового випромінення на частоті 44 ГГц.

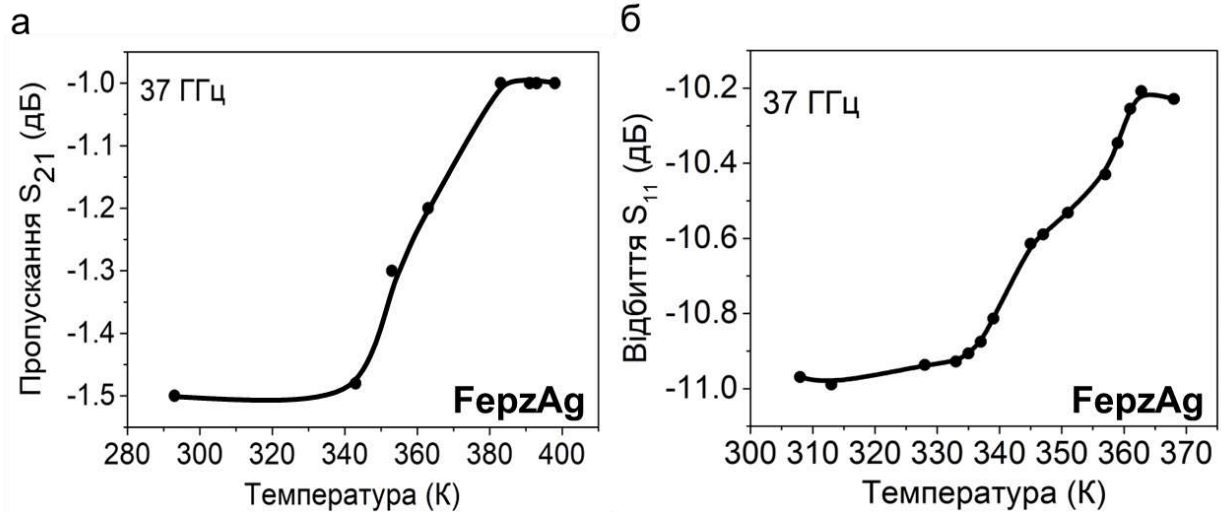


Рис. 3.18. Залежність пропускання (а) та відбиття (б) мікрохвильового випромінення **FepzAg** від температури, виміряні у режимі нагрівання.

У випадку **FepzAg** поглинання за кімнатної температури на частоті 37 ГГц становить 22.9% (рис. 3.19б). При нагріванні з переходом у високоспіновий стан даний показник зменшується до 15.0%. Отже з наведених вимірювань видно, що комплекси **FepzAu** та **FepzAg** внаслідок СП змінюють своє поглинання мікрохвильового випромінення на 10.6 та 7.9%, відповідно.

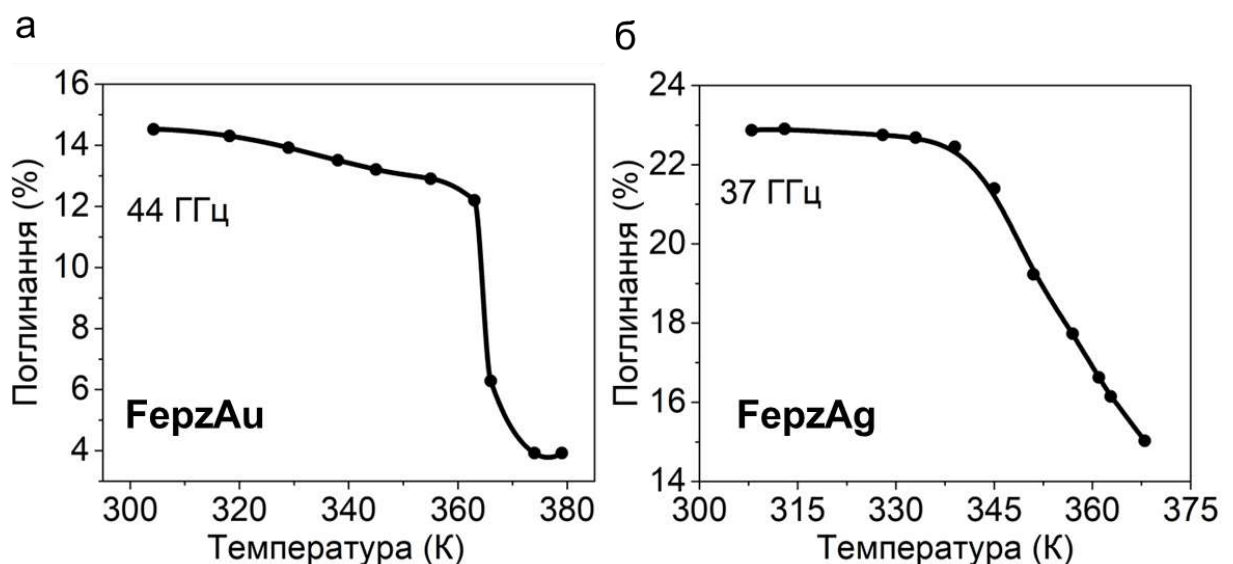


Рис. 3. 19. Залежність поглинання мікрохвильового випромінення від температури комплексів **FepzAu** (а) та **FepzAg** (б).

3.2.6 Вимірювання діелектричної проникності біметальних комплексів з містковими ціанідними лігандами

Залежність діелектричної проникності **FepzAu** від температури наведено на рис. 3.20. При 296 К, коли комплекс знаходиться у НС стані, значення дійсної та уявної частини діелектричної проникності **FepzAu** становлять 3.3 та 0.037, відповідно. При нагріванні до досягнення температури СП значення діелектричної проникності є стабільними, з подальшим нагріванням та переходом у ВС стан ϵ' різко підвищується та досягає значення 3.34. У той самий час, ϵ'' збільшується до 0.41. Відповідно до вимірювань діелектричної проникності, СП у **FepzAu** відбувається при $T \uparrow = 376$ К у режимі нагрівання та $T \downarrow = 355$ К у режимі охолодження.

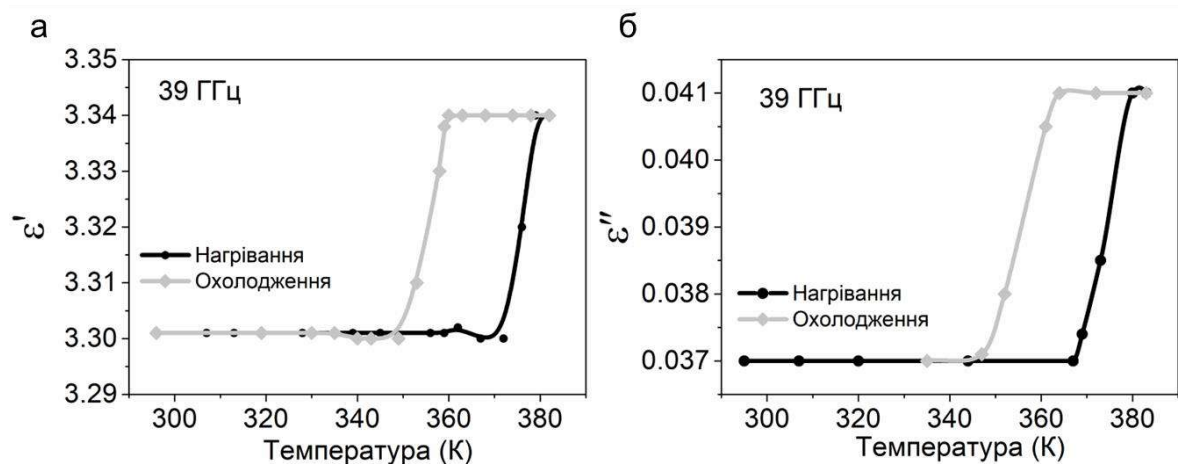


Рис. 3.20. Залежність дійсної (а) та уявної (б) частини діелектричної проникності **FepzAu** від температури, виміряна на частоті 37 ГГц.

Залежність дійсної та уявної частини діелектричної проникності **FepzAg** від температури, виміряна на частоті 37 ГГц, наведена на рис. 3.21. За температури 293 К ϵ' та ϵ'' комплексу **FepzAg** становлять 1.58 та 0.0075, відповідно. При нагріванні з переходом у ВС стан дані показники підвищуються до 1.59 та 0.0085, відповідно, за температури $T \downarrow = 370$ К. При охолодженні перехід назад у НС стан відбувається при $T \downarrow = 346$ К.

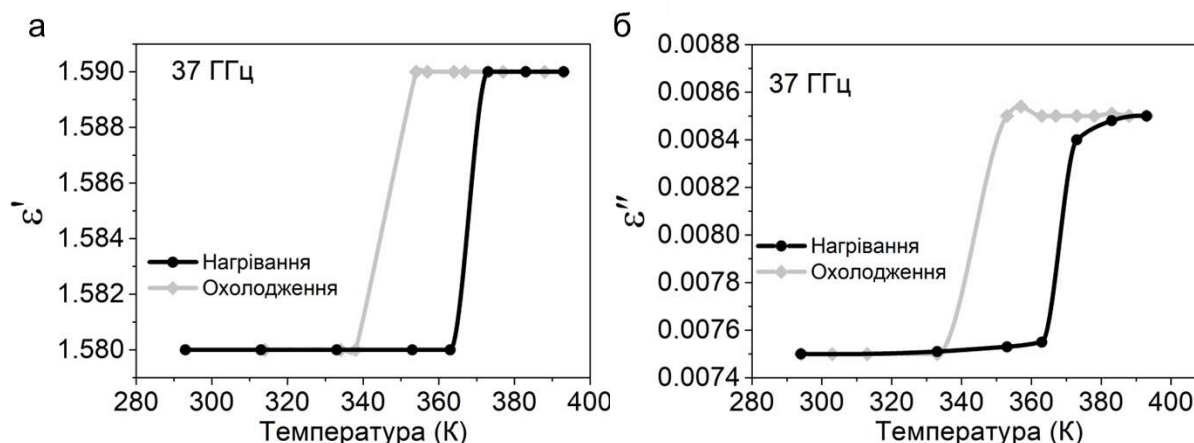


Рис. 3.21. Залежність дійсної (а) та уявної (б) частини діелектричної проникності **FepzAg** від температури, виміряна на частоті 37 ГГц.

Отримані залежності діелектричної проникності від температури свідчать про те, що для біметальних комплексів зі СП на основі місткових ціанідних лігандів рушійною силою зміни поглинання мікрохвильового випромінення при СП є підвищення діелектричної проникності, а отже і здатності до поляризації, що пов'язане з різким збільшенням об'єму каркасу за рахунок збільшення довжини зв'язків Fe–N.

3.3 Висновки до розділу 3

Було показано, що за допомогою комплексів зі СП на основі феруму(II) та 4-аміно-1,2,4-триазолу можна маніпулювати мікрохвильовим випроміненням. Завдяки експериментально привабливим температурам СП, запропоновані мікрохвильові перемикачі можуть функціонувати поблизу кімнатної температури. Зміна поглинання мікрохвильового випромінення у досліджених комплексах викликана різкою зміною діелектричної проникності, яка пов'язана зі СП. Така зміна діелектричної проникності у свою чергу приводить до значних змін мікрохвильового відбиття та пропускання. Також показано можливість перемикання мікрохвильового випромінення за високих температур за допомогою комплексу феруму(II) з 1,2,4-триазолом та двох біметальних комплексів з містковими ціанідними лігандами. Показано,

що у випадку використання комплексів зі СП за високої температури рушійною силою зміни поглинання мікрохвильового випромінення є зміна діелектричної проникності при СП, аналогічно до комплексів на основі 4-аміно-1,2,4-триазолу.

Варто відмітити, що за допомогою запропонованих комплексів можна досягти як збільшення, так і зменшення мікрохвильового відбиття та/або пропускання на певних частотах. Гістерезис спінового переходу забезпечує наявність «мікрохвильової пам'яті» матеріалів, а саме здатності проявляти різні параметри поглинання за однакової температури. Окрім цього, отримані результати роблять важливий внесок у створення попередньої бази даних характеристик мікрохвильового поглинання матеріалів зі спіновим переходом.

Результати, представлені у даному розділі, були опубліковані в 3 наукових статтях та 1 розділі монографії: *Inorg. Chim. Acta.* **2021**, 521, 120303; *RSC Adv.* **2020**, 10, 21621-21628; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 2020, 4523-4531; *Interaction of physical fields with nanostructured materials*; Forschungszentrum Jülich, **2020**, 195–250.

РОЗДІЛ 4. ПЕРЕМИКАННЯ МІКРОХВИЛЬОВОГО ВИПРОМІНЕННЯ ЗА ДОПОМОГО КОМПЗИТНОГО МАТЕРІАЛУ НА ОСНОВІ ДІОКСИДУ ВАНАДІЮ

4.1 Дослідження фазового переходу у композитному матеріалі

Композит діоксиду ванадію з РММА (VO_2 -РММА) було отримано шляхом механічного диспергування частинок VO_2 у розчині РММА з подальшим випаровуванням розчинника. Для того, щоб запобігти утворення порожнин у композиті, його було додатково спресовано у металічній прес-формі під тиском 8 МПа та нагріто до температури розм'якшення полімеру (120°C). Вміст VO_2 у полімері становив 30%. Перед отриманням композиту, порошок VO_2 ретельно перетирався, а зменшення розміру частинок під час перетирання контролювалось за допомогою методу скануючої електронної мікроскопії (рис. 4.1). Перетертий порошок VO_2 (60 хв) далі скорочується як VO_2^{pow} . Результати вимірювання порошкової дифракції для VO_2^{pow} наведені на рис. 4.2.

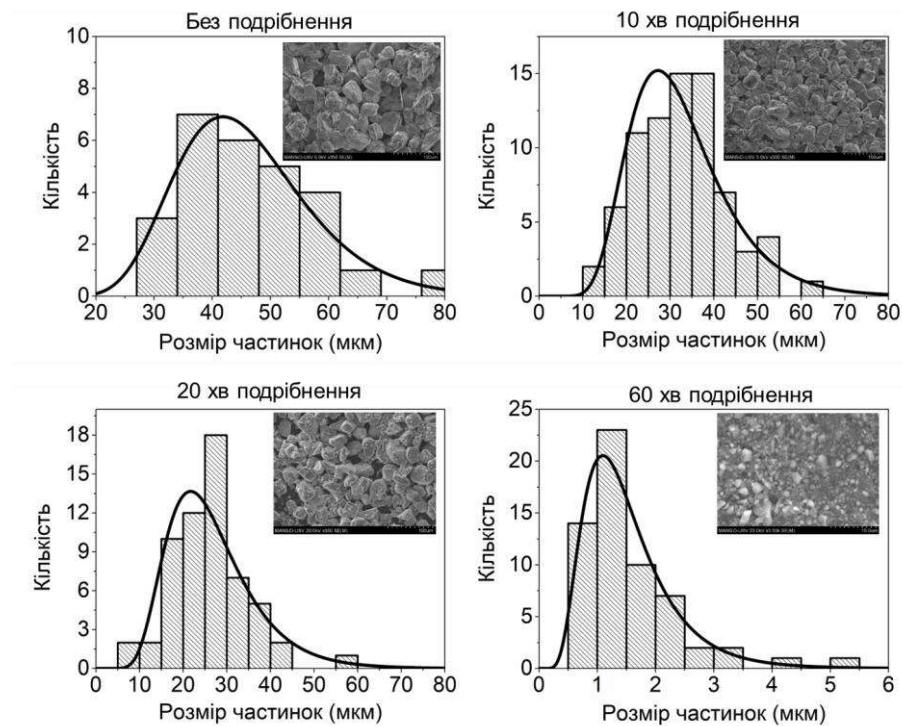


Рис. 4.1. Зображення мікрофотографій СЕМ частинок VO_2 та їхній розподіл за розміром для вихідного зразку та після 10, 20 та 60 хв перетирання.

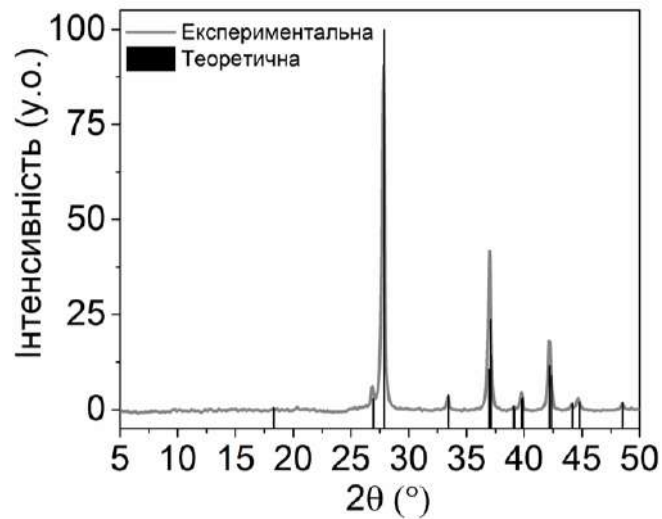


Рис. 4.2. Порошкограма VO_2^{pow} .

Схематичне зображення процесу отримання полімерного композиту наведено на рис. 4.3.

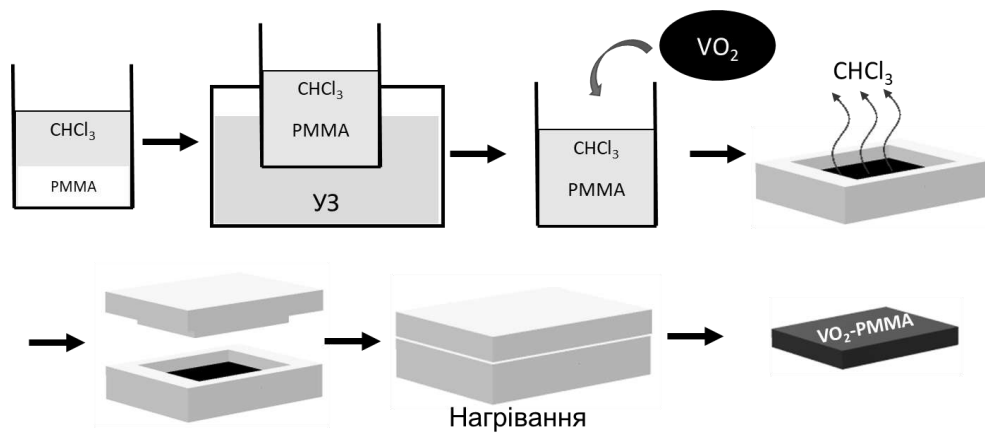


Рис. 4.3. Схематичне зображення отримання VO_2 -PMMA та оптичне зображення композиту.

Фазовий перехід у композиті було досліджено методом ДСК у режимах нагрівання та охолодження (рис. 4.4а). При нагріванні ПМІ у VO_2 -PMMA відбувається при $T \uparrow = 343 \text{ K}$ ($\Delta H = 3.2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta S = 9.3 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, розрахунки проведено на моль VO_2), при подальшому охолодженні перехід

назад у моноклінну фазу спостерігається при $T_{\downarrow} = 331$ К ($\Delta H = -3.0$ кДж·моль⁻¹, $\Delta S = -9.1$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹). Подібний експеримент було проведено для VO_2^{pow} (рис. 4.4б). При нагріванні перехід відбувається за $T_{\uparrow} = 340$ К ($\Delta H_{\uparrow} = 9.0$ кДж·моль⁻¹, $\Delta S_{\uparrow} = 26.5$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹), у той час як при охолодженні перехід назад у ізолюючу фазу спостерігається при $T_{\downarrow} = 332$ К ($\Delta H_{\downarrow} = -8.8$ кДж·моль⁻¹, $\Delta S_{\downarrow} = -26.3$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹). З даних експериментів видно, що отримання полімерного композиту не має значного впливу на температури переходу, проте піки ДСК у випадку полімерних композитів є розширеними. У випадку діоксиду ванадію фазовий перехід, аналогічно до координаційних сполук зі спіновим переходом, є ентропійно-індукованим процесом. Близько 20% внеску і зміну ентропії є електронним і 80% – за рахунок за рахунок структурних змін, які приводять до зміни коливань кристалічної ґратки.

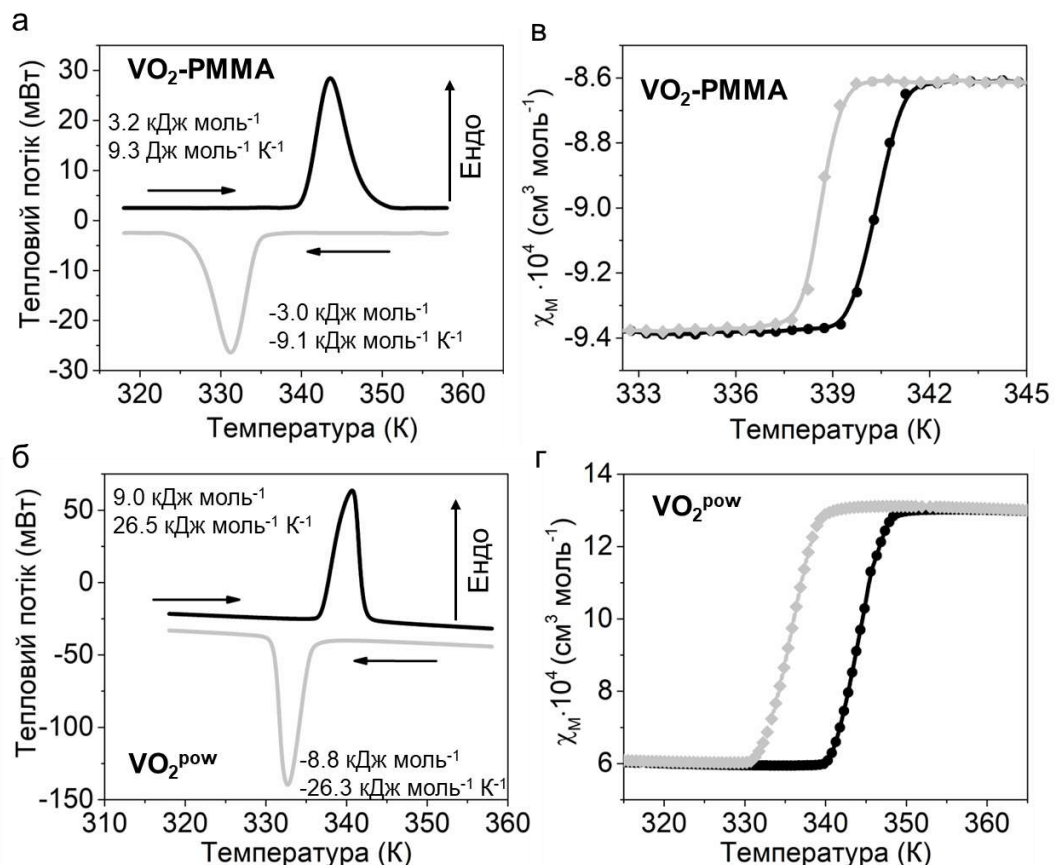


Рис. 4.4. ДСК вимірювання для $\text{VO}_2\text{-PMMA}$ (а) та VO_2^{pow} (б), які демонструють наявність фазового переходу, що викликаний зміною температури. Залежність χ_{MT} від T для $\text{VO}_2\text{-PMMA}$ (в) та VO_2^{pow} (г).

Фазовий перехід у **VO₂-PMMA** було додатково досліджено методом SQUID магнітометрії (рис. 4.4в), оскільки ПМІ супроводжується зміною магнітної сприйнятливості у зв'язку з електронними та структурними змінами.^{141,142} Відповідно до загальноприйнятої теорії, структурний фазовий перехід відповідає за зміну парамагнітної високотемпературної фази з делокалізованими електронами йону V⁴⁺ у немагнітну низькотемпературну фазу, у якій два сусідні йони V⁴⁺ утворюють димери, у процесі чого відбувається спарювання електронів (S = 0).¹⁴³ Даний ефект приводить до зменшення магнітної сприйнятливості при переході з металічного в ізолюючий стан.

Дане вимірювання показало наявність фазового переходу, що викликаний зміною температури, при T_↑ = 340 К та T_↓ = 338 К. Від'ємне значення χ_{MT} пов'язане з внеском діамагнітного полімеру. Залежність χ_{MT} від T для **VO₂^{pow}** показана на рис. 4.4г, вона демонструє поведінку фазового переходу, подібну до **VO₂-PMMA**. Незначні відмінності у температурах переходу, що спостерігаються при порівнянні ДСК та магнітних вимірювань, пов'язані з різною термалізацією зразків у двох експериментах.

4.2 Дослідження змінних електричних властивостей композитного матеріалу

Використовуючи метод імпедансної спектроскопії, було перевірено здатність отриманого композитного матеріалу змінювати свою електропровідність при нагріванні (рис. 4.5). У зв'язку з наявністю полімерної матриці, зміна електропровідності у композиті відбувається дуже плавно, тому значення зміни електропровідності встановлені для кімнатної температури, та температури вище фазового переходу: дійсна частина електропровідності **VO₂-PMMA** становить $6.1 \cdot 10^{-7}$ См·см⁻¹ (7 МГц) при 298 К. При нагріванні з переходом у металічний стан, дане значення підвищується до $6.5 \cdot 10^{-6}$ См·см⁻¹ (7 МГц) при 353 К. Окрім цього, підвищення σ'' є від'ємним у всьому досліджуваному діапазоні. Значення σ'' становить $3.1 \cdot 10^{-5}$ См·см⁻¹ (7 МГц) при

298 К та змінюється до $-5.7 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ (7 МГц) при 353 К. Від'ємні значення σ'' не можна описати за допомогою класичної теорії електропровідності Друде. Даний ефект може бути свідченням локалізації носіїв заряду та/або зворотного розсіювання. Подібна поведінка раніше спостерігалась для електропровідності VO_2 у ТГц діапазоні та була описана за допомогою теорії Друде-Сміта.^{144–146}

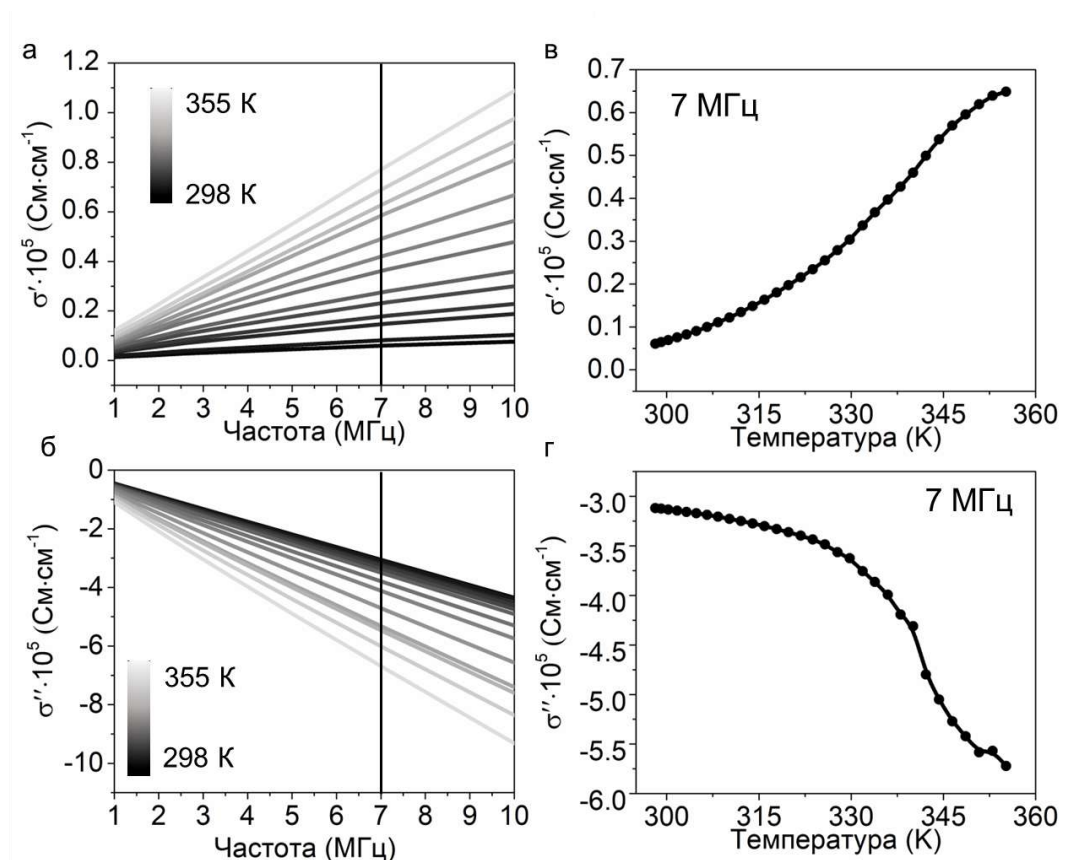


Рис. 4.5. Дійсна (а) та уявна (б) частини електропровідності **VO₂-PMMA**, виміряні за різних температур у режимі нагрівання. Залежність σ' (в) та σ'' (г) від температури на частоті 7 МГц, що показує зміну електропровідності, яка пов'язана з ПМІ.

Для порівняння вимірювання за допомогою метода імпедансної спектроскопії було проведено для VO_2^{pow} (рис. 4.6). У цьому випадку перехід є набагато більш різким та для нього можна встановити чіткі температури ПМІ. Таким чином, початкове значення σ' при 337 К (низькотемпературна форма) становить $1.3 \text{ мСм} \cdot \text{см}^{-1}$ (7 МГц) та підвищується до $1.9 \text{ мСм} \cdot \text{см}^{-1}$ (7

МГц) при 340 К. σ'' зразку VO_2^{pow} аналогічно до полімерного композиту знаходиться у від'ємному регіоні та змінюється від $-0.6 \text{ мСм}\cdot\text{см}^{-1}$ (7 МГц) при 337 К до $-0.8 \text{ мСм}\cdot\text{см}^{-1}$ (7 МГц) при 340 К. Окрім цього, перехід у VO_2^{pow} є більш різким у порівнянні з $\text{VO}_2\text{-PMMA}$. Таким чином, наявність полімерної матриці значно зменшує електропровідність VO_2 , проте її зміну при ПМІ все ще можливо зафіксувати.

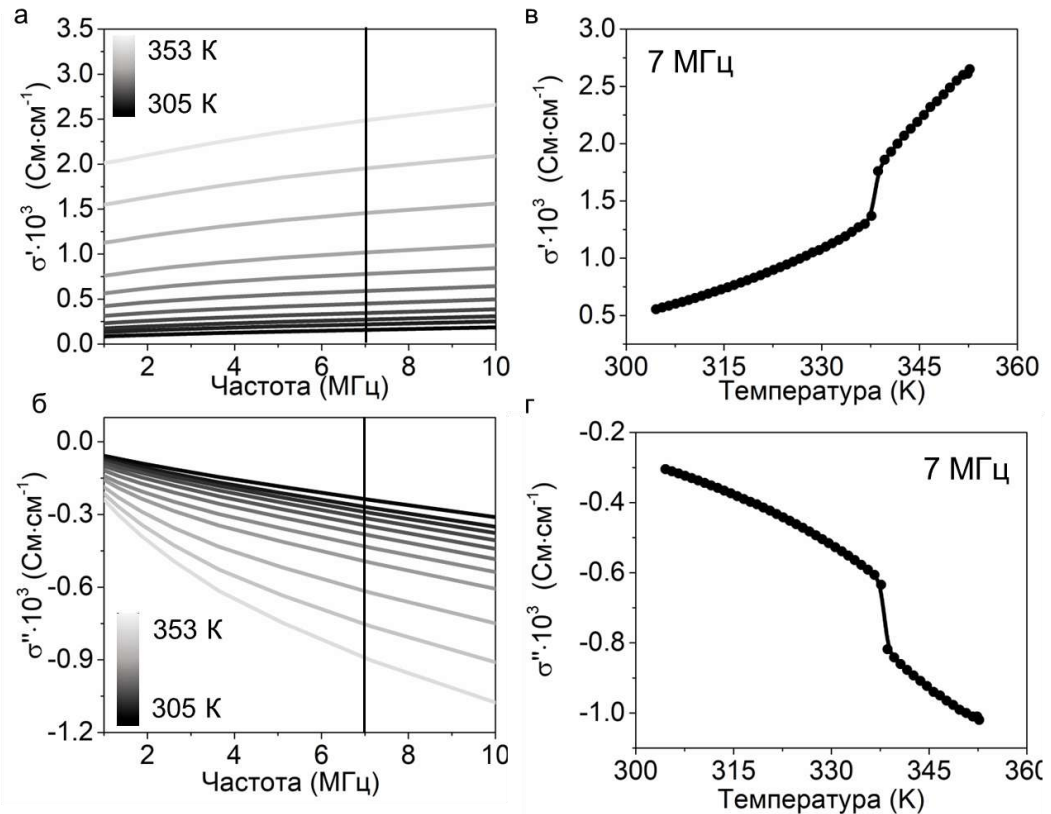


Рис. 4.6. Дійсна (а) та уявна (б) частини електропровідності VO_2^{pow} , виміряні за різних температур у режимі нагрівання. Залежності σ' (в) та σ'' (г) від температури на частоті 7 МГц, які показують зміну електропровідності, що пов'язана з ПМІ.

Результати вимірювань діелектричної проникності $\text{VO}_2\text{-PMMA}$ та VO_2^{pow} , проведених за допомогою методу імпедансної спектроскопії, наведені на рис. 4.7. При 298 К ϵ' та ϵ'' $\text{VO}_2\text{-PMMA}$ становлять 79.5 та 1.5, відповідно (на частоті 7 МГц). ϵ' та ϵ'' підвищуються з переходом у металічний стан та досягають значень 145.0 та 16.3, відповідно, при 353 К. Вимірювання

діелектричної проникності VO_2^{pow} показали цікавий результат. Уявна частина діелектричної проникності цього матеріалу є вищою, ніж дійсна, як у напівпровіднику, так і у металічному стані. ϵ' становить 153 (7 МГц) при 337 К перед ПМІ, у той час як ϵ'' становить 328 за тієї ж температури. Більш того,

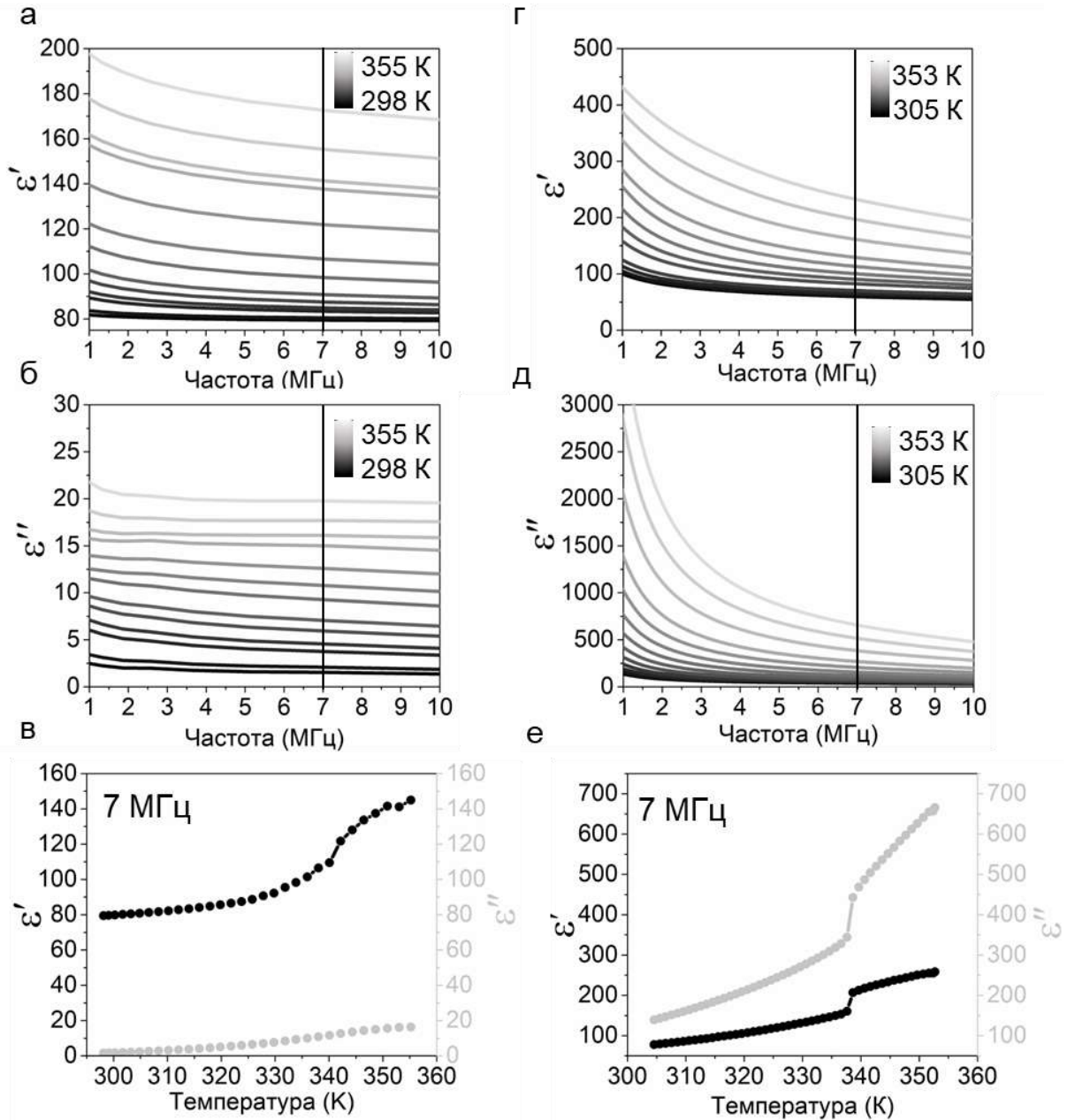


Рис. 4.7. Дійсна та уявна частини діелектричної проникності, виміряної за різних температур, та залежності ϵ' , ϵ'' від температури (7 МГц) для VO_2 -PMMA (а,б,в) та таблетки VO_2^{pow} (г,д,е).

ϵ'' зазнає більшого збільшення під час переходу у металічний стан: у той час як ϵ' збільшується до 212.8 при 340 К (7 МГц), ϵ'' досягає значення 468.4 за цієї температури. Високі значення уявної частини діелектричної проникності є свідченням впливу високої електропровідності VO_2^{pow} .¹⁴⁷ Даний ефект не спостерігається для **VO₂-PMMA** у зв'язку з наявністю ізолюючої полімерної матриці.

4.3 Дослідження зміни пропускання мікрохвильового випромінення композитного матеріалу при фазовому переході

Вимірювання мікрохвильового пропускання були проведені з використанням скалярного аналізатора кіл у частотному діапазоні 26–28 ГГц (рис. 4.8). Найбільш суттєві зміни мікрохвильового пропускання при ПМІ спостерігаються у діапазоні 27.5–35.0 ГГц. Наприклад, пропускання досягає -4.9 дБ на частоті 29 ГГц за низької температури. За нагрівання при переході у високотемпературну металічну фазу відбувається зменшення пропускання до -5.8 дБ. При подальшому охолодженні значення пропускання повертаються до початкових (рис. 4.8б). Вимірювання для VO_2^{pow} були проведені за фіксованої частоти 29 ГГц (рис. 4.8в). S_{21} становить -7.2 дБ при 341 К (за температури до ПМІ). Пропускання мікрохвильового випромінення через зразок різко спадає під час переходу у металічний стан та досягає -11.0 дБ при 348 К. Незважаючи на те, що значення мікрохвильового пропускання та його зміни при ПМІ у випадку **VO₂-PMMA** є дещо нижчими, зважаючи на меншу товщину та розбавлення полімером, дані спостереження підтверджують, що наявність полімерної матриці не знищує здатність композиту змінювати пропускання мікрохвильового випромінення під час ПМІ. Таким чином, даний простий спосіб отримання полімерних композитів можна використовувати для розробки мікрохвильових перемикачів.

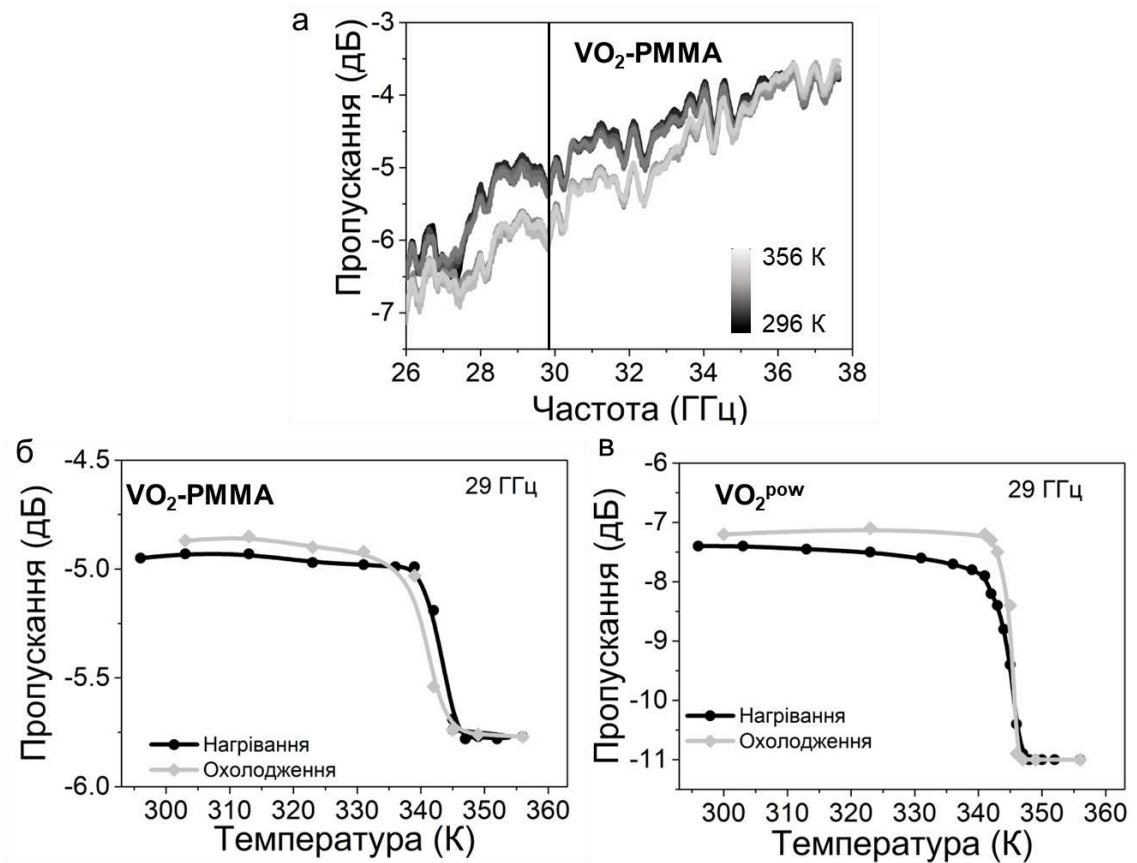


Рис. 4.8. (а) Спектри мікрохвильового пропускання $\text{VO}_2\text{-PMMA}$, виміряні за різних температур. (б) Залежність пропускання від температури, що демонструє зменшення пропускання в результаті ПМІ у $\text{VO}_2\text{-PMMA}$. (в) Залежність пропускання від температури, що демонструє зменшення пропускання у результаті ПМІ у VO_2^{pow} . Товщина зразку $\text{VO}_2\text{-PMMA}$ становить 750 мкм, VO_2^{pow} – 2 мм.

4.4 Вимірювання діелектричної проникності композитного матеріалу на мікрохвильовій частоті

Комплексну діелектричну проникність $\text{VO}_2\text{-PMMA}$ було виміряно на сталій частоті 29 ГГц методом короткозамкненого хвилеводу (рис. 4.9). При цьому вимірюванні кінець хвилеводу замикається металічною пластиною, а все падаюче випромінення відбивається назад, що приводить до утворення стоячої хвилі.

Значення діелектричної проникності матеріалу можна отримати шляхом аналізу параметрів стоячої хвилі. Коефіцієнт відбиття S_{11} , виміряний методом короткозамкненого хвилеводу (для не феромагнітних матеріалів), можна виразити наступним чином:

$$S_{11} = \frac{\tanh \gamma d - \frac{\gamma}{\gamma_0}}{\tanh \gamma d + \frac{\gamma}{\gamma_0}} \quad (4.1)$$

де d – товщина зразку, γ_0 та γ – стала поширення хвилі у порожньому хвилеводі, та хвилеводі, заповненому зразком, відповідно.

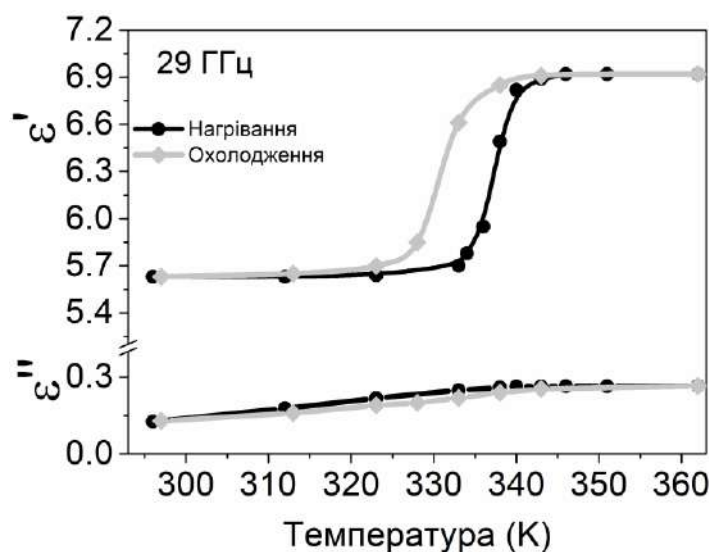


Рис. 4.9. Залежність дійсної та уявної частини діелектричної проникності $\text{VO}_2\text{-PMMA}$, виміряної на частоті 29 ГГц, від температури. Крива демонструє підвищення діелектричної проникності, що викликане ПМІ.

$$\gamma = \sqrt{k_c^2 - k^2}, \quad (4.2)$$

$$\gamma_0 = \sqrt{k_c^2 - k_0^2}, \quad (4.3)$$

де k_c – критичне хвильове число (визначається режимом роботи хвилеводу та його перерізом); k та k_0 – хвильові числа у хвилеводі, заповненому зразком, та у порожньому хвилеводі, відповідно.

$$k = \omega \sqrt{\varepsilon_0 \varepsilon \mu_0}, \quad (4.4)$$

$$k_0 = \omega \sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}, \quad (4.5)$$

де ε – відносна комплексна діелектрична проникність досліджуваного матеріалу, ε_0 та μ_0 – діелектрична та магнітна проникності вільного простору, ω – кутова частота.

Значення ε' **VO₂-PMMA** становить 5.63 за кімнатної температури та залишається сталим до досягнення температури ПМІ. При ПМІ, значення ε' підвищується до 6.92 (на 22.9%). У той самий час, ε'' зростає з 0.13 за низької температури до 0.27 за високої (на 100.1%). Таке різке підвищення ε'' є наслідком підвищення електропровідності діоксиду ванадію при ПМІ, адже $\varepsilon'' \approx \sigma / 2\pi\varepsilon_0 f$, де σ – електропровідність, ε_0 – значення діелектричної проникності у вакуумі, f – частота.

Таким чином, завдяки зміні електричних властивостей VO₂ під час ПМІ, отриманий композит демонструє здатність змінювати пропускання мікрохвильового випромінення, що робить його перспективним для застосування у якості мікрохвильових перемикачів. Полімерна матриця забезпечує легкість надання необхідної форми виробу.

4.5 Висновки до розділу 4

У даному розділі показано новий підхід до отримання доступних композитів VO₂-PMMA для перемикання мікрохвильового випромінення. Отримання полімерного композиту не пригнічує здатність діоксиду ванадію зазнавати фазового переходу типу метал-ізолятор. Було показано, що отриманий композит здатен ефективно перемикати мікрохвильове випромінення під час ПМІ. Зміну електропровідності при фазовому переході VO₂-PMMA можна зафіксувати, незважаючи на наявність полімерної матриці. Завдяки легкому методу отримання запропонованому композиту можна

надати будь-яку бажану форму. Здатність композиту перемикає мікрохвильове випромінювання можна легко модифікувати шляхом зміни вмісту VO₂ та товщини перемикача.

Результати, представлені у даному розділі, були опубліковані в 1 науковій статті: *ChemPlusChem* **2022**, 87, e202200107.

РОЗДІЛ 5. ПЕРЕМИКАННЯ МІКРОХВИЛЬОВОГО ВИПРОМІНЕННЯ ЗА ДОПОМОГОЮ ГІБРИДНИХ ОРГАНІЧНО-НЕОРГАНІЧНИХ ПЕРОВСЬКІТІВ З ФАЗОВИМИ ПЕРЕХОДАМИ

5.1 Дослідження фазових переходів у ГОНП

Гібридні органічно-неорганічні перовськіти CH_3PbI_3 (**C₁PbI**) та $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ (**C₅PbI**) були обрані завдяки їхнім температурам фазового переходу. Хоча обидва перовськіти зазнають декількох фазових переходів, увагу було зосереджено на мікрохвильовому перемиканні під час тих переходів, які відбуваються за технологічно привабливих температур – дещо вище кімнатної температури. Фазовий перехід у обох отриманих сполуках було досліджено методом ДСК (рис. 5.1).

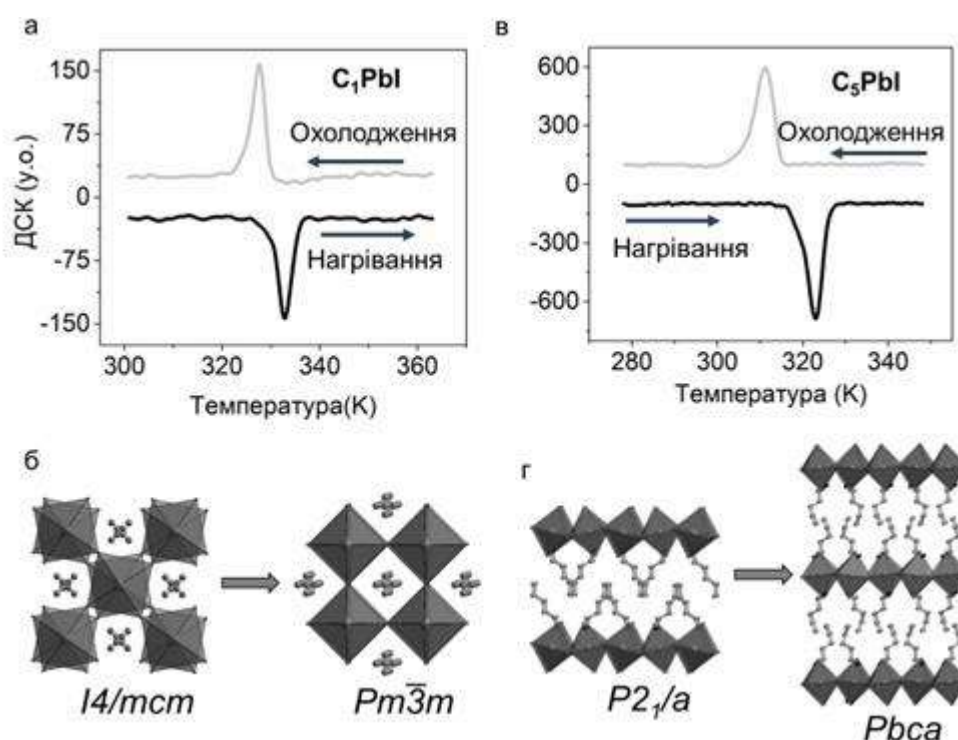


Рис. 5.1. ДСК криві сполук **C₁PbI** (а) та **C₅PbI** (в), що показують наявність структурного фазового переходу, викликаного зміною температури. Кристалічні структури **C₁PbI** (б) та **C₅PbI** (г), що демонструють різну кристалічну упаковку перовськітів до та після фазового переходу. Кристалічні структури зображені з використанням CIF файлів, наданих у публікаціях¹⁴⁸ та¹¹⁵ для **C₁PbI** та **C₅PbI**, відповідно.

C₁PbI демонструє фазовий перехід, викликаний зміною температури, при 333 К у режимі нагрівання та при 327 К при охолодженні. Відповідно до попередньо опублікованих даних, даний перехід відповідає зміні кристалографічної просторової групи з $I4/m\bar{c}m$ на $Pm\bar{3}m$ за низької та високої температури, відповідно.¹⁴⁹ У випадку **C₅PbI** фазовий перехід відбувається при 323 К за нагрівання та при 311 К при охолодженні. Відповідно до повідомлення Білінга та ін., даний фазовий перехід відповідає структурним змінам, а саме зміні просторової групи $P2_1/a$, яка існує за низької температури, на $Pbca$ за високої температури.¹¹⁵

Фазовий перехід у **C₅PbI** було додатково досліджено методом оптичного відбиття (рис. 5.2), який показав подібні параметри фазового переходу. Такий експеримент неможливо провести для **C₁PbI**, оскільки даний перовськіт є чорного кольору, який майже не змінюється під час фазового переходу. Порошкограми для отриманих зразків наведені на рис.5.3.

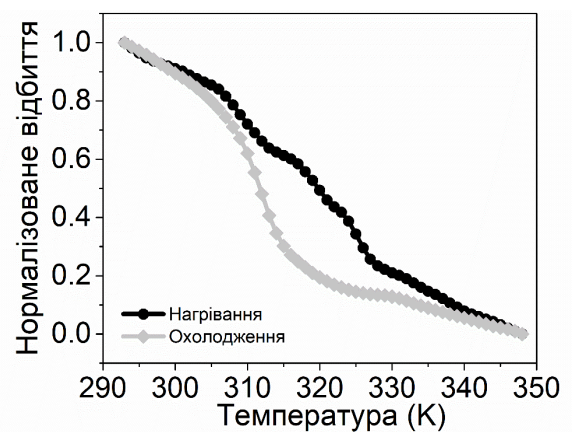


Рис. 5.2. Вимірювання оптичного відбиття **C₅PbI**.

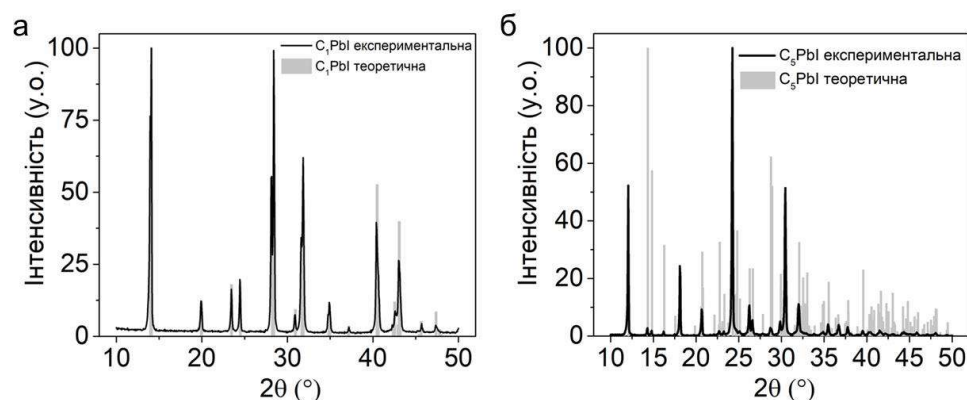


Рис. 5.3. Експериментальні та теоретичні порошкограми **C₁PbI** (а; 295 К¹⁴⁸) та **C₅PbI** (б; 293 К¹¹⁵). Невідповідність інтенсивностей піків **C₅PbI** пов'язана з суттєвою преференційною орієнтацією у зразку.

5.2 Дослідження поглинання та відбиття мікрохвильового випромінення ГОНП

Коли електромагнітна хвиля мікрохвильового діапазону взаємодіє з матеріалом, падаюча енергія поділяється на три види: енергія, що відбивається назад, проходить крізь та поглинається зразком.¹⁵⁰

Для того, щоб повністю дослідити, яким чином **C₁PbI** та **C₅PbI** взаємодіють з мікрохвильовим випроміненням, було досліджено як пропускання мікрохвильового випромінення, так і відбиття. Параметр S_{11} відповідає відбиттю мікрохвильового випромінення від вхідного порту, яке відбувається у зв'язку з невідповідністю імпедансу. Коли S_{11} дорівнює 0, відбувається повне відбиття від вхідного порту. Значення S_{11} в -10 дБ або менше, відповідають низькому рівню відбиття, що свідчить про гарну відповідність імпедансу. Параметр S_{21} характеризує пропускання від вхідного до вихідного порту: значення пропускання в 0 дБ свідчать про 100% пропускання без втрат, у той час як значення нижче 0 дБ вказують на наявність втрат сигналу.¹⁵¹

Порошкові зразки **C₁PbI** та **C₅PbI** були спресовані всередині металічного хвилеводу, що працює у K_a -діапазоні. Спектри мікрохвильового пропускання були виміряні у частотному діапазоні 26.0 – 37.5 ГГц за різних температур. За кімнатної температури (292 К) **C₁PbI** характеризується дуже низькими значеннями пропускання, які варіюються у межах (-24.5) – (-29.5) дБ в залежності від частоти (рис. 5.4а). Такі низькі значення свідчать про те, що мікрохвильове випромінення майже не пропускається крізь зразок. При нагріванні до температур фазового переходу пропускання мікрохвильового випромінення через зразок **C₁PbI** зменшується лише трохи і досягає значень (-17.2) – (-25.7) дБ при 348 К. Залежність мікрохвильового пропускання від температури для на частоті 30.0 ГГц показано на рис. 5.4б.

Що цікаво, вимірювання мікрохвильового пропускання крізь зразок **C₅PbI** показали зовсім інший результат. За кімнатної температури для даного зразка спостерігаються дуже високі значення пропускання. Наприклад, на

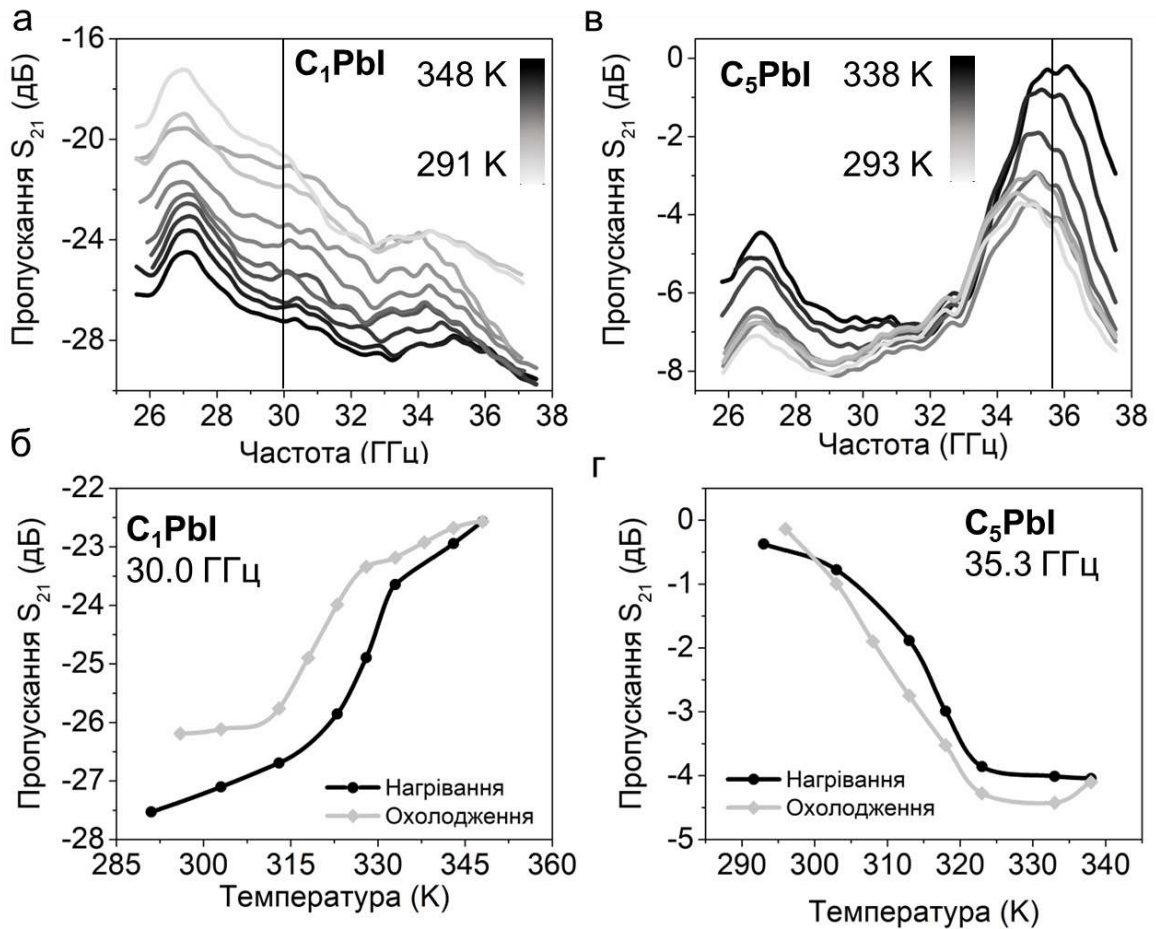


Рис. 5.4. Спектри мікрохвильового пропускання (дБ) для **C₁PbI** (а) та **C₅PbI** (в), виміряні за різних температур у режимі узгодженого навантаження хвилеводу. Залежність пропускання **C₁PbI** (б) та **C₅PbI** (г) від температури наведено для обраних частот. Дані криві демонструють зміну мікрохвильового пропускання при фазовому переході.

частоті 35.3 ГГц за температури 293 К пропускання становить -0.4 дБ, що є свідченням майже повного пропускання випромінення крізь зразок з мінімальними втратами. При нагрівання до 338 К спостерігається різке зменшення пропускання. S_{21} у високотемпературній фазі становить -4.4 дБ, що

є свідченням суттєвого підвищення поглинання та/або відбиття мікрохвильового випроміненням зразком.

У випадку вимірювання відбиття, спектри S_{11} зразку **C₁PbI** характеризуються наявністю смуг відбиття з мінімумами на частоті 28.3 та 32.5 ГГц (рис. 5.5а). Перехід у високотемпературну фазу супроводжується незначними змінами інтенсивності піків, у той час як їхня позиція залишається майже незмінною. У залежності від частоти можна досягти як зменшення, так і збільшення відбиття при фазовому переході (рис. 5.5б,в). Наприклад, за кімнатної температури (293 К) S_{11} становить -3.52 дБ на частоті 30 ГГц. Дане значення дещо збільшується при нагріванні з переходом у високотемпературну фазу (348 К) та досягає -3.32 дБ. При проведенні аналізу на частоті 27 ГГц, відбиття за кімнатної температури становить -3.7 дБ. Даний показник зменшується до -4.0 дБ при нагріванні.

Аналогічно до мікрохвильового пропускання, вимірювання відбиття показали більш суттєві зміни при фазовому переході у **C₅PbI**. Даний перовскіт характеризується наявністю смуги S_{11} на частоті 34.6 ГГц. При переході у високотемпературну фазу спостерігається значний зсув мінімуму смуги відбиття в сторону менших частот (до 33.0 ГГц). Такий зсув є свідченням підвищення діелектричної проникності матеріалу при фазовому переході. У залежності від частоти, для **C₅PbI** може спостерігатися як підвищення, так і зменшення мікрохвильового пропускання при фазовому переході. Наприклад, на частоті 35.4 ГГц при температурі 303 К, S_{11} дорівнює -9.1 дБ, що є свідченням низького відбиття від зразка. Дане спостереження гарно корелює з дуже високим значенням пропускання при таких самих частоті та температурі. З переходом у високотемпературну фазу (338 К), S_{11} на цій частоті підвищується до -5.4 дБ. Зворотній ефект спостерігається на частоті 32.5 ГГц: S_{11} зменшується з -6.2 дБ до -9.5 дБ при переході з низькотемпературної (303 К) до високотемпературної (338 К) фази.

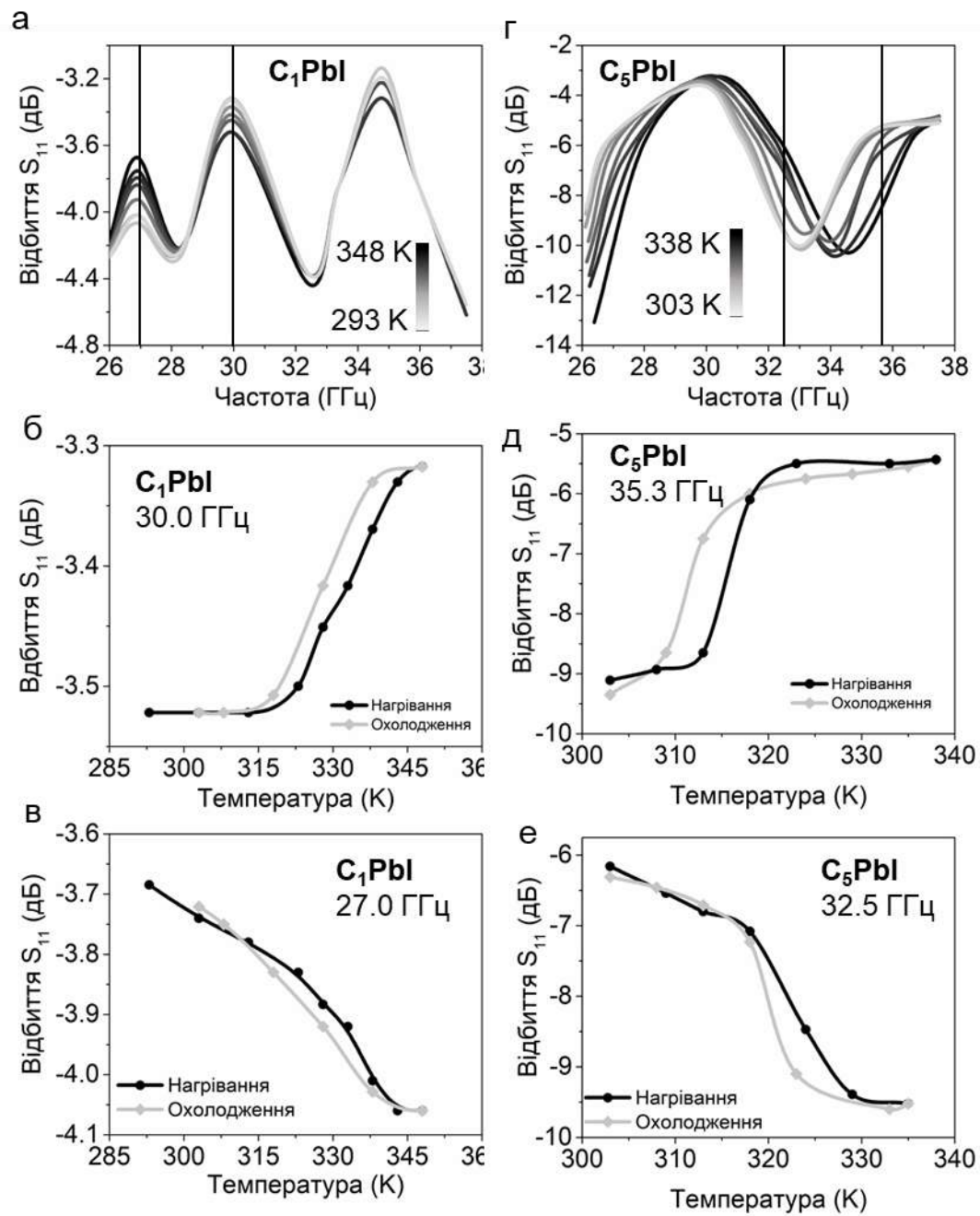


Рис. 5.5. Спектри мікрохвильового відбиття C_1PbI (а) та C_5PbI (г), виміряні за різних температур. Залежність відбиття C_1PbI (б,в) та C_5PbI (д,е) від температури на обраних частотах.

Значення ефективного мікрохвильового поглинання матеріалами можна описати наступним рівнянням^{15,129}:

$$A_{\text{еф}} = \frac{1-T-R}{1-R}, \quad (5.1)$$

де T – пропускання, R – відбиття.

Зміни ефективного поглинання при фазовому переході у C_1PbI та C_5PbI на обраних частотах показано на рис. 5.6. Поглинання зразком C_1PbI становить приблизно 99.6% при температурі 303 К на частоті 30.0 ГГц. При фазовому переході, викликаному зміною температури, дане значення зменшується лише трохи та досягає 99.0%. Дані спостереження вказують на те, що C_1PbI є більш придатним для використання у якості мікрохвильового поглинача, у той час як його здатність перемикати мікрохвильове випромінення при фазовому переході є доволі слабкою.

У той самий час ефективне поглинання зразком C_5PbI становить 9.9% на частоті 35.3 ГГц за температури 303 К. Даний параметр суттєво збільшується при переході у високотемпературну фазу та досягає 48.2% при 338 К. Дане спостереження є свідченням того, що C_5PbI є перспективним матеріалом для розробки мікрохвильових перемикачів.

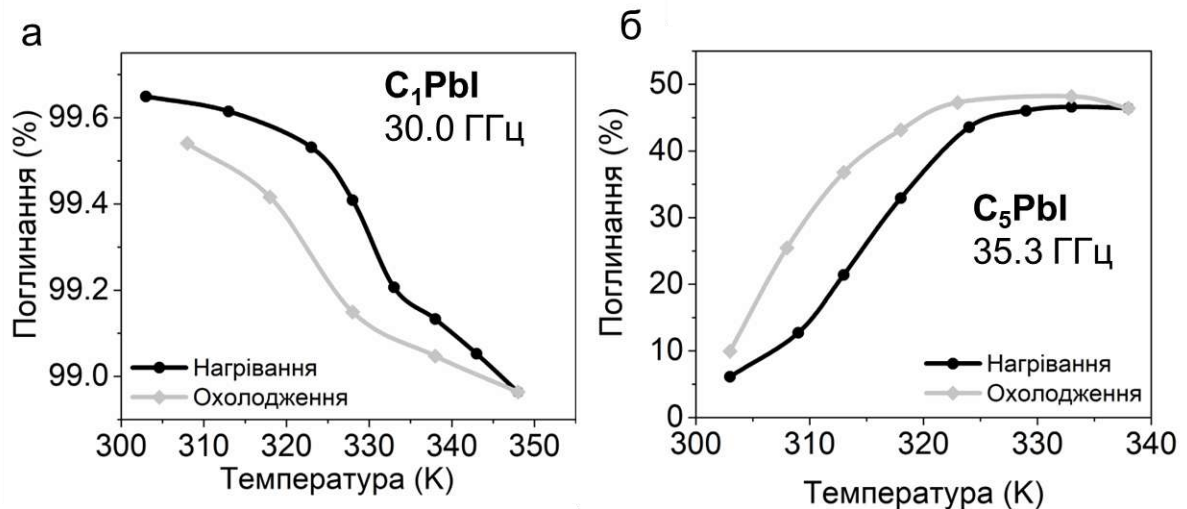


Рис. 5.6. Поглинання мікрохвильового випромінення зразками C_1PbI (а) та C_5PbI (б) на обраних частотах. Залежності показують, що C_5PbI є ефективним у своїй здатності перемикати мікрохвильове випромінення, у той час як C_1PbI більше підходить для застосування у якості поглинача.

Така суттєва різниця поглинання між двома дослідженими ГОНП може бути пов'язана з різницею у їхній кристалічній структурі. Відомо, що 3D пакування перовськіту **C₁PbI** відповідає за його напівпровідні властивості, які у свою чергу забезпечують значне поглинання мікрохвильового випромінення матеріалом. **C₅PbI**, який має 2D структуру, не проявляє напівпровідних властивостей, у зв'язку з чим його здатність поглинати мікрохвильове випромінення є значно меншою. Під час фазового переходу у **C₅PbI** відбувається збільшення об'єму комірки, а отже і зменшення густини матеріалу. Даний ефект полегшує орієнтацію диполів під впливом електромагнітного поля, що підвищує поглинання мікрохвильового випромінення за рахунок механізму діелектричної релаксації.

5.3 Вимірювання діелектричної проникності ГОНП

Вимірювання діелектричної проникності **C₁PbI** та **C₅PbI** було проведено з використанням векторного аналізатору кіл, оснащеного коаксіальним хвилеводом, за кімнатної температури у широкому частотному діапазоні (рис. 5.7). Для проведення даних досліджень було отримано композити **C₁PbI** та **C₅PbI** з поліметилметакрилатом та надано їм форму тороїду, необхідну для вимірювань у коаксіальному хвилеводі.

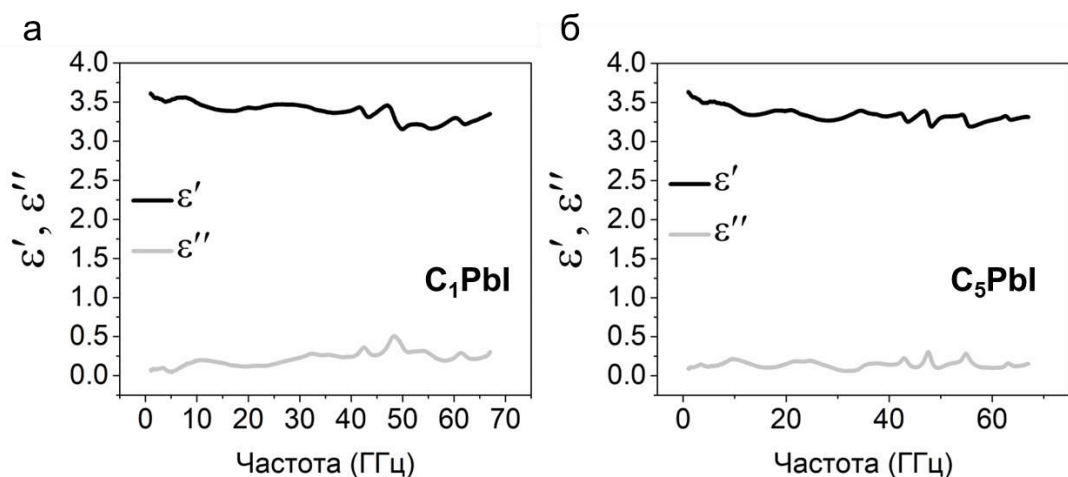


Рис. 5.7. Залежність дійсної та уявної частини діелектричної проникності **C₁PbI** (а) та **C₅PbI** (б) від частоти, виміряна за кімнатної температури.

У випадку обох перовськітів значення ϵ' є відносно стабільними у всьому дослідженому частотному діапазоні з наявними незначними флуктуаціями (в межах 3.2 – 3.6). Дійсна частина діелектричної проникності перовськітів має доволі мале значення і знаходиться в межах 0.09–0.5 у **C₁PbI** та 0.09–0.3 у **C₅PbI**. Подібні низькі значення ϵ'' є типовими для діелектриків на напівпровідників.

У загальному випадку існує залежність діелектричної проникності від температури та частоти, яку можна описати відповідно до теорії Дебая:

$$\epsilon * (\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + i\omega\tau}, \quad (5.2)$$

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + [\omega\tau(T)]^2}, \quad (5.3)$$

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_{\infty})\omega\tau(T)}{1 + [\omega\tau(T)]^2}, \quad (5.4)$$

де ϵ_{∞} – це відносна діелектрична проникність на нескінченній частоті, ϵ_s – статична діелектрична проникність, $\tau(T)$ – фактор поляризації, що залежить від температури.

З попередніх рівнянь можна отримати залежність між ϵ' та ϵ'' :

$$(\epsilon' - \epsilon_{\infty})^2 + (\epsilon'')^2 = (\epsilon_s - \epsilon_{\infty})^2 \quad (5.5).$$

Залежність ϵ' від ϵ'' , що описується попереднім рівнянням, також називається залежністю Коула-Коула. Півкола, які можна спостерігати на даній залежності відповідають процесам дебаєвської релаксації. При цьому кожне півколо, яке можна спостерігати на даній залежності, відповідає одному типу релаксаційного процесу.

Залежності Коула-Коула **C₁PbI** та **C₅PbI**, побудовані для частотного діапазону 27 – 28 ГГц, у якому проводились вимірювання пропускання та відбиття, наведено на рис. 5.8. З даних залежностей видно, що для **C₁PbI** спостерігається наявність трьох півкіл в наведеному частотному діапазоні, у той час як для **C₅PbI** лише одне, що свідчить про наявність більшої кількості

релаксаційних процесів у C_1PbI , що, ймовірно, є причиною набагато вищого показника поглинання даного перовськіту.

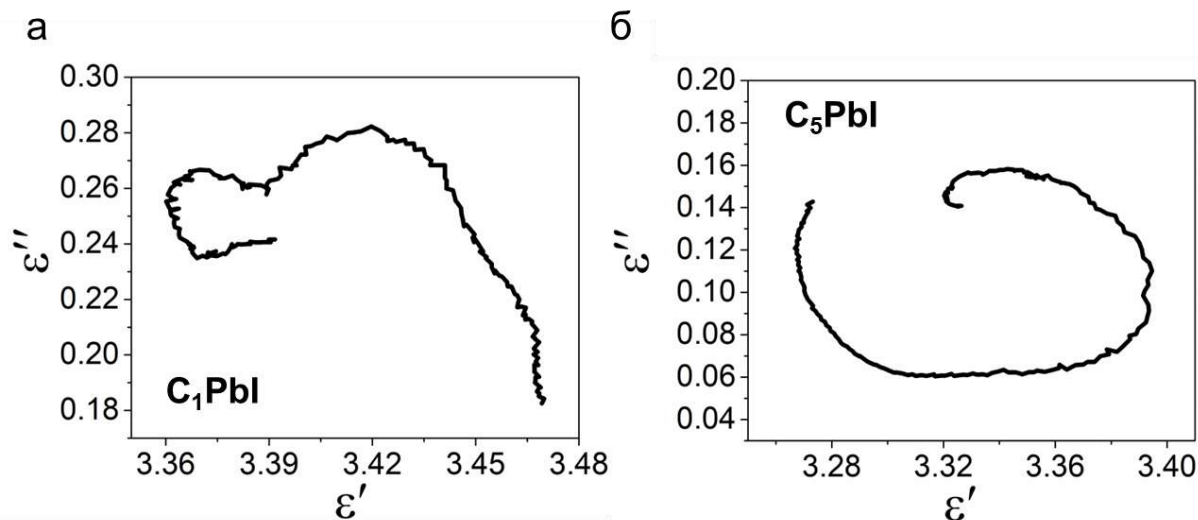


Рис. 5.8. Залежності Коула-Колуа для перовськітів C_1PbI (а) та C_5PbI (б), виміряні за кімнатної температури у частотному діапазоні 27 – 38 ГГц.

5.4 Порівняння мікрохвильових характеристик всіх досліджених сполук

Порівняння мікрохвильових характеристик всіх досліджених у дисертаційній роботі наведено у Табл. 5.1. З наведеної таблиці видно, що для комплексів зі СП, що належать до одного класу, спостерігаються подібні значення зміни поглинання мікрохвильового випромінення (ΔA). Для комплексів зі СП на основі триазолів характерні значення ΔA в межах 11.5 – 16.1%, а для біметальних комплексів з містковими ціанідними лігандами даний показник дещо менший – у межах 7.9 – 10.6%. Варто відмітити, що при використанні комплексів зі СП можна досягти як зменшення, так і збільшення поглинання в залежності від обраної робочої частоти.

У випадку композитного матеріалу на основі діоксиду ванадію та порошку діоксиду ванадію вимірювання відбиття не проводилось, у зв'язку з цим значення поглинання були розраховані лише з урахуванням пропускання мікрохвильового випромінення. Зміна поглинання композитом є не дуже

значною – 6.1%, проте даний показник є набагато вищим для чистого VO_2 (11.2%), у зв'язку з чим можна припустити, що ефективність перемикавання полімерним композитом можна покращити, шляхом збільшення вмісту діоксиду ванадію.

Найбільш цікавими є отримані значення зміни поглинання для гібридних органічно-неорганічних перовськітів. Метиламоній плюмбум йодид майже не демонструє зміни поглинання ($\Delta A = 0.6\%$) і його використання є більш доцільним у якості поглинача мікрохвильового випромінення. У той самий час, пентиламоній плюмбум йодид виявився найбільш ефективним з усіх досліджених перемикачів – зміна поглинання мікрохвильового випромінення даним зразком при фазовому переході становить 38.3%. Таким чином, найбільш ефективними перемикачами можна вважати ті, у яких відбувається не лише велика зміна поглинання при фазовому переході ($\Delta A > 15\%$), а й спостерігається низкий показник поглинання ($<10\%$) у одному зі станів.

При порівнянні показників перемикавання з такими відомими класами, як фероелектрики, феромагнетики і рідкі кристали, було встановлено, що діоксид ванадію та комплекси зі спіновим переходом демонструють перемикавання, співрозмірне з тим, якого було досягнуто за допомогою феромагнетиків – до 20%. Гібридні органічно-неорганічні перовськіти демонструють перемикавання співрозмірне з тим, якого було досягнуто за допомогою рідких кристалів чи фероелектриків – до 40-50%. В той самий час варто відмітити, що однозначною перевагою запропонованих сполук є їхня значна різноманітність, завдяки якій дані сполуки можуть запропонувати широкий діапазон параметрів функціонування (температура, різкість, завершеність та гістерезис переходу).

Табл. 5.1. Значення мікрохвильового пропускання, відбиття, поглинання та діелектричної проникності всіх досліджених матеріалів у низько- та високотемпературних фазах.

		Низькотемпературна фаза				Високотемпературна фаза				
Зразок	F (ГГц)	T (К)	S ₂₁ (дБ)	S ₁₁ (дБ)	A (%)	T (К)	S ₂₁ (дБ)	S ₁₁ (дБ)	A (%)	ΔA (%)
FetrzBr	32.0	298	-3.1	-18.1	48.5	317	-4.5	-10.8	60.0	11.5
FetrzNO₃	28.5	294	-3.6	-9.7	50.9	349	-5.0	-12.9	67.0	16.1
FetrzBF₄	43.0	304	-2.2	-14.4	37.8	390	-1.1	-31.1	22.0	-15.8
FepzAu	44.0	304	-0.97	-11.9	14.5	379	-0.45	-12.1	3.9	-10.6
FepzAg	37.0	308	-1.49	-11.0	22.9	368	-1.14	-10.2	15.0	-7.9
VO₂ –	29.0	300	-4.9	*	67.6*	355	-5.8	*	73.7*	6.1*
PMMA										
VO₂^{pow}	29.0	300	-7.2	*	80.9*	355	-11.0	*	92.1*	11.2*
C₁PbI	30.0	291	-27.5	-3.5	99.6	348	-22.6	-3.3	99.0	-0.6
C₅PbI	35.0	293	-0.39	-9.11	9.9	338	-4.57	-5.4	48.2	38.3

*Вимірювання відбиття не проводились, значення поглинання розраховано лише з врахуванням пропускання. F – частота, T – температура, S₂₁ – пропускання, S₁₁ – відбиття, A – поглинання.

5.5 Висновки до розділу 5

Було показано здатність гібридних органічно-неорганічних перовськітів змінювати поглинання мікрохвильового випромінення під час фазового переходу, викликаного зміною температури. Метиламоній плюмбум йодид демонструє дуже високе значення мікрохвильового поглинання за кімнатної температури, яке зменшується менше, ніж на 1% при фазовому переході. Даний факт є свідченням того, що цей піровськіт є більш придатним для застосування у якості поглинача мікрохвильового випромінення, а не перемикача. Пентиламоній плюмбум йодид демонструє дуже низьке значення

поглинання за кімнатної температури, яке значно збільшується при фазовому переході, що робить цей матеріал ефективним мікрохвильовим перемикачем. Окрім того, проведено порівняння ефективності перемикання мікрохвильового випромінювання всіма дослідженими сполуками. Встановлено, що ГОНП пентиламоній плюмбум йодид є найбільш ефективним перемикачем з усіх досліджених зразків. Результати, показані у цьому розділі, роблять вагомий внесок у створення попередньої бази даних про характеристики мікрохвильового поглинання та перемикання за допомогою гібридних органічно-неорганічних перовськітів.

ВИСНОВКИ

1. Показано, що різні типи матеріалів, які зазнають фазового переходу під впливом зміни температури, а саме комплекси феруму(II) зі спіновим переходом, полімерні композити на основі діоксиду ванадію та гібридні органічно-неорганічні перовськіти, можуть слугувати перемикачами мікрохвильового випромінення.
2. Встановлено, що наявність спінового переходу у координаційних сполуках феруму(II) забезпечує здатність запропонованих сполук змінювати пропускання та відбиття мікрохвильового випромінення. Показано, що рушійною силою зміни здатності сполук зі спіновим переходом до перемикання мікрохвильового випромінення є підвищення діелектричної проникності даних матеріалів у ГГц частотному діапазоні при переході з низькоспінового у високоспіновий стан.
3. Продемонстровано, що перемикачами мікрохвильового випромінення можуть слугувати сполуки, що належать до різних класів комплексів зі спіновим переходом (координаційні сполуки феруму(II) на основі триазолів та біметальні комплекси з містковими ціанідними лігандами), а також комплекси з різними температурами спінового переходу. Зважаючи на тенденцію, продемонстровану на прикладі п'яти різних сполук, можна зробити висновок, що комплексам зі спіновим переходом у загальному випадку властива здатність до перемикання мікрохвильового випромінення. У зв'язку з цим, завдяки дуже великій різноманітності комплексів зі спіновим переходом, відомих на сьогодні, існує можливість створення мікрохвильових перемикачів з майже будь-якою бажаною температурою, різкістю та шириною термічного гістерезису спінового переходу.
4. Продемонстровано, що полімерний композит на основі діоксиду ванадію, для якого характерним є структурний фазовий перехід з одночасним переходом типу метал-ізолятор, може слугувати ефективним перемикачем

мікрохвильового випромінення. У даному випадку зміна мікрохвильового пропускання відбувається завдяки різкій зміні електропровідності діоксиду ванадію при фазовому переході. Наявність полімерної матриці забезпечує можливість механічної обробки полімерного композиту та надання йому будь-якої бажаної форми для подальшого застосування.

5. Показано, що структурний фазовий перехід у гібридних органічно-неорганічних перовськітах у деяких випадках може забезпечити ефективне перемикання мікрохвильового випромінення. Встановлено, що метиламоній плюмбум йодид, який має тривимірну кристалічну структуру та характеризується напівпровідними властивостями, має дуже високі показники поглинання мікрохвильового випромінення низькотемпературній фазі, які майже не змінюються при фазовому переході. Отже, даний перовськіт є більш придатним для застосування у якості поглинача мікрохвильового випромінення, ніж перемикача. У той самий час, пентиламоній плюмбум йодид, який має двовимірну просторову структуру, характеризується дуже низьким показником поглинання мікрохвильового випромінення у низькотемпературній фазі, який суттєво збільшується при фазовому переході. Більш того, пентиламоній плюмбум йодид є найбільш ефективним перемикачем з-поміж усіх досліджених сполук.

6. Для всіх досліджених матеріалів-перемикачів притаманною є наявність гістерезису фазового переходу, а отже і здатність мати різні параметри пропускання та відбиття мікрохвильового випромінення за однакових зовнішніх умов. Завдяки зазначеній особливості досліджені сполуки-перемикачі є перспективними для застосування у якості компонентів мікрохвильових приладів з ефектом пам'яті.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- (1) Zhang, X.; Zou, X.; Tang, C. W.; Lau, K. M. Switching Performance of Quasi-Vertical GaN-Based p-i-n Diodes on Si. *Phys. status solidi* **2017**, 214 (8), 1600817. <https://doi.org/10.1002/pssa.201600817>.
- (2) Upadhyay, G.; Tripathi, V. S. Pin-Diode Based Switchable Multiband Dual Feed Microstrip Patch Antenna. *Microw. Opt. Technol. Lett.* **2017**, 59 (6), 1454–1460. <https://doi.org/10.1002/mop.30563>.
- (3) Ma, L.-Y.; Soin, N.; Mohd Daut, M. H.; Wan Muhamad Hatta, S. F. Comprehensive Study on RF-MEMS Switches Used for 5G Scenario. *IEEE Access* **2019**, 7 (August), 107506–107522. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2019.2932800>.
- (4) Dey, S.; Koul, S. K. Systematic Measurements of High Isolation DC - 20 GHz Miniature MEMS SPDT Switch. *Microw. Opt. Technol. Lett.* **2016**, 58 (5), 1154–1159. <https://doi.org/10.1002/mop.29744>.
- (5) Nguyen, D. P.; Pham, A.; Aryanfar, F. A K-Band High Power and High Isolation Stacked-FET Single Pole Double Throw MMIC Switch Using Resonating Capacitor. *IEEE Microw. Wirel. Components Lett.* **2016**, 26 (9), 696–698. <https://doi.org/10.1109/LMWC.2016.2597235>.
- (6) Berezniak, A. F.; Korotkov, A. S. Solid-State Microwave Switches: Circuitry, Manufacturing Technologies and Development Trends. Review (Part 1). *Radioelectron. Commun. Syst.* **2013**, 56 (4), 159–177. <https://doi.org/10.3103/S0735272713040018>.
- (7) Nafe, A.; Ghaffar, F. A.; Farooqui, M. F.; Shamim, A. A Ferrite LTCC-Based Monolithic SIW Phased Antenna Array. *IEEE Trans. Antennas Propag.* **2017**, 65 (1), 196–205. <https://doi.org/10.1109/TAP.2016.2630502>.
- (8) Vaseem, M.; Ghaffar, F. A.; Farooqui, M. F.; Shamim, A. Iron Oxide

- Nanoparticle-Based Magnetic Ink Development for Fully Printed Tunable Radio-Frequency Devices. *Adv. Mater. Technol.* **2018**, *3* (4), 1700242. <https://doi.org/10.1002/admt.201700242>.
- (9) Thomassin, J.-M.; Lou, X.; Pagnouille, C.; Saib, A.; Bednarz, L.; Huynen, I.; Jérôme, R.; Detrembleur, C. Multiwalled Carbon Nanotube/Poly(ϵ -Caprolactone) Nanocomposites with Exceptional Electromagnetic Interference Shielding Properties. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (30), 11186–11192. <https://doi.org/10.1021/jp0701690>.
- (10) Liu, X.; Ma, Y.; Zhang, Q.; Zheng, Z.; Wang, L.-S.; Peng, D.-L. Facile Synthesis of Fe₃O₄/C Composites for Broadband Microwave Absorption Properties. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *445*, 82–88. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03.127>.
- (11) Zhao, B.; Shao, G.; Fan, B.; Zhao, W.; Zhang, R. Investigation of the Electromagnetic Absorption Properties of Ni@TiO₂ and Ni@SiO₂ Composite Microspheres with Core–Shell Structure. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (4), 2531–2539. <https://doi.org/10.1039/C4CP05031B>.
- (12) Green, M.; Chen, X. Recent Progress of Nanomaterials for Microwave Absorption. *J. Mater.* **2019**, *5* (4), 503–541. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2019.07.003>.
- (13) Liu, D.; Du, Y.; Wang, F.; Wang, Y.; Cui, L.; Zhao, H.; Han, X. MOFs-Derived Multi-Chamber Carbon Microspheres with Enhanced Microwave Absorption. *Carbon N. Y.* **2020**, *157*, 478–485. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.10.056>.
- (14) Zhang, M.; Lin, H.; Ding, S.; Wang, T.; Li, Z.; Meng, A.; Li, Q.; Lin, Y. Net-like SiC@C Coaxial Nanocable towards Superior Lightweight and Broadband Microwave Absorber. *Compos. Part B Eng.* **2019**, *179*, 107525. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107525>.
- (15) Zhao, B.; Hamidinejad, M.; Wang, S.; Bai, P.; Che, R.; Zhang, R.; Park, C.

- B. Advances in Electromagnetic Shielding Properties of Composite Foams. *J. Mater. Chem. A* **2021**, 9 (14), 8896–8949.
<https://doi.org/10.1039/d1ta00417d>.
- (16) Michielssen, E.; Sajer, J.-M.; Ranjithan, S.; Mittra, R. Design of Lightweight, Broad-Band Microwave Absorbers Using Genetic Algorithms. *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* **1993**, 41 (6), 1024–1031.
<https://doi.org/10.1109/22.238519>.
- (17) Chen, L. F.; Ong, C. K.; Neo, C. P.; Varadan, V. V.; Varadan, V. K. *Microwave Electronics*; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2004.
<https://doi.org/10.1002/0470020466>.
- (18) Wang, H.; Ma, H. Enhancing the Microwave Absorbing Properties of Molybdenum Dioxide by Designing a Double-Layered Structure. *Mater. Res. Bull.* **2020**, 122, 110692. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.110692>.
- (19) Kim, S. S.; Jo, S. B.; Gueon, K. I.; Choi, K. K.; Kim, J. M.; Churn, K. S. Complex Permeability and Permittivity and Microwave Absorption of Ferrite-Rubber Composite at X-Band Frequencies. *IEEE Trans. Magn.* **1991**, 27 (6), 5462–5464. <https://doi.org/10.1109/20.278872>.
- (20) Micheli, D.; Apollo, C.; Pastore, R.; Marchetti, M. X-Band Microwave Characterization of Carbon-Based Nanocomposite Material, Absorption Capability Comparison and RAS Design Simulation. *Compos. Sci. Technol.* **2010**, 70 (2), 400–409. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2009.11.015>.
- (21) Wu, M.; Darboe, A. K.; Qi, X.; Xie, R.; Qin, S.; Deng, C.; Wu, G.; Zhong, W. Optimization, Selective and Efficient Production of CNTs/Co_xFe_{3-x}O₄ Core/Shell Nanocomposites as Outstanding Microwave Absorbers. *J. Mater. Chem. C* **2020**, 8 (34), 11936–11949. <https://doi.org/10.1039/D0TC01970D>.
- (22) Ayala, P.; Arenal, R.; Loiseau, A.; Rubio, A.; Pichler, T. The Physical and Chemical Properties of Heteronanotubes. *Rev. Mod. Phys.* **2010**, 82 (2), 1843–1885. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.82.1843>.

- (23) Cole, K. S.; Cole, R. H. Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics. *J. Chem. Phys.* **1941**, 9 (4), 341–351. <https://doi.org/10.1063/1.1750906>.
- (24) Quan, B.; Liang, X.; Ji, G.; Cheng, Y.; Liu, W.; Ma, J.; Zhang, Y.; Li, D.; Xu, G. Dielectric Polarization in Electromagnetic Wave Absorption: Review and Perspective. *J. Alloys Compd.* **2017**, 728, 1065–1075. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.09.082>.
- (25) Wang, M.; Lin, Y.; Yang, H.; Qiu, Y.; Wang, S. A Novel Plate-like BaFe₁₂O₁₉@MoS₂ Core-Shell Structure Composite with Excellent Microwave Absorbing Properties. *J. Alloys Compd.* **2020**, 817, 153265. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153265>.
- (26) Wang, L.; Jia, X.; Li, Y.; Yang, F.; Zhang, L.; Liu, L.; Ren, X.; Yang, H. Synthesis and Microwave Absorption Property of Flexible Magnetic Film Based on Graphene Oxide/Carbon Nanotubes and Fe₃O₄ Nanoparticles. *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2 (36), 14940. <https://doi.org/10.1039/C4TA02815E>.
- (27) Shu, R.; Zhang, G.; Wang, X.; Gao, X.; Wang, M.; Gan, Y.; Shi, J.; He, J. Fabrication of 3D Net-like MWCNTs/ZnFe₂O₄ Hybrid Composites as High-Performance Electromagnetic Wave Absorbers. *Chem. Eng. J.* **2018**, 337, 242–255. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.12.106>.
- (28) Qu, B.; Zhu, C.; Li, C.; Zhang, X.; Chen, Y. Coupling Hollow Fe₃O₄–Fe Nanoparticles with Graphene Sheets for High-Performance Electromagnetic Wave Absorbing Material. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8 (6), 3730–3735. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b12789>.
- (29) Aharoni, A. Exchange Resonance Modes in a Ferromagnetic Sphere. *J. Appl. Phys.* **1991**, 69 (11), 7762–7764. <https://doi.org/10.1063/1.347502>.
- (30) Cao, M.-S.; Yang, J.; Song, W.-L.; Zhang, D.; Wen, B.; Jin, H.; Hou, Z.; Yuan, J. Ferroferric Oxide/Multiwalled Carbon Nanotube vs Polyaniline/Ferroferric Oxide/Multiwalled Carbon Nanotube

- Multiheterostructures for Highly Effective Microwave Absorption. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4* (12), 6949–6956.
<https://doi.org/10.1021/am3021069>.
- (31) Liu, X. G.; Ou, Z. Q.; Geng, D. Y.; Han, Z.; Jiang, J. J.; Liu, W.; Zhang, Z. D. Influence of a Graphite Shell on the Thermal and Electromagnetic Characteristics of FeNi Nanoparticles. *Carbon N. Y.* **2010**, *48* (3), 891–897.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.11.011>.
- (32) Toneguzzo, P.; Viau, G.; Acher, O.; Guillet, F.; Bruneton, E.; Fievet-Vincent, F.; Fievet, F. CoNi and FeCoNi Fine Particles Prepared by the Polyol Process: Physico-Chemical Characterization and Dynamic Magnetic Properties. *J. Mater. Sci.* **2000**, *35* (15), 3767–3784.
<https://doi.org/10.1023/A:1004864927169>.
- (33) Wu, N.; Xu, D.; Wang, Z.; Wang, F.; Liu, J.; Liu, W.; Shao, Q.; Liu, H.; Gao, Q.; Guo, Z. Achieving Superior Electromagnetic Wave Absorbers through the Novel Metal-Organic Frameworks Derived Magnetic Porous Carbon Nanorods. *Carbon N. Y.* **2019**, *145*, 433–444.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.01.028>.
- (34) Li, X.; Feng, J.; Du, Y.; Bai, J.; Fan, H.; Zhang, H.; Peng, Y.; Li, F. One-Pot Synthesis of CoFe₂O₄/Graphene Oxide Hybrids and Their Conversion into FeCo/Graphene Hybrids for Lightweight and Highly Efficient Microwave Absorber. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (10), 5535–5546.
<https://doi.org/10.1039/C4TA05718J>.
- (35) Ma, Z.; Zhang, Y.; Cao, C.; Yuan, J.; Liu, Q.; Wang, J. Attractive Microwave Absorption and the Impedance Match Effect in Zinc Oxide and Carbonyl Iron Composite. *Phys. B Condens. Matter* **2011**, *406* (24), 4620–4624. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.09.039>.
- (36) Wang, P.; Wang, X.; Qiao, L.; Zhang, J.; Wang, G.; Duan, B.; Wang, T.; Li, F. High-Frequency Magnetic Properties and Microwave Absorption

- Performance of Oxidized Pr₂Co₁₇ Flakes/Epoxy Composite in x-Band. *J. Magn. Magn. Mater.* **2018**, *468*, 193–199.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.08.012>.
- (37) Huo, J.; Wang, L.; Yu, H. Polymeric Nanocomposites for Electromagnetic Wave Absorption. *J. Mater. Sci.* **2009**, *44* (15), 3917–3927.
<https://doi.org/10.1007/s10853-009-3561-1>.
- (38) Guo, Z.; Park, S.; Hahn, H. T.; Wei, S.; Moldovan, M.; Karki, A. B.; Young, D. P. Magnetic and Electromagnetic Evaluation of the Magnetic Nanoparticle Filled Polyurethane Nanocomposites. *J. Appl. Phys.* **2007**, *101* (9), 09M511. <https://doi.org/10.1063/1.2711074>.
- (39) Wang, Y.; Wang, H.; Ye, J.; Shi, L.; Feng, X. Magnetic CoFe Alloy@C Nanocomposites Derived from ZnCo-MOF for Electromagnetic Wave Absorption. *Chem. Eng. J.* **2020**, *383*, 123096.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123096>.
- (40) Huang, M.; Wang, L.; Pei, K.; You, W.; Yu, X.; Wu, Z.; Che, R. Multidimension-Controllable Synthesis of MOF-Derived Co@N-Doped Carbon Composite with Magnetic-Dielectric Synergy toward Strong Microwave Absorption. *Small* **2020**, *16* (14), 2000158.
<https://doi.org/10.1002/sml.202000158>.
- (41) Shu, J. C.; Cao, W. Q.; Cao, M. S. Diverse Metal–Organic Framework Architectures for Electromagnetic Absorbers and Shielding. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31* (23), 1–20. <https://doi.org/10.1002/adfm.202100470>.
- (42) You, K. Y. Materials Characterization Using Microwave Waveguide System. In *Microwave Systems and Applications*; InTech, 2017.
<https://doi.org/10.5772/66230>.
- (43) DiDomenico, M.; Johnson, D. A.; Pantell, R. H. Ferroelectric Harmonic Generator and the Large-Signal Microwave Characteristics of a Ferroelectric Ceramic. *J. Appl. Phys.* **1962**, *33* (5), 1697–1706.

- <https://doi.org/10.1063/1.1728812>.
- (44) Amoss, J. W.; Donaldson, M. R.; Lavedan, L. J.; Stanford, A. L.; Pippin, J. E. A Ferroelectric Microwave Switch. *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* **1965**, *13* (6), 789–793. <https://doi.org/10.1109/TMTT.1965.1126107>.
- (45) Rao, J. B. L.; Patel, D. P.; Krichevsky, V. Voltage-Controlled Ferroelectric Lens Phased Arrays. *IEEE Trans. Antennas Propag.* **1999**, *47* (3), 458–468. <https://doi.org/10.1109/8.768780>.
- (46) Ahmed, A.; Goldthorpe, I. A.; Khandani, A. K. Electrically Tunable Materials for Microwave Applications. *Appl. Phys. Rev.* **2015**, *2* (1), 011302. <https://doi.org/10.1063/1.4906255>.
- (47) Miranda, F. A.; Mueller, C. H.; Van Keuls, F. W.; Romanofsky, R. R. $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ Thin Film Ferroelectric-Coupled Microstripline Phase Shifters with Reduced Device Hysteresis. *J. Am. Ceram. Soc.* **2008**, *91* (6), 1864–1868. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.02235.x>.
- (48) Zografopoulos, D. C.; Ferraro, A.; Beccherelli, R. Liquid-Crystal High-Frequency Microwave Technology: Materials and Characterization. *Adv. Mater. Technol.* **2018**, *4* (2), 1800447. <https://doi.org/10.1002/admt.201800447>.
- (49) Karabey, O. H.; Bildik, S.; Bausch, S.; Strunck, S.; Gaebler, A.; Jakoby, R. Continuously Polarization Agile Antenna by Using Liquid Crystal-Based Tunable Variable Delay Lines. *IEEE Trans. Antennas Propag.* **2013**, *61* (1), 70–76. <https://doi.org/10.1109/TAP.2012.2213232>.
- (50) Pavone, S. C.; Martini, E.; Caminita, F.; Albani, M.; Maci, S. Surface Wave Dispersion for a Tunable Grounded Liquid Crystal Substrate Without and With Metasurface on Top. *IEEE Trans. Antennas Propag.* **2017**, *65* (7), 3540–3548. <https://doi.org/10.1109/TAP.2017.2700015>.
- (51) Deng, G.; Lu, Y.; Yin, Z.; Lai, W.; Lu, H.; Yang, J.; Yang, A.; Ye, Y.; Liu,

- D.; Chi, B. A Tunable Polarization-Dependent Terahertz Metamaterial Absorber Based on Liquid Crystal. *Electronics* **2018**, *7* (3), 27.
<https://doi.org/10.3390/electronics7030027>.
- (52) Deng, G.; Xia, T.; Fang, Y.; Yang, J.; Yin, Z. A Polarization-Dependent Frequency-Selective Metamaterial Absorber with Multiple Absorption Peaks. *Appl. Sci.* **2017**, *7* (6), 580. <https://doi.org/10.3390/app7060580>.
- (53) Zografopoulos, D. C.; Asquini, R.; Kriezis, E. E.; D'Alessandro, A.; Beccherelli, R. Guided-Wave Liquid-Crystal Photonics. *Lab Chip* **2012**, *12* (19), 3598. <https://doi.org/10.1039/c2lc40514h>.
- (54) Li, X.; Tan, N.; Pivnenko, M.; Sibik, J.; Zeitler, J. A.; Chu, D. High-Birefringence Nematic Liquid Crystal for Broadband THz Applications. *Liq. Cryst.* **2016**, *43* (7), 955–962.
<https://doi.org/10.1080/02678292.2016.1153732>.
- (55) Gao, S.; Yang, J.; Wang, P.; Zheng, A.; Lu, H.; Deng, G.; Lai, W.; Yin, Z. Tunable Liquid Crystal Based Phase Shifter with a Slot Unit Cell for Reconfigurable Reflectarrays in F-Band. *Appl. Sci.* **2018**, *8* (12), 2528.
<https://doi.org/10.3390/app8122528>.
- (56) Salahun, E.; Tanné, G.; Quéffélec, P.; Lefloc'h, M.; Adenot, A.-L.; Acher, O. Application of Ferromagnetic Composite in Different Planar Tunable Microwave Devices. *Microw. Opt. Technol. Lett.* **2001**, *30* (4), 272–276.
<https://doi.org/10.1002/mop.1288>.
- (57) Gütlich, P.; Garcia, Y.; Goodwin, H. A. Spin Crossover Phenomena in Fe(II) Complexes. *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29* (6), 419–427.
<https://doi.org/10.1039/b003504l>.
- (58) Gütlich, P.; Gaspar, A. B.; Garcia, Y. Spin State Switching in Iron Coordination Compounds. *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9* (II), 342–391.
<https://doi.org/10.3762/bjoc.9.39>.

- (59) Gütlich, P.; Goodwin, H. A. Spin Crossover—An Overall Perspective. In *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I*; Gütlich, P., Goodwin, H. A., Eds.; Topics in Current Chemistry; Springer: Berlin, Heidelberg, 2004; Vol. 1, pp 1–47. <https://doi.org/10.1007/b13527>.
- (60) Hauser, A. Ligand Field Theoretical Considerations. In *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I*; Gütlich, P., Goodwin, H. A., Eds.; Springer-Verlag: Berlin/Heidelberg, 2004; pp 49–58. <https://doi.org/10.1007/b13528>.
- (61) Shepherd, H. J.; Gural'skiy, I. A.; Quintero, C. M.; Tricard, S.; Salmon, L.; Molnár, G.; Bousseksou, A. Molecular Actuators Driven by Cooperative Spin-State Switching. *Nat. Commun.* **2013**, *4* (1), 2607. <https://doi.org/10.1038/ncomms3607>.
- (62) Rotaru, A.; Gural'skiy, I. A.; Molnár, G.; Salmon, L.; Demont, P.; Bousseksou, A. Spin State Dependence of Electrical Conductivity of Spin Crossover Materials. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (35), 4163. <https://doi.org/10.1039/c2cc30528c>.
- (63) Xue, S.; Guo, Y.; Rotaru, A.; Müller-Bunz, H.; Morgan, G. G.; Trzop, E.; Collet, E.; Oláh, J.; Garcia, Y. Spin Crossover Behavior in a Homologous Series of Iron(II) Complexes Based on Functionalized Bipyridyl Ligands. *Inorg. Chem.* **2018**, *57* (16), 9880–9891. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00850>.
- (64) Hiiuk, V. M.; Shova, S.; Rotaru, A.; Ksenofontov, V.; Fritsky, I. O.; Gural'skiy, I. A. Room Temperature Hysteretic Spin Crossover in a New Cyanoheterometallic Framework. *Chem. Commun.* **2019**, *55* (23), 3359–3362. <https://doi.org/10.1039/c8cc10260k>.
- (65) Gural'skiy, I. A.; Shylin, S. I.; Ksenofontov, V.; Tremel, W. Pyridazine-Supported Polymeric Cyanometallates with Spin Transitions. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, *2019* (42), 4532–4537. <https://doi.org/10.1002/ejic.201900782>.
- (66) Piñeiro-López, L.; Valverde-Muñoz, F. J.; Seredyuk, M.; Carmen Muñoz,

- M.; Haukka, M.; Real, J. A. Guest Induced Strong Cooperative One- and Two-Step Spin Transitions in Highly Porous Iron(II) Hofmann-Type Metal–Organic Frameworks. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (12), 7038–7047.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00639>.
- (67) Piñeiro-López, L.; Seredyuk, M.; Muñoz, M. C.; Real, J. A. Two- and One-Step Cooperative Spin Transitions in Hofmann-like Clathrates with Enhanced Loading Capacity. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (15), 1833–1835.
<https://doi.org/10.1039/C3CC48595A>.
- (68) Seredyuk, M.; Gaspar, A. B.; Ksenofontov, V.; Galyametdinov, Y.; Verdaguer, M.; Villain, F.; Gütllich, P. Spin-Crossover and Liquid Crystal Properties in 2D Cyanide-Bridged Fe^{II}–M^{III} Metalorganic Frameworks. *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (21), 10022–10031.
<https://doi.org/10.1021/ic101304v>.
- (69) Michalowicz, A.; Moscovici, J.; Ducourant, B.; Cracco, D.; Kahn, O. EXAFS and X-Ray Powder Diffraction Studies of the Spin Transition Molecular Materials [Fe(Htrz)₂(Trz)](BF₄) and [Fe(Htrz)₃](BF₄)₂·H₂O (Htrz = 1,2,4-4H-Triazole; Trz = 1,2,4-Triaz. *Chem. Mater.* **1995**, *7* (10), 1833–1842.
<https://doi.org/10.1021/cm00058a013>.
- (70) Penner-Hahn, J. E. X-Ray Absorption Spectroscopy in Coordination Chemistry. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190–192*, 1101–1123.
[https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(99\)00160-5](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(99)00160-5).
- (71) Michalowicz, A.; Moscovici, J.; Kahn, O. Polymerie Fe(II) Spin Cross Over Compounds: XAS Structural Results. *J. Phys. IV* **1997**, *7* (C2), C2-633-C2-635. <https://doi.org/10.1051/jp4/1997124>.
- (72) Garcia, Y.; van Koningsbruggen, P. J.; Bravic, G.; Guionneau, P.; Chasseau, D.; Cascarano, G. L.; Moscovici, J.; Lambert, K.; Michalowicz, A.; Kahn, O. Synthesis, Crystal Structure, EXAFS, and Magnetic Properties of Catena - Poly[μ-Tris(4-(2-Hydroxyethyl)-1,2,4-Triazole- N¹,N²)Copper(II)]

- Diperchlorate Trihydrate: Relevance with the Structure of the Iron(II) 1,2,4-Triazole Spin Trans. *Inorg. Chem.* **1997**, *36* (27), 6357–6365.
<https://doi.org/10.1021/ic970895p>.
- (73) Michalowicz, A.; Moscovici, J.; Garcia, Y.; Kahn, O. Polymeric Spin Transition Compounds: EXAFS and Thermal Behaviour. *J. Synchrotron Radiat.* **1999**, *6* (3), 231–232. <https://doi.org/10.1107/S090904959900093X>.
- (74) Michalowicz, A.; Moscovici, J.; Charton, J.; Sandid, F.; Benamrane, F.; Garcia, Y. EXAFS and Thermodynamics of Fe(II) Spin Transition Polymeric Compounds. *J. Synchrotron Radiat.* **2001**, *8* (2), 701–703.
<https://doi.org/10.1107/S0909049500018057>.
- (75) Tanaka, D.; Aketa, N.; Tanaka, H.; Tamaki, T.; Inose, T.; Akai, T.; Toyama, H.; Sakata, O.; Tajiri, H.; Ogawa, T. Thin Films of Spin-Crossover Coordination Polymers with Large Thermal Hysteresis Loops Prepared by Nanoparticle Spin Coating. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (70), 10074–10077.
<https://doi.org/10.1039/C4CC04123B>.
- (76) Forestier, T.; Mornet, S.; Daro, N.; Nishihara, T.; Mouri, S.; Tanaka, K.; Fouché, O.; Freysz, E.; Létard, J.-F. Nanoparticles of Iron(II) Spin-Crossover. *Chem. Commun.* **2008**, No. 36, 4327.
<https://doi.org/10.1039/b806347h>.
- (77) Viquerat, B.; Degert, J.; Tondusson, M.; Freysz, E.; Mauriac, C.; Létard, J. F. Time-Domain Terahertz Spectroscopy of Spin State Transition in $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-trz})_3]^{2+}$ Spin Crossover Compounds. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *99* (6), 061908. <https://doi.org/10.1063/1.3624600>.
- (78) Liu, K.; Lee, S.; Yang, S.; Delaire, O.; Wu, J. Recent Progresses on Physics and Applications of Vanadium Dioxide. *Mater. Today* **2018**, in press.
<https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.03.029>.
- (79) Wegkamp, D.; Stähler, J. Ultrafast Dynamics during the Photoinduced Phase Transition in VO_2 . *Prog. Surf. Sci.* **2015**, *90* (4), 464–502.

- <https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2015.10.001>.
- (80) Yang, Z.; Ko, C.; Balakrishnan, V.; Gopalakrishnan, G.; Ramanathan, S. Dielectric and Carrier Transport Properties of Vanadium Dioxide Thin Films across the Phase Transition Utilizing Gated Capacitor Devices. *Phys. Rev. B* **2010**, *82* (20), 205101. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.205101>.
- (81) Goodenough, J. B. The Two Components of the Crystallographic Transition in VO₂. *J. Solid State Chem.* **1971**, *3* (4), 490–500. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(71\)90091-0](https://doi.org/10.1016/0022-4596(71)90091-0).
- (82) Eyert, V. The Metal-Insulator Transitions of VO₂: A Band Theoretical Approach. *Ann. Phys.* **2002**, *11* (9), 650–704. [https://doi.org/10.1002/1521-3889\(200210\)11:9<650::AID-ANDP650>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/1521-3889(200210)11:9<650::AID-ANDP650>3.0.CO;2-K).
- (83) Shao, Z.; Cao, X.; Luo, H.; Jin, P. Recent Progress in the Phase-Transition Mechanism and Modulation of Vanadium Dioxide Materials. *NPG Asia Mater.* **2018**, *10* (7), 581–605. <https://doi.org/10.1038/s41427-018-0061-2>.
- (84) Ke, Y.; Wang, S.; Liu, G.; Li, M.; White, T. J.; Long, Y. Vanadium Dioxide: The Multistimuli Responsive Material and Its Applications. *Small* **2018**, *14* (39), 1–29. <https://doi.org/10.1002/smll.201802025>.
- (85) Liu, C.; Wang, N.; Long, Y. Multifunctional Overcoats on Vanadium Dioxide Thermochromic Thin Films with Enhanced Luminous Transmission and Solar Modulation, Hydrophobicity and Anti-Oxidation. *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *283*, 222–226. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.06.085>.
- (86) Liu, C.; Wang, S.; Zhou, Y.; Yang, H.; Lu, Q.; Mandler, D.; Magdassi, S.; Tay, C. Y.; Long, Y. Index-Tunable Anti-Reflection Coatings: Maximizing Solar Modulation Ability for Vanadium Dioxide-Based Smart Thermochromic Glazing. *J. Alloys Compd.* **2018**, *731*, 1197–1207. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.045>.
- (87) Xiao, L.; Ma, H.; Liu, J.; Zhao, W.; Jia, Y.; Zhao, Q.; Liu, K.; Wu, Y.; Wei,

- Y.; Fan, S.; Jiang, K. Fast Adaptive Thermal Camouflage Based on Flexible VO₂/Graphene/CNT Thin Films. *Nano Lett.* **2015**, *15* (12), 8365–8370. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b04090>.
- (88) Kats, M. A.; Blanchard, R.; Zhang, S.; Genevet, P.; Ko, C.; Ramanathan, S.; Capasso, F. Vanadium Dioxide as a Natural Disordered Metamaterial: Perfect Thermal Emission and Large Broadband Negative Differential Thermal Emittance. *Phys. Rev. X* **2013**, *3* (4), 041004. <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.3.041004>.
- (89) Benkahoul, M.; Chaker, M.; Margot, J.; Haddad, E.; Kruzelecky, R.; Wong, B.; Jamroz, W.; Poinas, P. Thermochromic VO₂ Film Deposited on Al with Tunable Thermal Emissivity for Space Applications. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2011**, *95* (12), 3504–3508. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.08.014>.
- (90) Taylor, S.; Yang, Y.; Wang, L. Vanadium Dioxide Based Fabry-Perot Emitter for Dynamic Radiative Cooling Applications. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **2017**, *197*, 76–83. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2017.01.014>.
- (91) Wang, K.; Cheng, C.; Cardona, E.; Guan, J.; Liu, K.; Wu, J. Performance Limits of Microactuation with Vanadium Dioxide as a Solid Engine. *ACS Nano* **2013**, *7* (3), 2266–2272. <https://doi.org/10.1021/nn305419e>.
- (92) Liu, K.; Cheng, C.; Suh, J.; Tang-Kong, R.; Fu, D.; Lee, S.; Zhou, J.; Chua, L. O.; Wu, J. Powerful, Multifunctional Torsional Micromuscles Activated by Phase Transition. *Adv. Mater.* **2014**, *26* (11), 1746–1750. <https://doi.org/10.1002/adma.201304064>.
- (93) Kim, B.-J.; Lee, Y. W.; Chae, B.-G.; Yun, S. J.; Oh, S.-Y.; Kim, H.-T.; Lim, Y.-S. Temperature Dependence of the First-Order Metal-Insulator Transition in VO₂ and Programmable Critical Temperature Sensor. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90* (2), 023515. <https://doi.org/10.1063/1.2431456>.
- (94) Li, W.; Stroppa, A.; Wang, Z.; Gao, S. *Hybrid Organic-Inorganic*

- Perovskites*; Wiley, 2020. <https://doi.org/10.1002/9783527344338>.
- (95) Li, W.; Wang, Z.; Deschler, F.; Gao, S.; Friend, R. H.; Cheetham, A. K. Chemically Diverse and Multifunctional Hybrid Organic-Inorganic Perovskites. *Nat. Rev. Mater.* **2017**, *2* (3). <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.99>.
- (96) Weller, M. T.; Weber, O. J.; Henry, P. F.; Di Pumpo, A. M.; Hansen, T. C. Complete Structure and Cation Orientation in the Perovskite Photovoltaic Methylammonium Lead Iodide between 100 and 352 K. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (20), 4180–4183. <https://doi.org/10.1039/C4CC09944C>.
- (97) Sasaki, S.; Prewitt, C. T.; Bass, J. D.; Schulze, W. A. Orthorhombic Perovskite CaTiO_3 and CdTiO_3 : Structure and Space Group. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **1987**, *43* (9), 1668–1674. <https://doi.org/10.1107/S0108270187090620>.
- (98) Woodward, P. M. Octahedral Tilting in Perovskites. I. Geometrical Considerations. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **1997**, *53* (1), 32–43. <https://doi.org/10.1107/S0108768196010713>.
- (99) Woodward, P. M. Octahedral Tilting in Perovskites. II. Structure Stabilizing Forces. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **1997**, *53* (1), 44–66. <https://doi.org/10.1107/S0108768196012050>.
- (100) Stokes, H. T.; Kisi, E. H.; Hatch, D. M.; Howard, C. J. Group-Theoretical Analysis of Octahedral Tilting in Ferroelectric Perovskites. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **2002**, *58* (6), 934–938. <https://doi.org/10.1107/S0108768102015756>.
- (101) Howard, C. J.; Stokes, H. T. Group-Theoretical Analysis of Octahedral Tilting in Perovskites. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **1998**, *54* (6), 782–789. <https://doi.org/10.1107/S0108768198004200>.
- (102) Butler, K. T. The Chemical Forces Underlying Octahedral Tilting in Halide

- Perovskites. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6* (44), 12045–12051.
<https://doi.org/10.1039/C8TC02976H>.
- (103) Boström, H. L. B.; Hill, J. A.; Goodwin, A. L. Columnar Shifts as Symmetry-Breaking Degrees of Freedom in Molecular Perovskites. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (46), 31881–31894.
<https://doi.org/10.1039/C6CP05730F>.
- (104) Boström, H. L. B.; Senn, M. S.; Goodwin, A. L. Recipes for Improper Ferroelectricity in Molecular Perovskites. *Nat. Commun.* **2018**, *9* (1), 2380.
<https://doi.org/10.1038/s41467-018-04764-x>.
- (105) Hang, T.; Zhang, W.; Ye, H. Y.; Xiong, R. G. Metal–Organic Complex Ferroelectrics. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (7), 3577–3598.
<https://doi.org/10.1039/c0cs00226g>.
- (106) Li, W.; Zhang, Z.; Bithell, E. G.; Batsanov, A. S.; Barton, P. T.; Saines, P. J.; Jain, P.; Howard, C. J.; Carpenter, M. A.; Cheetham, A. K. Ferroelasticity in a Metal–Organic Framework Perovskite; towards a New Class of Multiferroics. *Acta Mater.* **2013**, *61* (13), 4928–4938.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.04.054>.
- (107) Li, W.; Wang, Z.; Deschler, F.; Gao, S.; Friend, R. H.; Cheetham, A. K. Chemically Diverse and Multifunctional Hybrid Organic–Inorganic Perovskites. *Nat. Rev. Mater.* **2017**, *2* (3), 16099.
<https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.99>.
- (108) Xu, W. J.; Kopyl, S.; Kholkin, A.; Rocha, J. Hybrid Organic-Inorganic Perovskites: Polar Properties and Applications. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *387*, 398–414. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.02.012>.
- (109) Lavrenova, L. G.; Ikorskii, V. N.; Varnek, V. A.; Oglezneva, I. M.; Larionov, S. V. Spin Transition in Coordination Compounds of Iron(II) with Triazoles. *Koord. Khimiya* **1990**, *16* (5), 654–661.

- (110) Lavrenova, L. G.; Ikorskii, V. N.; Varnek, V. A.; Oglezneva, I. M.; Larionov, S. V. High-Temperature Spin Transition in Coordination Compounds of Iron(II) with Triazoles. *Koord. Khimiya* **1986**, *12* (2), 207–215.
- (111) Kroeber, J.; Audiere, J.-P.; Claude, R.; Codjovi, E.; Kahn, O.; Haasnoot, J. G.; Groliere, F.; Jay, C.; Bousseksou, A. Spin Transitions and Thermal Hysteresis in the Molecular-Based Materials [Fe(Htrz)₂(Trz)](BF₄) and [Fe(Htrz)₃](BF₄)₂·H₂O (Htrz = 1,2,4-4H-Triazole; Trz = 1,2,4-Triazolato). *Chem. Mater.* **1994**, *6* (8), 1404–1412. <https://doi.org/10.1021/cm00044a044>.
- (112) Gural'skiy, I. A.; Golub, B. O.; Shylin, S. I.; Ksenofontov, V.; Shepherd, H. J.; Raithby, P. R.; Tremel, W.; Fritsky, I. O. Cooperative High-Temperature Spin Crossover Accompanied by a Highly Anisotropic Structural Distortion. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016* (19), 3191–3195. <https://doi.org/10.1002/ejic.201600406>.
- (113) Gural'skiy, I. A.; Shylin, S. I.; Golub, B. O.; Ksenofontov, V.; Fritsky, I. O.; Tremel, W. High Temperature Spin Crossover in [Fe(Pyrazine){Ag(CN)₂}]₂ and Its Solvate. *New J. Chem.* **2016**, *40* (11), 9012–9016. <https://doi.org/10.1039/C6NJ01472K>.
- (114) Weber, D. CH₃NH₃PbX₃, Ein Pb(II)-System Mit Kubischer Perowskitstruktur / CH₃NH₃PbX₃, a Pb(II)-System with Cubic Perovskite Structure. *Z. Naturforsch. B* **1978**, *33* (12), 1443–1445. <https://doi.org/10.1515/znb-1978-1214>.
- (115) Billing, D. G.; Lemmerer, A. Synthesis, Characterization and Phase Transitions in the Inorganic–Organic Layered Perovskite-Type Hybrids [(C_nH_{2n+1}NH₃)₂PbI₄], n = 4, 5 and 6. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **2007**, *63* (5), 735–747. <https://doi.org/10.1107/S0108768107031758>.
- (116) Lavrenova, L. G.; Shakirova, O. G. Spin Crossover and Thermochromism of Iron(II) Coordination Compounds with 1,2,4-Triazoles and Tris(Pyrazol-1-

- Yl)Methanes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2013 (5–6), 670–682.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201200980>.
- (117) Roubeau, O. Triazole-Based One-Dimensional Spin-Crossover Coordination Polymers. *Chem. - A Eur. J.* **2012**, 18 (48), 15230–15244.
<https://doi.org/10.1002/chem.201201647>.
- (118) Pittala, N.; Thétiot, F.; Triki, S.; Boukheddaden, K.; Chastanet, G.; Marchivie, M. Cooperative 1D Triazole-Based Spin Crossover Fe^{II} Material with Exceptional Mechanical Resilience. *Chem. Mater.* **2017**, 29 (2), 490–494. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b04118>.
- (119) Grosjean, A.; Daro, N.; Kauffmann, B.; Kaiba, A.; Létard, J.-F. F.; Guionneau, P. The 1-D Polymeric Structure of the [Fe(NH₂Trz)₃](NO₃)₂·nH₂O (with n = 2) Spin Crossover Compound Proven by Single Crystal Investigations. *Chem. Commun.* **2011**, 47 (45), 12382.
<https://doi.org/10.1039/c1cc14220h>.
- (120) Grosjean, A.; Négrier, P.; Bordet, P.; Etrillard, C.; Mondieig, D.; Pechev, S.; Lebraud, E.; Létard, J.-F.; Guionneau, P. Crystal Structures and Spin Crossover in the Polymeric Material [Fe(Htrz)₂(Trz)](BF₄) Including Coherent-Domain Size Reduction Effects. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2013 (5–6), 796–802. <https://doi.org/10.1002/ejic.201201121>.
- (121) Forestier, T.; Kaiba, A.; Pechev, S.; Denux, D.; Guionneau, P.; Etrillard, C.; Daro, N.; Freysz, E.; Létard, J.-F. Nanoparticles of [Fe(NH₂-Trz)₃]Br₂·3H₂O (NH₂-Trz=2-Amino-1,2,4-Triazole) Prepared by the Reverse Micelle Technique: Influence of Particle and Coherent Domain Sizes on Spin-Crossover Properties. *Chem. - A Eur. J.* **2009**, 15 (25), 6122–6130.
<https://doi.org/10.1002/chem.200900297>.
- (122) Gural'skiy, I. A.; Shylin, S. I.; Ksenofontov, V.; Tremel, W. Spin-State-Dependent Redox-Catalytic Activity of a Switchable Iron(II) Complex. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 2017 (24), 3125–3131.

- <https://doi.org/10.1002/ejic.201700454>.
- (123) Salmon, L.; Molnár, G.; Zitouni, D.; Quintero, C.; Bergaud, C.; Micheau, J.-C.; Bousseksou, A. A Novel Approach for Fluorescent Thermometry and Thermal Imaging Purposes Using Spin Crossover Nanoparticles. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20* (26), 5499–5503. <https://doi.org/10.1039/c0jm00631a>.
- (124) Tobon, Y. A.; Kabalan, L.; Bonhommeau, S.; Daro, N.; Grosjean, A.; Guionneau, P.; Matar, S.; Létard, J.-F.; Guillaume, F. Spin Crossover Complexes $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{Trz})_3](\text{X})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Investigated by Means of Polarized Raman Scattering and DFT Calculations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (41), 18128. <https://doi.org/10.1039/c3cp52505h>.
- (125) Mounaix, P.; Lascoux, N.; Degert, J.; Freysz, E.; Kobayashi, A.; Daro, N.; Létard, J.-F. Dielectric Characterization of $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-trz})_3]\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Thermal Spin Crossover Compound by Terahertz Time Domain Spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87* (24), 244103. <https://doi.org/10.1063/1.2143123>.
- (126) Bousseksou, A.; Molnár, G.; Demont, P.; Menegotto, J. Observation of a Thermal Hysteresis Loop in the Dielectric Constant of Spin Crossover Complexes: Towards Molecular Memory Devices. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13* (9), 2069–2071. <https://doi.org/10.1039/B306638J>.
- (127) Sirenko, V. Y.; Kucheriv, O. I.; Rotaru, A.; Fritsky, I. O.; Gural'skiy, I. A. Direct Synthesis of Spin-Crossover Complexes: An Unexpectedly Revealed New Iron-Triazolic Structure. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, *2020* (48), 4523–4531. <https://doi.org/10.1002/ejic.202000848>.
- (128) Kucheriv, O. I.; Oliynyk, V. V.; Zagorodnii, V. V.; Launets, V. L.; Penkivska, O. V.; Fritsky, I. O.; Gural'skiy, I. A. Tunable Microwave Absorption of Switchable Complexes Operating near Room Temperature. *RSC Adv.* **2020**, *10* (36), 21621–21628. <https://doi.org/10.1039/d0ra02236e>.
- (129) Zhang, H.-B.; Yan, Q.; Zheng, W.-G.; He, Z.; Yu, Z.-Z. Tough Graphene–Polymer Microcellular Foams for Electromagnetic Interference

- Shielding. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3* (3), 918–924.
<https://doi.org/10.1021/am200021v>.
- (130) Lefter, C.; Davesne, V.; Salmon, L.; Molnár, G.; Demont, P.; Rotaru, A.; Bousseksou, A. Charge Transport and Electrical Properties of Spin Crossover Materials: Towards Nanoelectronic and Spintronic Devices. *Magnetochemistry* **2016**, *2* (1), 18.
<https://doi.org/10.3390/magnetochemistry2010018>.
- (131) Iazzolino, A.; Galle, G.; Degert, J.; Létard, J. F.; Freysz, E. Impact of the Spin State Switching on the Dielectric Constant of Iron (II) Spin Crossover Nanoparticles. *Chem. Phys. Lett.* **2015**, *641*, 14–19.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2015.10.038>.
- (132) Loutete-Dangui, E. D.; Varret, F.; Codjovi, E.; Dahoo, P. R.; Tokoro, H.; Ohkoshi, S.; Eypert, C.; Létard, J. F.; Coanga, J. M.; Boukheddaden, K. Thermal Spin Transition in $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-Trz})_3]\text{Br}_2$ Investigated by Spectroscopic Ellipsometry. *Phys. Rev. B* **2007**, *75* (18), 184425.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.184425>.
- (133) Wang, J. L.; Liu, Q.; Meng, Y. S.; Zheng, H.; Zhu, H. L.; Shi, Q.; Liu, T. Synergic on/off Photoswitching Spin State and Magnetic Coupling between Spin Crossover Centers. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (17), 10674–10680.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01633>.
- (134) Zhang, X.; Mu, S.; Chastanet, G.; Daro, N.; Palamarciuc, T.; Rosa, P.; Létard, J. F.; Liu, J.; Sterbinsky, G. E.; Arena, D. A.; Etrillard, C.; Kundys, B.; Doudin, B.; Dowben, P. A. Complexities in the Molecular Spin Crossover Transition. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (28), 16293–16302.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b02220>.
- (135) Bonhommeau, S.; Guillon, T.; Lawson Daku, L. M.; Demont, P.; Sanchez Costa, J.; Létard, J.-F.; Molnár, G.; Bousseksou, A. Photoswitching of the Dielectric Constant of the Spin-Crossover Complex $[\text{Fe}(\text{L})(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Angew. Chemie Int. Ed. **2006**, *45* (10), 1625–1629.

<https://doi.org/10.1002/anie.200503252>.

- (136) Matsuzawa, S.; Tazoe, K.; Nojiri, H.; Iijima, F.; Oshio, H. Correlation among Charge, Dielectric, and Magnetic Properties in Electron-Transfer-Type Spin-Crossover Systems. *Chem. Lett.* **2014**, *43* (7), 1173–1175.
<https://doi.org/10.1246/cl.140274>.
- (137) Lefter, C.; Gural'skiy, I. A.; Peng, H.; Molnár, G.; Salmon, L.; Rotaru, A.; Bousseksou, A.; Demont, P. Dielectric and Charge Transport Properties of the Spin Crossover Complex [Fe(Htrz)₂ (Trz)](BF₄). *Phys. status solidi - Rapid Res. Lett.* **2014**, *8* (2), 191–193.
<https://doi.org/10.1002/pssr.201308256>.
- (138) Diaconu, A.; Lupu, S.-L.; Rusu, I.; Risca, I.-M.; Salmon, L.; Molnár, G.; Bousseksou, A.; Demont, P.; Rotaru, A. Piezoresistive Effect in the [Fe(Htrz)₂ (Trz)](BF₄) Spin Crossover Complex. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8* (13), 3147–3151. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.7b01111>.
- (139) Petrychuk, M. V.; Grygoruk, V. I.; Pavlyuk, S. P.; Serdeha, I. V.; Felinskyi, G. S.; Kanevskii, V. I.; Koliienov, S. O.; Savenkov, S. N.; Oberemok, E. A.; Kolomiets, I. S.; Klimov, A. S.; Sitnichenko, A. O.; Oliynyk, V. V.; Zagorodnii, V. V.; Matzui, L. Y.; Vovchenko, L. L.; Gural'skiy, I. A.; Kucheriv, O. I.; Popov, M. O.; Launets, V. L.; Nikytenko, A. L.; Vitusevich, S. Interaction of Microwave Radiation with Nanostructured Composites: Toward Effective Selective Adsorbers. In *Interaction of physical fields with nanostructured materials*; Forschungszentrum Jülich, 2020; pp 195–250.
- (140) Kucheriv, O. I.; Fritsky, I. O.; Gural'skiy, I. A. Spin-Crossover in Fe^{II} Cyanometallic Frameworks. *Inorganica Chim. Acta* **2021**, *521*, 120303.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120303>.
- (141) Liu, M.; Sternbach, A. J.; Wagner, M.; Slusar, T. V.; Kong, T.; Bud'ko, S. L.; Kittiwatanakul, S.; Qazilbash, M. M.; McLeod, A.; Fei, Z.; Abreu, E.;

- Zhang, J.; Goldflam, M.; Dai, S.; Ni, G.-X.; Lu, J.; Bechtel, H. A.; Martin, M. C.; Raschke, M. B.; Averitt, R. D.; Wolf, S. A.; Kim, H.-T.; Canfield, P. C.; Basov, D. N. Phase Transition in Bulk Single Crystals and Thin Films of VO₂ by Nanoscale Infrared Spectroscopy and Imaging. *Phys. Rev. B* **2015**, *91* (24), 245155. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.245155>.
- (142) Yin, C.; Zhang, R.; Qian, G.; Fu, Q.; Li, C.; Wang, M.; Zhu, C.; Wang, L.; Yuan, S.; Zhao, X.; Tao, H. Unusual Magnetic Transition near Metal-Insulator Transition and Paramagnetic Anomaly in VO₂. *Appl. Phys. Lett.* **2017**, *110* (17), 172404. <https://doi.org/10.1063/1.4982589>.
- (143) Zhang, R.; Fu, Q. S.; Yin, C. Y.; Li, C. L.; Chen, X. H.; Qian, G. Y.; Lu, C. L.; Yuan, S. L.; Zhao, X. J.; Tao, H. Z. Understanding of Metal-Insulator Transition in VO₂ Based on Experimental and Theoretical Investigations of Magnetic Features. *Sci. Rep.* **2018**, *8* (1), 17093. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-35490-5>.
- (144) Smith, N. Classical Generalization of the Drude Formula for the Optical Conductivity. *Phys. Rev. B* **2001**, *64* (15), 155106. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.155106>.
- (145) Shin, J.-H.; Moon, K.; Lee, E. S.; Lee, I.-M.; Hyun Park, K. Metal-VO₂ Hybrid Grating Structure for a Terahertz Active Switchable Linear Polarizer. *Nanotechnology* **2015**, *26* (31), 315203. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/31/315203>.
- (146) Cocker, T. L.; Titova, L. V.; Fourmaux, S.; Bandulet, H.-C.; Brassard, D.; Kieffer, J.-C.; El Khakani, M. A.; Hegmann, F. A. Terahertz Conductivity of the Metal-Insulator Transition in a Nanogranular VO₂ Film. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97* (22), 221905. <https://doi.org/10.1063/1.3518482>.
- (147) Khan, M. H.; Pal, S.; Bose, E. Frequency-Dependent Dielectric Permittivity and Electric Modulus Studies and an Empirical Scaling in (100-x)BaTiO₃/(x)La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ Composites. *Appl. Phys. A* **2015**, *118* (3),

- 907–912. <https://doi.org/10.1007/s00339-014-8810-8>.
- (148) Ren, Y.; Oswald, I. W. H.; Wang, X.; McCandless, G. T.; Chan, J. Y. Orientation of Organic Cations in Hybrid Inorganic–Organic Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ from Subatomic Resolution Single Crystal Neutron Diffraction Structural Studies. *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16* (5), 2945–2951. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b00297>.
- (149) Whitfield, P. S.; Herron, N.; Guise, W. E.; Page, K.; Cheng, Y. Q.; Milas, I.; Crawford, M. K. Structures, Phase Transitions and Tricritical Behavior of the Hybrid Perovskite Methyl Ammonium Lead Iodide. *Sci. Rep.* **2016**, *6* (1), 35685. <https://doi.org/10.1038/srep35685>.
- (150) Wang, B.; Wu, Q.; Fu, Y.; Liu, T. A Review on Carbon/Magnetic Metal Composites for Microwave Absorption. *J. Mater. Sci. Technol.* **2021**, *86*, 91–109. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.12.078>.
- (151) Yang, S.; Vaseem, M.; Shamim, A. Fully Inkjet-Printed VO_2 -Based Radio-Frequency Switches for Flexible Reconfigurable Components. *Adv. Mater. Technol.* **2019**, *4* (1), 1800276. <https://doi.org/10.1002/admt.201800276>.

ДОДАТКИ

ДОДАТОК А

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

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 випромінювання / 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.

Документ підписано у сервісі Вчасно (продовження)
Thesis_Kucheriv_compressed.pdf

Документ відправлено: 17:23 22.08.2022

Власник документу

Електронний підпис

17:23 22.08.2022

Ідентифікаційний код: 3530706303

Кучерів Олеся Ільківна

Власник ключа: Кучерів Олеся Ільківна

Час перевірки КЕП/ЕЦП: 17:23 22.08.2022

Статус перевірки сертифікату: Сертифікат діє

Серійний номер: 3ED5083160DBC59B0400000045770D00937F9600