

ВІДГУК

офіційного опонента доктора фізико-математичних наук, професора Зауличного Ярослава Васильовича на дисертацію Мельника Максима Петровича «Електронна структура перовськіто-подібних оксидів ванадію і нікелю з рідкоземельними елементами» подану на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Дисертація Мельника М.П. на тему «Електронна структура перовськітоподібних оксидів ванадію і нікелю з рідкоземельними елементами» присвячена вивченню електронно-зонної структури, заселеності електронних станів та магнітних властивостей оксидних лантаноїдів ванадію і нікелю в кристалізованих в структурах перовськіту. Дисертація обсягом 149 сторінок містить 63 рисунки, 19 таблиць та список використаних джерел 132 найменування. Вона складається з анотації зі списком публікацій за темою дисертації, вступ, 4-х розділів і загальних висновків.

В анотації стисло викладені основні наукові результати отримані автором при застосуванні експериментальних і теоретичних методів досліджень, використаних автором.

У вступі обґрунтовані вибір сімейства оксидів $LnMeO_3$ ($Me = V, Ni$; $Ln = Y, La, Nd, Sm, Gd$) і **актуальність** виконаних досліджень, яка визначається необхідністю вивчення методами зонних квантово-механічних розрахунків і рентгено-електронної та рентгенівської спектроскопії, відсутніх даних про електронно-зонну будову, заселеність електронних станів атомів, потрібних для з'ясування магнітної структури цих матеріалів. Показаний зв'язок з науковими програмами, темами, планами відділу спектроскопії твердого тіла Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України. розкриті мета, завдання і предмет досліджень атестованих об'єктів, вказана комплексність методів досліджень та чітко сформульовані 4 положення наукової **новизни одержаних автором результатів**. Висвітлені практичні значення одержаних результатів, особистий внесок здобувача та вказана апробація результатів дисертації.

Перший розділ дисертації присвячений літературному огляду хімічного складу, кристалічної структури та досліджень їх електронної будови і властивостей оксидів з загальною формулою $LnMeO_3$ (де Ln - рідкоземельний елемент (РЗЕ) або ітрій, Me - катіони 3d-металів). Для описаної їх кристалічної структури з розглянутого фактору визначення стабільності структури перовськітів, використовуючи коефіцієнт толерантності (t) Гольдшмідта, автор відмітив, що іонні радіуси V^{3+} більше $0,78\text{\AA}$ та $Ni^{2+} \approx 0,69\text{\AA}$ дають більшу стабілізацію сполуки в октаедрах, тоді як менші значення могли би привести до гіршої стабільності. Це очевидно спонукало автора до вибору лантаноїдів

$LnMeO_3$ саме з перехідними металами ($Me=V, Ni$), при оптимальних розмірах іонів Y, La, Nd, Sm, Gd .

Проведений автором детальний аналіз тонкої структури рентгено-електронних спектрів трифторидів та оксидів рідкоземельних елементів показав, що в спектрах низько-енергетичних електронів спостерігається дві групи ліній. Вони лежать в енергетичних інтервалах 0 - 16 та 15 - 50 eV, які можна віднести відповідно до електронів з заселених валентних молекулярних орбіталей (ВМО) і внутрішніх валентних молекулярних орбіталей (ВВМО). При цьому, структура першої групи в основному обумовлена лініями $La5d$ -, $6s$ - і $F2p$ -, $O2p$ -електронів, тоді як друга група складається з низько-енергетичних заповнених $Ln5p$ -, $5s$ - та $F2s$ -атомних орбіталей сусідніх атомів і автори очікують, що однієї з можливих причин виникнення складної структури в області $Ln5p$ - – $O2s$ -електронів є утворення ВВМО.

Серед оглянутих фізичних властивостей дисертант відмічає температурні залежності зміни провідності з напівпровідникової на металічну та стрибко-подібне зменшення об'ємів лантанодів нікелатів при появі заселеності $4f$ -рівнів. При цьому зростання однакових температур цих фазових переходів внаслідок збільшенні заселення $4f$ -рівнів вимагає вивчення їх електронно-зонної структури. Аналізуючи дослідження магнітних властивостей лантанодів ванадію і нікелю автор вказує, що магнітна структура цих сполук все ще залишається практично не вивчена, хоч різке збільшення χ^{-1} при 130 К було проінтерпретоване, як поява впорядкування магнітних моментів, локалізованих на атомах нікелю та ванадію. До того ж він відмічає виявлені залежності величин магнітних моментів сполук перехідних металів від внутрішніх незаповнених d - та f - оболонки, а неспарені d - електрони катіонів ванадію та нікелю в ряді окремих випадків обумовлюють магніто-упорядковані стани. Крім того через відсутність систематичних досліджень все ще існує ряд протиріч щодо загальної картини участі окремих атомів, досліджуваних сполук, та ролі їхніх окремих орбіталей при формуванні загального магнітного моменту оксидів $LnMeO_3$ (Ln – рідкоземельний елемент, $Me= Ni, V$).

Розглядаючи крім описаного модельне уявлення про будову енергетичних зон і електронної будови оксидів перехідних металів дисертант вказує, що в методичному плані на сьогоднішній день відсутні систематичні дослідження цих оксидів з одночасним використанням методів рентгено-електронної, рентгенівської емісійної спектроскопії і зонних розрахунків. А саме, відсутня інформація про їхні енергетичні характеристики, спінові і заселеності електронних станів атомів, невідомою залишилась природа міжатомних хімічних зв'язків, структура валентних зон і зон провідності, відсутні відомості про залежності цих характеристик від атомного складу сполук.

На основі проведеного аналізу літературних даних і виявлених нез'ясованими ряду питань автор дисертації чітко сформулював наукові завдання досліджень для досягнення поставленої мети даної роботи.

В другому розділі розглянуті:

1. Основні принципи рентгено-електронної спектроскопії, яка ґрунтується на рівнянні фотоефекту Ейнштейна і показана схема рентгено-електронного спектрометра. Автор вказує необхідне для проведення досліджень визначення роздільної здатності спектрометра через залежність енергетичної ширини лінії $\Delta E_{\text{л}}$, вимірюваної на половині її інтенсивності $\Delta E_{\text{л}} = \Delta E_{\text{рив}} + \Delta E_{\text{ап}} + \Delta E_{\text{hv}} + \Delta E_{\text{н.з.}}$, де $\Delta E_{\text{рив}}$ – ширина енергетичного рівня, з якого іонізується реєстрований в подальшому електрон; $\Delta E_{\text{ап}}$ – апаратне розширення, пов'язане з неможливістю здійснення ідеального фокусування електронів; ΔE_{hv} – ширина на напів- висоті використаної рентгенівської лінії; $\Delta E_{\text{н.з.}}$ – розширення, пов'язане з нерівномірною зарядкою частин порошку. Це дає можливість контролювати відображення положень енергетичних рівнів атомів в остові і валентній смузі.

2. Рентгенівська емісійна спектроскопія, яка завдяки правилам відбору дозволяє визначати енергетичний розподіл парціальних електронних станів в валентній смузі, визначати енергетичне розташування особливих точок і співвідношення між їх інтенсивностями та судити про енергетичні ширини валентних смуг. Автор послідовно розкрив залежність розподілу інтенсивностей рентгенівських емісійних смуг від частоти випромінювання, імовірності переходу електрона із стану в валентній смузі на остівний енергетичний рівень атома та густини валентних електронних станів. Наведені призначення та технічні характеристики рентгено-флюоресцентного спектрометра САРФ-1, який автор використовував для дослідження рентгенівських емісійних смуг обраних в роботі матеріалів.

3. Основи теорії функціоналу густини як методу рішення квантової задачі багатьох тіл викладені в п.п. 2.2 досить ґрунтовно мають скоріше навчальний характер, тоді як особливості застосування методу розрахунків даних об'єктів подані в підрозділі 2.3.

4. Методичні особливості досліджень електронної структури сполук оксидів ванадію та нікелю з рідкоземельними елементами та рентгеноструктурним аналізом, яким була підтверджена однофазність досліджуваних зразків і відповідність їх параметрів кристалічних ґраток літературним даним поданим в табл.2.1. Для дослідження електронної будови згаданих оксидів застосований комплексний підхід, заснований на використанні: а) рентгено-електронних і рентгенівських спектрів; б) зонних розрахунків у наближенні лінійного методу приєднаних плоских хвиль (ЛПХВ) із градієнтною апроксимацією електронної густини (GGA-generalized gradient

approximation) при застосуванні програмного коду Wien2k. Вказано, що збудження рентгенівських фотоелектронних спектрів на спектрометрі SERIES 800XPS англійської фірми Kratos Analytical здійснювалося за допомогою $AlK\alpha$ -рентгенівського випромінювання з енергією фотонів 1486,6 eV. Температура досліджуваних зразків в процесі отримання рентгено-електронних спектрів підтримувалась близькою до кімнатної, а врахування зарядки зразків під час зйомки відбувалося за допомогою калібрування шкали по положенню 1s- рівня вуглецю, тому точність визначення енергії зв'язку електронів складала – 0,1 eV, завдяки чому отримані результати є безперечно достовірними. Досліджені в роботі $OK\alpha$ -смуги, що відповідають переходу $2p \rightarrow 1s$, разом з рентгено-електронними даними про енергію зв'язку $O1s$ -електронів дозволили одержати інформацію про розподіл валентних $O2p$ -електронів, тому автор отримав достовірний експериментальний енергетичний розподіл валентних електронів.

4. В п.п. 2.3 особливості використаного спінополяризованого варіанту методу з врахуванням кореляцій $Ln4f$ - і $Me3d$ - електронів у формалізмі GGA+U для розрахунку повної та парціальних густин станів, дисперсійних залежностей $E(k)$ оксидів включають: а) вибір радіусів непересічних атомних МТ (muffin-tin) сфер; б) використання у розрахунках густини станів 75 точок в не зведений частині зони Бріллюєна, APW+lo- базисів для апроксимації хвильових функцій $Ln4f$ -, $Me3d$ - і $O1, O2p$ -електронів і базисів LAPW для інших симетрій. Значення $U_{eff} = U - J$ (U та J - кулонівських і обмінних параметрів для атомів РЗМ і ПМ металів вибиралися таким чином, щоб значення енергій зв'язку електронів, отримані з рентгеноелектронних спектрів, були близькі до значень енергій одержаних з розрахунків. Розрахунки проводились за кристалографічними даними поданими в табл. 2.1.

Вказані методичні особливості експериментальних і теоретичних досліджень свідчать про достовірність отриманих наукових результатів.

Третій розділ присвячений вивченню електронної структури ванадитів $LnVO_3$ ($Ln = La, Nd, Sm, Gd, Y$). Загальна структура досліджень складається: а) із порівняння суміщених за енергіями Фермі розрахованих енергетичних розподілів густин електронних станів та розподілу фото-електронів по їх енергіях зв'язку; б) аналізу повних вкладів в енергетичний розподіл густин заповнених і вакантних станів усіх сортів атомів та їх парціальних густин станів кожної симетрії; в) аналізу зонної структури на основі дисперсійних залежностей $E(k)$ вздовж прямих, які з'єднують точки високої симетрії зони Бріллюєна в оксидах-лантанідах V і Ni ; г) із порівняння розрахованих магнітних моментів в атомних МТ-сферах, в міжсферній області (M_{mc}) і комірці ($M_{ком}$); д) із порівняння розрахованих повних зарядів (Q) валентних і субвалентних електронів та парціальні заряди (в одиницях заряду електрона e^-)

на орбіталях атомів оксидів $LnMeO_3$ ($Ln = La, Nd, Sm, Gd, Y, Me = V$ і Ni) для станів електронів зі спіном вгору (\uparrow) і спіном вниз (\downarrow).

При аналізі в п.п. 3.1 електронної будови ванадиту лантану $LaVO_3$ автор із суміщення рентгенівських електронних спектрів (РЕС) і теоретично розрахованих повних густин станів виявив наявність валентної a і субвалентної b смуг про що свідчить асиметрія піку a і чітке розщеплення піку b експериментального РЕС, відповідно.

Істотним вкладом в з'ясування природи і структури міжатомних зв'язків вважаю порівняння розрахованих енергетичних розподілів густин заповнених станів яким дисертант показав, що біля рівня Фермі в області енергій ($-3,0 \div -7,6$ eV) зосереджені гібридизовані стани атомів ванадію і кисню із спінами вгору і вниз з мізерним додатком $La6s$ - і $5d$ -електронів. Вони відображають основні ковалентно-іонні міжатомні взаємодії з вдвічі більшим переносом електронів від ванадію до кисню O_2 ніж до O_1 . Це впливає з різниці в величинах повних густин станів на іонах O_1 і O_2 і свідчить про більшу іонність зв'язків $V-O_2$ ніж $V-O_1$ в досліджуваному оксиді. Особливо важливим для розуміння природи хімічних зв'язків є виявлена гібридизація субвалентних станів в інтервалі низьких енергій ($-15,2 \div -20,8$ eV), яку дисертант генетично пов'язує з перекриттям $La5p_{3/2,1/2}$ - і $O2s$ - електронних станів, бо величини розщеплення $O12s$ - та $La5p_{3/2}$ - станів є близькими, що свідчить про певну ступінь їх гібридизації. Водночас розрахована автором величина розщеплення $O12s$ -станів набагато менша, що свідчить про їх набагато нижчу ступінь гібридизації ніж $O22s+La5p_{3/2}$ -станів. Оскільки максимальні значення повних густин $O12s$ -станів більші в 4 рази ніж в сфері цього атома, а $O22s$ -станів в 8 раз, то це - наслідок переносу на іони кисню електронів з $La5p_{3/2,1/2}$ -станів, які знаходяться в цьому діапазоні енергій. При цьому $O22s+La5p_{3/2}$ -стани забезпечують субвалентні ковалентно-іонні $La - O_2$ зв'язки, тоді як субвалентні $La - O_1$ зв'язки є майже чисто іонними. На жаль, розглянуті тут співвідношення між парціальними та повними густинами станів, як і в приферміївській області енергій так і низько-енергетичному ($-15,2 \div -20,8$ eV) діапазоні субвалентних станів автор детально не проаналізував і не виявив відмінності у взаємодії між катіонами лантану та аніонами O_1 і O_2 . Проте, зважаючи на виявлені надзвичайно малі внески $La6s$ - і $La5d$ -станів, як в повну, так і в парціальні густини станів атомів лантану в смугу a поблизу рівня Фермі, автор показав, що лантан знаходиться в стані $La3^+$, внаслідок чого хімічний зв'язок атомів лантану з атомами оточення в ґратці обговорюваного ванадиту є в основному іонним і відносно слабким. Тому дисертант встановив дуже важливу для матеріалознавства причину утворення твердих розчинів на основі обговорюваного оксиду «прямує» по лінії заміщення атомів лантану.

Слід відзначити, що важливим результатом є знайдена розташована ще ближче до E_f в інтервалі (0,0 -2,0 eВ) зона спін-поляризованих Vd - і з невеликою домішкою Op -електронів, заселеність станів яких автором використана для визначення магнітних моментів цього кристалу. Також важливими для використання в мікроелектроніці є визначені електронні заряди на усіх орбіталях іонів кристалу.

Розрахунок дисперсійних залежностей $E(k)$ вздовж точок високої симетрії зони Бріллюена розкрив характеристики зонної структури $LaVO_3$, необхідні для розробок елементів мікроелектроніки. Виявлено, що цей кристал завдяки наявності на стелі валентної зони заповнених із спінами вгору в основному Vd_{xy} -, d_z^2 - та d_{yz} - і в меншій мірі $d_{x^2-y^2}$ -, d_{xz} -орбіталей та відділеної щільною вузької зони вакантних з спінами вгору Vd_{yz} -станів, на дні зони провідності є вузько-щільовим напівпровідником з шириною непрямої забороненої зони $E_g = 0,3$ eВ. Водночас заповнені Op - і вакантні Vd_z^2 -стани із спінами вниз розділені широкою забороненою зоною $E_g = 3,7$ eВ.

Заміна в ванадиті La на Nd (п.п. 3.2) внаслідок заселення $4f$ -рівня чотирма електронами з енергією $\sim -7,0$ eВ, відображається розщепленням смуги a в PEC, поряд з наявністю смуги b , що підтверджує відповідність даних експерименту (PEC) та розрахунків повної густини валентних станів досліджуваного $NdVO_3$. Слід відмітити, що у порівнянні з $LaVO_3$ тут при гібридизації $V3d$ - з $O_1 2p$ - і $O_2 2p$ -станами енергетичні ширини їх розщеплення приблизно однакові ~ 5 eВ, як в області $E = (-2,5 \div -7,3)$ eВ так і при гібридизації $Nd5p_{3/2}$, $5p_{1/2}$ і $O_{1,2} s$ -станів в діапазоні $E = (-16,0 \div -21,0)$ eВ. Це свідчить про близькі ступені перекриття $V3d$ - та $O_1 2p$ - і $O_2 2p$ - хвильових функцій, так само як і $Nd5p_{3/2}$, $5p_{1/2}$ та $O_1 s$ - і $O_2 s$ -станів. Однак автор не проаналізував відмінності в зростанні повних густин станів на іонах O_1 і O_2 , які в обох діапазонах на O_2 вдвічі більші ніж на O_1 , що свідчить про вдвічі більший перенос електронів від металів на іон O_2 .

Також, в $NdVO_3$, як і в $LaVO_3$ в ближче до E_f в інтервалі (0,0 -2,0 eВ) зона спін-поляризованих Vd - і з невеликою домішкою Op -електронів, заселеність станів, яких автором використана для визначення магнітних моментів цього кристалу. Також важливими для використання в мікроелектроніці є визначені електронні заряди на усіх орбіталях іонів кристалу. Дисертант стверджує, що електрони в $Nd4f$ -стані, через відсутність його розщеплення, незадіяні у зв'язках, при тому що вакантні $Nd4f$ -стани виявляються рознесеними по енергетичній шкалі, тобто, являються сильно поляризованими, а їх розщеплення, скоріше за все, обумовлено кристалічним полем самого оксиду. Однак не ясно чому це поле не розщеплює заповнений $Nd4f$ -стан, можливо через сильну обмінну взаємодію, яка не стосується вакантних станів.

Вплив неодиму на електронно-зонну структуру виявився в збільшенні забороненої щілини до 0,5 еВ, яка є прямою і розташована в центрі Зони Бріллюена в точці Г. Отримані значення для підсистеми спінів вниз: виявили більшу ширину забороненої щілини, яка становить 3,94 еВ і вона також є прямою та знаходиться в точці Г. Автором показано, щілина між станами зі спіном вгору сформована Vd_{yz} -станами на стелі валентної зони і вакантними Vd_{xy} -станами на дні зони провідності. Водночас заборонена зона між станами вниз знаходиться між заселеними Op - та вакантними Vd_{xy} -станами.

На основі розрахованих зарядів електронів в різних станах з спінами вгору і вниз в дисертації визначені магнітні моменти в атомних МТ- сферах, в міжсферній області (Ммс) і комірці (Мком) оксиду $NdVO_3$, що необхідно для електронних приладів.

В дисертації (п.п. 3.3 рис. 3.12) Мельник М. П. виявив дуже важливий, для розкриття природи хімічних зв'язків і цікавий ефект розщеплення, густини заповнених $Sm4f$ - станів, розширюючись в смугу до $\Delta E \sim 2$ еВ в ванадиті $SmVO_3$ і нікелаті $SmNiO_3$, на відміну від надзвичайно локалізованих $4f$ -станів в ванадатах і нікелатах неодиму та гадолінію. Слід відмітити, що цей ефект теж супроводжується збільшенням розщеплення $Sm5p_{1/2, 3/2}$ -станів у порівнянні з $Nd5p_{1/2, 3/2}$ -станами. При цьому розширене розщеплення $Sm4f$ - станів відобразились лише в асиметрії смуги a в PEC і в чіткому розділенні підсмуги b , що відображає в PEC збільшене розщеплення $Sm5p_{1/2, 3/2}$ -станів. Автор вказує, що високо поляризовані $Sm4f$ - стани, які повністю знаходяться в енергетичному інтервалі $Vd+O_{1,2}p$ гібридизованої смуги, розщеплюються кристалічним полем $SmVO_3$, не пояснюючи чому не розщеплені кристалічними полями $Nd4f$ - та $Gd4f$ -рівні в їх ванадатах і нікелатах. Очевидно, що причиною є не згадана автором велика відмінність параметрів ґратки $SmVO_3$ і $SmNiO_3$, від таких з неодимом і гадолінієм. До того ж в $SmVO_3$ пікове значення густини поляризованих, приферміївських заселених Vd -станів виявилось на 2,5 стани/еВ/спін більше ніж в усіх інших досліджених ванадатах, що важливо для з'ясування розподілу магнітних моментів. В низько-енергетичному інтервалі субвалентні $Sm5p_{1/2, 3/2}$ - та $O_{1,2} 2s$ -стани виявились ще більш розщепленими ніж в ванадиті неодиму, а рознесені їх підсмуги співпадають по енергіях. Перекриття цих орбіталей і їх гібридизація спричиняє вдвічі більший перенос електронів на аніони O_2 ніж на аніони O_1 , що свідчить про вдвічі більшу іонність зв'язку $Sm-O_2$ ніж $Sm-O_1$.

Розрахунок дисперсійних залежностей $E(k)$ вздовж прямих, які з'єднують точки високої симетрії зони Бріллюена в сполучі $SmVO_3$ теж виявив велику різницю в заборонених зонах між електронними станами спінів вгору і спінів вниз. При цьому перша щілина 0,57 еВ є більша ніж в ванадатах лантану і неодиму, а

друга навпаки зменшилась до 3,79 еВ. Магнітні моменти розраховані на основі визначених електронних зарядів іонів зі спіном вгору і спіном вниз зросли за рахунок збільшення числа $4f$ електронів, на іонах ванадію вони є близькими.

Важливо, що отриманий дисертантом енергетичний розподіл валентних електронів в $GdVO_3$ п.п.3.4 так само, як в ванадатах La , Nd і Sm містить іонно-ковалентну $Vd+Op$ -гібридну смугу з мізерними домішками Vs,p -станів і вдвічі більшим електронної густини від V до O_2 ніж від V до O_1 та прифермієвський пік високо-поляризованих Vd - з десятою часткою Op -електронів. Проте енергія високо інтенсивних і дуже локалізованих $Gd4f$ -заповнених станів знизилась до -8,3 еВ і їх розподіл вийшов з енергетичного інтервалу розміщення гібридизованих $Vd+Op$ -станів. При цьому автор відмічає, що ступінь гібридизації $Gd5p_{1/2}$, $5p_{3/2}$ та $O2s$ - станів незначна, бо вони є енергетично відокремлені один від одного і суттєво локалізовані через підвищення енергій зв'язку $Gd5p_{1/2}$, $5p_{3/2}$ -електронів внаслідок зростання заселеності іонів гадолінію. Важливим результатом розрахунку електронно-зонної структури $GdVO_3$ є виявлені найбільші, серед досліджених лантанодів, ширини заборонених зон між станами спін вгору ($\Delta E_g=0,93$ еВ) і між станами спін вниз ($\Delta E_g=4,2$ еВ). На відміну від визначених магнітних моментів на Nd і Sm , які були на одиницю менші ніж число $4f$ -електронів, в магнітний момент Gd відповідає його числу $4f$ -електронів.

Подібність кристалічних структур, електронних конфігурацій, хімічна схожість та близькість іонних радіусів YVO_3 і $LaVO_3$ спонукали дисертанта знайти (п.п. 3.5) схожість їх електронних структур, яка виявилась у наявності смуги (а) зв'язуючих гібридизованих $Vs,p,d+Op$ -станів іонно-ковалентного типу та смуги b із складною розщепленою структурою гібридизованих $Y4p_{3/2,1/2}$ і $O2s$ -квазіістівних субвалентних станів. Структуру цих смуг повністю відображає РЕС, що свідчить про утворення внутрішніх молекулярних орбіталей, що забезпечують додаткові субвалентні міжатомні хімічні зв'язки в сполуці YVO_3 . Як і в лантанодіах із співвідношень величин повних заселених густин станів іонів кисню в позиціях O_1 і O_2 видно, що перенос електронів на O_2 вдвічі більший ніж на O_1 забезпечує більшу ступінь іонності зв'язку $V-O_2$. Крім того показано, що спін-поляризовані прифермієвські електрони знаходяться в основному у d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} та в меншій мірі d_{xy} станах з домішкою Op -орбіталей, магнітний момент ванадію, розрахований на цих даних близький до таких в лантанодіах. Розрахована автором електронно-зонна структура виявилась подібною до лантанодів з шириною забороненої зони між зайнятими і вакантними станами із спіном вгору ($\Delta E_g=0,75$ еВ) та спінами вниз ($\Delta E_g=4,09$ еВ).

В п.п. 3.6 висвітлено вплив рідкоземельних елементів атома ітрію на електрону будову ванадитів $LnVO_3$ ($Ln = La, Nd, Sm, Gd, Y$). Показано зростання величини заборонених щілин між зайнятими і вакантними станами із спіном вгору та залежність величин заборонених зон між зайнятими і вакантними станами із спіном вниз при заміні в ванадатах лантаноїдів з більшим числом $4f$ -електронів. При цьому не пояснено особливість залежності величини забороненої зони для спінів вниз в $SmVO_3$. Також нез'ясований різкий спад магнітного моменту на атомі ванадію за незмінності електронних зарядів на атомах ванадію та кисню.

Четвертий розділ присвячений вивченню електронної структури нікелатів $LnNiO_3$ ($Ln = Nd, Sm, Gd$).

Як і в ванадатах енергетичний розподіл валентних електронів, що складається з двох смуг a і b відображається в PEC, підтверджуючи достовірність розрахунків електронної структури (п.п. 4.1) $NdNiO_3$. На відміну від ванадитів широка ($-7.0 \div 0.0$ eV) розщеплена смуга, утворена гібридизованими $Ni3d$ - і $O2p$ - з малими домішками Nds,d та Nis,p -станами перетинає рівень Фермі при орієнтації спінів вгору, тоді як заповнені і вакантні станами зі спіном вниз розділяє широка заборонена зона $\Delta E_g = 3.94$ eV. Слід відмітити, як і в ванадатах внаслідок вдвічі більшого переносу електронів на аніони O_2 ніж на O_1 іонність зв'язків $Ni-O_2$ в 2 рази більша ніж $Ni-O_1$. При цьому цікаво, що пік локалізованих $Nd4f$ -електронів зосереджений серед цієї зони з енергією -4.6 eV, тоді як в $NdVO_3$ енергія його локалізації -6.2 eV. Про знайдені автором внутрішні молекулярні орбіталі в інтервалі $(-20.0 \div -15.0$ eV) свідчать однакові діапазони розщеплення $Nd5p_{3/2,1/2}$ - та $O2s$ -станів в позиціях O_1 і O_2 , а співвідношення величин повних густин станів на O_1 і O_2 теж вказує на більшу ступінь іонності зв'язків $Nd-O_2$ ніж $Nd-O_1$. На відміну від ванадатів заселення спин-поляризованих вгору $Ni3d$ -станів істотно компенсується електронами із спінами вниз, тому поряд із зменшеним внеском нікелю основний вклад в магнітний момент вносять $Nd4f$ -електрони.

В нікелаті самарію (п.п. 4.2) широка ($-7.0 \div 0.0$ eV) розщеплена смуга, як і в $NdNiO_3$, утворена гібридизованими $Ni3d$ - і $O2p$ - з малими домішками Sms,d та Nis,p -станами перетинає рівень Фермі при орієнтації спінів вгору, тоді як заповнені і вакантні станами зі спіном вниз розділяє, дещо менша ніж в $NdNiO_3$, широка заборонена зона $\Delta E_g = 3.43$ eV. При цьому в $SmNiO_3$ зберігається вдвічі більша ступінь іонності зв'язків $Ni-O_2$ ніж $Ni-O_1$. Водночас заповнені $Sm4f$ -стани виявились розщепленими з шириною ~ 2.0 eV і зміщеними в низько-енергетичний бік до ~ -6 eV опинившись майже на дні гібридизованої смуги a . До того ж змінилась форма густини станів головного низько-енергетичного максимуму цієї смуги внаслідок його розширення при незмінності розподілу

станів із спіном вниз. Ці відмінності також спостерігаються і у між дисперсійними залежностями $E(k)$ в $NdNiO_3$ і $SmNiO_3$. Це свідчить про певний вклад розщеплених $Sm4f$ -станів у гібридизаційну взаємодію іонів нікелю і кисню внаслідок відмінності параметрів ґраток $SmVO_3$ та $SmNiO_3$ від інших лантановидів. Так само як і в нікелаті неодиму, заселення спін-поляризованих вгору $Ni3d$ -станів істотно компенсується електронами із спінами вниз, тому поряд із зменшеним внеском нікелю основний вклад в магнітний момент вносять $Sm4f$ -електрони.

Максимуми і особливості PEC нікелату гадолінію (п.п. 4.3) чітко відображають наявність двох смуг a і b та відокремленого локалізованого піку $Gd4f$ -електронів, що відповідають розрахованим валентній смузі a в енергетичній області $E \approx 0,0 \div -6,6$ еВ, яка утворена гібридизованими станами атомів нікелю та кисню і смузі b в області глибоких значень енергії електронів ($\sim -17,5$ еВ), котра є результатом гібридизації електронних станів $Gd5p_{3/2, 1/2}$ гадолінію та $2s$ кисню. Асиметрія та низько-енергетична особливість $OK\alpha$ -смуги відображає достовірність розподілу $O2p$ -станів. Слід відмітити, що значне зниження енергетичного положення $Gd4f$ -електронів і віддалення їх від гібридизованої $Nis,p,d + O2p$ -смуги, де не зосереджені будь-які інші стани, вказує на відсутність участі $Gd4f$ -електронів в хімічних зв'язках. При цьому форма розподілу густини Nis,p,d -станів в $GdNiO_3$ виявилась такою ж як в $NdNiO_3$ і відрізняється від менш розділеної густини Nis,p,d -станів в $SmNiO_3$. Оскільки $Nd4f$ -електрони в $NdNiO_3$ не вносять змін в енергетичний розподіл Nis,p,d -станів, так само як і $Gd4f$ -електрони в $GdNiO_3$, то слід вважати, що $Nd4f$ -електрони в $NdNiO_3$ теж не задіяні в хімічних зв'язках. Хоч енергетичні ширини розподілів густин станів $Gd5p_{3/2, 1/2}$ гадолінію та $2s$ кисню звужуються при змінах нікелатів $NdNiO_3 \rightarrow SmNiO_3 \rightarrow GdNiO_3$, їх розщеплені енергетичні інтервали співпадають, вказуючи про їх гібридизацію і утворення субвалентних хімічних зв'язків. Вивчення автором електронно зонної структури виявило, що в $GdNiO_3$ рівень Фермі проходить через низьку густину гібридних $Nis,p,d+Op$ -станів зі спіном вгору, а заповнені і вакантні стани зі спінами вниз розділені широкою забороненою зоною $\Delta E_g = 3,43$ еВ, яка рівна такій в $SmNiO_3$. Внаслідок не участі $Gd4f$ -електронів в хімічних зв'язках $GdNiO_3$ розрахований в роботі магнітний момент відповідає числу $4f$ -електронів, так само, як і в ванадиті гадолінію.

В п.п. 4.4 проведений аналіз залежностей а) заборонених зон ΔE_g нікелатів між заселеними та вакантними станами із спіном вниз від порядкового номеру ($Ln = Nd, Sm, Gd$), що свідчить про зменшення забороненої зони з ростом числа $4f$ -електронів; б) магнітних моментів комірки, Ln і Ni від

збільшення числа $4f$ -електронів; з) електронних зарядів атомів і парціальних станів, які зростають лише у Ln .

Роль сорту $3d$ -металу в формуванні електронної структури оксидів $LnMeO_3$ ($Ln=Nd, Sm, Gd, Me=V, Ni$) висвітлена в п.п.4.5. Показано, що при переході від Nd до Sm зменшення забороненої зони між заповненими і вакантними електронними станами в нікелатах більше ніж в ванадатах. Проте при переході від Sm до Gd в ванадатах ця щілина зростає, тоді як в нікелаті вона залишається незмінною. Магнітні моменти на атомах Ln в обох кристалах лінійно зростають однаково з ростом числа $4f$ -електронів, тоді як значення однакових лінійних залежностей магнітних моментів комірки $LnMeO_3$ від Ln в ванадатах більші ніж в нікелатах завдяки високій густині спин-поляризованих вгору прифермієвських електронів, яка не скомпенсована спінами вниз.

Загальні висновки досить повно відображають отримані результати, доводять і розкривають суть усіх пунктів наукової новизни.

Проаналізований текст дисертаційної роботи Мельника М.П. свідчать про **теоретичну і експериментальну обґрунтованість**, отриманих автором наукових результатів, які не протирічать законам фізики і підтверджують **високий рівень наукової новизни**.

Наукове значення результатів дослідження. Отримані ґрунтовні докази існування субвалентних зв'язуючих смуг утворених внаслідок гібридизації кавзіостівних станів кисню і атомів-лантанодів вносить значний науковий вклад в теорію хімічних зв'язків та міжатомної взаємодії.

Практичне значення результатів дослідження. Отримані дані про електронно-зонну структуру вивчених матеріалів є важливими для розробників елементів мікро- і наноелектроніки, сенсорних пристроїв, тощо. Надана в роботі детальна інформація про структуру і співвідношення вкладів атомів в гібридні валентні і субвалентні смуги є необхідною для синтезу і розробки новітніх матеріалів та можуть бути використані в розробках спец курсів для студентів фізичних, хіміко-технологічних та матеріалознавчих спеціальностей.

Авторефрат дисертації повно і достовірно відображає результати викладені в тексті дисертації.

Поряд з описаними значними досягнення до дисертаційної роботи Мельника М.П. є ряд зауважень:

1. Незрозуміла необхідність досить ґрунтового опису в п.п. 2.2 основи теорії функціоналу густини як методу рішення квантової задачі багатьох тіл, які мають скоріше навчальний характер, оскільки особливості застосуван'ня методу розрахунків даних об'єктів подані в підрозділі 2.3.
2. На жаль, виявлені цікаві співвідношення між парціальними та повними густинами станів кисню, як і в приферміївській області енергій так і низько-

- енергетичному ($-15,2 \div -20,8$ eV) діапазоні субвалентних станів, автор детально не проаналізував і не вказав на відмінності у ступенях іонності зв'язків між катіонами ванадію і лантану та аніонами O_1 і O_2 в лантаноїдах.
3. Знайдені величини заборонених щілин в ванадатих вказують на те, що вони є напівпровідники, бо ізоляторами прийнято вважати матеріали з $E_g > 4 \div 5$ eV.
 4. Дисертант вказує, що високо поляризовані $Sm4f$ - стани, які повністю знаходяться в енергетичному інтервалі $Vd+O_{1,2}p$ гібридизованої смуги, розщеплюються кристалічним полем $SmVO_3$ і $SmNiO_3$, не пояснюючи чому не розщеплені кристалічними полями $Nd4f$ - та $Gd4f$ -рівні в їх ванадатах і нікелатах. Очевидно, що причиною є не згадана автором велика відмінність параметрів ґратки $SmVO_3$ і $SmNiO_3$, від таких з неодимом і гадолінієм.
 5. Варто було використовувати термін заселеність станів замість заряд станів, щоб не плутати їх з зарядами іонів.
 6. В п.п. 3.6 не з'ясовані причини залежностей від числа $4f$ -електронів величин заборонених смуг в сполуках $LnVO_3$ ($Ln = La, Nd, Sm, Gd$), поданих на рис.3.25.
 7. В тексті стор. 126, останній рядок сказано «для атомів лантаноїду основний внесок в значення магнітних моментів на атомі Gd привносять його сильно поляризовані $4f$ -електрони та частково d -електрони», тоді як в табл. 4.6 заселеність Gd -рівня із спінами вгору вниз майже однакові.
 8. Крім цього є ряд технічних зауважень. Наприклад: на рис 1.8 (а, б і с) не вказані: не вказана роздільна здатність Кристал-аналізатор: RbAP ($2\theta=26,136^\circ$); на рис.3.29 (правому) замість q_d написано p_d ; на стор. 111 8-й рядок знизу написано: «найбільший заряд на атомі Nd знаходиться на його d -оболонці», тоді як в табл. 4.2 він найменший, мабуть в тексті мало бути p -оболонка; Через відсутність вказаної точності розрахунку магнітного моменту на Ni не ясно чи він зменшується на 0,002 при переході від неодиму до самарію.

Однак висловлені зауваження не знижують високий науковий рівень та достовірність отриманих автором наукових результатів, не зачіпають вірності сформульованих положень наукової новизни.

Таким чином, можна зробити висновок, що дисертаційна робота Мельника М.П., «Електронна структура перовськіто-подібних оксидів ванадію і нікелю з рідкоземельними елементами» подана на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за актуальністю, ступенем наукової новизни, обґрунтованістю, науковою та практичною цінністю здобутих результатів відповідає спеціальності з 01.04.07 – фізика твердого тіла та вимогам

«Порядку підготовки здобувачів вищої освіти ступеня доктора філософії, кандидата та доктора наук у закладах вищої освіти (наукових установах)», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 23 березня 2016 р. № 261 (зі змінами і доповненнями, внесеними постановами Кабінету Міністрів України від 3 квітня 2019 року №283 та від 19 травня 2023 року №502), а її автор – Мельник Максим Петрович заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Офіційний опонент, проф. докт. фіз.-мат наук
професор кафедри високо-температурних
матеріалів та порошкової металургії НН ІМЗ
ім. Є.О. Патона Національного технічного
університету України ім. Ігоря Сікорського

Ярослав ЗАУЛИЧНИЙ

