

Голові разової спеціалізованої вченої ради
доктору фізико-математичних наук, провідному
науковому співробітнику відділу надпровідності
Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН
України Олександру КАСАТКІНУ

Відгук

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Сухенка Ігоря Віталійовича

«Електронна структура апатитів свинцю та кальцію, допованих перехідними металами та карбонат-іонами», представлену на здобуття ступеня доктора філософії в галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали»

Загальна характеристика та актуальність

Робота присвячена системному дослідженню апатитів – класу матеріалів із виразною кристалохімічною гнучкістю, що допускає ізоморфні заміщення як у катіонній, так і у аніонній підгратках. Дисертант послідовно переходить від широкого огляду та систематизації ефектів заміщення у кальцієвих апатитах (у т.ч. 3d-металами та рідкісноземельними елементами) і карбонатного співзаміщення до сфокусованого аналізу свинцевих ванадат-apatитів, допованих міддю, які й становлять центральний об'єкт дослідження. Така побудова логічно поєднує експеримент і теорію: спектроскопічні/дифракційні спостереження (FTIR, XPS, UV-Vis, ЯМР, XRD) добре узгоджуються з результатами “першопринципних” розрахунків, що виконувались в межах методів, які ґрунтуються на теорії функціоналу густини (Density Functional Theory, DFT) (r2SCAN, DFT+U(+J)), а також з оцінкою термодинамічної стабільності за опуклою оболонкою та аналізом обмінних взаємодій методами типу TB2J. Актуальність обраної теми не викликає сумнівів: апатити є надзвичайно гнучкою платформою для функціональних матеріалів (від біоматеріалів до фотоніки), а у випадку Pb-вмісних апатитів із міддю – потенційними носіями корельованих та, можливо, нетривіальних електронних станів.

Методологія та якість експериментальної частини

Експериментальний блок побудований коректно й послідовно. Для структурної діагностики застосовано лабораторний XRD метод із належними геометричними параметрами сканування; для вібраційної спектроскопії використано як класичні таблетки

KBr (для секції з Са-апатитами та 3d-домішками), так і FTIR у режимі повного внутрішнього відбиття (ATR на кристалі ZnSe) – для блоку з карбонатними співзаміщеннями. Дисертант чітко фіксує вимоги до підготовки зразків, а також звертає увагу на артефакти, наприклад, «ступінчастість» у діапазоні 450–800 нм на UV–Vis спектрах, зумовлену зупинками сканера у колоїдних суспензіях. Для XPS результатів наведено коректне калібрування енергетичної шкали за енергією зв'язку C 1s-рівня, ідентифіковано спектральні компоненти Ca 2p і Pb 4f та зміни ширини/положення піків при карбонатному допуванні. Релевантним доповненням є ЯМР результати (MAS для ^{51}V та статичний режим для ^{207}Pb), що дає незалежний локальний метод для вивчення симетрії оточення та ступеня неупорядкованості.

Дисертант коректно відділяє інтерпретацію, що спирається на експериментальні ознаки, від суто теоретичних міркувань. Для FTIR спектрів у карбонатному блоці коректно ідентифікуються смуги групи CO_3^{2-} та зміни в області, що відповідають комплексам PO_4 , а в XPS результатах добре описані причини появи додаткових компонент і розширення O 1s спектру при зниженні симетрії ґратки. Для UV–Vis результатів наведено фізично обґрунтовану процедуру оцінки ширини забороненої зони завдяки застосуванню методу Таука з вибором показника γ залежно від типу оптичного переходу. У підсумку, експериментальна частина добре поєднана з розрахунковою: там, де це можливо, простежено якісну відповідність між трендами (наприклад, звуженням E_g у Са-НАР при 3d-допуванні) та зміною електронної густини на вузлах домішок за даними XPS.

Зміст розділів і їхня єдність

Розділи, що присвячені кальцієвим апатитам, послідовно демонструють, як катіонне заміщення (Fe, Ni, Cu, Mg, а також РЗМ) модифікує валентну зону, формує додаткові стани та звужує заборонену зону і як це підтверджується оптичними/фотоелектронними вимірюваннями. Розділ про карбонатне заміщення (А-/В-тип) коректно показує протилежні тренди змін параметрів ґратки й локальної кристалічної симетрії та їхній зв'язок зі спектральними ознаками (IR/XPS). Розділ, де зіставляються Са- і Cd-арсенат-апатити, має самостійну цінність: порівняння ступеню ковалентності/йонності хімічного зв'язку, Бейдер-аналіз зарядів і зонних характеристик у двох «матрицях» спрямовує до подальшого обговорення Pb-вмісних систем, підкреслюючи важливу роль при цьому атому металу в каркасі XO_4 .

Ключовий розділ – Cu-заміщені свинцеві ванадат-апатити – на мій погляд, є найсильнішим розділом дисертації. По-перше, відбір сполук-кандидатів спирається не на інтуїцію, а на кількісні критерії термодинамічної доцільності (опукла оболонка за OQMD). По-друге, для пріоритетного складу $\text{Pb}_9\text{Cu}(\text{VO}_4)_6\text{Br}_2$ демонструється збереження

металічного стану та виразна спінова чутливість зонної картини поблизу E_F . По-третє, метод ЯМР враховує енергетику фаз і порівняння близьких магнітних конфігурацій (ФМ/АФМ), для чого обрано методологію TB2J (метод функції Гріна), що суттєво економить обчислювальні ресурси порівняно з суперкомірковим перебором. Особливо відзначу важливу спробу синтезу та первинної валідації інкорпорації атомів міді у $Pb_9Cu(VO_4)_6(OH)_2$: навіть якщо обсяг синтезованих сполук наразі обмежений, поєднання результатів XRD/FTIR/XPS і локальних методів (ЯМР) дає переконливі аргументи на користь реальної заміни, а не просто поверхневого забруднення.

Наукова новизна та значущість

Серед нових результатів, що мають міждисциплінарну вагу, відзначу:

1. Демонстрацію стабільності підгрупи Cu-заміщених Pb-вмісних ванадат-апатитів на основі кількісних критеріїв (зокрема, відстань до оболонки).
2. Виявлену енергетичну перевагу магнітно-впорядкованих станів і тонку конкуренцію між ФМ та АФМ-порядком.
3. Збереження металічності сполуки $Pb_9Cu(VO_4)_6Br_2$ у спін-поляризованому описі.
4. Перший синтез і характеристику комплексного гідроксипатиту $Pb_9Cu(VO_4)_6(OH)_2$ з ознаками ізоморфної інкорпорації атомів Cu.
5. Систематичний опис симетрійних ефектів карбонатного співзаміщення для Pb- і Ca-вмісних матриць.

Усі ці пункти підкріплені узгодженою сукупністю експериментальних і розрахункових даних та адекватно інтерпретовані.

Зауваження та побажання

1. У розділі 3, в котрому детально вивчена електронна структура та UV-Vis спектри сполук $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, $Ca_{9.9}Fe_{0.1}(PO_4)_6(OH)_2$, $Ca_{9.9}Mg_{0.1}(PO_4)_6(OH)_2$, стверджується, що “Рентгенівська дифракція (XRD) підтвердила однофазний апатит у всіх випадках.” (стор. 71). Для підтвердження цього факту, в дисертаційній роботі варто було б навести дані XRD досліджень цих зразків.
2. У випадку XRD результатів у складних Pb-вмісних системах, де очікуються зниження симетрії ($P6_3/m \rightarrow P3 (P1)$) та є неоднозначність щодо кристалоструктурних позицій заміщення, було б корисно побачити більш розгорнуту аргументацію із застосуванням аналізу Рітвельда.
3. У блоках XPS вимірювань зі складною деконволюцією спектрів (мультикомпонентні O 1s і Pb 4f рівні) варто було б чіткіше наголосити на критеріях добору ліній (обмеження ширин/зсувів, співвідношення спін-орбітальних дублетів), щоб зняти потенційні питання відтворюваності результатів дослідження.

4. Висновок стосовно металічності та магнітних властивостей досліджуваних сполук бажано було б підтвердити вимірюваннями транспортних властивостей (наприклад, електропровідності) та вимірами магнітної сприйнятливості.

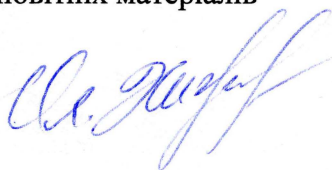
Висновок та рекомендація

Дисертація І.В. Сухенка є добре продуманою та цілісною працею, у якій експеримент і теорія органічно доповнюють одне одного. Особливо відзначу: (а) послідовність у підготовці та описі вимірювань (XRD/FTIR/XPS/UV-Vis/NMR дослідження), (б) увагу до можливих артефактів і способів їх мінімізації, (в) адекватне співвіднесення спектральних ознак із розрахунковою електронною структурою, (г) логіку відбору пріоритетних сполук за термодинамічною стабільністю. У кульмінаційному блоці щодо Cu-заміщених Pb-вмісних апатитів здобуто низку нових, змістовних результатів – від встановлення стабільності й металічності $Pb_9Cu(VO_4)_6Br_2$ сполуки до ознак пласкозонної електронної структури і конкуренції магнітних порядків, які, на мою думку, мають достатній потенціал для подальших поглиблених експериментів (зокрема низькотемпературних транспортних, локальних магнітних методів) і можуть відкрити шлях до нетривіальних електронних фаз у цьому класі сполук.

Мета і завдання дисертації виконані повністю; рівень володіння методологією (як експериментальною, так і розрахунковою) – високий; новизна – чітко артикульована і належно обґрунтована даними. Вважаю, що робота повністю відповідає вимогам, що висуваються до дисертацій за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали», і рекомендую її до захисту з присудженням здобувачеві наукового ступеня доктора філософії.

Офіційний опонент

доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник,
завідувач відділу спектроскопії поверхні новітніх матеріалів
Інституту проблем матеріалознавства
ім. І. М. Францевича НАН України



Олег ХИЖУН

Підпис д.ф.-м.н. с.н.с, зав. від. О.Ю. Хижун засвідчую:

Учений секретар ІПМ НАН України,
кандидат фіз.-мат. наук, с.д.



Денис МИРОНЮК