

РЕЦЕНЗІЯ

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

Актуальність дисертаційного дослідження

На сьогодні достовірно відомо, що апатити та їх сполуки характеризуються винятковою структурною гнучкістю та здатністю до значних ізоморфних заміщень, що зумовлює їх широке застосування в різноманітних галузях науки та техніки: від біомедицини й екології до електроніки та енергетичних технологій. Особливо перспективним напрямком є використання апатитових структур як функціональних матеріалів із керованими електронними, оптичними та магнітними властивостями. Зокрема, значний інтерес привертають дослідження впливу заміщень у катіонній та аніонній підґратках на електронну структуру й фізичні властивості цих матеріалів, що уможливорює створення матеріалів із специфічними характеристиками. Серед численних можливих варіантів ізоморфних заміщень особливе місце посідають апатити, доповані перехідними металами, зокрема Cu, завдяки їх потенційно нетривіальним електронним і магнітним станам. Нещодавній сплеск інтересу до апатитоподібних сполук на основі Pb і Cu було зумовлено двома публікаціями-препринтами (на arXiv) у 2023 році корейськими вченими про надпровідність за кімнатної ($T_c \approx 127$ °C) температури) в матеріалі $\text{Pb}_{10-x}\text{Cu}(\text{PO}_4)_6\text{O}$, де $x \in (0,9-1,1)$, відомому під назвою LK-99. Подальші дослідження виявили суперечливість одержаних авторами результатів, натомість сам факт можливої реалізації сильно-корельованих квантових станів, включаючи феромагнетизм, топологічні стани й нетривіальну надпровідність, стимулює поглиблене дослідження структури, електронних і магнітних властивостей зазначених матеріалів.

Важливим і доцільним є вивчення фундаментальних механізмів, які

визначають зміну електронної структури та стабільність апатитових структур під впливом заміщень як катіонів (3d-перехідних металів, рідкісноземельних елементів), так і аніонів (карбонатних, галогенідних груп). Саме ці механізми визначають потенційні сфери застосування модифікованих апатитів, включаючи їх використання у фотокаталізі, електрокаталізі, енергетичних технологіях (зокрема, у стабілізації гібридних перовськітів) та оптоелектронних пристроях. Тому комплексне дослідження впливу ізоморфних заміщень у різних типах апатитових структур із використанням сучасних теоретичних і експериментальних методів є актуальним та важливим завданням сучасного фізичного матеріалознавства.

Загальна оцінка теми та структура роботи

Дисертацію присвячено системному дослідженню апатитів — матеріалів із виразною кристалохімічною гнучкістю, яка уможливорює ізоморфні заміщення в катіонній та аніонній підґратках. Роботу побудовано з дотриманням логічної послідовності: від огляду й узагальнення поведінки кальцієвих апатитів за катіонного (Fe, Ni, Cu, Mg, а також рідкісноземельних металів) та карбонатного доповнення до поглибленого, цільового аналізу свинцевих ванадат-apatитів із заміщенням Купрумом, що слугує головним об'єктом дослідження. Такий структурний підхід забезпечує неперервний виклад: експериментальні спостереження зіставляються з результатами *ab initio* моделювання, аналізом термодинамічної стабільності та оцінюванням обмінних взаємодій. Тематика є актуальною з фундаментальної точки зору (корельовані й топологічно нетривіальні стани у твердих тілах), а також у прикладному аспекті (фотоніка, біоматеріали, фіксація токсинів).

Дисертаційна робота складається зі вступу, 6 розділів, висновків і списку використаних джерел. Загальний об'єм дисертації складає 158 сторінок, з яких основний текст (вступ + розділи + висновки) складає 123 сторінки. Робота містить 6 рисунків у розділі 1, 4 рисунки у розділі 3, 2 рисунки у розділі 4, 6 рисунків у розділі 5 і 20 рисунків у розділі 6; загалом 38 рисунків. Кількість таблиць у дисертації становить: 2 таблиці у розділі 3, 4 таблиці у розділі 4, 3

таблиці у розділі 5 та 9 таблиць у розділі 6: загалом 18 таблиць. Список використаних джерел нараховує 113 найменувань.

Оформлення дисертації в цілому відповідає вимогам «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії» (постанова Кабінету Міністрів України від 12.01.2022 р. № 44) та наказу Міністерства освіти і науки України від 12.01.2017 р. № 40 «Про затвердження Вимог до оформлення дисертації».

Методологічна база й володіння інструментарієм

Теоретична частина виконана на сучасному рівні. Дисертант чітко мотивує вибір функціонала $r2SCAN$ (meta-GGA) для базових розрахунків структури та електронних станів; коректно застосовує $DFT+U$ і $DFT+U+J$ для опису локалізованих $3d$ -електронів, причому значення U та J отримуються з першопринципного $cRPA$ -розрахунку на основі моделі з функціями Ваньє. Для магнітних взаємодій використано підхід функції Гріна, імплеметований у $TB2J$, що дозволяє зняти потребу у вартісних суперкоміркових розрахунках магнітних конфігурацій і водночас отримати параметри ефективної моделі Гайзенберга. В частині термодинаміки складних сполук релевантним є використання опуклої оболонки з референтними енергіями із бази OQMD — наразі це поширений критерій відбору «життєздатних» фаз перед детальним вивченням. Усі ці елементи свідчать про впевнене опанування методологією та розуміння її меж застосовності.

Виконання поставлених завдань

Дисертант послідовно вирішує заявлені завдання.

1. Для кальцієвих апатитів показано, що катіонне допування $3d$ -металами (Fe, Ni, Cu, Mg) та REM призводить до звуження забороненої зони й формування проміжних станів у валентній зоні/поблизу краю зони провідності. Спостережені тренди корелюють із електронегативністю домішок і підтверджуються ультрафіолетовою (видимою), інфрачервоною та Рентгеновою фотоелектронною спектроскопіями. Отже, продемонстровано керованість

оптоелектронних характеристик апатитової матриці за рахунок катіонних заміщень.

2. У порівнянні Ca- і Cd-арсенат-апатитів розрахунки виявляють відмінності в ковалентності/йонності зв'язків, зарядах та зонних характеристиках, пов'язані з іншою електронною конфігурацією атомів металу та більшим перекриттям орбіталей у кадмієвому каркасі. Продemonстровано, що перехід $\text{Ca} \rightarrow \text{Cd}$, як правило, зменшує ширину щілини й згладжує «порожнини» електронної густини.

3. Для карбонатного заміщення (*A*-, *B*-тип) коректно встановлено протилежні тенденції зміни параметрів ґратки (розширення/стискання для *A*-/*B*-типу), зниження локальної симетрії та зростання іонного зв'язку. Це узгоджено з мірними інфрачервоної та Рентгенової фотоелектронної спектроскопії.

4. Найцікавіша частина — заміщені Купрумом свинцеві ванадат-апатити. На етапі відбору кандидатів коректно використано метод опуклої оболонки; показано, що ванадатне підсімейство є енергетично сприятливим. Особливу увагу приділено $\text{Pb}_9\text{Cu}(\text{VO}_4)_6\text{Br}_2$: у спін-поляризованому описі збережено металічність; порівняння з неполяризованим станом демонструє радикальну перебудову поблизу рівня Фермі — зникнення потенційних торкань/інверсій, значне спін-розщеплення *d*-станів Cu. Магнітно впорядкований опис істотно енергетично вигідніший за немагнітний; різниця між близькими ФМ/АФМ сценаріями невелика, що відображає конкуренцію обмінних взаємодій. Застосування методу функції Гріна (TB2J) є методично вдалим і дає кількісні параметри обміну без зростання обчислювальної вартості. Додатковою цінністю є синтез і характеристика $\text{Pb}_9\text{Cu}(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$ з ознаками ізоморфної інкорпорації Cu, що підсилює довіру до розрахункових висновків.

Наукова новизна і значущість

Серед наукової новизни одержаних дисертантом результатів, які, на мою думку, мають стійку наукову цінність, зазначу наступні:

(1) кількісно обґрунтовано стабільність підсімейства Cu-заміщених Pb-ванадат-апатитів; (2) продемонстровано збереження металічного стану у

Pb₉Cu(VO₄)₆Br₂ у спін-поляризованому описі; (3) виявлено пласкозонну електронну структуру з переважанням d_{xz}/d_{yz} Cu-орбіталей та вираженою спін-поляризацією; (4) показано тонку конкуренцію магнітних конфігурацій при загальній енергетичній вигоді магнетизму над немагнітним станом; (5) продемонстровано систематичний, експериментально підтверджений опис ефектів карбонатного заміщення у Са- та Рb-матрицях. Зазначені результати відкривають перспективи подальшого пошуку корельованих і нетривіальних електронних фаз у ізоморфно-заміщених апатитах.

Наукова та практична значущість

Одержані результати істотно доповнюють фундаментальне розуміння впливу ізоморфних заміщень на властивості апатитових сполук і відкривають нові перспективи використання цих матеріалів у фотокаталізі, електрокаталізі, енергетичних та оптоелектронних технологіях, а також для пошуку нових квантових матеріалів із нетривіальними електронними й магнітними фазами. Сформульовані в роботі рекомендації щодо вибору оптимальних складів і умов синтезу апатитових матеріалів може бути використано в подальших експериментальних і прикладних розробленнях у зазначених напрямках.

Науковий рівень дисертації, її завершеність та публікації

В цілому дисертаційна робота Сухенка І.В. виконана на високому науковому рівні. Вона є завершеним дослідженням, в якому одержано актуальні та важливі наукові результати, що характеризуються науковою новизною, теоретичною та практичною цінністю. Кількість та склад наведених посилань підтверджують, що загальний стан проблеми було добре досліджено. Висновки дисертаційної роботи є цілком обґрунтованими. Одержані в роботі наукові результати є достовірними, що забезпечено залученням відомих теоретичних уявлень про структуру та електронні властивості апатитових сполук, а також експериментальних методів.

Результати дисертаційної роботи оприлюднено у 4 статтях у фахових індексованих у Scopus і Web of Science журналах кuartилів Q2 і Q3. Представлено 8 доповідей на міжнародних і всеукраїнських конференціях свідчать про

стали комунікацію результатів у фаховому середовищі. Опубліковані здобувачем праці відповідають вимогам п. 8 «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії» за Постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44.

Дотримання академічної доброчесності

На основі даних про перевірку на плагіат за допомогою спеціальних програмних засобів (<https://www.plag.com.ua> і <https://plagiarismsearch.com>) встановлено, що робота є оригінальною працею без плагіату. Вона також не містить інших ознак порушень принципів академічної доброчесності.

Зауваги до дисертаційної роботи та рекомендації

1. В тексті дисертації містяться граматичні та друкарські помилки, а також кальки з англійської. Об'єктом дослідження в роботі слугують апатитові (або апатитоподібні) сполуки, а не «апатитні», як називає їх дисертант, починаючи з першого речення вступу. Позначення на рисунках коректніше подавати мовою тексту в дисертації, а якість останніх заслуговує бути ліпшою, принаймні зі збільшеними позначеннями на осях графіків задля кращої візуалізації.
2. В експериментальній частині розділу 6 йдеться про сполуки $\text{Pb}_9\text{Cu}(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$ і $\text{Pb}_{10}\text{Cu}(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$. Видається доцільним включення її й до теоретичного аналізу.
3. У Рентгеновій фотоелектронній спектроскопії варто чіткіше фіксувати обмеження на ширини та відносні інтенсивності дублетів задля підвищення відтворюваності.
4. У тому ж таки розділі 6 твердження про інверсію чи торкання зон виглядало б переконливішим за наявності відповідних розрахунків, зокрема топологічного інваріанту.
5. З огляду на виявлену конкуренцію магнітних станів, наступним кроком виглядає обчислення спектрів спінових збуджень.

Зазначені зауваження не зменшують наукової цінності отриманих результатів і радше окреслюють потенційні напрями розвинення тематики.

Загальний висновок щодо дисертаційної роботи

Дисертаційна робота І.В. Сухенка «Електронна структура апатитів свинцю та кальцію, допованих перехідними металами та карбонат-іонами» є актуальною та завершеною науковою працею. Здобувач переконливо продемонстрував вміння формулювати і вирішувати наукові задачі сучасними методами фізики твердого тіла, поєднувати моделювання з перших принципів із експериментальними підтвердженнями, а також критично оцінювати межі застосовності використаних підходів. Робота цілком відповідає вимогам наказу МОН України № 40 від 12 січня 2017 року «Про затвердження Вимог до оформлення дисертації» (з подальшими змінами) та «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії» за Постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44, а її автор, Сухенко Ігор Віталійович, заслуговує на присудження ступеня доктора філософії в галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 105 – Прикладна фізика та наноматеріали.

Рецензент

завідувач відділу теорії металічного стану
Інституту металофізики
ім. Г.В. Курдюмова НАН України
д.ф.-м.н., с.н.с.

Тарас РАДЧЕНКО

Підпис Тараса РАДЧЕНКА засвідчують
Вчений секретар Інституту металофізики
ім. Г.В. Курдюмова НАН України



Марина САВЧУК