

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

на тему «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».

Дисертаційна робота І.В. Сухенка присвячена актуальній проблемі дослідження електронної структури апатитоподібних сполук із заміщеннями у катіонній і аніонній підгратках. Робота містить комплексне дослідження структурних, електронних та магнітних властивостей кількох класів апатитів з особливим акцентом на мідно-заміщених свинцевих апатитах. У роботі застосовано сучасні методи ab initio моделювання (DFT, DFT+U, DFT+U+J, cRPA, TB2J) у поєднанні з експериментальними методами XRD, FTIR, XPS, NMR. Отримано низку нових результатів, зокрема встановлено стабільність мідь-заміщених свинцевих ванадат-apatитів, ідентифіковано феромагнітно впорядкований стан та показано наявність плоских зон у зонній структурі $\text{Pb}_2\text{Cu}(\text{VO}_4)_2\text{Br}_2$, що вказує на можливість виникнення нетривіальних електронних фаз.

Актуальність дисертаційної роботи «Електронна структура апатитів свинцю та кальцію, допованих перехідними металами та карбонат-іонами» обумовлена значним науковим інтересом до фізико-хімічних властивостей апатитоподібних матеріалів, що поєднують складну кристалічну структуру, іонну провідність та можливість прояву корельованих електронних ефектів. Апатити є важливими функціональними матеріалами для фотокаталізу, люмінесценції, спінтроніки та екологічних застосувань (імобілізація токсичних елементів, сорбційні процеси). Дослідження впливу перехідних металів і карбонатного заміщення на електронну структуру та стабільність таких сполук має як фундаментальне, так і прикладне значення.

У вступі дисертаційної роботи обґрунтовано актуальність дослідження, визначено мету — встановити закономірності формування електронної структури апатитів свинцю та кальцію з різними типами ізоморфних заміщень і допуванням перехідними металами; сформульовано основні наукові завдання, що охоплюють моделювання структур, розрахунок параметрів електронної взаємодії та аналіз магнітних властивостей. Об'єкт дослідження — апатитоподібні фосфати, ванадати та арсенати свинцю і кальцію, предмет — взаємозв'язок між кристалічною структурою, електронною будовою та стабільністю допованих апатитів.

У першому розділі дисертаційної роботи проведено огляд сучасних експериментальних та теоретичних досліджень апатитоподібних систем. Проаналізовано структурні особливості сполук типу $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$ та $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$, природу ізоморфних заміщень та їхній вплив на електронну структуру. Наведено узагальнення щодо ролі перехідних металів у стабілізації апатитної ґратки та утворенні локалізованих електронних станів.

У другому розділі описано застосовані методи дослідження. Наведено схему обчислювального підходу на основі теорії функціоналу густини (DFT) у реалізаціях GGA, GGA+U та GGA+U+J, а також підхід cRPA для визначення параметрів Хаббарда. Використано програмні пакети ABINIT, Wannier90 та TB2J для аналізу обмінних взаємодій і побудови моделей низьких енергій. Описано методику експериментальних досліджень (XRD, FTIR, XPS, NMR), проведених для верифікації результатів моделювання.

У третньому та четвертому розділах наведено результати моделювання електронної структури й стабільності різних типів апатитів. Встановлено, що для ряду $\text{Pb}_{10-x}\text{Cu}_x(\text{VO}_4)_6\text{Br}_2$ енергетично вигідним є феромагнітне впорядкування; показано появу пласких зон поблизу рівня Фермі та можливість виникнення топологічних електронних станів. Для карбонат-заміщених апатитів виявлено вплив положення іона CO_3^{2-} (А- чи В-заміщення) на ширину забороненої зони та енергетичну стабільність.

У п'ятому розділі узагальнено результати експериментальних досліджень і порівняно їх з розрахунковими даними. Показано задовільну відповідність XPS- та FTIR-спектрів із DFT-розрахунками густини станів, що підтверджує коректність обчислювальної моделі.

У роботі послідовно простежено відмінності у розподілі зарядів (аналіз Бейдера), ступені ковалентності/іонності та зонній структурі при заміні кальцію на кадмій у арсенатних матрицях, що супроводжується помітними змінами забороненої зони й карти електронної густини. Таке зіставлення важливе для уточнення ролі металу в електронній структурі тетраедричних XO_4 -каркасів і підкреслює, що зміна структурного катіону може бути не менш дієвим важелем інженерії зонної структури, ніж тип заміщення в тетраедрі.

Шостий розділ. Cu-заміщені свинцеві апатити. Центральна частина дисертації присвячена дослідженню серії сполук $Pb_{10-x}Cu_x(XO_4)_6Y_2$ ($X = P, V, As$; $Y = F, Cl, Br, O/OH$). Автор послідовно поєднує аналіз термодинамічної стабільності, кристалохімічних особливостей, електронної структури та магнітних взаємодій. Показано, що ванадієві системи з Cu є стабільними, а сполука $Pb_9Cu(VO_4)_6Br_2$ зберігає металічний характер і проявляє корельовані електронні особливості.

Вперше встановлено енергетичну перевагу феромагнітного впорядкування для цього класу сполук, що узгоджується з характером електронної конфігурації Cu^{2+} . Особливу увагу приділено пласким зонам поблизу рівня Фермі, пов'язаним із Cu-d-станами, та можливим проявам нетривіальних електронних фаз. Отримані результати узгоджуються з сучасними тенденціями у дослідженні матеріалів із корельованими та топологічними ефектами.

У **висновках** сформульовано основні результати роботи, які повністю відповідають поставленій меті. Дисертація містить як оригінальні теоретичні результати, так і власні експериментальні дані, що підвищує її наукову цінність.

Наукова новизна отриманих результатів полягає у встановленні нових закономірностей формування електронної структури та магнітних властивостей апатитів, допованих перехідними металами. Вперше розраховано параметри Хаббарда U і J з перших принципів для ряду Pb–Cu–V систем; показано можливість виникнення феромагнітного впорядкування та пласких електронних зон; виявлено вплив карбонатного заміщення на стабільність і електронну структуру кальцієвих та свинцевих апатитів.

Практичне значення одержаних результатів полягає у можливості використання встановлених закономірностей для прогнозування властивостей нових фосфатних і ванадатних матеріалів, перспективних для спінтроніки, каталітичних систем і люмінесцентних покриттів.

Відповідність змісту роботи поставленій меті та завданням. Сформульована в дисертації мета — встановлення закономірностей формування структурних, електронних та магнітних властивостей апатитів за умов ізоморфних заміщень — повністю відображається у змісті роботи та логіці її виконання. Поставлені завдання послідовно розкриті в основних розділах, які охоплюють дослідження впливу різних типів заміщень і допування на стабільність та властивості кальцієвих і свинцевих апатитів.

Представлені у роботі положення наукової новизни чітко сформульовані й підтверджені отриманими теоретичними та експериментальними результатами. Вони

стосуються виявлення нових закономірностей стабільності, магнітного впорядкування та електронної структури допованих апатитів, а також особливостей структурної інкорпорації карбонатних груп у різні позиції кристалічної ґратки.

Рівень опанування сучасної методології. Автор демонструє високий рівень володіння сучасними методами *ab initio* моделювання. У роботі послідовно застосовано обґрунтований вибір обчислювальних підходів для систем із локалізованими електронними станами, використано розширені модифікації теорії функціонала густини для врахування кореляційних ефектів, проведено розрахунки магнітних характеристик та аналіз термодинамічної стабільності досліджених структур. Такий комплексний підхід забезпечує достовірність отриманих результатів і дозволяє послідовно інтерпретувати походження особливостей електронної структури та магнітного впорядкування. Методичний розділ роботи чітко відображає обґрунтованість обраної дослідницької стратегії.

Публікації та апробація: публікації за темою дисертації включають чотири статті у міжнародних рецензованих журналах, що входять до наукометричних баз Scopus і Web of Science, а також низку тез доповідей на міжнародних конференціях, де представлено основні результати роботи.

Зауваження та побажання.

1. Бажано було би чіткіше обґрунтувати збіжність параметрів розрахунку.

У розділі 2 (Методи) зазначено використання сіток Монкгорста–Пака з густиною $4 \times 4 \times 6$ для геометричної оптимізації та $6 \times 6 \times 8$ для розрахунку густини станів. Однак у роботі не подано систематичного аналізу збіжності за ключовими параметрами розрахунку. Зокрема, відсутні тести збіжності по енергетичній обрізці плоских хвиль, не показано збіжність результатів по розміру надкомірки для систем із заміщеннями, не проведено систематичного дослідження збіжності по густині k -точок. Це важливо для перевірки достовірності отриманих енергетичних відмінностей між структурами.

2. Бажано було б надати більше інформації, зокрема порівняння з результатами інших дослідників, щодо перевірки енергетичної стабільності альтернативних структур. Для складних оксидів та фосфатів системи Pb–Cu можливі декілька локальних мінімумів енергії, тому доцільно було б перевірити та обговорити, чи обрана структура є дійсно глобальним мінімумом.

3. Для ключових висновків щодо плоских зон і впливу спінової поляризації доцільно було б у основному тексті подати елементи моделі сильного зв'язку, що полегшило б інтерпретацію потенційних топологічних інваріантів. Бажано також більш детально проаналізувати взаємозв'язок між локалізацією електронів і виникненням плоских зон.
4. Позитивною рисою роботи є наявність якісного порівняння розрахованих та експериментальних спектрів. Додаткової цінності отриманим результатам, на мою думку, надала б оцінка похибок експериментально-обчислювального узгодження. Автор подає хорошу якісну відповідність XPS/FTIR результатів і DFT-розрахунків, однак не наводить кількісного порівняння енергій зв'язків або положень максимумів спектрів. Бажано було б також провести детальніше порівняння розрахованих і експериментальних параметрів ґратки для всіх досліджених систем.
5. Як побажання, варто було б додати розділ, що порівнює отримані результати з існуючими базами даних або попередніми DFT-розрахунками інших авторів. Таке порівняння є важливим для підтвердження достовірності та новизни отриманих результатів.

Ці зауваження та побажання не знижують цінності одержаних у дисертаційній роботі результатів, не ставлять під сумнів достовірність та обґрунтованість основних положень, що виносяться на захист, і не впливають на загальну позитивну оцінку роботи. Частину зазначених зауважень здобувач може врахувати у подальших наукових дослідженнях.

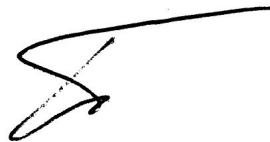
Підсумок. Дисертація І.В. Сухенка є цілісною та науково вагомою працею, яка поєднує сучасні розрахункові підходи з експериментальною валідацією для систематичного опису впливу ізоморфних заміщень на структуру, електронну будову та магнетизм апатитів. Сформульовані мета й завдання виконані повністю; рівень опанування методологією високий; новизна – чітко окреслена й переконливо доведена.

Загалом, дисертаційна робота «Електронна структура апатитів свинцю та кальцію, допованих перехідними металами та карбонат-іонами» є повноцінним та завершеним дослідженням, яке відповідає вимогам Порядку підготовки здобувачів вищої освіти ступеня доктора філософії та доктора наук у вищих навчальних закладах (наукових установах), затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 23 березня 2016 р. №261 (зі змінами) та вимогам Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії, затвердженому Постановою КМУ від 12 січня 2022 р. № 44 «Про затвердження Порядку присудження ступеня доктора філософії та

скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії» (зі змінами, внесеними згідно з Постановою КМУ № 341 від 21.03.2022 р.), а її автор Сухенко Ігор Віталійович заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали».

Офіційний опонент

Доцент кафедри фізики металів
фізичного факультету
Київського національного університету
імені Тараса Шевченка,
кандидат фізико-математичних наук



Інна ПЛЮЩАЙ

ПІДПИС ЗАСВІДЧУЮ
ВЧЕНИЙ СЕКРЕТАР НДЧ
КАРАУЛЬНА Н.В.
10.10.2024

