

РЕЦЕНЗІЯ

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

Актуальність і загальна характеристика роботи.

Сьогодні матеріалознавство потребує матеріалів з властивостями, здатними до задоволення широкого кола потреб. Апатитоподібні матеріали, завдяки своїй унікальній кристалохімічній гнучкості (можливість ізоморфних заміщень у катіонній і аніонній підгратках, наявність аніонних каналів) є перспективною основою для створення функціональних матеріалів із керованими електронними, оптичними та магнітними властивостями. Вони вже посідають помітне місце як у фундаментальних, так і у прикладних дослідженнях – від біомедицини й фотоніки до фіксації токсичних і радіоактивних домішок.

У представленій роботі сформовано послідовний наратив: від систематичного аналізу наслідків катіонного (Fe, Ni, Cu, Mg; а також рідкісноземельні метали) та аніонного (карбонатного, А- та В-типів) допування кальцієвих апатитів – до цілеспрямованого, поглибленого вивчення мідь-заміщених свинцевих ванадат-apatитів. Запропонований підхід дозволяє впевнено аналізувати як «широку картину» керованості електронних і структурних властивостей у сімействі апатитів, так і тонкі особливості конкретного підсімейства, релевантні до сучасної проблематики корельованих/потенційно нетривіальних станів, що, беззаперечно, є актуальною задачею.

Експериментальна база і якість виконання.

Для досягнення мети та виконання поставлених у роботі завдань, було використано комплекс теоретичних та експериментальних методів. Теоретичне моделювання базувалось на теорії функціоналу густини. Для експериментальної частини використовувалась рентгенівська дифракція, ІЧ- та УФ-видима спектроскопія, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія, а також ЯМР-спектроскопія.

Комплексне застосування зазначених методів дало картину властивостей досліджених матеріалів: ідентифікацію фаз та базову параметризацію ґратки за різних сценаріїв заміщення (РД), виявлення хімічних станів і зсувів зв'язуючих енергій (ІЧ); оптична спектроскопія (Spekol 1500, 190–1100 нм) із застосуванням підходу Таука дала узгоджені оцінки ширини забороненої зони та продемонструвала тенденцію до її звуження при 3d-допуванні, ЯМР-діагностика (^{51}V , ^{207}Pb) забезпечила незалежний погляд на локальну координацію у свинцево-ванадатних апатитах і непрямі ознаки впливу заміщення міддю на близьке атомне оточення.

Результати теоретичних розрахунків корелюються з експериментом: спостерігається кореляція між 3d-допуванням і звуженням забороненої зони (UV–Vis) та зсувами спектральних ліній у XPS для кальцієвих апатитів; продемонстровано узгодженість між структурними трендами (А-тип – розширення, В-тип – стискання) і характерними ознаками у FTIR/XPS для карбонатного заміщення; для свинцевих ванадат-апатитів окремо виділено стабільні варіанти складів за відстанню до оболонки, а також особливості електронної структури $\text{Pb}_9\text{Cu}(\text{VO}_4)_6\text{Br}_2$, зокрема у спін-поляризованому режимі (збереження металічності, перебудова станів поблизу рівня Фермі).

Варто зазначити, що у роботі було здійснено вперше синтез і первинну характеристизацію $\text{Pb}_9\text{Cu}(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$, із фіксацією ізоморфної інкорпорації Cu в апатитну матрицю, що є підтвердженням достовірності представлених у роботі модельних розрахунків.

В ході дисертаційного дослідження, здобувач І.В. Сухенко отримав **ряд нових важливих результатів**. Серед них хотілося б відмітити наступні:

- Вперше показано збереження металічного стану в сполуці $\text{Pb}_9\text{Cu}(\text{VO}_4)_6\text{Br}_2$, що контрастує з іншими представниками свого сімейства;
- Вперше показано енергетичну вигідність феромагнітного впорядкування для сімейства мідь-заміщених свинцевих ванадат-апатитів;
- Вперше синтезовано та охарактеризовано зразки сполуки $\text{Pb}_9\text{Cu}(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$ та підтверджено ізоморфну інкорпорацію міді в дану структуру.

Наукове та практичне значення отриманих результатів полягає в тому, було отримано істотне доповнення фундаментального розуміння впливу ізоморфних заміщень на властивості апатитних сполук, що обумовлює перспективи використання таких сполук у різних областях.

Достовірність представлених результатів забезпечується використанням широкого кола методів дослідження, обробкою та аналізом отриманих результатів, узгодженням модельних розрахунків з експериментом.

Результати дисертаційної роботи висвітлено у 12 наукових працях, зокрема статті опубліковано у закордонних виданнях, які відносяться до кuartилів Q2 (3 статті) та Q4 (1 стаття) відповідно до SCImago Scientific Journal Rankings), та 8 доповідях на конференціях.

Зауваження до дисертаційної роботи та рекомендації:

- у тексті роботи не надано розшифрування деяких скорочень при першому згадуванні, наприклад FTIR, а загальний перелік умовних скорочень відсутній;
- місцями зустрічаються недоліки в оформленні роботи, наприклад не перекладені з англійської мови підписи по осях на більшості рисунків;
- Для дослідження структури було б корисно застосувати аналіз Рітвельда, який дозволив би оцінити як і реальну кількість атомів міді на комірку, так і позицію заміщення.

Зазначені зауваження переважно стосуються оформлення роботи і жодним чином не впливають на наукову новизну, достовірність й актуальність отриманих результатів в ході дисертаційного дослідження.

Загальний висновок щодо дисертаційної роботи

Дисертаційна робота *Сухенка Ігоря Віталійовича «Електронна структура апатитів свинцю та кальцію, допованих перехідними металами та карбонат-іонами»* є завершеним науковим дослідженням відповідає вимогам “Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії”, затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44.

Здобувач Сухенко Ігор Віталійович заслуговує на присудження ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 – Прикладна фізика та наноматеріали, галузь знань 10 – Природничі науки за спеціальністю.

Рецензент

Старший науковий співробітник

Відділу електронної структури та електронних властивостей

Інституту металофізики

ім. Г.В. Курдюмова НАН України

к.ф.-м.н., с. дослід.



Галина МИХАЙЛОВА

Підпис Галини МИХАЙЛОВОЇ засвідчую

Вчений секретар Інституту металофізики

ім. Г.В. Курдюмова НАН України

к.ф.-м.н.

Марина САВЧУК