

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Штейфан Алексини Ярославівни

«Опис стабільності кристалічної структури складних кристалів та модельні розрахунки дисперсії їх фононних спектрів»

представлену на здобуття наукового ступеня

кандидата фізико-математичних наук

за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

Для кращого розуміння природи фазових переходів, механізму надпровідності в кристалічних структурах, оптичних процесів з участю фононів та цілого ряду інших явищ, важливим є розгляд динаміки ґратки. Федорівська симетрія не відображує максимальної симетрії системи взаємодіючих атомів у підґратках. Тому, для вирішення фундаментальних проблем фізики твердого тіла у літературі значна увага приділяється висвітленню питань про внутрішню (або приховану) симетрію фізичних систем різної природи. Стосовно кристалічних структур існує багато узагальнень федоровської симетрії: шубніковський варіант магнітної симетрії; кольорова симетрія Н.В. Белова; Q , P , W_o , W_p -типи симетрій, детально розроблені В.А. Копциком, І.Н. Коцевим та В.Е. Найшем. В Ужгородському національному університеті дисертанткою Штейфан А.Я. під керівництвом проф. Неболи І.І. розроблювався надпросторовий підхід, який придатний до опису та аналізу динаміки ґратки (фононної підсистеми ґратки) складних кристалічних структур (штучні і природні надґратки, наноструктури та інші квазітрансляційно упорядковані системи) з точки зору загальних структурних особливостей. На мою думку, **актуальність теми дисертації** визначає саме використання концепції надпросторової симетрії, яка дає можливість розглядати подібні кристалічні утворення з єдиної точки зору, базуючись на понятті структури протокристалу та збільшенні розмірності фазового простору. Однією з переваг надпросторового підходу є просте урахування в динаміці ґратки композиційної вільності заповнення позицій атомами безвідносно до втрати локальної симетрії елементарної комірки. Актуальність дисертації визначається і зв'язком роботи з рядом науково-дослідних тем і проєктів, що виконувалися в Ужгородському національному університеті (їх перелік приводиться на першій і другій сторінках автореферату).

Поставлена в дисертаційній роботі **мета** повністю досягнута в результаті застосування моделі зв'язкової валентності (ЗВ) для кристалохімічного аналізу досліджуваних структур та розрахунку дисперсії фононних спектрів на основі побудованих авторських програмних продуктів в концепції надпросторової симетрії.

В роботі одержано цілий ряд **нових** нетривіальних результатів. До найбільш вагомих можна віднести наступні:

1. Вперше в рамках моделі зв'язкової валентності розроблено схему розрахунку та розраховані параметри ЗВ ($r_0; b$) для іонних пар Al^{3+}/O^{2-} , V^{3+}/O^{2-} , P^{5+}/S^{2-} , які дозволили з високою достовірністю встановити

- структурні моделі кристалів \langle -Al₂O₃, V₂O₃(I), V₂O₃(II) і Cu₆PS₅X (X – Cl, Br, I) та зробити висновок про їх високу стійкість.
2. В концепції надпросторової симетрії проведено (3+d)-мірний опис кристалів пірохлору In₂Mn₂O₇, суперіоніка Cu₆PS₅Br, квазіфулеритів C₃₀ і C₄₂ та сапфіру α -Al₂O₃.
 3. На базі математичного пакету *Maple* розроблено програмне забезпечення для розрахунку фононних спектрів кристалів пірохлору In₂Mn₂O₇, аргіродиту Cu₆PS₅Br, квазіфулеритів C₃₀ і C₄₂ та сапфіру α -Al₂O₃, причому динамічні матриці протокристалу $D_{ab}(\mathbf{k}+\mathbf{q}_i)$ розраховувались з урахуванням тільки ближніх впливових координаційних груп і силових постійних їхньої взаємодії. Для всіх досліджуваних структур одержано розклад коливного зображення на незвідні зображення в точці Γ зони Бріллюена, а для аргіродиту – і в інших точках.
 4. Проведено *ab initio* розрахунки електронних спектрів певних модельних структур кристалів Cu₆PS₅Br з різними конфігураціями атомів S і положень іонів Cu, що пояснюють високу іонну провідність даних матеріалів. Проведені розрахунки вказують на істотну зміну величини забороненої зони у залежності від позиційного упорядкування кристалічної ґратки аргіродитів.

Практичне значення результатів полягає у тому, що надпросторовий підхід з використанням (3+d)-вимірного базису може бути використаний як для аналізу динаміки ґратки, так і для опису фазових переходів різного роду, що мають місце в складних кристалах з великою кількістю атомів у примітивній комірці. Встановлені співвідношення в побудові фононного спектру легко узагальнюються на випадок довільних кристалічних структур з відповідним типом симетрії, еквідистантним розташуванням атомів та різним характером взаємодії, а методика побудови коливного зображення досліджуваних кристалів абсолютно придатна для відповідних розрахунків всіх кристалічних структур. Одержані надійні параметри ЗВ для іонних пар Al³⁺/O²⁻, V³⁺/O²⁻ та P⁵⁺/S²⁻ можуть бути застосовані у всіх без винятку кристалографічних дослідженнях об'єктів, що характеризуються наявністю відповідного типу хімічного зв'язку, а співпадіння експериментально одержаних структурних параметрів пірохлорних сполук і розрахованих з використанням запропонованих в роботі схем може служити додатковим інструментом верифікації стійкості й надійності матеріалів, що розглядаються.

Загальна оцінка роботи.

Дисертаційна робота Штейфан А.Я. є завершеною роботою, яка містить нові, науково-обґрунтовані результати цілеспрямованих теоретичних досліджень. Вона складається із вступу, п'яти розділів, висновків та списку використаних джерел із 134 найменувань, містить 41 рисунок та 28 таблиць. Загальний обсяг роботи становить 177 сторінок.

Перший розділ присвячено опису моделі зв'язкової валентності, яка застосовується для перевірки коректності визначених кристалічних структур, для передбачення міжатомних відстаней у структурах з відомим хімічним складом та відомою кристалохімічною топологією, а також для оцінки стійкості кристалічних структур. Одержано надійні параметри ($r_0; b$) для іонних пар Al^{3+}/O^{2-} , V^{3+}/O^{2-} , P^{5+}/S^{2-} . Спроби визначити надійні параметри ($r_0; b$) для іонних пар Al^{3+}/O^{2-} і V^{3+}/O^{2-} призвели до розробки нової аналітичної розрахункової схеми, що базується на використанні калібрувальних точок ($s_{Ax}; r_{Ax}$), дає надійні результати, не вимагає суттєвих ресурсів і може бути застосована на практиці для низки інших іонних пар. Описано дві розрахункові схеми для прогнозування ідеальних оксидних пірохлорних структур на базі моделі зв'язкової валентності.

У другому розділі проведено надпросторовий опис та дослідження дисперсії фононних спектрів пірохлорних структур $In_2Mn_2O_7$. Представлено розрахунок дисперсійних залежностей фононів цих структур в концепції надпросторової симетрії, яка використовувалась для побудови їх (3+d)-мірних моделей. Опис моделей $In_2Mn_2O_7$ зводився до побудови сукупностей векторів модуляції, визначення масових модуляційних функції $M(n, \Delta n)$ та формування узагальненої динамічної матриці $|D_{\alpha\beta}(\mathbf{k} + \mathbf{q}_i)|$ як суперпозиції динамічних матриць одноатомних структур, а власні значення дисперсійних залежностей одночастинкових збурень отримані на високосиметричних напрямках зони Бріллюена. Порівняння розрахованих дисперсійних кривих пірохлору $In_2Mn_2O_7$ з даними раманівського розсіювання та результатами розрахунків за моделлю силових постійних ближнього порядку цих кристалів показало, що результати задовільно узгоджуються між собою. Також побудовано коливне зображення ідеального пірохлору в точці Γ зони Бріллюена.

У третьому розділі описано кристалічну структуру суперіоніка Cu_6PS_5Vr як у високотемпературній кубічній сингонії ($F-43m$), так і в низькотемпературній моноклінній сингонії (Cc). Розглянуто зв'язок між ними. Описано механізм стрибків атомів Cu , який призводить до суперіонної провідності в цих структурах. В рамках класичного та надпросторового підходів проведено класифікацію коливних мод у кристалі Cu_6PS_5Vr . Розраховані дисперсійні залежності для даного кристалу і встановлена задовільна кореляція одержаних даних із результатами досліджень інших авторів. Методом функціоналу густини в узагальненому градієнтному наближенні за допомогою пакету програм *ABINIT* проведені розрахунки енергетичних спектрів різних модельних структур Cu_6PS_5Vr з різними конфігураціями положень атомів S та іонів Cu , що забезпечують високу іонну провідність. Отримані розрахунки вказують на якісну стабільність загальної картини енергетичних зон при зміні конфігурацій атомів S і Cu і в той же час відображають істотну зміну величини забороненої зони у залежності від позиційного впорядкування структур аргіродитів.

Четвертий розділ присвячено дослідженню коливного спектру та дисперсії фононних віток квазіфулеритів C_{42} та C_{30} . Динамічні матриці

протокристалу $D_{\alpha\beta}(\mathbf{k}+\mathbf{q}_i)$ розраховувались з урахуванням чотирьох координаційних груп та силових постійних $\alpha_1=1200$ Н/м, $\alpha_2=690$ Н/м, $\alpha_3=533$ Н/м та $\alpha_4=480$ Н/м. Отримані дисперсійні криві якісно повторюють результати рахунків для двошарових вуглецевих нанотрубок.

У п'ятому розділі проведено 3d-мірний опис сапфіру $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ для гексагональної та ромбоєдричної сингоній. Отримано повну множину векторів модуляції та позицій атомів сапфіру для обох ґраток і побудовано повне коливне зображення для його ромбоєдричної комірки. Порівняння розрахованих дисперсійних кривих з результатами експериментальних досліджень непружного нейтронного розсіювання, КР та ІЧ-спектрів кристалів $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ показали на їх задовільну узгодженість.

Головні результати дисертаційного дослідження узагальнені у висновках і приведені у кінці роботи та авторефераті.

Достовірність отриманих результатів визначається фактом придатності запропонованої методики для опису та розрахунку фононних спектрів кристалічних структур різних сингоній, задовільною узгодженістю дисперсійних кривих отриманих на основі теоретичних розрахунків дисертанткою та іншими авторами, кореляцією розрахованих та визначених експериментально методами КР- та ІЧ-спектроскопії оптичних параметрів кристалів.

Зауваження до роботи

1. В дисертаційній роботі, згідно її назви, вивчаються **складні кристали**. Однак, судячи із змісту дисертації, на перших порах є незрозумілим, що автор розуміє під цим терміном. Якщо по хімічному складу, то до чого тут квазіфулурени, борний ангідрит, сапфір?
2. В роботі зустрічаються невдалі вирази і повтори. Наприклад, с. 4 автореферату «...структури $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{V}_2\text{O}_3\text{-I}$, $\text{V}_2\text{O}_3\text{-II}$ і $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} - \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) є стійкими, а їх структурні моделі встановлено з високою достовірністю. А одже, встановлено достовірні структурні моделі вказаних кристалів».
3. В дисертаційній роботі покроково описано методику та хід розрахунку коливного зображення, векторів модуляції та масових модуляційних функцій, однак детально не представлено вивід параметрів зв'язкової валентності.
4. Значна частина дисертаційної роботи присвячена опису та розрахунку дисперсії фононних спектрів різних кристалічних структур. Однак прослідковується певна різноманітність підписів до рисунків отриманих спектрів, а саме: «Дисперсія фононних спектрів кристалу», «Фононний спектр кристалу», «Дисперсія фононів кристалу». Варто було б використовувати однакові підписи.
5. У роботі зустрічаються англомовні позначення на рисунках (наприклад, ст. 61, рис. 2.2 – vac, а не вакансія). Також помітно, що на одних рисунках (рис. 3.7, 5.4) наведено значення отриманих частот в т. Г зони Бріллюена, а на інших (рис. 2.7, 3.8, 4.4, та 4.6) ні. Варто було представляти отримані результати в уніфікованому вигляді.

6. По всьому тексту дисертаційної роботи зустрічаються досить довгі речення, які утруднюють сприйняття наданої інформації.
7. Не дуже вдалим є використання деяких термінів, наприклад, «гексагональна установка», «ромбоєдрична установка».
8. Як в авторефераті, так і в дисертаційній роботі зустрічаються граматичні і орфографічні помилки, незрозумілі скорочення (наприклад, ПКР (с. 4 автореферату)) і терміни (наприклад, термін «запретная зона» в російськомовній версії анотації).

Наведені зауваження аж ніяк не зменшують наукової цінності виконаних досліджень і висновків, не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи, а можуть бути рекомендаціями в подальших наукових дослідженнях автора.

Апробація дисертації Штейфан А.Я. проходила на авторитетних наукових форумах. Публікації дисертантки (49 наукових праць, серед яких 27 статей у фахових виданнях, з них 4 статті – у реферованих журналах, що входять до баз даних (Scopus)) повністю відображають суть виконаних досліджень та представлених в дисертації теоретичних результатів.

Автореферат повністю відображає основний зміст дисертаційної роботи і адекватно передає основні наукові результати дисертантки.

Висновок: Дисертаційна робота «Опис стабільності кристалічної структури складних кристалів та модельні розрахунки дисперсії їх фононних спектрів» за рівнем, актуальністю та новизною отриманих результатів відповідає встановленим вимогам МОН України, а її автор – Штейфан Алексина Ярославівна – заслуговує присудження наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків.

Офіційний опонент,
завідувач Ужгородської лабораторії
матеріалів оптоелектроніки та фотоніки
Інституту проблем реєстрації інформації
НАН України,
д. ф.-м. н., професор



В.М. Рубіш