

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу **Мазура Дмитра Вікторовича**  
«Особливості рентгенівських спектрів поглинання та магнітного циркулярного  
дихроїзму оксигенвмісних сполук на основі металів 4-го періоду»,  
представленої на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук  
зі спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла

Першим об'єктом дослідження в дисертаційній роботі є родина розбавлених магнітних напівпровідників  $(\text{Zn}, \text{T})\text{O}$  – сплавів на основі оксиду цинку  $\text{ZnO}$ , який леговано перехідними металами  $T = \text{V}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ . Зацікавленість у  $(\text{Zn}, \text{T})\text{O}$  підсилена завдяки швидкому розвитку спінтроники, оскільки в цих сплавах може існувати феромагнетизм за кімнатної температури. Основним елементом пристроїв спінтроники є феромагнітний електрод, що діє як спіновий фільтр і забезпечує спін-поляризований електричний струм. Найліпшими для такого електроду є так звані напівметалічні феромагнетики – матеріали, які є металами для електронів зі спіном «угору» і напівпровідниками для електронів зі спіном «донизу», тобто мають повну (стовідсоткову) спінову поляризацію електронних станів на рівні Фермі. Додавання спінового ступеня свободи до звичайних електронних пристроїв має декілька переваг, як, наприклад, збільшену швидкість обробки даних, зменшене споживання електричної енергії та збільшену щільність інтеграції. Сплави  $(\text{Zn}, \text{T})\text{O}$  можуть бути напівметалічними феромагнетиками, і на них, як на кандидатах для застосування в пристроях спінтроники, зосереджено значну увагу дослідників. Найбільш цікавими для спінтроники є розбавлені магнітні напівпровідники, леговані марганцем, бо атом марганцю має найбільший магнітний момент серед інших перехідних  $3d$ -металів, та леговані кобальтом, у якому експериментально виявлено високу температуру Кюрі.

Іншим об'єктом дослідження в дисертаційній роботі є сплави  $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$  і  $\text{CaCo}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  з родини подвійних перовськітів. Сплав  $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$  є представником сегнетоелектриків, тобто матеріалів, що мають спонтанний електричний дипольний момент, напрямок якого можна змінити за допомогою зовнішнього електричного поля. Спонтанна поляризація сегнетоелектричних матеріалів та гістерезис свідчать про те, що їх можна використати в якості модуля пам'яті. Дійсно, сегнетоелектричні конденсатори використовуються для виробництва сегнетоелектричних модулів пам'яті з довільним доступом для комп'ютерів. Іншим актуальними напрямками є фероелектричний тунельний перехід з ефектом зміни гігантського електричного опору, поєднання магнітного та сегнетоелектричного впорядкувань у одному матеріалі чи одній гетероструктурі. Сегнетоелектричний ефект знаходить застосування також у фізиці рідких кристалів, де хіральні легуючі елементи імплантуються в головну матрицю. Сплав  $\text{CaCo}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  мало досліджений, а його практичне застосування буде визначено під час проведення майбутніх досліджень.

У представленій дисертації за допомогою розрахунків з перших принципів з використанням повністю релятивістського методу лінійних МТ-орбіталей з урахуванням спінової поляризації електронних станів проведені теоретичні дослідження та розкрито природу суттєвих особливостей і нових ефектів у енергетичній зонній структурі, магнітних та магнітооптичних властивостях сплавів  $(\text{Zn}, \text{T})\text{O}$  з  $T = \text{V}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$  та  $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$  і  $\text{CaCo}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ . Значну увагу в роботі приділено порівнянню результатів



теоретичних розрахунків з експериментальними даними, що дає змогу говорити про практичну спрямованість роботи і, враховуючи досить гарне узгодження теоретичних результатів з експериментальними, про підведення в роботі теоретичної основи під проведені експерименти.

Серед результатів дисертаційної роботи варто відзначити наступні:

1. Вперше для розбавлених магнітних напівпровідників на основі оксиду цинку, легованого  $3d$ -елементами, у рамках зонного підходу теоретично встановлено, що для аналізу рентгенівських спектрів поглинання та дихроїзму необхідно врахувати наявність вакансії кисню, надлишкових атомів цинку та оптимізувати геометрію ґратки. Для  $(\text{Zn}, \text{V})\text{O}$  визначальним є встановлення антиферромагнітного порядку між магнітними атомами ванадію. Для  $(\text{Zn}, \text{Mn})\text{O}$  та  $(\text{Zn}, \text{Co})\text{O}$  наявність вакансії кисню біля другого атома заміщення зумовлює двопікову структуру  $L_3$ -спектрів домішкових атомів. Для  $(\text{Zn}, \text{Fe})\text{O}$  двопікова структура спектрів зумовлена існуванням як дво-, так і тривалентних атомів заліза;

2. Вперше для подвійного перовськіту  $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$  у рамках зонного підходу теоретично встановлено, що через антиферромагнітне упорядкування магнітних моментів та різне координаційне оточення нееквівалентних атомів марганцю спектри магнітного циркулярного дихроїзму від кожного з них на  $L_3$ -краю мають протилежні знаки, зміщені один відносно іншого, і формують сумарний спектр з основним піком та двома високоенергетичними структурами. Остівна дірка значно покращує узгодженість між спектрами лише на  $L_{2,3}$ -краях титану;

3. Вперше для подвійного перовськіту  $\text{CaCo}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  у рамках зонного підходу теоретично встановлено, що рентгенівські спектри на  $K$ -краях кобальту, ванадію і кальцію відображають залежність від енергії парціальних густин  $4p$ -станів. Квадрупольні  $E_2$ -переходи відповідають за низько-енергетичні передпікові структури РСП на  $K$ -краях кобальту, ванадію і кальцію.

Отримані в роботі результати суттєво поглиблюють розуміння природи та механізмів формування структурних, електронних та магнітних властивостей досліджуваних сплавів і можуть бути використані для пояснення багатьох їхніх особливостей та бути корисними для визначення їхнього практичного використання.

Дисертація написана гарною мовою, містить ретельний огляд попередніх робіт з тематики дисертації і детальний аналіз отриманих результатів. Дисертація є завершеною в цілому роботою та відповідає вимогам, що висуваються ДАК МОН України до кандидатських дисертаційних робіт. Зміст автореферату відповідає основним положенням дисертації.

Достовірність виконаних досліджень підтверджується порівнянням їхніх результатів з результатами експериментів та адекватністю використаних методів. Результати роботи опубліковані в періодичних наукових журналах, що входять до наукометричних баз Web of Science та/або Scopus. Публікації відповідають змісту дисертації.

До дисертації є наступні зауваження:

1. Вельми цікавими могли б бути результати розрахунків, що виконані не лише для експериментальних значень параметрів ґратки досліджених сплавів, але й для теоретично одержаних, наприклад, шляхом мінімізації повної енергії кристалу.

2. У першому розділі варто було навести більш детальний опис результатів попередніх розрахунків енергетичної зонної структури та рентгенівських спектрів розбавлених магнітних напівпровідників, зокрема з використанням мультиплетної теорії.

3. Другий розділ містить понад 30 сторінок методичного матеріалу, котрий можна було б скоротити без втрати смислового навантаження.

4. Для розбавлених магнітних напівпровідників на основі ZnO, легованих ванадієм та залізом, не зазначені величини магнітних моментів домішкових атомів, отримані в розрахунках.

5. На рисунках рентгенівських спектрів поглинання фонова складова позначена точковою лінією, а не пунктирною, як повідомляється в підписі до Рис. 4.11, хоча в більшості випадків точкова лінія не розшифрована, а її зміст впливає з контексту.

6. Підписи до малюнків виконані англійською мовою.

7. Бажано б було у висновках чіткіше представити саме особливості, як зазначено в темі дисертації, рентгенівських спектрів сплавів, що досліджувалися.

8. Існує різнобій експериментальних значень параметрів ґраток, а у розрахунках обирався один набір і без аргументації. Відомо, що зміна параметрів ґраток сильно впливає на значення магнітних моментів атомів.

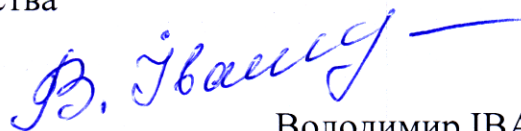
9. Щоб позбавитися впливу неоднозначності у виборі параметрів ґраток для подвійних перовскітів, бажано було б провести оптимізацію геометрії всіх структур, включаючи зміни елементарних комірок і положення базисних атомів у них.

10. У роботі не зазначено, чому розрахунки для атомів 3d-металів, які є домішковими в розбавлених напівпровідниках на основі оксиду цинку, проведені без застосування параметра Хаббарда  $U$ , а в подвійних перовскітах розрахунки спектрів для тих самих перехідних 3d-елементів проведено вже з урахуванням  $U$ .

11. Було б цікаво дізнатися, як урахування остівної дірки впливає на рентгенівські спектри поглинання та РМЦД на  $K$ -краю в  $\text{CaCo}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ .

Попри зауваження, робота виконана на актуальну тему, має наукову новизну та практичну цінність, є самостійною і завершеною та задовольняє вимогам МОН щодо кандидатських дисертацій. На мою думку, її автор цілком заслуговує присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Завідувач відділу фізичного матеріалознавства  
тугоплавких сполук Інституту проблем  
матеріалознавства ім. І. М. Францевича  
НАН України, д.ф.-м.н. проф.

  
Володимир ІВАЩЕНКО

Підпис д.ф.-м.н. проф. В. І. Іващенко засвідчую:  
В. о. ученого секретаря Інституту проблем  
матеріалознавства ім. І. М. Францевича  
НАН України, к.ф.-м.н., ст. докл.





Денис МИРОНЮК