

ВІДГУК

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

Дисертаційну роботу присвячено теоретичному дослідженню особливостей енергетичної зонної й магнітної структур, а також рентгенівських спектрів поглинання та дихроїзму розбавлених магнітних напівпровідників на основі оксиду цинку, допованих *3d*-елементами, та сплавів $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$ і $\text{CaCo}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ з родини подвійних перовськітів, упорядкованих по *A*-вузлах.

Розбавлені магнітні напівпровідники на основі оксиду цинку є перспективним класом матеріалів для спінтроники — порівняно молодій галузі електроніки, яка займається дослідженням можливостей практичного використання наявності в електронів спіну. Проте, за жвавої зацікавленості в розробці й досягнень спінтронних технологій, відповідні наука та інженерія все ще знаходяться на початковому етапі свого розвитку.

Однією з проблем, які ще треба подолати спеціалістам при створенні спінтронних пристроїв (зокрема, так званих квантового комп'ютера, спінової пам'яті, яка матиме високу щільність запису й дуже велику швидкість зчитування— запису з порівняно низьким енергоспоживанням і навіть тепловиділенням, та спінового транзистора, режими роботи якого можна було б перемикаати магнітним полем ззовні), є розробка спін-поляризованих матеріалів з високою температурою Кюрі й високими функціональними властивостями, що дозволили б здійснювати ефективно переніс електронів-носіїв спіну лише одного напрямку й керування цими носіями. Крім того, бажано, щоб ці матеріали мали сумісну з напівпровідниками кристалічну структуру та параметри ґратки.

Найбільш придатними для спінтроники є розбавлені магнітні напівпровідники, які леговані марганцем, бо вони мають найбільший магнітний момент серед інших

3d-металів. Розбавлені магнітні напівпровідники, леговані кобальтом, характеризуються найбільшою для цієї родини сполук температурою Кюрі.

Не менш цікавими є й інші сполуки, розглянуті в дисертаційній роботі. Фероелектрики проявляють нелінійну залежність поляризації від зовнішнього електричного поля. Нелінійну природу фероелектричних матеріалів можна використати для виробництва конденсаторів зі змінною ємністю. Зазвичай фероелектричний конденсатор складається лише з пари електродів, між якими розташовано шар фероелектричного матеріалу. Діелектричну проникність фероелектриків не лише просто змінювати, її абсолютне значення є великою величиною, особливо коли температура наближається до температури фазового переходу. Через це фероелектричні конденсатори мають менші розміри порівняно з діелектричними конденсаторами (постійної ємності), що мають приблизно таку ж ємність. Фероелектричні конденсатори використовуються в медичних ультразвукових приладах (конденсатори генерують ультразвук і потім детектують ультразвуковий відгук, який використовується для зображення внутрішніх органів організму), інфрачервоних камерах високої якості (інфрачервоне зображення проектується на двомірний масив фероелектричних конденсаторів, які можуть вимірювати різниці температур порядку 10^{-6} °C), сенсорах пожеж, сенсорах звуку, вібрації й навіть у паливних інжекторах дизельних двигунів.

Спонтанна поляризація фероелектричних матеріалів та гістерезис свідчать про те, що фероелектричні матеріали можна використати в якості модуля пам'яті. Дійсно, фероелектричні конденсатори використовуються для виробництва фероелектричних модулів пам'яті з довільним доступом для комп'ютерів. У цих застосунках звичайно використовуються настільки тонкі плівки з фероелектричних матеріалів, наскільки це дозволяє необхідне значення електричного поля, необхідне для зміни напрямку поляризації. Використання тонких плівок дає можливість створювати сильні електричні поля за допомогою джерел помірної напруги.

Жоден з простих та складних упорядкованих за *A*- або *B*-вузлами перовськітних оксидів з міжатомними відстанями такими, що $d_{A-O} < 1,5d_{B-O}$, не є фероелектриком, окрім $\text{Ca}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Ti}_2\text{O}_6$, який за температури $T = 630$ К стає

фероелектричним. Значним внеском у розуміння природи функціональних властивостей $\text{Ca}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Ti}_2\text{O}_6$ є теоретичне вивчення на основі першопринципних розрахунків у рамках теорії функціоналу густини його електронних і магнітних властивостей.

Деякі характеристики досліджених у даній дисертаційній роботі сплавів раніше вже вивчалися методами обчислювальної фізики. Але, незважаючи на наявність у літературі результатів теоретичних розрахунків, які стосуються досліджених у даній дисертаційній роботі сплавів, проблему знаходження спектральних характеристик цих систем дотепер не можна вважати цілком вирішеною: ті розрахунки ніякою мірою не знижують цінність результатів, що містяться в дисертації Д. В. Мазура, оскільки вони одержані вперше.

Дисертація складається із вступу, чотирьох розділів, висновків, списку цитованої літератури.

У *вступі* обґрунтовано актуальність теми досліджень, зазначено зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, сформульовано мету й задачі дослідження, описано методи дослідження, відзначено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, визначено особистий внесок здобувача, перелічено наукові конференції, на яких обговорено результати досліджень та публікації, у яких ці результати висвітлені.

Перший розділ носить оглядовий характер з важливими посиланнями на експериментальні та теоретичні роботи, присвячені дослідженню розбавлених магнітних напівпровідників на основі оксиду цинку ZnO , допованого $3d$ -елементами, та сплавів з родини подвійних перовськітів $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$ і $\text{CaCo}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$.

До першого розділу принципів зауважень немає. Єдине, що дисертант, згадуючи про експерименти з вимірювання питомого опору $\text{CaCo}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$, не навів значення ширини енергетичної щілини, отриманої в експериментах.

У *другому розділі* наведено основні відомості з теорії функціоналу електронної густини та коротко викладено формалізм релятивістського лінійного методу МТ-орбіталей. Також у цьому розділі надано теоретичні відомості, що необхідні для досліджень методами обчислювальної фізики магнітооптичних

властивостей, зокрема, розрахунків спектрів рентгенівського магнітного циркулярного дихроїзму.

До другого розділу принципів зауважень немає. Натомість цікаво було б дізнатися з точки зору узагальненого методологічного підходу про проблеми самодії, а також щодо рекомендацій вибору метода LSDA чи то LSDA+ U для чисто теоретичного передбачення напівметалевих властивостей речовин та порівняльного аналізу результатів, отриманих цими двома методами.

У *третьому розділі* наведено аналіз розрахованих енергетичної зонної та магнітної структур розбавлених магнітних напівпровідників на основі оксиду цинку, допованого 3d-металами, і порівняно розраховані теоретично та отримані експериментально рентгенівські спектри поглинання та магнітного циркулярного дихроїзму. Показано, що для того, щоб інтерпретувати експериментальні спектри, необхідно врахувати наявність вакансії кисню, надлишкових атомів цинку та оптимізувати геометрію ґратки. У (Zn, V)O визначальним є встановлення антиферромагнітного порядку магнітних моментів атомів ванадію. У (Zn, T)O з $T = \text{Mn}$ і Co наявність вакансії кисню біля другого атома заміщення зумовлює двопікову структуру L_3 -спектрів домішкових атомів. У (Zn, Fe)O атоми заліза існують у дво- та тривалентному станах, що й обумовлює двопікову структуру його $L_{2,3}$ -спектрів.

До третього розділу є декілька зауважень:

1. У дисертаційній роботі тільки для (Zn, V)O зазначено, чи бралася до уваги в розрахунках наявність зовнішнього магнітного поля, яке зазвичай присутнє під час проведення експериментів з рентгенівського магнітного циркулярного дихроїзму.
2. У дисертаційній роботі для (Zn, V)O зазначено, що магнітні моменти атомів ванадію впорядковані антиферромагнітно, оскільки сигнал РМЦД для атомів ванадію малий порівняно з іншими домішками. Чи розглядалися під час розрахунків інші варіанти впорядкування магнітних моментів атомів ванадію, які дають сумарний нульовий магнітний момент, наприклад, 120° магнітну структуру або 3D-варіанти магнітного впорядкування типу «all-in» чи «all-out»?
3. Структура на рентгенівських спектрах поглинання, яка виникає справа від головного піка, практично в усіх сполуках пояснюється багаточастинковими

ефектами. Чи можна інтенсивність цих структур описати хоча б якісно за допомогою формули (2.172)? Чи можна відтворити її за допомогою LDA+U?

4. На стор. 70 сказано, що «атоми ванадію, які заміщують у різних місцях атоми цинку, показують дуже невелику вибірковість свого місцезнаходження». Але в елементарній комірці є лише один сорт атомів цинку. Що тут мається на увазі?

5. Для (Zn, Fe)O не наведено значення магнітних моментів атомів заліза.

6. Рентгенівські спектри поглинання на $L_{2,3}$ -краях як марганцю, так і заліза в розбавлених магнітних напівпровідниках характеризуються двопіковою структурою головного піка цих спектрів. У чому може бути принципова різниця, що для марганцю ця двопікова структура формується атомами марганцю, розташованими в різних вузлах кристалічної ґратки, а для заліза — існуванням атомів заліза з різними валентностями?

7. На Рис. 3.6 не зображено фонову інтенсивність для відповідного спектру.

8. На Рис. 3.8 та 3.15 енергії рентгенівського випромінення відраховано від рівня Фермі, тоді як для інших спектрів ці енергії наведено в абсолютних величинах. Чому дорівнюють енергії K - та $L_{2,3}$ -краю поглинання цинку в абсолютних одиницях?

Четвертий розділ присвячено дослідженню енергетичної зонної та магнітної структур, а також рентгенівських спектрів поглинання та дихроїзму сплавів з класу подвійних перовськітів $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$ та $\text{CaCo}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$. Встановлено, що в $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$ магнітні моменти атомів марганцю впорядковані антиферомагнітно. Структура спектру РМЦД на L_3 -краю марганцю обумовлюється різним локальним оточенням його нееквівалентних атомів та антиферомагнітним упорядкуванням його спінових магнітних моментів. Ефект взаємодії з основною діркою проявляється тільки на $L_{2,3}$ -краях титану. Щілина $\text{CaCo}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ утворюється переважно d_{3z^2-1} -станами кобальту. Рентгенівські спектри поглинання на K -краях кобальту, ванадію і кальцію відображають залежність від енергії парціальних густин $4p$ -станів, а квадрупольні E_2 -переходи відповідають за низькоенергетичні передпікові структури цих спектрів.

До четвертого розділу є декілька зауважень:

1. У роботі зазначено, що ефект взаємодії з основною діркою проявляється тільки на $L_{2,3}$ -краях титану. Цікаво дізнатися, чому цей ефект не проявляється на $L_{2,3}$ -краях

марганцю.

2. З Рис. 4.1 неочевидно, які атоми зміщуються з своїх високосиметричних положень у комірці перовськіту, і як ці зміщення впливають на симетрію ґратки.
3. В LDA подвійний перовськіт $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$ є металом або ізолятором?
4. Як саме наявність додаткового піка на густині $3d$ -станів $\text{Mn}_{2\text{-атомів}}$ у $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$ впливає на форму рентгенівських спектрів поглинання та дихроїзму на $L_{2,3}$ -краях марганцю?
5. На Рис. 4.4 не наведено фонову інтенсивність поглинання на $L_{2,3}$ -краях марганцю.
6. Атоми титану в $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$ знаходяться в немагнітному стані з d^0 -конфігурацією, внаслідок чого t_{2g} - та e_g -мультиплетні рівні не заповнюються. За рахунок чого атоми титану втрачають свої d -електрони? Чи не є це результатом використання в розрахунках $\text{LDA}+U$?
7. На стор. 99 зазначається, що енергетичну зонну структуру подвійного перовськіту $\text{CaCo}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ отримано для АФМ-упорядкування. Чи можна її отримати для феромагнітного впорядкування, так як це впливатиме на рентгенівські спектри?
8. Парціальна густина $4p$ -станів $\text{CaCo}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ має чітко виражену двопікову структуру. Чи позначається це якимось чином на рентгенівських спектрах поглинання?
9. Чому більша частина інтенсивності рентгенівських спектрів поглинання на K -краю поглинання кальцію, кобальту та ванадію в $\text{CaCo}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ формується переважно за рахунок фонові інтенсивності?

До усієї роботи є таке зауваження: чому розрахунки для розбавлених магнітних напівпровідників у третьому розділі проведено з використанням LDA, тоді як для подвійних перовськітів у четвертому розділі — з використанням GGA?

Усі зауваження, наведені вище, не є критичними і не можуть знизити загальної високої оцінки дисертації Д. В. Мазура. Здобувач проявив наукову ерудицію, одержав *оригінальні* результати.

Вірогідність одержаних у роботі наукових результатів забезпечується використанням для розв'язання поставлених задач адекватних щодо об'єкту й предмету, що вивчаються, методів обчислювальної фізики і підтверджується

задовільним узгодженням з відомими із літератури даними теоретичних та експериментальних досліджень. Наближення, застосовані в дисертації Д. В. Мазура, є цілком фізичними й аргументованими та забезпечують достатню *обґрунтованість* сформульованих наукових положень і висновків.

Результати дисертаційної роботи викладено в п'яти статтях у наукових журналах, що входять до наукометричних баз Web of Science та/або Scopus. Результати дисертаційного дослідження також доповідалися й обговорювалися на шести наукових конференціях.

Дисертацію побудовано логічно, написано ясною, науковою мовою і оформлено відповідно вимогам МОН України. Автореферат дисертації, а також опубліковані праці цілком і вірно відображають зміст та основні положення дисертації.

Дисертаційна робота Д. В. Мазура є завершеним, у межах поставленої задачі, науковим дослідженням, яке виконано на сучасному рівні обчислювальної фізики.

За своїм змістом, актуальністю теми, науковим рівнем, новизною та значенням одержаних результатів дисертація «Особливості рентгенівських спектрів поглинання та магнітного циркулярного дихроїзму оксигенвмісних сполук на основі металів 4-го періоду» задовольняє критеріям ДАК МОН України щодо дисертацій на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук зі спеціальності 01.04.07 — фізика твердого тіла. Тому я вважаю, що автор дисертації Дмитро Вікторович Мазур є сформованим дослідником і, безсумнівно, заслуговує присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук.

Професор кафедри загальної фізики та
моделювання фізичних процесів
Національного технічного університету
України «Київський політехнічний
інститут імені Ігоря Сікорського»,
д.ф.-м.н., проф.

В'ячеслав ГОРШКОВ



Володимир ВАНІВ