

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ім. Г. В. КУРДЮМОВА

Мазур Дмитро Вікторович



УДК 004.942:537.621:537.9:538.9

**ОСОБЛИВОСТІ РЕНТГЕНІВСЬКИХ СПЕКТРІВ
ПОГЛИНАННЯ ТА МАГНІТНОГО
ЦИРКУЛЯРНОГО ДИХРОЇЗМУ
ОКСИГЕНВМІСНИХ СПОЛУК
НА ОСНОВІ МЕТАЛІВ 4-го ПЕРІОДУ**

Спеціальність 01.04.07 – фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ
на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Київ, 2024

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України.

Науковий керівник: **Антонов Віктор Миколайович**,
член-кор. НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор, головний науковий співробітник лабораторії обчислювальної фізики Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України.

Офіційні опоненти: **Горшков В'ячеслав Миколайович**,
доктор фізико-математичних наук, професор кафедри загальної фізики та моделювання фізичних процесів НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського»;

Іващенко Володимир Іванович,
доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач відділу фізичного матеріалознавства тугоплавких сполук Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України.

Захист відбудеться «12» березня 2024 р. о 14:00 на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.168.02 при Інституті металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України за адресою: бульвар Академіка Вернадського 36, м. Київ.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України за адресою: бульвар Академіка Вернадського 36, м. Київ. Електронні версії матеріалів дисертації у відкритих форматах текстових даних розміщено на офіційному вебсайті <https://mfint.imp.kiev.ua/ua/PhD/defences.html>.

Автореферат розіслано «10» лютого 2024 р.

Учений секретар спеціалізованої вченої ради Д 26.168.02,
д.ф.-м.н., с.н.с.



Тарас РАДЧЕНКО

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Розбавлені магнітні напівпровідники є напівпровідниками, що леговані перехідними металами. Можливість існування в них феромагнетизму за кімнатної температури відкрила перспективи використання цих сполук у пристроях спінтроники, таких як спін-транзистори, спінові світлодіоди, спін-поляризовані лазери, магнітооптичні перемикачі. Багато досліджень присвячено вивченню розбавлених магнітних напівпровідників з метою використання саме в якості матеріалів для спінтроники. Нещодавно в якості кандидата з потенційно високою температурою Кюрі на основу для цих сплавів став широко розглядатись оксид цинку – матеріал з великою шириною забороненої зони, а тому прозорий в оптичному діапазоні. Найбільш придатними для спінтроники є розбавлені магнітні напівпровідники, леговані марганцем, оскільки іон марганцю має найбільший магнітний момент серед інших перехідних $3d$ -металів. Проте, інші допанти, даючи все ще прийнятне значення магнітного моменту та повну поляризацію станів на рівні Фермі, можуть покращувати інші властивості сплавів, зокрема, збільшувати температуру Кюрі. Теоретичні дослідження з залученням першопринципних розрахунків є дуже важливим та потужним методом для аналізу фізичних властивостей та особливостей цих матеріалів.

Перовськітні оксиди ABO_3 з сегнетоелектричними властивостями теж є важливими матеріалами для сучасних технологій. Зокрема, вони є кандидатами для використання в гетерогенних мультифероїках та матеріалах фотовольтаїки. Жоден з простих та складних упорядкованих за A - або B -вузлами перовськітних оксидів з міжатомними відстанями такими, що $d_{A-O} < \sqrt{2}d_{B-O}$, не стає сегнетоелектричним, окрім $Ca_{2-x}Mn_xTi_2O_6$, який за $T < 630$ К стає сегнетоелектричним. Застосування цього новітнього сегнетоелектричного оксиду може значно спростити структуру пристроїв мікроелектроніки. Значним внеском у розуміння природи функціональних властивостей $Ca_{2-x}Mn_xTi_2O_6$ є теоретичне вивчення на основі першопринципних розрахунків в рамках ТФГ його електронних і магнітних властивостей.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконано в рамках теми «Електронна структура та рентгенівський магнітний циркулярний дихроїзм у розбавлених магнітних напівпровідниках та комплексних гетероструктурах на основі $3d$ та $4f$ елементів» (2011–2016 рр., КПКВК 6541030), науково-дослідної роботи «Квантова динаміка квазі-частинкових збуджень в гібридних металевих наноструктурах» (2020–2021 рр., КПКВК 6541230 «Підтримка розвитку пріоритетних напрямів наукових досліджень»), відомчої теми «Самоорганізація структури, електронна будова та фізичні властивості новітніх металовмісних матеріалів» (2022–2026 рр., КПКВК 6541030).

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є встановлення суттєвих особливостей енергетичної зонної й магнітної структур, а також рентгенівських спектрів поглинання та дихроїзму розбавлених магнітних напівпровідників на основі оксиду цинку, допованого $3d$ -елементами, та сплавів з родини подвійних перовськітів $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$ і $\text{CaCo}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$, упорядкованих по A -вузлах.

Для досягнення мети сформульовано такі задачі:

1) провести повністю релятивістські першопринципні розрахунки та виявити головні особливості енергетичної зонної структури для розбавлених магнітних напівпровідників $(\text{Zn}, T)\text{O}$ ($T = \text{V}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$) та упорядкованих по A -вузлах подвійних перовськітів $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$ і $\text{CaCo}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$;

2) провести повністю релятивістські першопринципні розрахунки та виявити головні особливості рентгенівських спектрів поглинання та магнітного циркулярного дихроїзму, порівняти результати з наявними експериментальними даними, провести аналіз результатів, спрямований на виявлення природи цих явищ, для розбавлених магнітних напівпровідників $(\text{Zn}, T)\text{O}$ ($T = \text{V}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$) на K - та $L_{2,3}$ -краях поглинання ванадію, марганцю, заліза (тільки на $L_{2,3}$ -краях), кобальту та цинку, а також на K -краю кисню; для $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$ на $L_{2,3}$ -краях марганцю і титану та K -краю кисню; для $\text{CaCo}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ на K -краях кальцію, кобальту та ванадію.

Методи дослідження. Розрахунки, представлені в дисертації, виконано з використанням повністю релятивістського методу

лінійних МТ-орбіталей з урахуванням спінової поляризації електронних станів. Розрахунки проводилися для параметрів кристалічних ґраток, отриманих експериментально. Результати отримано переважно в наближенні локальної густини для розбавлених магнітних напівпровідників та в узагальненому градієнтному наближенні для подвійних перовськітів, упорядкованих по А-вузлах. У випадку, коли наближення локальної густини (узагальнене градієнте наближення) не може правильно описати сильно локалізовані і корельовані d -стани, використано «релятивістське» узагальнення оберально інваріантної версії методу LDA+ U (GGA+ U).

Наукова новизна одержаних результатів. Уперше для розбавлених магнітних напівпровідників на основі оксиду цинку, допованого $3d$ -елементами, у рамках зонного підходу теоретично встановлено та розкрито природу суттєвих особливостей і нових ефектів у їхніх електронних та магнітних властивостях, зокрема:

1) особливості $L_{2,3}$ -спектрів ванадію свідчать про антиферомагнітне упорядкування магнітних моментів атомів ванадію, про наявність кисневої вакансії та надлишкових атомів цинку в першій координаційній сфері одного з них;

2) вакансії кисню, які відповідають за двопікову структуру рентгенівських спектрів поглинання на L_3 -краю марганцю та кобальту. Мала передпікова структура на K -спектрі поглинання кисню з'являється лише в допованих сполуках, а її інтенсивність зростає зі збільшенням концентрації допантів;

3) двопікова структура рентгенівських спектрів поглинання на $L_{2,3}$ -краях заліза зумовлена існуванням у елементарній комірці дво- та тривалентних атомів заліза.

Уперше для впорядкованого за А-вузлами подвійного перовськіту $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$ у рамках зонного підходу теоретично встановлено, що через антиферомагнітне 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.

Уперше для впорядкованого за А-вузлами подвійного перовськиту $\text{CaCo}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ у рамках зонного підходу теоретично встановлено, що інтенсивність спектрів дихроїзму на K -краю кобальту, ванадію та кальцію принаймні на три порядки менша за інтенсивність рентгенівських спектрів поглинання. Внески в спектри поглинання на K -краю від квадрупольних E_2 -переходів формують передпікові структури цих спектрів.

Практичне значення одержаних результатів. Отримані в роботі результати суттєво поглиблюють розуміння природи та механізмів формування структурних, електронних та магнітних властивостей розбавлених магнітних напівпровідників на основі оксиду цинку й можуть бути використані для пояснення багатьох їхніх особливостей. Отримані дані щодо повної спінової поляризації електронних станів на рівні Фермі можуть бути дуже корисними для визначення потенційних можливостей досліджених сплавів у перспективі їхнього практичного використання, зокрема в пристроях спінтроники. Так, у розбавлених магнітних напівпровідниках, допованих кобальтом, експериментально виявлено високу температуру Кюрі. Сплави, доповані марганцем, характеризуються найбільшим магнітним моментом порівняно з іншими допантами. Взагалі, інтерпретація рентгенівських спектрів поглинання та магнітного циркулярного дихроїзму надає можливість аналізувати особливості мікро- та магнітної структур досліджуваних напівпровідників на основі оксиду цинку, оскільки як базова сполука, так і сплави схильні до утворення різного роду дефектів, а магнітне впорядкування різних допантів залежить як від заповненості їхніх d -оболонки, так і положення в кристалічній ґратці.

У свою чергу, подвійні перовськіти з упорядкуванням по А-вузлах – це сполуки, які вивчені недостатньо, а їхнє застосування в електроніці – перспектива майбутніх років. Теоретичне дослідження спектрів поглинання дає можливість глибше зрозуміти чинники, які впливають на енергетичну зонну й магнітну структури та властивості сполук $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$ і $\text{CaCo}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$.

Особистий внесок здобувача. Результати досліджень, що пред-

ставлені в дисертації та виносяться на захист, отримано особисто автором дисертаційної роботи в лабораторії обчислювальної фізики Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України. Особистий внесок здобувача полягає в аналізі літератури, встановленні шляхом проведення розрахунків енергетичної зонної структури з урахуванням спінової поляризації електронних станів особливостей електронної і магнітної структур розбавлених магнітних напівпровідників на основі оксиду цинку та подвійних перовськітів $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$, $\text{CaCo}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$, упорядкованих по А-вузлах, усебічному аналізі рентгенівських спектрів поглинання та магнітного циркулярного дихроїзму, обговоренні результатів, формулюванні висновків, створенні програмного забезпечення для роботи з експериментальними спектрами і написанні статей за результатами досліджень. Результати з написаних у співавторстві робіт, включені до дисертації, одержано безпосередньо дисертантом.

Апробація результатів дисертації. Основні результати досліджень, викладені в дисертаційній роботі, представлено й обговорено на наукових конференціях: «Structural relaxation in solids». IV International scientific-practical conference (May 29–31, 2012, Vinnitsa, Ukraine); «Electronic Structure & Electron Spectroscopies». V. V. Nemoshkalenko Memorial Conference and Workshop (May 20–23, 2013, Kyiv, Ukraine); «Nanosized systems: Structure, Properties, Technologies». IV International Conference (November 19–22, 2013, Kyiv, Ukraine); «Modern Problems in the Physics of Metals and Metallic Systems» (May 25–27, 2016, Kyiv, Ukraine); «Functional Materials for Innovative energy» (May 2020, Kyiv, Ukraine); «Functional Materials for Innovative energy» (September 20–21, 2023, Kyiv, Ukraine).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 11 публікацій, у тому числі 5 статей у періодичних наукових журналах, що входять до наукометричних баз Web of Science та/або Scopus.

Структура й об'єм роботи. Дисертація складається зі списку умовних позначень та скорочень, вступу, чотирьох розділів, висновків та списку літератури з 251 посилання. Вона містить 6 таблиць та 30 рисунків, її повний обсяг – 134 сторінки.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

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, в яких ці результати висвітлені.

У **першому розділі** зроблено огляд літератури та наведено результати попередніх експериментальних та теоретичних досліджень розбавлених магнітних напівпровідників (РМН) на основі оксиду цинку (ZnO), допованого $3d$ -елементами, та сплавів з рідини подвійних перовскітів $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$ і $\text{CaCo}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$.

У **другому розділі** наведено основні відомості з теорії функціоналу електронної густини та коротко викладено формалізм використаного в розрахунках релятивістського лінійного методу МТ-орбіталей. Також у цьому розділі надані теоретичні відомості, що необхідні для досліджень методами обчислювальної фізики магнітооптичних властивостей, зокрема розрахунків рентгівських спектрів поглинання та магнітного циркулярного дихроїзму.

У **третьому розділі** представлено результати досліджень енергетичної зонної структури та рентгівських спектрів у РМН на основі ZnO . Розрахунки виконано для $(\text{Zn}, T)\text{O}$ -суперкомірок елементарної комірки ZnO , в яких один або два атоми цинку замінено на T ($T = \text{V}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$). Розмір суперкомірки обирався таким чином, щоб досягти бажаної концентрації T -атомів заміщення. Перший T_1 -атом заміщення розташовувався в $(0, 0, 0)$ -положенні. За наявності в суперкомірці двох T -атомів положення другого T_2 -атома заміщення обиралося так, щоб T_1 – T_2 -відстань була найбільшою з можливих. Вакансія кисню утворювалася на найближчому до T_2 -атома вузлі уздовж z -напрямку. Положення надлишкових атомів цинку обиралося в міжатомному просторі якомога ближче до T_2 -атома. Оптимізацію параметрів кристалічної ґратки та положень атомів цинку і кисню, легуючих домішок і дефектів у елементарній комірці проведено науковим керівником дисертанта

член-кор. НАН України, д. ф.-м. н., проф. В. М. Антоновим за допомогою програмного коду VASP під час відрядження в Інститут фізики твердого тіла товариства ім. Макса Планка у м. Штутгарті. У розрахунках, виконаних безпосередньо дисертантом, оптимізовані параметри кристалічної ґратки та положення окремих атомів використовувалися як параметри так само, як і положення атомів у комірі, отримані під час рентгеноструктурних досліджень.

Досліджено енергетичну зонну та магнітну структури сплаву $(\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}$ з двома атомами цинку, заміщеними атомами *ванадію* ($x = 2/32$). Розрахунки показують дуже невелику вибірковість місцезнаходження атомів ванадію. Різні геометрії з феро- (ФМ-) і антиферомагнітними (АФМ-) конфігураціями виявляються майже виродженими енергетично. Розрахунки для повністю оптимізованої геометрії ґратки показали, що АФМ-упорядкування має меншу

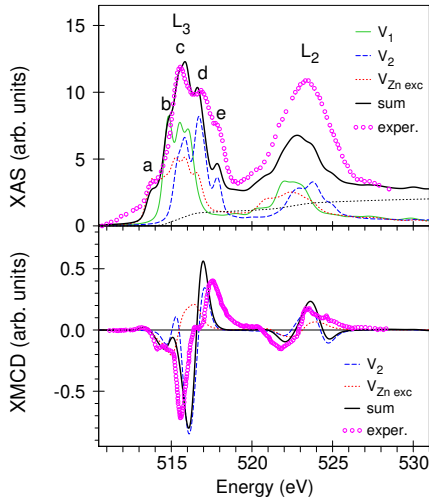


Рис. 1. Розраховані теоретично (суцільна товста лінія) та отримані експериментально (кружки) РСП (верхня) та спектри РМЦД (нижня панель) у $(\text{Zn}_{0.94}\text{V}_{0.06})\text{O}$ на $L_{2,3}$ -краях ванадію.

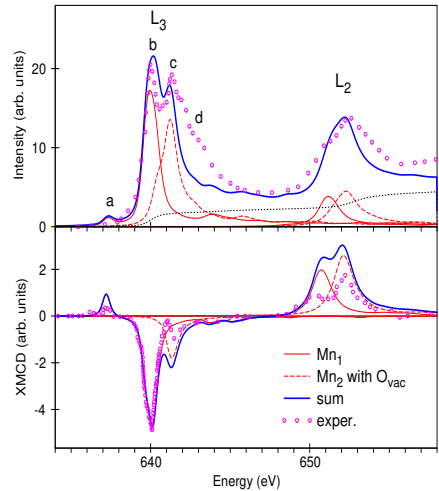


Рис. 2. Розраховані теоретично (суцільна товста лінія) та отримані експериментально (кружки) РСП (верхня) та спектри РМЦД (нижня панель) у $(\text{Zn}_{0.94}\text{Mn}_{0.06})\text{O}$ на $L_{2,3}$ -краях марганцю.

повну енергію порівняно з ФМ-.

Отримані експериментально рентгенівські спектри поглинання (РСП) на $L_{2,3}$ -краях ванадію складні, і спектри, розраховані теоретично без урахування дефектів, не відтворюють багато їхніх особливостей. У моделі, що дає найкраще співпадіння спектрів, магнітні моменти домішкових атомів ванадію АФМ-упорядковані.

РСП V_1 -атома заміщення (суцільні лінії на Рис. 1) відтворюють інтенсивність лише c -піка і b -структури. РСП V_2 -атомів за наявності вакансії кисню (штрихові лінії) дає внесок у головний c -пік і суттєво впливає на інтенсивність d -піка та високоенергетичної e -структури. РСП $V_{Zn\text{exc}}$ -атомів за присутності додатково надлишкових атомів цинку (пунктирні лінії) робить внески в інтенсивність головних c - і d -піків, а також обох низькоенергетичних a - і b -структур. Оптимізація ґратки виявляється дуже важливою за наявності вакансії кисню та надлишкового атома цинку.

Слабкий сумарний сигнал РМЦД на $L_{2,3}$ -краях ванадію є різницею двох сильних сигналів атомів ванадію з АФМ-упорядкованими магнітними моментами (Рис. 1). Будь-яке відхилення від АФМ- до ФМ-впорядкування збільшує інтенсивність сумарного спектра РМЦД. Це відхилення можна викликати зовнішнім магнітним полем або різними видами дефектів і недосконалостей у ґратці. Розрахунки із зовнішнім магнітним полем уздовж z -вісі показують зростання інтенсивності спектрів РМЦД лише на 10–20%. Розраховані теоретично спектри РМЦД з урахуванням вакансій кисню досить добре відтворюють експериментальні спектри. Подальше урахування впливу надлишкових атомів цинку покращує узгодження між результатами розрахунків та експериментів.

Розраховані теоретично та отримані експериментально РСП та спектри РМЦД у $(Zn, Mn)O$ на $L_{2,3}$ -краях марганцю зображено на Рис. 2. Слабкий низькоенергетичний пік a можна віднести до переходів з остівного $2p$ -рівня у вільні d -стани, розташовані безпосередньо біля рівня Фермі. РСП Mn_1 -атома заміщення (суцільна червона крива) відтворюють інтенсивність РСП лише на a - і b -піках. З урахуванням оптимізованого положення вакансії кисню РСП Mn_2 -атома відтворює головний c -пік і частково високо-

енергетичну d -структуру. Урахування надлишку цинку призводить лише до незначного зростання інтенсивності високоенергетичної d -структури РСП на L_3 -краю, тому відповідний внесок у РСП не зображено. Теоретичні розрахунки поки що недооцінюють інтенсивність високоенергетичної d -структури. Це може означати, що ця структура обумовлюється багаточастинковими ефектами.

Результати теоретичних розрахунків РСП на K -краю марганцю добре узгоджуються зі спектрами, отриманими експериментально (Рис. 3). Ширина енергетичної $4p$ -зони марганцю в $(\text{Zn}, \text{Mn})\text{O}$ значно більша, ніж $3d$ -зони. Крім того, ширина остівного $1s$ -рівня майже втричі більша за ширину остівного $2p_{3/2}$ -рівня. Отже, K -спектр займає більший енергетичний інтервал і має менш виражену тонку структуру порівняно з L_3 -спектром марганцю, а вплив вакансії кисню або надлишку цинку менший у K -спектрі. РСП $\text{Mn}_{1\text{-}}\text{атомів}$ зображено суцільною червоною лінією, а $\text{Mn}_{2\text{-}}$ за наявності вакансії кисню, яка трохи покращує узгодження між теорією та експериментом, – пунктирною.

Розрахований теоретично РСП на K -краю цинку порівняно з отриманим експериментально зображено на Рис. 4. Розрахунки добре відтворюють основні особливості експериментального спектра, хоча недооцінюють інтенсивність структури біля 3 еВ.

Теоретичні розрахунки показують, що головний b -пік РСП на K -краю кисню в $(\text{Zn}, \text{Mn})\text{O}$ (Рис. 5) утворюється за рахунок пере-

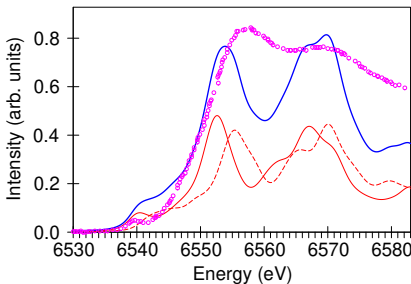


Рис. 3. Отриманий експериментально і розрахований теоретично РСП в $(\text{Zn}_{0,97}\text{Mn}_{0,03})\text{O}$ на K -краю марганцю.

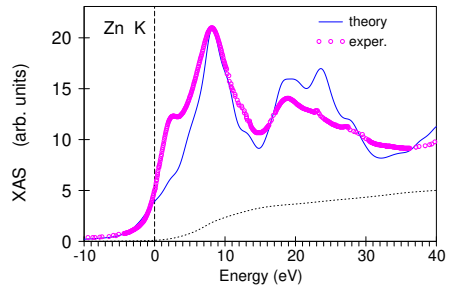


Рис. 4. Отриманий експериментально та розрахований теоретично РСП в $(\text{Zn}_{0,97}\text{Mn}_{0,03})\text{O}$ на K -краю цинку.

ходів у $2p$ -стани кисню, розташовані за $7-7,5$ еВ вище рівня Фермі. s -структура виникає внаслідок гібридизації між $2p$ -станами кисню та $4p$ -станами цинку та марганцю. d -структура вище 550 еВ може виникати внаслідок гібридизації між $2p$ -станами кисню і $4p/4f$ -станами цинку та марганцю. Спектральні характеристики вище 550 еВ подібні між собою і майже не залежать від концентрації марганцю. Невеликий пік приблизно на 529 еВ спостерігається тільки в допованому ZnO, причому інтенсивність піку зростає зі збільшенням концентрації марганцю, що свідчить про сильну гібридизацію $2p$ -орбіталей кисню з $3d$ -станами марганцю. Зростання інтенсивності цього піку означає збільшення вільних $3d$ -ГС марганцю. Вакансія кисню незначним чином впливає на форму РПС на K -краю кисню. Ймовірно, це пов'язано з відносно невеликою кількістю атомів кисню, на які впливає вакансія, порівняно з їхньою загальною кількістю в елементарній комірці. Низькоенергетичний a -пік виникає через гібридизацію $3d$ -станів марганцю й $2p$ -станів кисню і стає трохи ширше, якщо врахувати вакансію кисню.

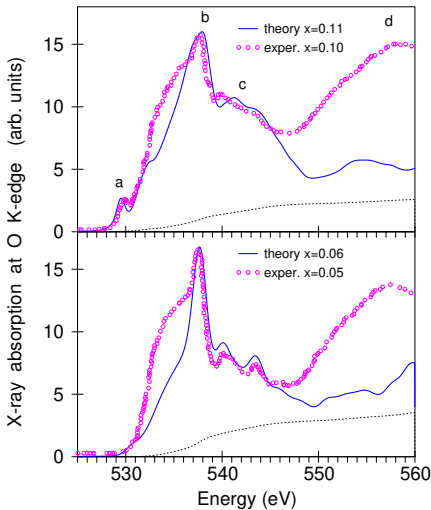


Рис. 5. Отримані експериментально та розраховані теоретично РСП на K -краю кисню в $(\text{Zn}, \text{Mn})\text{O}$.

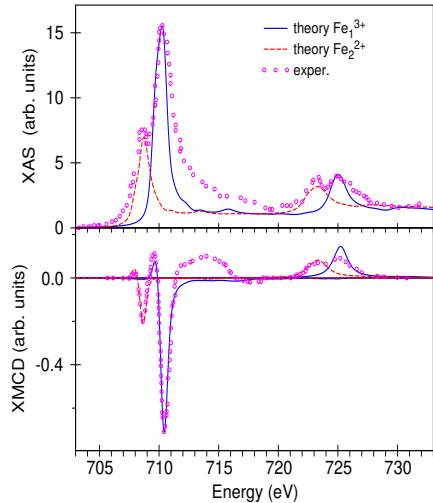


Рис. 6. РСП і спектри РМЦД на $L_{2,3}$ -краях заліза, отримані експериментально і розраховані теоретично в $(\text{Zn}_{0.94}\text{Fe}_{0.06})\text{O}$.

РСП на L_3 -краю заліза (Рис. 6) має двопікову структуру з основним піком за 710 еВ і меншим піком за 708,5 еВ, зліва від головного піка. Така структура спектрів сильно відрізняється від РСП на $L_{2,3}$ -краях ванадію та марганцю і свідчить про інший механізм їхнього утворення. Дійсно, теоретичні розрахунки показали, що атоми заліза знаходяться в станах зі змінною $2+/3+$ валентністю

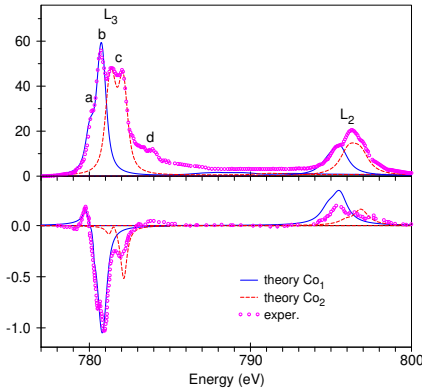


Рис. 7. РСП (верхня) і спектри РМЦД (нижня панель) на $L_{2,3}$ -краях кобальту, отримані експериментально і розраховані теоретично в $(\text{Zn}_{0,94}\text{Co}_{0,06})\text{O}$.

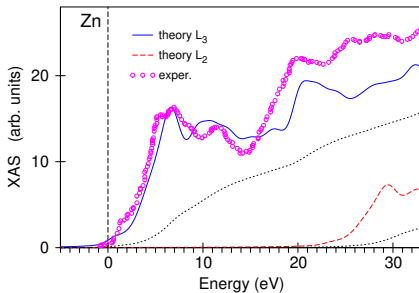


Рис. 8. Отримані експериментально та розраховані теоретично РСП на $L_{2,3}$ -краях цинку в $(\text{Zn}_{0,94}\text{Co}_{0,06})\text{O}$.

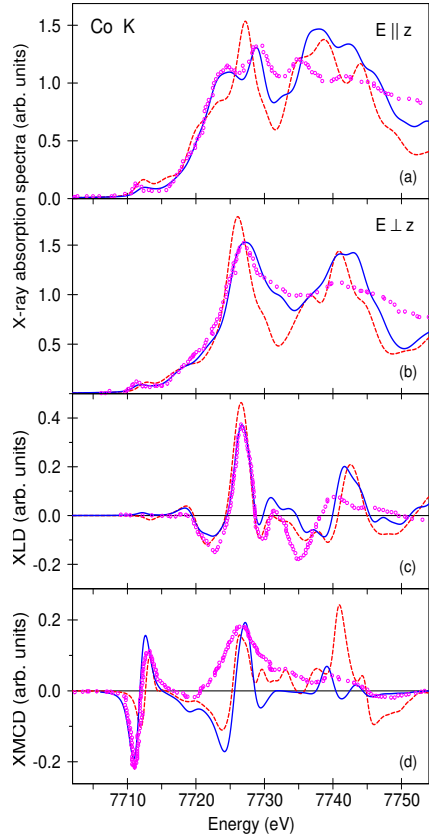


Рис. 9. Отримані експериментально та розраховані теоретично РСП [(a), (b)], спектри РЛД [(c)] і РМЦД [(d)] на K -краю кобальту в $(\text{Zn}_{0,94}\text{Co}_{0,06})\text{O}$.

(d^6 -/ d^5 -конфігурації атомів заліза). РСП Fe^{3+} -атомів заміщення (суцільна крива) відтворюють інтенсивність головних піків, а РСП Fe_2^{2+} -атомів – низькоенергетичного піка за 708,5 еВ. У теоретичних розрахунках не відтворюється лише високоенергетична структура в інтервалі 711–714 еВ. Можливо, що вона з’являється на високоенергетичній частині L_3 -спектра за рахунок багаточастинкових ефектів. Розраховані теоретично спектри РМЦД на $L_{2,3}$ -краю заліза теж добре узгоджуються з експериментом.

РСП на $L_{2,3}$ -краях *кобальту* схожі на спектри марганцю. Як видно з верхньої панелі Рис. 7 розрахунки для ідеальної кристалі-

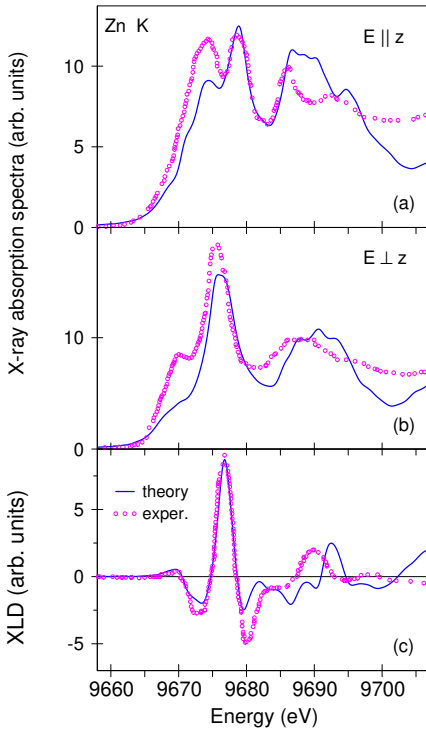


Рис. 10. Розраховані теоретично й отримані експериментально РСП (a), (b) та спектр РЛД (c) на K -краю цинку в $(\text{Zn}_{0.9}\text{Co}_{0.1})\text{O}$.

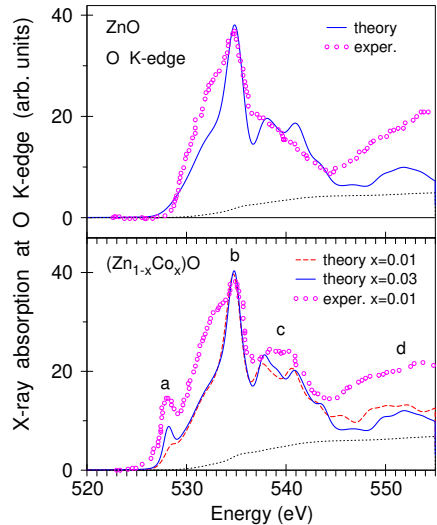


Рис. 11. Отримані експериментально і розраховані теоретично РСП на K -краю кисню в ZnO (верхня) і $(\text{Zn}_{0.99}\text{Co}_{0.01})\text{O}$ (нижня панель).

чної структури з одним Co_1 -атомом заміщення (суцільна синя лінія) відтворюють інтенсивність лише a - і b -пиків. РСП Co_2 -атомів з урахуванням вакансії кисню (червона пунктирна лінія) переважно визначає форму великого подвійного c -піка. Високоенергетична d -структура не відтворюється за допомогою теоретичних розрахунків. Можливо, що вона з'являється внаслідок багаточастинкових ефектів. Висновки щодо походження піків РСП на $L_{2,3}$ -краях кобальту залишаються справедливими і для спектрів РМЦД.

Теоретичні розрахунки РСП на $L_{2,3}$ -краях цинку достатньо добре відтворюють основні особливості експериментальних спектрів, хоча й недооцінюють інтенсивність піків вище 20 еВ (Рис. 8).

На Рис. 9 червоними штриховими лініями зображено спектри Co_1 -атомів заміщення та суцільними синіми лініями – Co_2 -атомів заміщення з урахуванням вакансії кисню. Останні краще узгоджуються з результатами експерименту для обох поляризацій, хоча є систематична помилка у значеннях енергій основних піків у розрахованих теоретично спектрах вище 7735 еВ. Теоретичні розрахунки добре відтворюють основні негативний і позитивний піки на K -краю спектра РМЦД (Рис. 9, (d)), але також дають додатковий негативний пік за енергії в 7724 еВ, якого немає на експериментальних спектрах. Коливальну поведінку високоенергетичної частини теоретичних спектрів можна подавити ефектом часу життя квазічастинок, не врахованому в розрахунках.

Зображені на Рис. 9, (с) та 10, (с) спектри рентгенівського лінійного дихроїзму (РЛД) отримано як різницю РСП з паралельною і перпендикулярною до z -вісі поляризаціями. Через одновісність кристалічної ґратки ZnO кінцеві електронні стани розщеплені кристалічним полем, отже, РЛД виникає виключно внаслідок цього розщеплення. Теоретичні розрахунки досить добре відтворюють форму РСП та спектра РЛД. Як і густина вільних $4p$ -станів, РСП на K -краю простягаються на більш ніж на 40 еВ і мають тонку структуру, характерну для РСП на K -краях, отриманих у різних оксидах перехідних металів.

Зображені на Рис. 11 спектри для легованого кобальтом оксиду цинку мають кілька тонких структур, таких як основний b -пік

з низькоенергетичним плечем (не позначено літерою), подвійний s -пік, широка високоенергетична d -структура і невеликий a -пік біля краю поглинання. Теоретичними розрахунками встановлено, що головний пік b обумовлюється переходом у $2p$ -стани кисню, розташовані за енергії в 5–7 еВ вище рівня Фермі. Спектральна s -структура приписується гібридизації між $2p$ -станами кисню і $4p$ -станами цинку і кобальту, а d -структура вище 550 еВ – гібридизації між $2p$ -станами і $4p/4f$ -станами цинку і кобальту. Інтенсивність спектральної a -структури за енергії в 528 еВ, яка утворюється дипольними переходам з $1s$ - в $2p$ -стани кисню, збільшується зі зростанням концентрації кобальту, що свідчить про сильну гібридизацію $2p$ -станів кисню з $3d$ -станами кобальту. Таким чином, інтенсивність цього піка пропорційна $3d$ -ГС кобальту. Постійне зростання цього піка зі зростанням концентрації кобальту вказує на збільшення кількості вільних станів на $3d$ -рівнях кобальту.

Кисневі вакансії майже не впливають на форму РСП на K -краю

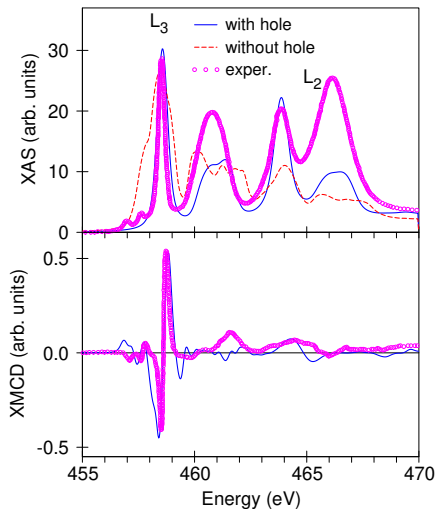


Рис. 12. РСП (верхня) та спектри РМЦД (нижня панель) на $L_{2,3}$ -краях титану, отримані експериментально та розраховані теоретично.

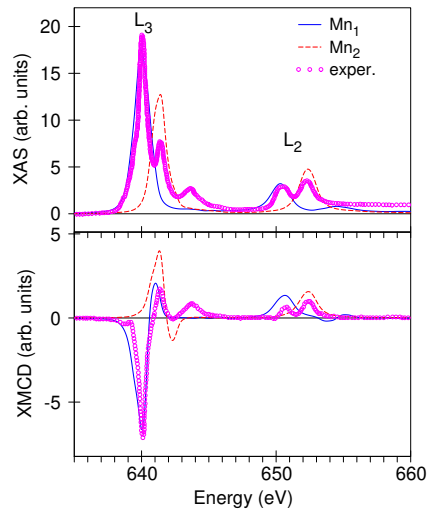


Рис. 13. РСП (верхня) та спектри РМЦД (нижня панель) на $L_{2,3}$ -краях марганцю, отримані експериментально та розраховані теоретично для Mn_1 і Mn_2 .

кисню. Це зумовлено відносно невеликою кількістю атомів кисню, на яких утворюються вакансії, порівняно із загальною кількістю атомів кисню в елементарній комірці. Низькоенергетичний a -пік, який виникає через гібридизацію $3d$ -станів кобальту і $2p$ -станів кисню, стає трохи ширшим за умови існування кисневих вакансій.

У **четвертому розділі** представлено результати досліджень енергетичної зонної структури та рентгенівських спектрів у подвійних перовськітах $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$ і $\text{CaCo}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$, упорядкованих по A -вузлах.

Самоузгоджені розрахунки енергетичної зонної структури та рентгенівських спектрів у $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$ проведено в $\text{LDA}+U$. Параметри Габбарда ($U_{\text{Ti}} = U_{\text{Mn}} = 4,0$ еВ, $J_{\text{Ti}} = 0,85$ еВ та $J_{\text{Mn}} = 0,9$ еВ) розглядалися як зовнішні параметри для досягнення найкращого узгодження розрахованих теоретично спектрів з отриманими експериментально. Розрахунки дають напівпровідникову енергетичну

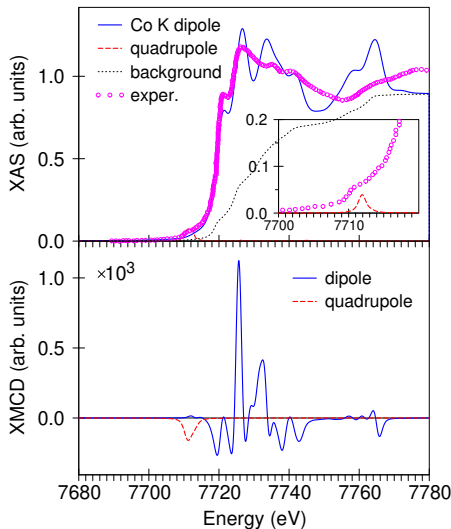


Рис. 14. Отримані експериментально та розраховані теоретично РСП (верхня) та спектри РМЦД (нижня панель) на K -краю кобальту.

зонну структуру з прямою щільною в $E_g = 2,52$ еВ та АФМ-упорядкування магнітних моментів двох нееквівалентних Mn_1 - і Mn_2 -атомів. Через те, що міжвузлові відстані $\text{Mn}_1\text{--O}$ та $\text{Mn}_2\text{--O}$ відрізняються, Mn_1 - і Mn_2 -атоми мають різну валентність ($1,9+$ та $2,2+$) і некомпенсовані спінові магнітні моменти ($4,527 \mu_B$ і $-4,628 \mu_B$).

Розщеплення октаедричним кристалічним полем кінцевих $3d$ -станів РСП на $L_{2,3}$ -краях титану, зображених на Рис. 12, з урахуванням обмінної взаємодії становить $\Delta E_{\text{CF}} = 3,3$ еВ. $3d$ -стани розщеплюються на триплет t_{2g} та дублет e_g . Чотири піки на РСП можна, до

першого наближення, приписати $2p_{1/2,3/2} \rightarrow t_{2g}$ та $2p_{1/2,3/2} \rightarrow e_g$ переходам. Переходи $2p_{1/2} \rightarrow e_g$ і $2p_{1/2} \rightarrow t_{2g}$ на L_2 -краю також дають внесок у два низькоенергетичних піки. Спін-орбітальне розщеплення остівного $2p$ -рівню титану $\Delta E_{SO} = 5,74$ eV є величиною одного порядку з ΔE_{CF} , тож РСП на $L_{2,3}$ -краях сильно перекриваються. Врахування взаємодії з остівною діркою значно покращує узгодження спектрів, зокрема, значення співвідношення інтенсивностей L_3/L_2 .

Експериментальні дослідження зафіксували дуже слабкий сигнал РМЦД у сильному магнітному полі для номінально немагнітних атомів титану. Особливості спектрів РМЦД титану, окрім основних піків, не відтворюються в теоретичних розрахунках, бо важко досягти узгодження з результатами експерименту, в якому отримано такий слабкий сигнал РМЦД.

Двопікова структура РСП на $L_{2,3}$ -краях марганцю (Рис. 13) обумовлюється наявністю нееквівалентних Mn_{1-} і Mn_{2-} атомів з

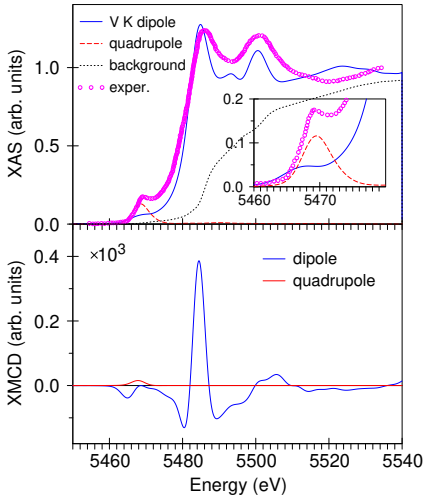


Рис. 15. Отриманий експериментально та розраховані теоретично РСП (верхня) та спектри РМЦД (нижня панель) на K -краю ванадію.

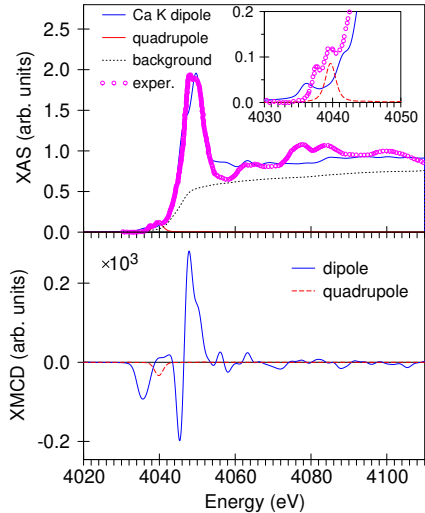


Рис. 16. Отриманий експериментально та розраховані теоретично РСП (верхня) та спектри РМЦД (нижня панель) на K -краю кальцію.

різними валентностями. РСП Mn_1 -атомів формує головний пік, а РСП Mn_2 -атомів з більшою валентністю – структуру справа від головного піка на $L_{2,3}$ спектрах. Теоретичні розрахунки переоцінюють інтенсивність РСП та спектрів РМЦД Mn_2 -атомів. Це можна пояснити тим, що їх виконано для ідеальної кристалічної структури без урахування можливих дефектів ґратки та зовнішнього магнітного поля. Зовнішнє магнітне поле, прикладене під час експериментальних вимірювань, може змінити орієнтацію спінів певної частини Mn_2 -атомів. У результаті сумарний сигнал РМЦД Mn_2 -атомів зменшиться. Цей механізм узгоджується з сильним дисбалансом спінових магнітних моментів нееквівалентних Mn_1 -та Mn_2 -атомів. Також встановлено, що ефект остівної дірки мало впливає на форму РСП та спектрів РМЦД на $L_{2,3}$ -краях марганцю.

Самоузгоджені розрахунки енергетичної зонної структури та РС у $\text{CaCo}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ проведено в $\text{LDA}+U$. Параметри Габбарда ($U_{\text{Co}} = 5$ еВ, $J_{\text{Co}} = 1$ еВ, $U_{\text{V}} = 3,4$ еВ, $J_{\text{V}} = 0,7$ еВ) розглядалися як зовнішні параметри для досягнення найкращого узгодження розрахованих теоретично спектрів з отриманими експериментально.

РСП у $\text{CaCo}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ на K -краях кобальту, ванадію та кальцію, отримані експериментально, зображено кружечками на верхніх панелях Рис. 14, 15 та 16, а спектри, розраховані теоретично в $\text{GGA}+U$, – суцільними синіми лініями. Пунктирною червоною лінією показано квадрупольні внески в спектри.

Структури РСП на K -краях кобальту, ванадію та кальцію подібні між собою і відображають залежність від енергії відповідних парціальних $4p$ -ГС. РСП на K -краях кобальту, ванадію та кальцію простягаються на дуже великому інтервалі в 75 еВ вище краю поглинання, і важко очікувати, що його можна описати лінійним методом розрахунку енергетичної зонної структури.

Внесок магніtodипольних M_1 -переходів у РСП та спектри РМЦД на K -краях надзвичайно малий порівняно з внеском квадрупольних E_2 -, і ним можна знехтувати. E_2 -переходи дають внесок у низькоенергетичну частину РСП. Такі переходи формують передпікові структури всіх трьох РСП на K -краях, як показано на вставках Рис. 14, 15 та 16. Передпікова структура на РСП на

K -краю кальцію сама по собі має двопікову структуру, в якій пік з нижчою енергією виникає за рахунок дипольних E_1 -переходів, а з вищою енергією – E_2 -. Дихроїзм на K -краях дуже малий, на три порядки величини меншим за амплітуду РСП, бо він визначається лише обмінним і спин-орбітальним розщепленням кінцевих $2p$ -станів. Експериментальне виявлення внеску E_2 -переходів у спектри РМЦД на K -краях кобальту, ванадію і кальцію майже неможливе, оскільки вони на чотири порядки менші за внески E_1 -.

ВИСНОВКИ

Для аналізу РСП та спектрів РМЦД РМН на основі ZnO необхідно врахувати наявність вакансії кисню, надлишкових атомів цинку та оптимізувати геометрію ґратки. Для $(\text{Zn}, T)\text{O}$ з $T = \text{V}$ визначальним є встановлення антиферромагнітного порядку між магнітними моментами атомів ванадію. Для $T = \text{Mn}$ і Co наявність вакансії кисню біля другого атома заміщення зумовлює двопікову структуру L_3 -спектрів домішкових атомів. Для $T = \text{Fe}$ двопікова структура спектрів зумовлена існуванням як дво-, так і тривалентних атомів заліза.

Структура РСП та спектра РМЦД у $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$ на L_3 -краю марганцю обумовлюється різним локальним оточенням атомів марганцю та АФМ-упорядкуванням його магнітних моментів. Ефект остівної дірки проявляється тільки на $L_{2,3}$ -краях титану. РСП у $\text{CaCo}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ на K -краях кобальту, ванадію і кальцію відображають залежність від енергії парціальних $4p$ -ГС. E_2 -переходи відповідають за низькоенергетичні передпікові структури РСП на K -краях кобальту, ванадію і кальцію.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ ПРАЦЬ

- 1) Antonov V. N. X-ray magnetic dichroism in the $(\text{Zn},\text{Co})\text{O}$ diluted magnetic semiconductors from first principle calculations. / V. N. Antonov, L. V. Bekenov, O. Jepsen, D. V. Mazur, L. P. Germash. // *J. Appl. Phys.* – 2012. – Vol. 111. – P. 073702 (квартиль Q1).
- 2) Antonov V. N. X-ray Magnetic Dichroism in $(\text{Zn},\text{Mn})\text{O}$ Diluted

Magnetic Semiconductors: First-principles Calculations. / V. N. Antonov, L. V. Bekenov, D. V. Mazur, L. P. Germash. // [J. Korean Phys. Soc. – 2012. – Vol. 60. – P. 1915–1922](#) (квартиль **Q3**).

3) Bekenov L. V. Electronic Structure and X-Ray Magnetic Circular Dichroism in (Zn,T)O (T = V, Fe, Co) Diluted Magnetic Semiconductors. / L. V. Bekenov, D. V. Mazur, V. N. Antonov, L. P. Germash, A. Ernst. // [Metallofiz. Noveishie Tekhnol. – 2013. – Vol. 35. – P. 11–17](#) (квартиль **Q3**).

4) Antonov V. N. Electronic structure and x-ray magnetic circular dichroism in ferroelectric $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$. / V. N. Antonov, D. A. Kukusta, S. V. Moklyak, D. V. Mazur, L. V. Bekenov. // [Phys. Rev. B. – 2020. – Vol. 101. – P. 054441](#) (квартиль **Q1**).

5) Mazur D. V. Electronic Structure and X-ray Magnetic Circular Dichroism in A-site ordered perovskite $\text{CaCo}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$. / D. V. Mazur, L. V. Bekenov, B. Kh. Zhuravlov, S. V. Mokliak, Yu. M. Kucherenko, V. M. Antonov. // [Metallofiz. Noveishie Tekhnol. – 2023. – Vol. 45. – P. 1067–1082](#) (квартиль **Q3**).

6) Bekenov L. V. Electronic structure and x-ray magnetic circular dichroism of $(\text{Zn}_{1-x}\text{T}_x)\text{O}$ dilute magnetic semiconductors (T = V, Fe, Co). / Bekenov L. V., Mazur D. V., Germash L. P., Ernst A., Antonov V. N. // «Structural relaxation in solids». – IV International scientific-practical conference. – 2012, May 29–31. – Vinnitsa, Ukraine. – P. 227–229.

7) Bekenov L. V. X-ray magnetic dichroism in the (Zn, Co)O diluted magnetic semiconductors from *ab initio* calculations. / L. V. Bekenov, D. V. Mazur, V. N. Antonov, O. Jepsen, L. P. Germash // «Electronic Structure & Electron Spectroscopies». V. V. Nemoshkalenko Memorial Conference and Workshop. – 2013, May 20–23. – Kyiv, Ukraine. – P. 43.

8) Bekenov L. V. X-ray magnetic dichroism in the (Zn,Co)O diluted magnetic semiconductors from *ab initio* calculations. / L. V. Bekenov, D. V. Mazur, V. N. Antonov, O. Jepsen, L. P. Germash. // «Nanosized systems: Structure, Properties, Technologies». IV International Conference. – 2013, November 19–22. – Kyiv, Ukraine. – P. 83.

9) Bekenov L. V. X-ray magnetic dichroism in the (Zn,Co)O diluted magnetic semiconductors. / L. V. Bekenov, D. V. Mazur, O. Jepsen, V. N. Antonov // «Modern Problems in the Physics of Metals and

Metallic Systems». – 2016, May 25–27. – Kyiv, Ukraine. – P. 205.

10) Antonov V. N. Electronic structure and X-ray magnetic circular dichroism in ferroelectric $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$ / V. N. Antonov, D. A. Kukusta, S. V. Moklyak, D. V. Mazur, L. V. Bekenov. // «Functional Materials for Innovative energy». – 2020, May. – Kyiv, Ukraine. – P. 17.

11) Antonov V. N. Electronic Structure and X-ray Magnetic Circular Dichroism in Ferroelectric $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$ / V. N. Antonov, D. A. Kukusta, S. V. Moklyak, D. V. Mazur, L. V. Bekenov. // «Functional Materials for Innovative energy». – 2023, September 20-21. – Kyiv, Ukraine. – P. 43.

АНОТАЦІЯ

Мазур Д. В. Особливості рентгенівських спектрів поглинання та магнітного циркулярного дихроїзму оксигенвмісних сполук на основі металів 4-го періоду. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ, 2024.

Енергетична зонна та магнітні структури, а також рентгенівські спектри для розбавлених магнітних напівпровідників $(\text{Zn}, T)\text{O}$ та подвійних перовськітів $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$ і $\text{CaCo}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$, упорядкованих по A -вузлах, отримано теоретично з перших принципів з використанням повністю релятивістського лінійного методу розрахунку енергетичної зонної структури з урахуванням спінової поляризації електронних станів.

$(\text{Zn}, T)\text{O}$ досліджено для $T = \text{V}, \text{Mn}, \text{Fe}$ та Co . Рентгенівські спектри поглинання та магнітного циркулярного дихроїзму розраховано теоретично на K - та $L_{2,3}$ -краях поглинання ванадію, марганцю, заліза (тільки на $L_{2,3}$ -краях), кобальту та цинку, а також на K -краю кисню; для $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$ на $L_{2,3}$ -краях марганцю і титану та K -краю кисню; для $\text{CaCo}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ на K -краях кальцію, кобальту та ванадію. Результати проаналізовано та порівняно з експериментальними даними.

Ключові слова: енергетична зонна структура, спіновий магнітний момент, розбавлений магнітний напівпровідник, рентгенів-

ський магнітний циркулярний дихроїзм, подвійні перовськіти.

ABSTRACT

Mazur D. V. X-ray absorption and magnetic circular dichroism spectra features in compounds containing oxygen and based on 4th period metals. – Manuscript.

A dissertation in fulfillment of the requirements for the degree Candidate of Science in Physics and Mathematics by speciality 01.04.07 – Solid State Physics. G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2024.

The energy band and magnetic structures as well as x-ray spectra for the (Zn, *T*)O diluted magnetic semiconductors and A-site ordered double perovskites $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$ and $\text{CaCo}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ are obtained theoretically from first principles using the spin-polarized fully relativistic Dirac linear muffin-tin orbital band structure method.

The (Zn, *T*)O are studied for *T* = V, Mn, Fe, and Co. X-ray absorption and magnetic circular dichroism spectra at V-, Mn-, Fe- ($L_{2,3}$ -edges only), Co-, Zn- *K*- and $L_{2,3}$ -edges as well as a O-*K*-edge for (Zn, *T*)O; for $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$ at Mn-, Ti- $L_{2,3}$ -edges and O-*K*-edge; for $\text{CaCo}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ at Ca-, Co- and V-*K*-edges are calculated, analyzed and compared with the experimental data.

Keywords: energy band structure, spin magnetic moment, diluted magnetic semiconductor, x-ray magnetic circular dichroism, double perovskites.

Підписано до друку 26.01.2024 р. Формат 60х90/16. Папір офс. No 1.
Гарнітура таймс. Друк лазерний. Ум. друк. арк. 1.5. Ум. фарбо-відб. 0.8.
Обл.-вид. арк. 1.4. Тираж 100 прим. Зам. № 4.

Поліграфічна дільниця Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова
НАН України, бульвар Академіка Вернадського, 36, м. Київ, 03142.