

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу
Макоеда Игоря Ивановича

«Спин-зарядовые упорядоченные состояния и магнитоэлектрические взаимодействия в мультиферроиках со структурой шпинели и перовскита»,
представленную на соискание учёной степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

1. Соответствие диссертации специальностям и отрасли науки, по которым она представлена к защите.

Результаты анализа формулировки заявленной цели, задач диссертационного исследования и содержания диссертации подтверждают полное соответствие работы пунктам «Методы получения, измерения параметров и модификации материалов (физические и технические аспекты)», «Элементный и фазовый состав, структура (строение) и физические свойства конденсированных сред (систем)», «Фазовые превращения и диаграммы состояния конденсированных сред», «Изменение состава, структуры и свойств конденсированных сред под влиянием внешних воздействий» и «Моделирование структуры и свойств конденсированных сред» паспорта специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния (физико-математические науки).

2. Актуальность темы диссертации.

За последние 20 лет наблюдался значительный рост количества публикаций, связанных с получением и исследованием материалов, обладающих одновременно магнитным и электрическим упорядочением. Эти материалы обладают свойствами, характерными для каждого из классов в отдельности (спонтанная намагниченность, магнитострикция, спонтанная поляризация и пьезоэлектрический эффект), так и свойствами, связанными с взаимодействием магнитной и электрической подсистем. В литературе эти материалы называют сегнетомагнетиками, магнитоэлектриками или «мультиферроиками». В связи с этим научный интерес к мультиферроикам, как объектам исследования фундаментальной физики конденсированного состояния, определяется возможностью одновременного исследования электрической и магнитной подсистем.

Указанная особенность определяет значимость и перспективность подобных материалов для различных практических применений. Особенно следует отметить, что обнаруженный гигантский магнитоэлектрический эффект в мультиферроиках на основе феррита висмута представляет огромный интерес для отраслей сенсорной и микроэлектронной техники.

В диссертационной работе Макоеда И.И. с помощью методов рентгеноструктурного и рентгенофлюоресцентного анализов, сканирующей электронной микроскопии в сочетании с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией, диэлектрической и оптической спектроскопией в ИК и в ультрафиолетовом диапазонах, магнитной силовой микроскопией проведено комплексное исследование диэлектрических, оптических и магнитных свойств мультиферроидных материалов со структурой шпинели и перовскита, содержащих редкоземельные элементы.

Выявлены закономерности структурного, частотного и температурного изменения диэлектрических, магнитных и оптических свойств, динамики кристаллической решетки поли- и монокристаллических образцов Fe_3O_4 , поликристаллических твердых растворов $\text{Ni}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_{1,95}\text{R}_{0,05}\text{O}_4$ со структурой шпинели, поликристаллических образцов $\text{La}_{0,5}\text{R}_{0,5}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$ ($\text{R} - \text{La} - \text{Lu}$), $\text{Bi}_{0,8}\text{Gd}_{0,2-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0,8}\text{Er}_{0,2-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$, $\text{BiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$, $\text{BiFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ со структурой перовскита.

Исходя из вышеизложенного диссертационная работа Макоеда И.И., посвященная изучению процессов формирования мультиферроидных материалов со структурой шпинели и перовскита, содержащих редкоземельные элементы, определению оптимальных условий их синтеза, установлению особенностей поведения мультиферроиков при фазовых переходах I рода под воздействием внешних силовых полей различной природы дает существенный вклад в развитие научных основ создания новых материалов для электронной, приборостроительной и сенсорной техники.

Тема диссертационной работы Макоеда И.И. представляется актуальной как с научной, так и практической точки зрения.

3. Степень новизны результатов, полученных в диссертации, и научных положений, выносимых на защиту.

Тема диссертации, научные результаты и положения, выносимые на защиту, соответствуют приоритетным направлениям научных исследований Республики Беларусь: направлению №8 «Многофункциональные материалы и технологии», перечня Приоритетных направлений научных исследований на 2016–2020 гг., утвержденного постановлением № 190 Совета Министров Республики Беларусь от 12 марта 2015 г.; направлению №3 «Новые многофункциональные материалы, специальные материалы с заданными свойствами», перечня Приоритетных направлений научно-технической деятельности в Республике Беларусь на 2016 – 2020 годы (Указ Президента Республики Беларусь от 22.04. 2015 г. № 166); направлению – 4. «Машиностроение, машиностроительные технологии, приборостроение и инновационные материалы», перечня Приоритетных направлений научно-технической деятельности в Республике Беларусь на 2021 – 2025 годы (Указ Президента Республики Беларусь от 07.05.2020 г., №156).

Научная новизна полученных результатов исследования определяется наиболее значимыми положениями, выносимыми на защиту, среди которых можно выделить следующие:

– впервые методом твердофазных реакций синтезированы твердые растворы сложных составов, содержащих редкоземельные элементы $\text{Ni}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_{1,95}\text{R}_{0,05}\text{O}_4$ ($\text{R} - \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$) с кристаллической структурой шпинели пространственной группы $Fd\bar{3}m$; ортоферритов $\text{La}_{0,5}\text{R}_{0,5}\text{FeO}_3$ ($\text{R} - \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$), кристаллизующихся в орторомбической структуре пространственной группы $Pbnm$ и $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0; 0,05; 0,1; \text{R} - \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Lu}$) с преобладающим содержанием $R3c$ кристаллической фазы перовскита. Выявлены корреляции областей растворимости и особенностей кристаллического упорядочения с величинами ионных радиусов элементов замещения, с учётом взаимосвязи их электронных конфигураций и магнитного упорядочения;

– выявлены корреляции структуры и диэлектрических свойств в катионзамещенных составах $\text{La}_{0,5}\text{R}_{0,5}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$. Методами диэлектрической

спектроскопии установлено, что керамические образцы $\text{La}_{0,5}\text{R}_{0,5}\text{FeO}_3$ демонстрируют высокие значения действительных компонент диэлектрической проницаемости в низкочастотном пределе, что вызвано миграцией слабосвязанных (квазисвободных) носителей заряда и их накоплением на границах зерен.

– обнаружены корреляции особенностей кристаллической структуры и магнитных свойств в катионзамещенных составах $\text{La}_{0,5}\text{R}_{0,5}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$: изовалентное замещение катионов Bi^{3+} катионами редкоземельных элементов в феррите висмута приводит к подавлению пространственной спин-модулированной структуры и возникновению слабого ферромагнитного отклика, величина которого зависит от концентрации и типов замещающих катионов;

– впервые на основании экспериментальных данных и результатов расчетов зонной структуры, карт распределений электронной и спиновой плотностей $\text{Bi}_{0,75}\text{Sm}_{0,25}\text{FeO}_3$ определены особенности формирования полупроводникового состояния с шириной запрещенной зоны 1,28 эВ в результате взаимодействия сильнокоррелированных $3d$ -состояний электронов катионов железа и f -состояний электронов катионов самария. Топография карт распределения электронной плотности указывает на наличие выраженной ее асимметрии в f -подрешетке, что объясняет особенности температурного поведения удельной намагниченности в рамках модели двухподрешеточной (d - и f -) магнитной структуры. Исследования магнитных свойств состава $\text{Bi}_{0,75}\text{Sm}_{0,25}\text{FeO}_3$ подтверждают, что формирование слабого ферромагнитного состояния при низких температурах обусловлено взаимодействиями магнитных моментов катионов d - и f - подрешеток;

– на основании расчетов электронной структуры в рамках теоретико-группового подхода впервые показана возможность индуцирования сегнетоэлектрического состояния в SmFeO_3 при температурах ниже точки антиферромагнитного упорядочения магнитной подрешетки. Топография карт распределения электронной плотности свидетельствует о наличии выраженной ее асимметрии в f -подрешетке, и служит основанием для связи несобственной спонтанной сегнетоэлектрической поляризации в области низких температур с магнитоэлектрическим взаимодействием.

4. Обоснованность и достоверность выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.

Достоверность полученных в диссертации результатов не вызывает сомнений, поскольку представленные выводы и научные положения подтверждаются обширным экспериментальным материалом, квалифицированным анализом, сопоставлением полученных результатов с литературными данными, использованием современных аналитических методов и подходов к решению проблемы. Все научные положения и выводы диссертационной работы основаны на экспериментальном материале, полученном с помощью современных методов исследования – рентгеноструктурный анализ, рентгенофлуоресцентный анализ, сканирующая электронная микроскопия в сочетании с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией, диэлектрическая, оптическая спектроскопия в ИК- и в ультрафиолетовом-видимом диапазонах, спектроскопия комбинационного рассеяния света, магнитная силовая микроскопия, сквид-магнитометрия.

Основные результаты работы не противоречат известным физическим представлениям, опубликованы в авторитетных рецензируемых физических

журналах и имеющие ссылки (h - индекс = 13, i10 индекс = 14) известных ученых, представляющих независимые центры.

5. Научная, практическая, экономическая и социальная значимость полученных результатов диссертации с указанием рекомендаций по их использованию.

Научная значимость полученных результатов заключается в том, что установлены закономерности изменения структуры и физико-химических характеристик (параметров элементарных ячеек, диэлектрических и оптических характеристик, величин удельных остаточных намагниченностей, коэрцитивных полей, термодинамических параметров магнито- и электрокалорического эффектов, магнитоэлектрических и магнетострикционных коэффициентов), синтезированных методом твердофазных реакций в сочетании с холодным прессованием под высоким давлением твердых растворов содержащих редкоземельные элементы, что имеет высокую значимость для физики конденсированного состояния.

Практическая значимость определяется возможностью использования полученных результатов при разработке новых магнитных материалов со структурой шпинели и перовскита с заданными функциональными свойствами. Разработанные материалы и технологии представляют интерес для разработчиков элементной базы сенсорной, электронной и микроэлектронной техники.

Экономическая значимость результатов исследования состоит в том, что использование данных математического моделирования спектров комбинационного рассеяния света и коэффициента отражения на этапе планирования эксперимента и выбора оптимальных составов твердых растворов со структурой шпинели и перовскита позволяет как снизить материальные затраты, учитывая высокую стоимость химических реактивов высокой степени чистоты, так и существенно сократить время, необходимое для синтеза, аттестации и изучения физических свойств новых материалов.

Социальная значимость работы определяется повышением международного научного рейтинга организации, в которой выполнялась диссертационная работа, поскольку основные результаты и положения были представлены на международных научных конференциях и симпозиумах и опубликованы в авторитетных изданиях, индексируемых в наукометрических базах данных, включая Scopus, Web of Science, РИНЦ.

Использование результатов исследования в образовательном процессе позволяет получить социальный эффект, выраженный в повышении уровня специальной подготовки студентов физико-математического факультета. Эффективность использования результатов диссертационной работы в курсах лабораторных и лекционных занятий по дисциплинам «Физика твердого тела», «Моделирование физических процессов», «Экспериментальная физика» подтверждена 20 актами внедрения результатов НИР в образовательный процесс на кафедре общей и теоретической физики Брестского государственного университета имени А.С. Пушкина.

6. Опубликованность результатов диссертации в научной печати.

Результаты диссертации опубликованы в 88 научных работах. Из них 2 монографии, 39 статей в рецензируемых научных журналах, в соответствии с п. 19 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий в Республике Беларусь и 47 работ, включая 10 докладов, 16 материалов, 15 трудов и 6

статей в сборниках научных конференций. В автореферате и в опубликованных материалах достаточно полно отражено содержание диссертации. Результаты работы прошли апробацию на республиканских и международных конференциях, семинарах и симпозиумах.

7. Соответствие оформления диссертации требованиям ВАК.

Диссертация и автореферат оформлены в соответствии с требованиями ВАК РБ. Общий объем диссертации составляет 271 страницу, в том числе 45 таблиц, 183 рисунка и 1 приложение. Библиографический список содержит 303 наименования, включая 88 публикаций соискателя.

8. Соответствие научной квалификации соискателя ученой степени, на которую он претендует.

Судя по результатам диссертации, логике ее изложения и уровню анализа полученных результатов можно сделать вывод, что Макоед Игорь Иванович соответствует квалификации доктора физико-математических наук.

9. Замечания по работе.

В качестве замечаний по работе можно отметить следующие:

1. В главе 2 и выводах этой главы содержится описание структурных данных образцов со структурой перовскита, но отсутствует информация о формировании антиполярной орторомбической фазы. Известно, что антиполярная орторомбическая структура, описывается пр. гр. $Pbam/Pnam$ и является промежуточной фазой в системах твердых растворов $Bi_{1-x}R_xFeO_3$, где R – редкоземельный ион La, Tb. Наличие антиполярной орторомбической структуры в значительной степени определяет магнитные и электрические свойства составов $Bi_{1-x}R_xFeO_3$ (см. напр. «Composition-Driven Structural Phase Transitions in Rare-Earth-Doped $BiFeO_3$ Ceramics: A Review», IEEE Transactions 62[1], 2015; doi:10.1109/TUFFC.2014.006668).

2. При описании орторомбической структуры составов $Bi_{1-x}Eu_xFeO_3$ используется пр.гр. $Pn2_1a$, при этом отсутствует необходимая аргументация (теоретико-групповой анализ) в пользу выбора именно данной пространственной группы.

3. Величина диэлектрической проницаемости составов $Bi_{0,9}R_{0,1}FeO_3$ составляет около 100 единиц при низкой частоте (стр. 84), а для составов $La_{0,5}R_{0,5}FeO_3$ диэлектрическая проницаемость при тех же условиях достигает величин порядка 10 000, с чем связаны такие отличия?

4. В диссертации многократно упоминаются вычисленные длины и углы связей Bi-O, Fe-O и др., однако в тексте лишь однажды в табличном виде (табл. 3.6, 3.7) приведены величины длин связей R-O и Fe-O без уточнения какие позиции анионов и катионов использовались; также отсутствует информация о координатах ионов и кратности ионных позиций, что необходимо для точного расчета структурных параметров.

5. В работе слабо изложены рекомендации по практическому использованию: «Результаты, полученные в результате выполнения диссертационной работы, указывают на возможность использования их при поиске и разработке новых магнитных материалов Исследованные материалы представляют научной интерес как модельные объекты» (стр. 241). Желательно видеть конкретные предложения по

использованию нового класса магнитных материалов – мультиферроиков в виде магнитной памяти, систем обработки информации, сенсоров и др.

6. Имеются некоторые замечания по тексту и оформлению иллюстративного материала, затрудняющие восприятие результатов диссертационной работы, такие, например, как:

– применительно к твердым растворам на основе феррита висмута часто встречается фраза «высокая удельная намагниченность», с учетом того, что такие составы характеризуются антиферромагнитной (слабоферромагнитной) структурой, указанная формулировка не является корректной;

– в таблице 3.3 не указана размерность (см^{-1}) коэффициента G (стр. 109);

– из-за малого размера шрифта низкая читабельность подписей на рисунке 2.15 (стр. 60).

– на рисунках 3.11 отсутствует правая шкала величин тангенса угла диэлектрических потерь (стр. 93).

Отмеченные замечания не носят принципиального характера, не затрагивают основных положений и выводов и не снижают общую высокую оценку диссертационной работы.

10. Заключение.

Представленная Макоедом И.И. диссертационная работа является законченным научным исследованием и выполнена на высоком научном уровне. Основные результаты и положения апробированы на международных научных конференциях и симпозиумах и опубликованы в авторитетных изданиях. Актуальность и научный уровень выполненного исследования подтверждены наукометрическими показателями автора (h -индекс=13) и свидетельствуют о соответствии научной квалификации соискателя ученой степени доктора наук.

Представленная Макоедом И.И. диссертационная работа «Спин-зарядовые упорядоченные состояния и магнитоэлектрические взаимодействия в мультиферроиках со структурой шпинели и перовскита», посвящена развитию одного из актуальных направлений физики твердого тела – физики многофункциональных материалов, оформлена в соответствии с требованиями п.19, 20 «Положения о присуждении учёных степеней и присвоении учёных званий в Республике Беларусь», предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения учёной степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния – за получение новых научно-обоснованных результатов, включающих:

– получение методом твердофазных реакций в сочетании с холодным прессованием под давлением 4 ГПа твердых растворов сложных составов, содержащих редкоземельные элементы $\text{Ni}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_{1,95}\text{R}_{0,05}\text{O}_4$ (R – La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er) со структурой шпинели, ортоферритов $\text{La}_{0,5}\text{R}_{0,5}\text{FeO}_3$ (R – La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er), с орторомбической структурой и $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0; 0,05; 0,10$; R – La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Lu) с преобладающим содержанием кристаллической фазы перовскита. Выявление корреляции областей растворимости и особенностей кристаллического упорядочения с величинами ионных радиусов элементов замещения, с учётом взаимосвязи их электронных конфигураций и магнитного упорядочения;

– установление частотных диапазонов резонансного поглощения электромагнитного излучения и абсолютных величин значений вещественных компонент диэлектрической проницаемости в твердых растворах $\text{Bi}_{0,9}\text{R}_{0,1}\text{FeO}_3$ (R – La,

Nd, Gd, Dy, Er), что являются основой для выбора оптимальных составов при синтезе новых материалов с заданными диэлектрическими и оптическими свойствами;

– установленные зависимости эффективных зарядов и межионных расстояний Fe–O в окта- и тетраэдрических позициях элементарной ячейки твердых растворов $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ при замещении ионов никеля ионами цинка, приводящих к уменьшению времени релаксации диэлектрической поляризации от $3,2 \cdot 10^{-8}$ до $1,9 \cdot 10^{-8}$ с в диапазоне (10^3 – 10^8) Гц и увеличению низкочастотных значений вещественной составляющей диэлектрической проницаемости от 360 до 510 ед.; уменьшению высокочастотных значений вещественной составляющей диэлектрической проницаемости (с 16,2 до 8,8 ед.); и смещению (от 395 до 462 cm^{-1}) и (от 579 до 552 cm^{-1}) величин поперечных оптических фононов, связанных соответственно с колебаниями октаэдрических и тетраэдрических комплексов;

– выявленные корреляции между физическими свойствами мультиферроиков и уменьшением радиуса замещающего редкоземельного элемента в последовательности La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, для твердых растворов $La_{0,5}R_{0,5}FeO_3$ – убыванию относительной мощности охлаждения от 0,43 до 0,39 Дж/кг и магнитной составляющей энтропии от 0,015 до 0,012 Дж/(кг·К) и удельной теплоемкости от 0,125 до 0,008 Дж/(кг·К); для твердых растворов $Bi_{0,9}R_{0,1}FeO_3$ – увеличению магнитной составляющей энтропии от 0,001 до 0,003 Дж/(кг·К) и удельной теплоемкости от 1,11 до 5,20 Дж/(кг·К), а также относительной мощности охлаждения от 0,02 до 0,09 Дж/(кг·К), что подтверждает возможность практического использования электро- и магнитокалорического эффектов в этих материалах.

Я, Грабчиков Сергей Степанович, выражаю согласие на включение персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Доктор физико-математических наук,
главный научный сотрудник лаборатории
физики магнитных пленок
Государственного научно-производственного объединения «Научно-практический центр
Национальной академии наук Беларуси
по материаловедению»

22.04.2026г.

С.С. Грабчиков

