

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.

Диссертационная работа Макоеда И.И. посвящена исследованию закономерностей формирования и взаимодействия упорядоченных спиновых и зарядовых состояний в мультиферроиках со структурой шпинели и перовскита, содержащих редкоземельные элементы.

По своему содержанию диссертация соответствует пунктам III.1 «Методы получения, измерения параметров и модификации материалов (физические и технические аспекты)», III.2 «Элементный и фазовый состав, структура (строение) и физические свойства конденсированных сред (систем)», III.3 «Фазовые превращения и диаграммы состояния конденсированных сред», III.5 «Изменение состава, структуры и свойств конденсированных сред под влиянием внешних воздействий» и III.10 «Моделирование структуры и свойств конденсированных сред» паспорта специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния. В работе использован широкий комплекс современных физических методов исследования структуры, фазового состава и физических свойств материалов, что соответствует фундаментальным исследованиям и отрасли физико-математических наук.

2. Актуальность темы диссертации

Современный уровень развития микро- и оптоэлектроники требует создания новых материалов с широким диапазоном физических свойств. В частности, в настоящее время возрастает интерес к многофункциональным материалам, для их использования в устройствах современной спинтроники. Поскольку в физике конденсированного состояния большое место занимают исследования взаимодействия различных подсистем твердого тела, то задача синтеза и исследования веществ с повышенным взаимодействием магнитной и электрической подсистем, позволяющих создавать устройства, обладающие принципиально новыми функциональными возможностями, является актуальной. Разработка методик и определение оптимальных условий синтеза таких материалов, исследование зависимостей параметров кристаллической структуры и физических свойств от типа и концентрации катионов-заместителей, представляет интерес как с научной, так и с практической точек зрения, поскольку такие сведения могут расширить ассортимент элементной базы для создания изделий с требуемыми физическими характеристиками. В связи с этим актуальность, а также научная и практическая значимость темы диссертационного исследования не вызывает сомнений.

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).

Новыми научными результатами, полученными при выполнении диссертационных исследований, являются следующие:

1. Методом твердофазных реакций в сочетании с холодным прессованием под давлением 4 ГПа синтезированы твердые растворы сложных составов, содержащих редкоземельные элементы $\text{Ni}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_{1,95}\text{R}_{0,05}\text{O}_4$ ($\text{R} - \text{La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er}$) с кристаллической структурой шпинели пространственной группы $Fd\bar{3}m$; ортоферрита $\text{La}_{0,5}\text{R}_{0,5}\text{FeO}_3$ ($\text{R} - \text{La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er}$), кристаллизующихся в орторомбической структуре пространственной группы $Pbnm$ и $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0; 0,05; 0,1$; $\text{R} - \text{La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Lu}$) 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. Установлены типы концентрационных фазовых структурных превращений « $R3c - Pnma$ » в твердых растворах $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{FeO}_3$; « $R3c - C222$ » в $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$; « $R3c - Pn2_1a$ » в $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$; « $R3c - P1$ » в $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$, « $R3c - Pbam$ » в $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{1-x}\text{Lu}_x\text{FeO}_3$ ($0,15 < x < 0,2$).

2. Выявлены и исследованы корреляции структуры и диэлектрических свойств в катионзамещенных составах $\text{La}_{0,5}\text{R}_{0,5}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$. С использованием 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.

3. Обнаружены и изучены корреляции параметров кристаллической структуры и магнитных характеристик 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.

4. Впервые, на основании результатов оценки величин термодинамических характеристик магнито- и электрокалорического эффектов в феррите висмута, получены доказательства и сделаны выводы, позволившие отнести данное соединение к классу мультикалориков.

5. Впервые, на основании анализа экспериментальных данных и результатов первопринципных 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 позволяет объяснить экспериментально наблюдаемые особенности температурного поведения величины удельной намагниченности в рамках модели двухподрешеточной (d - и f -) магнитной структуры.

Результаты измерений намагниченности 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 d - и f - подрешеток катионов. Причиной сложного изменения намагниченности является конкуренция слабого ферромагнитного и антиферромагнитного вкладов вследствие фрустрации обменных взаимодействий между магнитоактивными подсистемами.

6. Впервые на основании результатов первопринципных расчетов электронной структуры в рамках теоретико-группового подхода проанализирована возможность индуцирования сегнетоэлектрического состояния в SmFeO_3 при температурах, меньших точки антиферромагнитного упорядочения магнитной подрешетки, образованной катионами самария. Топография карт распределения электронной плотности указывает на наличие выраженной ее асимметрии в f -подрешетке, и служит основанием для связи несобственной спонтанной сегнетоэлектрической поляризации в области низких температур с магнитоэлектрическим взаимодействием. При этом спиновая конфигурация соответствует представлению $\Gamma_{25}(F_x^d C_y^d G_z^d; F_x^f C_y^f; G_x^f A_y^f)$ магнитной симметрии d - и f -подрешеток. В области высоких температур возникновение областей со спонтанной электрической поляризацией возможно при наличии дополнительных факторов, понижающих симметрию кристалла.

Научные положения, сформулированные на основании анализа полученных данных, отвечают поставленной цели и задачам, решенным при выполнении работы.

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

Обоснованность и достоверность полученных в работе выводов и рекомендаций обеспечена использованием в процессе исследования современных физических методов исследования (рентгеноструктурный анализ, рентгенофлюоресцентный анализ, сканирующая электронная микроскопия в сочетании с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией, диэлектрическая, широкодиапазонная оптическая спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния света, магнитная силовая микроскопия, сквид-магнитометрия) и программ обработки данных, а также статистической обработкой полученных результатов, что обеспечило высокую повторяемость и точность результатов измерений.

Выводы и рекомендации работы сформулированы на основании анализа результатов эксперимента с учётом современных представлений о строении и структурнозависимых физических свойствах исследуемых твердых растворов. Полученные данные проанализированы и сопоставлены с результатами независимых исследований, выполненных на изоструктурных твердых растворах.

Подтверждением достоверности полученных результатов и выводов служат опубликованные в рецензируемых физических журналах с высокими импакт-факторами статьи диссертанта, на которые ссылаются (h - индекс = 13, $i10$ индекс = 14) известные исследователи из различных научных центров.

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

Научная значимость полученных результатов заключается в установлении закономерностей формирования структуры и физических характеристик (параметров элементарных ячеек, диэлектрических и оптических характеристик, величин удельных остаточных намагниченностей, коэрцитивных полей, термодинамических параметров магнито- и электрокалорического эффектов, значений магнитоэлектрических и магнетостатических коэффициентов) синтезированных твердых растворов со структурой

шпинели и перовскита, содержащих в составе катионы редкоземельных элементов, что имеет фундаментальную значимость для физики конденсированного состояния.

Практическая значимость полученных результатов заключается в разработке методов получения многокомпонентных твердых растворов со структурой шпинели и перовскита, легированных добавками лантаноидов, а также в возможности использования изученных мультиферроиков для решения актуальных задач синтеза новых материалов, перспективных для расширения элементной базы современной электроники. Результаты диссертационной работы были использованы при выполнении НИР в рамках республиканских комплексных программ «Кристаллофизика», «Кристаллические и молекулярные структуры», утвержденных постановлениями Президиума Национальной академии наук Беларуси, а также проектов, финансируемых фондом фундаментальных исследований Республики Беларусь.

Экономическая значимость результатов состоит в том, что применение изделий электронной техники, изготовленных с учетом полученных результатов, увеличит сроки эксплуатации радиоэлектронной аппаратуры в условиях воздействия высоких температур, сильных магнитных и электрических полей. Результаты моделирования спектров комбинационного рассеяния света и компонент диэлектрической проницаемости могут быть использованы при прогнозировании физических свойств и выборе катионов-заместителей в твердых растворах со структурой шпинели и перовскита, содержащих в составе катионы редкоземельных элементов, с целью получения новых материалов с заданными физическими свойствами.

Социальная значимость работы определяется использованием ее результатов в учебном процессе при подготовке специалистов на физико-математическом факультете учреждения образования «Брестский государственный университет имени А. С. Пушкина», что подтверждено справкой о наличии 20 актов внедрения результатов НИР в образовательный процесс на кафедре общей и теоретической физики в курсах лабораторных и лекционных занятий по дисциплинам «Физика твердого тела», «Моделирование физических процессов», «Экспериментальная физика».

6. Опубликованность результатов диссертации в научной печати

Основные результаты, полученные в рамках диссертационного исследования, 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

Оформление, стиль изложения и объем диссертации и автореферата соответствуют требованиям ВАК РБ. Полученные результаты представлены с использованием иллюстративного материала в форме 45 таблиц, 183 рисунков и 1 приложения. Положения, выносимые на защиту, обоснованно отражают содержание полученных научных данных в соответствии с целью и решенными в ходе исследований задачами.

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

Представленные в диссертационной работе и автореферате научные результаты, полученные на основании анализа экспериментальных данных и рассчитанные в рамках современных модельных представлений с использованием специального программного обеспечения, а также вынесенные на защиту положения позволяют заключить, что Макоед И.И. является квалифицированным специалистом в области физического материаловедения и достоин присуждения степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния. В целом диссертационная работа Макоеда И.И. «Спин-зарядовые упорядоченные состояния и магнитоэлектрические взаимодействия в мультиферроиках со структурой шпинели и перовскита», соответствует требованиям пунктов 19 и 20 «Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий в Республике Беларусь».

9. Замечания по работе

На основании анализа текста диссертационной работы и автореферата можно сделать ряд замечаний.

1. В положениях, выносимых на защиту (п. 1), утверждается, что уменьшение радиуса легирующего редкоземельного иона в твердых растворах феррита висмута приводит к уменьшению времени релаксации поляризации и увеличению вещественной составляющей диэлектрической проницаемости. В то же время в п. 2 указывается, что при замещении в составе шпинели ионов никеля с малым атомным радиусом ионами цинка, имеющими большой атомный радиус, регистрируются подобные изменения физических свойств шпинели. Указанное различие в поведении исследуемых мультиферроиков в работе не обсуждается.

2. Ионная поляризуемость связана с подвижностью электронов в ионах и отражают способность электронных оболочек ионов деформироваться под воздействием внешнего электрического поля, создаваемого катионом или другими заряженными частицами. При этом уменьшение радиуса иона обычно понижает его поляризуемость (Павлов П.В., Хохлов А.Ф. Физика твердого тела. Москва, 2015 – 496 с.). В связи с этим неясен механизм возрастания ионной поляризуемости кристаллов перовскита $\text{Bi}_{0,9}\text{R}_{0,1}\text{FeO}_3$ ($\text{R} - \text{La, Nd, Sm, Gd, Dy, Er}$) при замещении катионов висмута на катионы лантаноидов с малым атомным радиусом.

3. В диссертационной работе содержатся рисунки с данными рентгеновской дифракции на которых отсутствуют индексы интерференции (рис. 2.9, 2.10). Дифракционные спектры ортоферрита ErFeO_3 , представленные на рисунках 2.1а и 2.1б различаются. Кроме того, индексы интерференции на рентгеновских дифрактограммах не должны заключаться в круглые скобки.

4. В тексте диссертационной работы содержатся опечатки и неточности:

- в таблице 2.2 радиус иона лантана указан неправильно ($0,172 \text{ \AA}$ вместо $1,172 \text{ \AA}$);
- в таблице 2.3 значения параметра решетки a и объема элементарной ячейки V кристаллической решетки RFeO_3 для случая легирования La^{+3} меньше, чем в случае легирования перовскита атомами Nd^{+3} , что не согласуется с текстом (стр. 47) и с радиусами лантаноидов (Таблица 2.2);
- в таблице 2.4 процентное содержание компонент твердых растворов $\text{Ni}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{R}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$, для случая La^{+3} не дает в сумме 100 %;

5. В работе (раздел 2, стр. 70-71) не представлена методика разделения вкладов в физическое уширение рентгеновских дифракционных линий β от размера кристаллов D и от микродеформаций ϵ . Без указанного разделения вкладов расчеты плотности дислокаций и размера кристаллов в значительной степени условны. В частности,

остаётся непонятным почему при увеличении радиуса R катионов уменьшается размер частиц D в твердых растворах $\text{La}_{0,5}\text{R}_{0,5}\text{FeO}_3$ (стр. 71).

6. Данные о концентрации дефектов кристаллической решетки (плотности дислокаций) и величины размеров областей когерентного рассеяния D синтезированных сплавов практически не используются в тексте диссертационной работы при анализе физических свойств исследуемых мультиферроиков.

7. В автореферате список литературы оформлен с отклонениями от требований ВАК.

8. Формулировка п. 1 Заключения содержит противоречивое утверждение «...систематическое увеличение объемов элементарных ячеек кристаллических решеток с ростом величин радиусов R-катионов, обусловленное эффектом 4f-сжатия из-за различия величин радиусов катиона лантана и катионов редкоземельных элементов».

Указанные замечания не ставят под сомнение основные положения и выводы диссертационной работы.

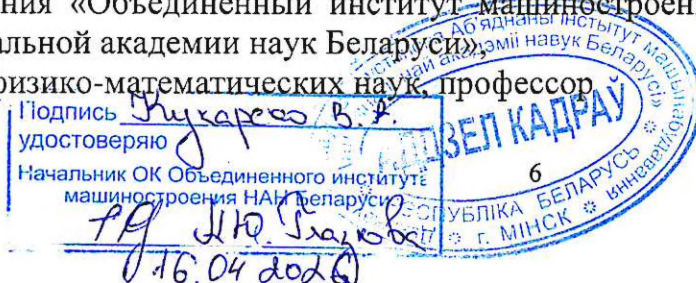
10. Заключение

Диссертация Макоеда И.И. «Спин-зарядовые упорядоченные состояния и магнитоэлектрические взаимодействия в мультиферроиках со структурой шпинели и перовскита», представляет собой завершённую научно-исследовательскую работу, посвящённую развитию одного из актуальных направлений физики твёрдого тела – физики многофункциональных материалов. Работа 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, Макоед Игорь Иванович, заслуживает присуждения учёной степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния – за совокупность новых научно-обоснованных результатов, позволивших установить закономерности формирования структуры и взаимодействия магнитной и электронной подсистем мультиферроиков, синтезированных на основе твёрдых растворов редкоземельных металлов со структурой шпинелей и перовскитов, изучить магнитные, диэлектрические и оптические свойства синтезированных мультиферроиков, определить величины термодинамических характеристик магнито- и электрокалорического эффектов в феррите висмута, провести расчеты зонных структур и построить карты распределений электронной и спиновой плотностей в экспериментальных перовскитах, что в совокупности вносит существенный вклад в развитие физики конденсированного состояния в области строения и физических свойств конденсированных сред.

Я, Кукареко Владимир Аркадьевич, выражаю согласие на включение персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Официальный оппонент:

начальник Центра структурных исследований и трибомеханических испытаний материалов и изделий машиностроения Государственного научного учреждения «Объединённый институт машиностроения Национальной академии наук Беларуси», доктор физико-математических наук, профессор



В.А. Кукареко