

## **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.**

По 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 (физико-математические науки).

### **2. Актуальность темы диссертации.**

Активный поиск новых многофункциональных материалов с перспективными для практического применения электромагнитными свойствами и низкими потерями энергии на перемагничивание, которые смогли бы заменить применяющиеся традиционные материалы, определяется развитием и потребностями микроэлектроники. В этом плане мультиферроики, синтезированные на основе оксидных ферритов-шпинелей и перовскитов, допированных катионами редкоземельных элементов, представляют собой класс материалов с широким набором требуемых для практического использования физических свойств. Разработка методик создания таких материалов, исследование их структуры и вариативности магнитных, диэлектрических и оптических свойств в зависимости от типа и концентрации катионов-заместителей, а также изменения характеристик в условиях воздействия внешних силовых полей, представляет интерес как с научной, так и с практической точек зрения, так как они могут быть элементной базой для создания изделий с особыми физическими характеристиками.

### **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).

1. Впервые методом твердофазных реакций в сочетании с холодным прессованием под давлением 4 ГПа синтезированы твердые растворы сложных составов, содержащих редкоземельные элементы  $\text{Ni}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_{1,95}\text{R}_{0,05}\text{O}_4$  ( $\text{R} - \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$ ) с кристаллической структурой шпинели пространственной группы  $Fd3m$ ; ортоферрита  $\text{La}_{0,5}\text{R}_{0,5}\text{FeO}_3$  ( $\text{R} - \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$ ), 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. 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  $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$ . В результате изучения 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.

3. Обнаружены и изучены корреляции особенностей 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  $\text{Bi}^{3+}$  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 катионов  $d$ - и  $f$ - подрешеток. 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  $\text{SmFeO}_3$  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.

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

Достоверность изложенных в работе результатов определяется применением современных экспериментальных методов исследования (рентгеноструктурный анализ, рентгенофлюоресцентный анализ, сканирующая электронная микроскопия в сочетании с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией, диэлектрическая, оптическая спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния света, магнитная силовая микроскопия, сквид-магнитометрия).

В экспериментах использовано современное технологичное поверенное оборудование, высокую точность измерений и воспроизводимость экспериментальных данных. Выводы и рекомендации сделаны на основании анализа достоверных результатов эксперимента с учётом современных представлений о кристаллической структуре и физических свойствах исследуемых твердых растворов. Полученные данные сопоставлены с результатами независимых исследований, выполненных на изоструктурных твердых растворах.

Доказательством достоверности полученных результатов и выводов являются статьи диссертанта, опубликованные в авторитетных рецензируемых физических журналах с высоким индексом цитирования.

#### **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 фундаментальную значимость для физики конденсированного состояния.

Практическая значимость полученных результатов определяется тем, что исследованные материалы представляют научной интерес как модельные объекты, а результаты экспериментальных и теоретических исследований перспективны для использования при решении актуальных задач материаловедения при разработке и синтезе новых материалов для расширения элементной базы 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, проектов, финансируемых Фондом фундаментальных исследований Республики Беларусь.

Возможно использование результатов математического моделирования широкодиапазонных спектров комбинационного рассеяния света и коэффициента отражения при неразрушающем контроле динамики решетки, интерпретации экспериментальных данных при аттестации материалов, а также на этапе планирования эксперимента и выбора оптимальных составов твердых растворов со структурой шпинели и перовскита, содержащих в составе катионы редкоземельных элементов, при прогнозировании физических свойств новых материалов.

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.

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.

#### **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 занимают 15 страниц, 183 рисунка на 88 страницах, библиографический список содержит 303 наименования на 24 страницах, включая 88 публикаций соискателя на 6 страницах, 1 приложение на 5 страницах.

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

Объем представленного в диссертации и автореферате материала, применение современных экспериментальных методик для выполнения запланированных исследований, использование адекватных физических моделей для обработки результатов исследований с применением современного программного обеспечения обработки результатов экспериментальных измерений, а также обоснованность сделанных выводов и вынесенных на защиту положений позволяют заключить, что Макоед И.И. является квалифицированным специалистом в области физики твердого тела и достоин присуждения искомой степени 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.

Отмечая в целом высокий научный уровень, стиль изложения, точность формулировок и качество иллюстративного материала диссертационной работы Макоеда И.И., можно сделать ряд замечаний.

1. Допущены неточность определений, как например:

На Стр.5 автор утверждает:

Мультиферроики – класс *кристаллических твердых тел*, в которых сосуществуют хотя бы два из трех параметров порядка: магнитного, электрического или *механического*.

К мультиферроикам относят *материалы*, обладающие двумя и более параметров порядка: магнитного, электрического и *деформационного*.

На Стр.15 говорится:

Под МЭ эффектом понимают эффект возникновения намагниченности под действием электрического поля и электрической поляризации под действием магнитного поля:  $M = \alpha_{ME} \cdot E$ ,  $P = \alpha_{MH} \cdot H$

Правильно будет: Под МЭ эффектом понимают эффект возникновения намагниченности под действием электрического поля и электрической поляризации под действием магнитного поля. МЭ определяют как  $M = \alpha_{ME} \cdot E$ ,  $P = \alpha_{MH} \cdot H$

В работе используется понятие магнитной энтропии – жаргонное определение энтропии, связанной с магнитным порядком.

2. На Стр.5 автор указывает:

*В качестве совершенно новых свойств мультиферроиков выделены 1) магнитоэлектрический эффект (индуцированная электрическая или магнитная поляризация); 2) эффект магнитоэлектрического контроля (переключение спонтанной поляризации внешним полем)*

По сути, речь идет об одном и том же изменении поляризации (магнитной либо электрической) под действием внешнего поля (электрического либо магнитного, соответственно). Стоит ли искусственно подчеркивать новое свойство дважды?

3. В работе имеются опечатки.

Например, стр.16:

*Основании симметричного рассмотрения, еще в 1894 Пьером Кюри[3].*

*Получению и исследованию Д.Н.Астровым первого магнитоэлектрика*

Стр.45

*При спекании с предварительным нагревом - режим 2 (нагрев до температуры 1773 К и давление 3 ГПа) и режим 3 (нагрев до 1773 К и давление 5 ГПа), ...*

4. Для описания величины МЭ эффекта Игорь Иванович использует общепринятое значение  $V/(см \cdot \text{Э})$ . Не смотря на удобство использования величина не является системной, и требует перевод из СГС в СИ.

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

#### 10. Заключение.

Представленная Макоедом И.И. диссертационная работа является законченным научным исследованием и выполнена на высоком научном уровне. Основные ее результаты и положения апробированы на международных научных конференциях и симпозиумах и опубликованы в авторитетных изданиях. Некоторые важнейшие результаты работы нашли конкретное практическое применение. Актуальность и научный уровень выполненного исследования свидетельствует 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 научно-обоснованных результатов, позволивших установить новые закономерности формирования и взаимодействия упорядоченных спиновых и зарядовых состояний в мультиферроиках со структурой шпинели и перовскита, содержащих редкоземельные элементы.

Я, Рубаник Василий Васильевич, выражаю свое согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Заведующий отделом ультразвуковых технологий-  
заведующий лабораторией физики металлов  
государственного научного учреждения  
«Институт технической акустики  
Национальной академии наук Беларуси»,  
член-корреспондент Национальной  
академии наук Беларуси,  
доктор технических наук, профессор

Василий Васильевич Рубаник

(согласен на обработку персональных данных)  
05.02.07-технология и оборудование механической  
и физико-технической обработки.  
210009, г. Витебск, пр. Генерала Людникова, 13,  
Республика Беларусь  
тел. +375(212) 331948. (029) 6273547  
e-mail: ita@vitebsk.by

15.04.2026г.

Подпись Рубаника В.В. удостоверяю  
Ведущий юрисконсульт



Handwritten signature of the legal consultant in blue ink.