

ОТЗЫВ

официального оппонента Козленко Дениса Петровича на диссертационную работу Сёмкина Михаила Александровича **«Кристаллическая структура и магнитные свойства мультиферроиков на основе ванадатов, ортофосфатов и ферритов»**, представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.11 – Физика магнитных явлений.

Актуальность темы диссертации.

Диссертационная работа М.А. Сёмкина посвящена исследованию мультиферроиков: материалов, составляющих класс твердотельных соединений, в которых сосуществуют, по крайней мере, два параметра порядка. Из многообразия этих материалов в работе исследованы магнито-электрические мультиферроики, в которых сосуществуют магнитное и электрическое упорядоченное состояния и магнито-упруго-электрические мультиферроики, в которых взаимосвязаны три параметра порядка. Первые относятся к группе «однофазных мультиферроиков», в них имеет место прямая магнито-электрическая связь, и приложение электрического или магнитного поля приводит к изменению намагниченности или электрической поляризации, соответственно. Вторые образуют группу «композиционных мультиферроиков», в которых существует косвенный магнито-электрический эффект, и приложение магнитного или электрического поля не воздействует непосредственно на электрическую поляризацию или намагниченность. Вместо этого, они модифицируются косвенным образом посредством деформационного механизма.

Сосуществование нескольких параметров порядка в мультиферроиках проявляется как в наблюдении новых физических явлений, так и является основой для развития новых технологий в области электроники, записи и хранения информации, и др. за счет возможности управлять магнитными свойствами функциональных материалов - мультиферроиков электрическим полем и наоборот. Необычные физические свойства и перспективы широкого применения мультиферроиков обуславливают их интенсивные (в 2013 году было опубликовано около 15 тысяч статей, посвященных мультиферроикам) исследования во многих лабораториях в разных странах, тем не менее, физические механизмы, обуславливающие возникновение магнитоэлектрического эффекта в мультиферроиках, еще не выяснены полностью.

Магнитоэлектрический эффект определяется структурным состоянием, магнитной симметрией кристалла и взаимосвязью между ними. В свете вышесказанного тема диссертационной работы М.А. Сёмкина, посвященной исследованию кристаллической и магнитной структур мультиферроиков, несомненно является весьма актуальной.

Структура и содержание работы.

Диссертация Сёмкина Михаила Александровича состоит из введения, шести глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы. Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, показана научная новизна исследования, отмечены теоретическая и практическая значимость работы, указаны методы исследования, представлены основные положения, выносимые на защиту, обоснована достоверность результатов, полученных в работе. Указано, какие измерения и расчеты выполнены автором лично или в соавторстве, перечислены конференции, на которых были представлены результаты исследования, отмечается соответствие диссертации паспорту специальности.

Первая глава представляет собой обзор литературы по теме диссертации. В ней приводятся определения мультиферроика и магнитоэлектрика, описаны основные эффекты, обусловленные взаимодействием между магнитным и сегнетоэлектрическим параметрами порядка, приведены основные типы и классификации мультиферроиков. Отмечается, что к настоящему времени предложено несколько механизмов для объяснения магнитоэлектрического эффекта, например, за счет взаимодействия Дзялошинского-Мория, наличия дальнего магнитного порядка с несоразмерным волновым вектором и др. Описаны результаты исследований магнитоэлектрического эффекта в композитных мультиферроиках типа $(y)MFe_2O_4+(1-y)BaTiO_3$ ($M = Co, Ni$). Обсуждаются магнитные фазовые диаграммы, магнитные структуры, температурные зависимости спонтанной поляризации и магнитоэлектрического коэффициента для соединений $Ni_{3-x}Co_xV_2O_8$ и $LiMPO_4$, где $M = Ni, Co, Mn$. Рассмотрены структурное состояние и магнитное упорядочение в мультиферроиках на основе $BiFeO_3$. В заключение к первой главе отмечается, что поскольку большинство мультиферроиков, рассмотренных в диссертационной работе, являются антиферромагнетиками, то для их исследования наиболее информативным методом является дифракция нейтронов. Из обзора литературы логично формулируется задача исследования.

Вторая глава посвящена выбору объектов исследования, синтезу образцов и методикам измерений. В качестве объектов исследования выбраны поликристаллические образцы композитов $(y)MFe_2O_4+(1-y)BaTiO_3$ (где, $M = Co, Ni, y = 0.2, 0.3$ и 0.4), однофазных мультиферроиков $Ni_{3-x}Co_xV_2O_8$ ($x = 0.1, 0.3, 0.5$), $Bi_{0.9}Ba_{0.1}Fe_{0.9}Ti_{0.1}O_3$, $BiFe_{0.95}Mn_{0.05}O_3$, $Bi_{0.85}La_{0.15}FeO_3$ и монокристаллы $LiNiPO_4$, $LiNi_{0.9}Co_{0.1}PO_4$, $LiNi_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$, $LiMnPO_4$. Приведены основные характеристики, использованных в работе нейтронографических установок, магнитометров, системы для измерения свойств сегнетоэлектрических и пьезоэлектрических материалов.

В третьей главе приведены результаты исследования структурного состояния и магнитных свойств композитных мультиферроиков $(y)MFe_2O_4+(1-y)BaTiO_3$, где $M = (Co, Ni)$ и $y = (0.2; 0.3; 0.4)$. На основе анализа данных нейтронной и рентгеновской дифракции с помощью метода Ритвельда уточнены параметры кристаллической структуры (параметры элементарной ячейки, координаты ионов, коэффициенты заполнения кристаллографических позиций) и магнитной структуры (взаимная ориентация магнитных моментов и их величина). Принимая во внимание различие (почти в четыре раза) амплитуд когерентного рассеяния нейтронов ядрами кобальта и железа предложен способ определения степени обращенности шпинели с погрешностью не более 0.01. Рассчитаны валентные углы и связи в магнитной компоненте композитов. Установлены температуры Кюри композитов. На основании данных малоуглового рассеяния нейтронов оценен размер частиц магнитной компоненты. Приведены результаты динамических измерений зависимости электрической поляризации от напряженности электрического поля, приложенного к образцам $(y)CoFe_2O_4+(1-y)BaTiO_3$. Сделан вывод, что с точки зрения применения наибольший интерес представляют образцы с $y = 0.2$.

В четвертой главе представлены результаты исследования кристаллической и магнитной структур орто-оксованадатов $Ni_{3-x}Co_xV_2O_8$. Показаны экспериментальные и расчетные нейтронограммы, полученные для концентрации $x = 0.1, 0.3$ и 0.5 и температурного интервала (2.8–297) К. В орторомбической структуре этих соединений ионы Ni/Co занимают две (4*a* и 8*e*) кристаллографические позиции. При этом, ионы в позиции 4*a* формируют геометрически фрустрированную структуру, известную как решетку Кагоме. Определены волновые векторы

магнитной структуры образцов с $x = 0.1, 0.3$ и 0.5 , На основании литературных и полученных в работе данных предложена концентрационная зависимость волнового вектора. Оценена критическая концентрация x , при которой исчезает дальний сегнетоэлектрический порядок. Уточнены высоко- и низкотемпературные магнитные структуры. Сделан вывод, что допирование кобальтом стабилизирует низкотемпературную фазу. Проведены расчеты валентных связей и углов.

В пятой главе представлены результаты исследования монокристаллических образцов ортофосфатов LiNiPO_4 , $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$, $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$, LiMnPO_4 . Определены их структурные параметры, измерены магнитные и тепловые свойства. Соотношение ионов 3d-переходных металлов установлено из анализа спектров энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Ориентации кристаллографических осей монокристаллов определены с помощью Лауэ дифрактометра. Структурные параметры были уточнены из расчета рентгенограмм поликристаллических образцов, полученных дроблением монокристаллов. Приведены температурные зависимости молярной магнитной восприимчивости и из них установлены температуры магнитного перехода “соизмеримая – несоизмеримая фазы” и перехода в парамагнитное состояние. Определены эффективные магнитные моменты. Из нейтронографического эксперимента уточнены температурные зависимости среднего магнитного момента иона 3d-переходного металла в LiMnPO_4 и $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$. Представлены результаты измерений температурной зависимости теплоемкости LiNiPO_4 и $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$. Из их анализа получены численные значения коэффициентов, соответствующих различным степенным вкладом по температуре, температур Дебая, перехода “соизмеримая – несоизмеримая фазы” и температуры Нееля.

Шестая глава посвящена результатам исследования структурного состояния и магнитного упорядочения соединений на основе феррита висмута: $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$, $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ и $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{FeO}_3$. Определены температурные зависимости структурных и магнитных параметров образца $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ в интервале (300–1000) К. Обнаружена аномалия температурного поведения параметра решетки c (в гексагональной установке) при ~ 600 К, обусловленная возникновением дальнего магнитного порядка. Магнитная структура образца $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ описана в приближении нулевого вектора распространения. Величина среднего магнитного момента ионов Fe в $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ в пределах погрешности измерений совпадает со значением момента в BiFeO_3 . Данные о влиянии облучения быстрыми нейтронами на структурное состояние и магнитные свойства образца $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ свидетельствуют, что такое воздействие приводит к подавлению примесных фаз $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, содержащихся в необлученном образце. Кроме того, в облученном образце полевая зависимость намагниченности имеет «почти» ферромагнитный вид. Напротив, облучение образца $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{FeO}_3$ приводит к частичному распаду на фазы Bi_2O_3 и Fe_3O_4 .

Среди полученных результатов, отражающих **научную значимость работы**, я выделяю, следующие:

1. Проведено комплексное исследование структурного состояния и магнитных свойств однофазных мультиферроиков ($\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$ с $x = 0.1, 0.3, 0.5$; $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$; $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$; $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{FeO}_3$ LiNiPO_4 , $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$, $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$, LiMnPO_4) и композитов $(y)\text{MFe}_2\text{O}_4+(1-y)\text{BaTiO}_3$ с $M = (\text{Ni}, \text{Co})$ и $y = (0.2; 0.3; 0.4)$.

2. В композитных мультиферроиках кристаллические решетки шпинели и титанита бария взаимодействуют между собой, что приводит к сжатию элементарной ячейки шпинели и к увеличению ячейки титанита по сравнению с размерами их ячеек в исходных соединениях.

Магнитное состояние шпинели также изменяется при формировании композита. Даже при низких частотах электрического поля рост концентрации с $y = 0.2$ до $y = 0.4$ сопровождается падением относительной диэлектрической проницаемости, и, следовательно, уменьшением магнитоэлектрического коэффициента. Таким образом, с точки зрения применения композитных мультиферроиков $(y)MFe_2O_4+(1-y)BaTiO_3$ интерес представляют составы с концентрацией $y \approx 0.2$.

3. На основании полученных диссертантом и литературных данных предложена концентрационная зависимость волнового вектора магнитной структуры мультиферроиков $Ni_{3-x}Co_xV_2O_8$. В соединении с $x = 0.5$ реализуются, с понижением температуры, два магнитных фазовых перехода: переход при 8.2 К из парамагнитной фазы в магнитоупорядоченное состояние по типу продольной спиновой волны, и далее при 4.3 К переход в несоизмеримую структуру типа «спиновая циклоида». Установлено, что допирование ионами кобальта ($0.1 \leq x \leq 0.5$) стабилизирует несоизмеримую структуру, по крайней мере, до температуры 2.8 К.

4. На монокристаллических образцах мультиферроиков $LiNiPO_4$, $LiNi_{0.9}Co_{0.1}PO_4$ и $LiNi_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$ изучено влияние допирования кобальтом и марганцем на температуру перехода «соизмеримая - несоизмеримая магнитные фазы» и температуру Нееля. Обнаружено, что эти температуры проявляются на температурной зависимости теплоемкости $LiNiPO_4$ и $LiNi_{0.9}Co_{0.1}PO_4$ как два близко расположенных пика. Впервые показано, что допирование кобальтом понижает температуру перехода из соизмеримой фазы в несоизмеримую структуру, а допирование марганцем, напротив, повышает эту температуру.

5. Облучение быстрыми нейтронами мультиферроика $BiFe_{0.95}Mn_{0.05}O_3$ сопровождается уменьшением концентрации примесных фаз $Bi_{25}FeO_{40}$ и $Bi_2Fe_4O_9$.

Достоверность полученных и представленных Сёмкиным М.А. результатов исследований подтверждается использованием аттестованных образцов и аттестованного современного экспериментального оборудования. Результаты исследований, приведенные в диссертации, согласуются между собой и не противоречат известным научным представлениям и результатам.

Обоснованность выводов базируется на всестороннем изучении кристаллической структуры и магнитных свойств широкого набора образцов мультиферроиков с использованием взаимодополняющих экспериментальных методов, включающих дифракцию нейтронов, рентгенографию, измерения восприимчивости, намагниченности и теплоемкости.

Практическая значимость полученных результатов.

Результаты исследования структурного состояния и магнитных свойств однофазных мультиферроиков ($Ni_{3-x}Co_xV_2O_8$ с $x = 0.1, 0.3, 0.5$; $Bi_{0.9}Ba_{0.1}Fe_{0.9}Ti_{0.1}O_3$; $BiFe_{0.95}Mn_{0.05}O_3$; $Bi_{0.85}La_{0.15}FeO_3$ $LiNiPO_4$, $LiNi_{0.9}Co_{0.1}PO_4$, $LiNi_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$, $LiMnPO_4$) могут быть использованы при развитии моделей для описания магнитоэлектрического эффекта.

Полученные в работе данные о композитных мультиферроиках $(y)MFe_2O_4+(1-y)BaTiO_3$, $M = (Ni, Co)$ могут быть использованы при синтезе материалов с заданными свойствами. Переход из неполяризованной фазы в поляризованную фазу проявляется на температурной зависимости волнового вектора.

Соединения типа $LiMPO_4$, где $M = Ni, Fe, Co, Mn$ рассматриваются в настоящее время как перспективные катодные материалы. Поэтому, полученные в диссертационной работе данные о

мультиферроиках $\text{LiNi}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{PO}_4$, где $M = (\text{Co}, \text{Mn})$ представляют интерес и с точки зрения синтеза катодных материалов с максимальным потенциалом.

Подавление примесных фаз при облучении образца $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ быстрыми нейтронами позволяет получать мультиферроики с низким содержанием посторонних фаз.

Публикации и апробирование результатов.

По теме диссертационной работы автором опубликовано 27 работ, в том числе 7 статей в реферируемых научных изданиях и журналах, определенных ВАК Министерства образования и науки РФ. Результаты проведенных исследований были представлены на 20 научных симпозиумах, конференциях, школах и семинарах. Диссертационная работа выполнена на хорошем методологическом уровне. Материал подробно изложен. Работа достаточно хорошо структурирована, а полученные в диссертации результаты полностью соответствуют поставленной в работе цели и задачам.

Представленная диссертация является **завершенным научным исследованием**. Научная новизна, актуальность, значимость и практическая ценность полученных результатов, обоснованность и достоверность научных положений и выводов диссертационной работы не вызывает сомнений. Содержание диссертации полностью **соответствует паспорту специальности 01.04.11 – Физика магнитных явлений**. Автореферат правильно передает содержание и результаты диссертации.

Замечания по диссертационной работе.

Следует отметить, что диссертационная работа не лишена некоторых недостатков.

1. В композитных мультиферроиках $(y)\text{MFe}_2\text{O}_4 + (1-y)\text{BaTiO}_3$ автор определил структурные параметры, включая координаты атомов в обоих фазах шпинели и титаната бария. Было бы полезно рассчитать ионный вклад в спонтанную сегнетоэлектрическую поляризацию за счет смещения атомов по отношению к centrosymmetric позициям в фазе BaTiO_3 , проанализировать его концентрационную зависимость, и сравнить с результатами экспериментальных исследований сегнетоэлектрических свойств.

2. В диссертации автор часто приводит графики определенных на основе нейтронных данных температурных зависимостей магнитного момента или его компонентов, содержащие расчетную интерполяцию экспериментальных точек. В тексте диссертации не приводятся аналитических выражений расчета этих интерполяционных кривых.

3. В работе подробно исследуется влияние допирования кобальтом и марганцем на температуру перехода “соизмеримая - несоизмеримая фазы” и температуру Нееля в ортофосфатах LiMPO_4 , где $M = \text{Co}, \text{Mn}$. Однако остается не до конца ясным, как ведет себя поляризованное состояние при допировании, поскольку измерений сегнетоэлектрических свойств допированных образцов не проводилось.

4. В диссертации автор часто употребляет термин “ферроэлектрический”, что является переводом английского слова “ferroelectric”. Следует отметить, что в русскоязычной научной литературе соответствующим стандартным научным термином является “сегнетоэлектрический”, а не “ферроэлектрический”.


5. Есть замечания по использованию вводимой терминологии и сокращений в диссертации. Так, термины соизмеримая и несоизмеримая структуры, фазовый переход появляются в тексте впервые на странице 7, а соответствующие им сокращения С, IC, ФП вводятся только на странице 23.

В целом, указанные замечания не снижают общий высокий научный уровень представленной работы.

Считаю, что диссертационная работа Сёмкина Михаила Александровича «Кристаллическая структура и магнитные свойства мультиферроиков на основе ванадатов, ортофосфатов и ферритов» полностью удовлетворяет требованиям п. 9 Положения «О порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Сёмкин М.А. заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.11 – Физика магнитных явлений.

Официальный оппонент:

Начальник научно-экспериментального отдела нейтронных исследований конденсированных сред Лаборатории нейтронной физики им. И.М.Франка Международной межправительственной организации Объединенного института ядерных исследований, доктор физико-математических наук


Козленко Денис Петрович
14 ноября 2017 г.

Подпись Козленко Д.П. заверяю

Ученый секретарь ЛНФ

Почтовый адрес:

Объединенный институт ядерных исследований
Лаборатория нейтронной физики им. И.М.Франка
141980, Московская область, г. Дубна, ул. Жолио-Кюри, д. 6

Тел.: (496) 216-37-83

E-mail: denk@nf.jinr.ru



Художя Д.