

## ОТЗЫВ

официального оппонента Метлова Константина Леонидовича на диссертацию Моцейко Алексея Витальевича «Атомное упорядочение, магнитные и магнитоэлектрические свойства оксидов и сульфидов со структурами перовскита и шпинели», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 — физика конденсированного состояния.

Благодаря своей простой, основывающейся на плотной упаковке, структуре, перовскиты  $ABX_3$  являются самыми распространёнными минералами на Земле. Используются они и в технике. В том числе, в активно развивающихся сегодня микроэлектронике, телекоммуникациях и фотонике. Многие перовскиты обладают спонтанной электрической поляризацией, а некоторые, как рассматриваемые в работе, и необычными магнитоэлектрическими свойствами.

Эти и другие их свойства определяются симметрией кристаллов, которая, в свою очередь, зависит от химического состава. Причём, наиболее интересные из свойств (затронутые в работе магнитное и электрическое упорядочение, а так же взаимодействие между ними) проявляются, когда определённая симметрия (центр инверсии) отсутствует. Разбавляя перовскиты другими элементами, можно управляемо понижать их симметрию. Первым шагом в этом направлении стало изучение двойных  $AA'BB'X_6$  перовскитов, но рассмотренные в работе подобные высокоэнтропийные соединения  $A(B_1, B_2, \dots B_n)O_3$  открывают намного больше возможностей! Они обладают даже более высокой термодинамической стабильностью (что проявляется в виде наблюдаемой в работе ненулевой конфигурационной энтропии при низких температурах), ещё большим потенциалом для снижения симметрии (снимая, таким образом запреты на реализацию необычных взаимодействий) и открывают дополнительные пути для управления их свойствами (за счёт подстройки состава и возможности приготовления частично упорядоченных систем). Класс многокомпонентных высокоэнтропийных перовскитов, таким образом, может дать множество новых материалов для микроэлектроники, телекоммуникаций и фотоники.

В целом, это значит, что проведенные в данной работе теоретические и численные **исследования несомненно являются актуальными** и могут иметь важное прикладное значение. Разработанные автором программы могли бы стать важным инструментом для планирования новых направлений поиска в астрономическом множестве вариантов конфигурации этих сложных материалов.

Научная **новизна и оригинальность** результатов обусловлена, с одной стороны, новым (материалы из класса многокомпонентных высокоэн-

тропийных перовскитов) объектом исследований, свойства многих из рассмотренных в работе материалов теоретически исследованы впервые. Так же впервые проведено теоретическое обоснование спонтанной поляризации шпинели  $\text{MnCr}_2\text{S}_4$  и построена её фазовая диаграмма с учётом магнитной анизотропии.

**Достоверность результатов работы** обусловлена корректным использованием современных теоретических подходов физики конденсированного состояния, сведением некоторых выводов к частным случаям, полученным в более простых системах (прежде всего это касается квадратичной пропорциональности температуры упорядочения величине стандартного отклонения длин катион-анионных связей), а так же сравнением полученных результатов с экспериментальными данными из литературы.

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, подробного методологического раздела, трех разделов, содержащих оригинальные результаты автора, и заключения.

Во **введении** проведен анализ проблемы, раскрыта ее важность; сформулированы цели и задачи исследований; уточнены достоверность и область применения полученных результатов.

В **первом разделе** дан подробный литературный обзор основных работ по высокоэнтропийным оксидам со структурой перовскита, исследованиям в области мультиферроиков вообще, а так же отдельно мультиферроиков со структурой перовскита и шпинели. Должен отметить, что введение написано очень ясно, с чётким пониманием логики развития соответствующих областей науки.

В методологическом **втором разделе** описаны все детали использованных в работе вычислительных методов — метода Монте-Карло (для моделирования структуры высокоэнтропийных оксидов со структурой перовскита и для моделирования их магнитных свойств) и методики расчёта обменных взаимодействий на основе теории функционала плотности (использовался пакет Vienna Ab-initio Simulation Package для расчёта обменных констант в предельных составах и линейная интерполяция для определения их в твёрдых растворах промежуточной концентрации).

В **третьем разделе** методом Монте-Карло численно исследованы переходы порядок-беспорядок в многокомпонентных перовскитах на основе свинца и бария. Рассчитанная температура фазового перехода  $T_{\text{od}}$  представлена в виде квадратичной функции стандартного отклонения ненапряжённых длин катион-анионных связей  $T_{\text{od}} = C\sigma_l^2$ . Методом подгонки определена энергетическая константа  $C$  в этой зависимости. Показано, что  $T_{\text{od}}$  слабо коррелирует с дисперсией степеней окисления катионов в  $B$ -подрешётке.

В **четвертом разделе** методом Монте-Карло на основе обменных кон-

стант, полученных интерполяцией расчётов по теории функционала плотности, рассмотрены магнитные свойства твёрдых растворов мультиферроика  $\text{BiFeO}_3$  и различных двойных перовскитов-мультиферроиков. Вычислены (в сравнении и в неплохом качественном согласии с экспериментальными данными из литературы) температуры магнитных фазовых переходов твёрдых растворов во всём диапазоне концентраций. Построены магнитные фазовые диаграммы в координатах температура-концентрация, содержащие антиферромагнитные и спин-стекольные фазы.

В пятом разделе рассмотрены магнитоэлектрические свойства шпинели  $\text{MnCr}_2\text{S}_4$ . Её магнитная фазовая диаграмма рассчитана численно методом Монте-Карло с учётом одноионной анизотропии (одноосной для ионов в  $B$ -подрешётке и кубической четвертого порядка для ионов в  $A$ -подрешётке). На фазовой диаграмме присутствует неколлинеарная фаза Яфета-Киттеля, приводящая к возникновению электрической поляризации кристалла. Обсуждается симметричный относительно поля спин-флоп перехода вид фазовой диаграммы.

Перечисленные выше, а также другие результаты, составляющие основу диссертационной работы, являются новыми и актуальными, вносят важный вклад в физику высокоэнтропийных перовскитов и мультиферроиков.

Автореферат достаточно полно отражает содержание работы и результаты, выносимые на защиту. Результаты диссертационной работы и выводы представлены в известных международных (*Journal of Alloys and Compounds*, *Ferroelectrics*, *Computational Materials Science*) и российском (*Известия РАН: Серия физическая*) журналах, что удовлетворяет требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание степени кандидата физико-математических наук. Результаты диссертационной работы А.В. Моцейко неоднократно докладывались на престижных научных конференциях. Все исследования проведены на высоком уровне, сочетающим сложные численные вычисления, аналитическую теорию и обработку данных, что, несомненно, демонстрирует высокую квалификацию соискателя.

Однако, как и в любом серьёзном исследовании, в диссертации можно отметить ряд недостатков, которые вызывают следующие вопросы:

1. Для расчёта структурных и магнитных фазовых переходов используется метод Монте-Карло с алгоритмом Метрополиса, где каждый шаг принимается с экспоненциально спадающей вероятностью по изменению энергии системы (см. формулы 2.2 и 2.7). Но из-за быстрого спадания экспоненты высокоэнергетические флуктуации практически невозможны за относительно небольшое число шагов в симуляции (по сравнению с типичной «частотой попыток» в реальной ки-

нетике). Можно ожидать, что такой подход будет иметь сложности с моделированием разупорядоченных стекольных и спин-стекольных состояний в разупорядоченных системах с изрезанным энергетическим ландшафтом, поскольку симуляция может завязнуть в одном из метастабильных состояний (при том, что в системе могут быть другие, более энергетически выгодные). Эта проблема проявится при параллельном моделировании нескольких реплик одной и той же системы с разными начальными конфигурациями в виде статистического (по множеству реплик) разброса вычисляемых макроскопических средних. Оценивался ли этот разброс в проведенных расчётах? Насколько он велик?

2. С чем связаны низкотемпературные (около 200–400 К) особенности конфигурационной энтропии  $\text{PbSc}_{1/7}\text{In}_{1/7}\text{Nb}_{1/7}\text{Ta}_{1/7}\text{Ti}_{1/7}\text{Zr}_{1/7}\text{Sn}_{1/7}\text{O}_3$ ,  $\text{PbSc}_{1/6}\text{In}_{1/6}\text{Nb}_{1/6}\text{Ta}_{1/6}\text{Ti}_{1/6}\text{Sn}_{1/6}\text{O}_3$ ,  $\text{PbSc}_{1/6}\text{In}_{1/6}\text{Nb}_{1/6}\text{Ta}_{1/6}\text{Ti}_{1/6}\text{Zr}_{1/6}\text{O}_3$ ,  $\text{PbSc}_{1/5}\text{In}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Sn}_{1/5}\text{O}_3$ ,  $\text{PbSc}_{1/5}\text{In}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}\text{O}_3$  на Рис. 3.2? Такой пик может свидетельствовать о фазовом переходе. Каком? Параметр порядка этих соединений, показанный на Рис. 3.1 так же имеет небольшие особенности в данном температурном интервале для некоторых ионов.
3. Из Рис. 4.5 следует, что, в то время как магнитный порядок G-типа в упорядоченных твёрдых растворах  $(1-x)\text{BFO} - x\text{PFS}$  действительно наблюдается при  $x < 0.7$ , порядок PFS типа реализуется начиная с большего порогового значения  $x > 0.95$ . В интервале  $0.7 < x < 0.95$  скорее всего присутствует другой тип упорядочения (по-видимому стекольный), который в выносимом на защиту положении 3 никак не отражен. Тогда и на Рис. 4.7в могла бы присутствовать некоторая промежуточная стекольная фаза между G и PFS фазами. Так ли это?
4. Низкотемпературная часть фазовой диаграммы  $\text{MnCr}_2\text{S}_4$  на Рис. 5.1 действительно выглядит симметричной относительно поля  $H_{\text{SF}} \approx 40$  Тл. Но эта визуальная симметрия считается в основном из-за симметрии фаз 2а и 6а, температурная и полевая эволюция которых сводится к переходу подрешёток  $\text{Mn}_1$  и  $\text{Mn}_2$  из неколлинеарной в коллинеарную фазу (идентичному в обоих случаях). Остальные фазы на Рис. 5.1 не симметричны (и не должны быть полностью симметричны) относительно  $H_{\text{SF}}$ , поэтому говорить о полной симметрии фазовой диаграммы (и даже только её низкотемпературной части) не совсем корректно.
5. Есть и несколько мелких погрешностей: 1) на стр. 16: «При  $H = 0$ »

и «при  $E = 0$ » можно опустить, либо написать «Даже при ...», поскольку намагниченность (например) индуцируется электрическим полем и в присутствии магнитного поля тоже; 2) Для такой важной величины как  $k_{Boltz}$  можно было бы использовать и более общепринятое обозначение; 3) в формуле (5.3) последнее слагаемое соответствует энергии Зеемана, значит в начале нужно было бы написать  $\mathcal{H}_{ex} + \mathcal{H}_{Zeeman} = \dots$

Приведенные выше вопросы и замечания не ставят под сомнение основные выводы диссертационной работы и не влияют на оценку достоверности, важности и новизны представленных в ней результатов. Учитывая актуальность темы диссертационного исследования, научную новизну и практическую ценность, считаю, что диссертация **«Атомное упорядочение, магнитные и магнитоэлектрические свойства оксидов и сульфидов со структурами перовскита и шпинели»** является завершённой научно-квалификационной работой, которая выполнена на высоком научном уровне и соответствует требованиям, предусмотренным пунктами 2.1 - 2.4, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук действующего «Положения о присуждении учёных степеней в ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»», утверждённого Приказом № 66-ОД от 29.03.2024, а её автор - Моцейко Алексей Витальевич - заслуживает присуждения ему искомой учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент,

доктор физ.-мат. наук,  
в.н.с. ФГБНУ ДонФТИ,



Метлов К. Л.

Дата: 25 августа 2025 г.

Адрес: ФГБНУ «Донецкий Физико-Технический Институт им. А.А. Галкина», 283048, г. Донецк, ул. Розы Люксембург, д. 72.

Телефон: +7 (949) 305-28-00. E-mail: metlov@donfti.ru .



Подпись заверяю:  
Учёный секретарь  
ФГБНУ «Донецкий физико-технический  
институт им. А.А. Галкина»  
Е.А. Пилипенко 