

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу Гервиц Натальи Евгеньевны «Особенности пространственной спин-модулированной структуры соединений на базе феррита висмута», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния.

Диссертационная работа Н.Е.Гервиц посвящена исследованию фазовой диаграммы мультиферроиков на базе феррита висмута с использованием, главным образом метода ЯМР-спектроскопии. *Актуальность* выбранной темы не вызывает сомнений: хотя феррит висмута достаточно давно известен как мультиферроик, он, тем не менее, остается одним из наиболее исследуемых соединений этого класса, так как обладает большой сегнетоэлектрической поляризацией в сочетании с магнитным порядком, сохраняющимся значительно выше комнатной температуры. Это интересно с фундаментальной точки зрения, а также открывает широкие технологические перспективы. Спин-модулированная пространственная структура, существующая в феррите висмута, оказывает существенное влияние на мультиферроичность системы и особенно на возможность его технологического применения, поэтому ее изучение принципиально необходимо. Также, поскольку магнитоэлектрическая связь определяется структурой и магнитной симметрией кристалла, небольшие модификации кристаллической структуры могут изменить, устранить или усилить магнитоэлектрические эффекты. И, наконец, относительно недавно было обнаружено проявление крайне интересных свойств в наноструктурированном BiFeO_3 , таких как фотогальванический эффект, фотострикция и даже газочувствительное поведение. Возможное изменение мультиферроичности этого соединения при переходе от объемного образца к

наночастицам делает очень актуальными исследования влияния размера на магнитные и электрические свойства наночастиц BiFeO_3 , включая вопрос о том, сохраняется ли на таком масштабе пространственная спин-модулированная структура. Основным методом, выбранный Н.Е. Гервиц – спектроскопия ядерного магнитного резонанса в нулевом поле. Будучи локальным методом, он зарекомендовал себя как весьма эффективный инструмент исследования спиновой структуры и в данном случае позволяет непосредственно получать сведения о влиянии вышеупомянутых факторов на спиновую структуру феррита висмута. В качестве объекта исследования выбраны образцы $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{FeO}_3$ с различными уровнями замещения, а также нанокристаллы феррита висмута.

Структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, трёх глав, заключения и списка авторской и цитируемой литературы. Общий объем работы составляет 149 страниц, включая 54 рисунка, и библиографию из 183 наименований.

В **первой** главе приведены классификация мультиферроиков и ретроспективный обзор их исследований. Дана подробная характеристика соединений на основе феррита висмута, в частности существующей в них пространственной спин-модулированной структуры. Дается ее аналитическое описание и объясняются причины появления анизотропии типа легкая ось и легкая плоскость.

Во **второй** главе автор рассказывает об основном методе исследования, применявшемся в данной работе – ЯМР в нулевом поле. Помимо обычного описания физических основ метода и использованного экспериментального оборудования, в этой главе рассказывается о разработанном автором протоколе измерений, позволяющем на основе установленной разницы во

времени поперечной релаксации исключить фоновый сигнал от ядер висмута при измерении спектра ЯМР ^{57}Fe

В **третьей** главе изложены оригинальные экспериментальные результаты, полученные автором. Глава содержит пять разделов, в первом из которых исследуются влияние замещения трехвалентных ионов висмута трехвалентными ионами лантана, во втором – влияние замещения висмута двухвалентным стронцием, а в третьем – замещения висмута магнитными ионами Tb^{3+} . Четвертый раздел посвящен сравнению влияния типа замещающего иона на кристаллическую и спиновую структуру, а в пятом приводятся результаты исследования спиновой структуры в нанокристаллах феррита висмута.

В **заключении** формируются основные результаты и выводы диссертационной работы.

На защиту вынесено шесть научных положений. Все *выводы хорошо обоснованы* и не вызывают возражений.

В работе получен ряд *новых результатов*. Не останавливаясь на их полном перечислении, назову наиболее, с моей точки зрения, интересные из них.

1. Автором предложен эффективный метод разделения сигналов ЯМР в нулевом поле ^{57}Fe и ЯКР ^{209}Bi , позволивший подавить фоновый сигнал ядер висмута и регистрировать полезный сигнал от ядер железа, что существенно повысило точность экспериментальных данных. Методика может быть успешно использована и в дальнейших ЯМР-исследованиях соединений, где присутствует подобная проблема.

2. Автором определен перспективный диапазон допирования феррита висмута ионами тербия, в котором подавлено циклоидное упорядочение

магнитных моментов железа, и при этом, по-видимому, существует спонтанная электрическая поляризация.

3. Автором проведен сравнительный анализ влияния разных видов допирования на существование и характеристики пространственной спин-модулированной структуры.

4. Подтверждено существование спиновой циклоиды в нано-образцах, чьи линейные размеры меньше периода циклоиды.

Эти результаты, несомненно, *значимы* для понимания природы магнетизма этого мультиферроика, важны для перспектив *практического* его применения и являются *новыми*. *Достоверность* полученных данных подтверждается использованием современного оборудования, согласием с экспериментальными результатами других авторов, непротиворечивостью известным физическим моделям и верификацией результатов в процессе реферирования публикаций в известных научных журналах. Результаты, представленные в диссертации, доложены и обсуждены на международных и российских конференциях. *Автореферат и публикации* полностью отражают содержание диссертации.

Вопросы и замечания

1. Параграф 3.2.5. содержит предположение об уменьшении объема фазы с ПСМС в образцах, допированных стронцием. При этом ничего не сказано о том, какой сигнал ЯМР следует ожидать от фазы, не содержащей ПСМС, и наблюдается ли он.

2. Параграф 3.3. демонстрирует наличие в спектре феррита висмута, допированного тербием, дополнительной линии, связанной, как и в других рассматриваемых в диссертации соединениях, с ионами железа, имеющими в своем окружении замещающий атом. При этом ничего не сказано об

особенностях этого сигнала, связанных с тем, что в данном случае этот замещающий ион – магнитный.

3. В параграфе 3.5. методами ЯМР и магнитометрии исследуются нанокристаллы феррита висмута. Для магнитных характеристик кристаллов такого размера обычно становятся важными эффекты формы и, иногда, суперпарамагнитное поведение, дающее ниже блокинг-температуры гистерезисные эффекты. В обсуждении не рассматривается возможное наличие или влияние этого. Представляется также интересным исследовать образцы, в которых обрыв циклоиды происходит не за счет уменьшения размера кристалла, а за счет частичного замещения ионов железа немагнитным/менее магнитным ионом, чтобы исключить влияние поверхностных эффектов и формы кристалла.

4. Структура диссертации вызывает при чтении определенные затруднения: все оригинальные результаты изложены в одной главе, разделенной на большое количество разделов. Представляется, что для более выгодного представления результатов работы и для упрощения понимания их читателем было бы предпочтительно разбить эту главу на две или три части, особенно с учетом большого объема оригинального материала и высокой степени его проработанности. Кроме того, стиль изложения в обзорной первой главе местами несколько сумбурен и материал в ней не везде достаточно хорошо структурирован.

Сделанные замечания не затрагивают существа положений, вынесенных на защиту, а носят характер пожеланий или замечаний по стилю написания диссертации.

Общее заключение

Диссертация Натальи Евгеньевны Гервиц «Особенности пространственной спин-модулированной структуры соединений на базе

феррита висмута» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, удовлетворяющую всем требованиям к кандидатским диссертациям, установленным Положением о присуждении ученых степеней, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, а ее автор, Гервиц Наталья Евгеньевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент
старший научный сотрудник
лаборатории физики ферроиков
и функциональных материалов
кандидат физ.-мат. наук,

Е.Л. Вавилова

Вавилова Евгения Леонидовна, кандидат физ.-мат. наук, с.н.с. лаборатории физики ферроиков и функциональных материалов КФТИ им. Е.К. Завойского - обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр РАН», 420029, г. Казань, ул. Сибирский Тракт, 10/7, тел. (843) 272 05 03, e-mail: jenia.vavilova@gmail.com

15.05.2023

Подпись Е.Л.Вавиловой заверяю

Главный ученый секретарь

ФИЦ «Казанский научный центр РАН»



Зиганшина С.А.

Список основных публикаций оппонента Вавиловой Е. Л. по тематике диссертации Н.Е. Гервиц в рецензируемых научных журналах за последние 5 лет:

1. Ground state and low-temperature magnetism of the quasi-two-dimensional honeycomb compound $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ [текст]/ M. Iakovleva, O. Janson, H.-J. Grafe, A. P. Dioguardi, H. Maeter, N. Yeche, H.-H. Klauss, G. Pascua, H. Luetkens, A. Möller, B. Büchner, V. Kataev, and E. Vavilova // *Phys. Rev. B.* — 2019. — V. 100. — P. 144442
2. Peculiarities of magnetic ordering in the $S=5/2$ two-dimensional square-lattice antimonate NaMnSbO_4 [текст]/ T. Vasilchikova, V. Nalbandyan, I. Shukaev, H.-J. Koo, M.-H. Whangbo, A. Lozitskiy, A. Bogaychuk, V. Kuzmin, M. Tagirov, E. Vavilova, A. Vasiliev, E. Zvereva // *Phys. Rev. B.* — 2020. — V. 101. — P. 054435
3. Spin dynamics in the alternating chain system $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$ with defects probed by nuclear magnetic resonance [текст]/ E. Vavilova, S. Nishimoto, T. Salikhov, T. Vasilchikova, V. Nalbandyan, A. Vasiliev, E. Zvereva // *Phys. Rev. B.* — 2021. — V. 103. — P. 094415
4. Effects of Non-Stoichiometry on the Ground State of the Frustrated System $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}\text{O}_2$ [текст]/ E. Vavilova, T. Salikhov, M. Iakovleva, T. Vasilchikova, E. Zvereva, I. Shukaev, V. Nalbandyan, A. Vasiliev // *Materials.* — 2021. — V. 14. — P. 6785
5. Commensurate helicoidal order in the triangular layered magnet $\text{Na}_2\text{MnTeO}_6$ [текст]/ A. I. Kurbakov, A. E. Susloparova, V. Y. Pomjakushin, Y. Skourski, E. L. Vavilova, T. M. Vasilchikova, G. V. Raganyan, A. N. Vasiliev // *Phys. Rev. B.* — 2022. — V. 105. — P. 064416
6. Magnetic phase diagram and possible Kitaev-like behavior of the honeycomb-lattice antimonate $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ [текст]/ E. Vavilova, T. Vasilchikova, A. Vasiliev, D. Mikhailova, V. Nalbandyan, E. Zvereva, S. V. Streltsov // *Phys. Rev. B.* — 2023. — V. 107. — P. 054411