

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки  
Института физики твёрдого тела  
имени Ю.А. Осипьяна

Российской академии наук

доктор физ.-мат. наук, чл.-корр. РАН

Левченко Александр Алексеевич

15 мая 2023 г.



### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Гервиц Натальи Евгеньевны: «Особенности пространственной спин-модулированной структуры в соединениях на базе феррита висмута», представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 — «Физика конденсированного состояния».

Диссертационная работа Н.Е.Гервиц посвящена исследованию влияния допирования лантаном, стронцием и тербием, а также размерного эффекта, на пространственную спин-модулированную структуру феррита висмута методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

Актуальность выбранной темы определяется как академическим интересом к реализации магнитной структуры в условиях конкуренции магнитных взаимодействий и симметрии решётки, так и перспективностью материалов, демонстрирующих синергизм ферромагнетизма и сегнетоэлектричества.

Ядерно-резонансная спектроскопия, выбранная Н.Е.Гервиц в качестве главного инструмента для исследований, является мощным методом, дающим на локальном уровне информацию о статических и динамических свойствах электронной спиновой системы соединения и о его структуре. В сочетании с методами объёмной магнитометрии, Мёссбауэровской спектроскопии и рентгенографии это является залогом успеха в достижении намеченных в диссертации целей.

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы.

Во **Введении** сформулированы актуальность темы, цели исследования и поставленные задачи, отмечены научная новизна и практическая значимость работы, изложены выносимые на защиту положения диссертации, показан вклад автора и представлен список опубликованных работ.

В **Первой главе** приведён обзор развития исследования мультиферроиков и классификация мультиферроиков, в т.ч. соединений на основе феррита висмута. Рассмотрена пространственная

спин-модулированная структура (ПСМС) в соединениях на основе феррита висмута, препятствующая использованию материала в качестве мультиферроика из-за усреднения («запирания») магнитного момента, приводящему к занулению объемной намагниченности. Объясняются причины появления двух типов анизотропии: «легкая ось» и «легкая плоскость». Описано современное состояние изучения ПСМС в соединениях на базе феррита висмута: способы ее модификации, методы ее наблюдения, литературные данные о влиянии на нее различных типов легирования и размерных эффектов.

**Вторая глава** посвящена описанию базовых принципов методики ЯМР в нулевом поле. В ней также изложен оригинальный подход, позволивший исключить из спектра ЯМР фоновый сигнал от ядер  $^{209}\text{Bi}$  и выделить вклад от  $^{57}\text{Fe}$ , что дало возможность получать спектры железа с большим отношением сигнал/шум и таким образом извлекать параметры ПСМС с большой достоверностью.

**Третья глава**, включающая три раздела, посвящена систематическому изучению влияния различных способов модификации ПСМС.

**В первом разделе** главы 3 исследуется влияние изовалентного замещения трёхвалентных атомов висмута трёхвалентными атомами лантана на ПСМС, локальное магнитное поле на ядрах железа и электронное состояние атомов в ромбоэдрической фазе  $R3c$  системы  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ ,  $x = \{0, 0.015, 0.03, 0.05, 0.10 \text{ и } 0.25\}$  при 4.2 К. Показано, что спектры всех этих соединений вплоть до  $x=25\%$  имеют структуру, характерную для спектров ЯМР  $^{57}\text{Fe}$  в ВФО, вызванную наличием ПСМС типа циклоида; при росте концентрации лантана наблюдается монотонный спад параметра ангармонизма  $m$ .

**Во втором разделе** третьей главы исследуется влияние гетеровалентного замещения трёхвалентного  $\text{Bi}$  двухвалентным  $\text{Sr}$  на ПСМС и объёмные магнитные свойства соединения. Рентгенограммы образцов показали, что образцы указанной серии сохраняют ромбоэдрическую структуру практически без изменения параметров вплоть до 10% замещения стронцием, а при 14% замещении структура становится кубической. Наблюдается рост локальной ширины линии и отсутствие явной динамики в значении параметра ангармонизма  $m$  при росте степени легирования. В образце с 14%-м замещением обнаруживается неоднородное уширение спектра  $^{57}\text{Fe}$ , которое можно трактовать как спектр фрагментов ПСМС. Существование ПСМС при 14%-м замещении согласуется с данными магнитометрии и мёссбауэровской спектроскопии. Показано, что замещение  $\text{Bi}$  стронцием не оказывает существенного влияния на абсолютные значения локальных полей и анизотропию.

**В третьем разделе** главы 3 приводятся результаты исследования эффекта замещения висмута магнитным ионом  $\text{Tb}^{3+}$ , ионный радиус которого заметно меньше, чем у висмута. Обнаруже-

но, что магнитная структура феррита висмута очень чувствительна к содержанию тербия  $x$ : уже при  $x=1,5\%$  происходит переход от анизотропии типа «легкая ось» к типу «легкая плоскость». При дальнейшем увеличении содержания Tb параметр ангармонизма быстро растёт и достигает  $x=8,5\%$  предельного значения  $m=1$ , что соответствует коллинеарной магнитной структуре. При более высоком уровне замещения ( $x=16\%$ ) обнаружено расслоение на ромбоэдрическую (исходную —  $R3c$ ) и орторомбическую ( $Pnma$ ) фазы.

В четвертом разделе главы 3 проведён сравнительный анализ влияние типа замещающего атома на кристаллическую структуру, параметр ангармонизма ПСМС и другие свойства линии ЯМР  $^{57}\text{Fe}$ .

Пятый раздел третьей главы посвящён исследованию влияния размера кристаллитов на ПСМС и ее параметры методом ЯМР и объёмной намагничённости магнитометрическим методом. Показано, что ПСМС сохраняется в кристаллитах, размер которых меньше периода ПСМС (~60 нм); однако при уменьшении размера кристаллита параметр ангармонизма монотонно снижается и при размере ~50 нм тип анизотропии меняется с «легкой оси» на «легкую плоскость». Кроме того, при размере кристаллитов порядка периода ПСМС происходит скачок величины обменного смещения и коэрцитивной силы, а при дальнейшем уменьшении размера — скачок остаточной намагничённости и намагничённости насыщения. Обнаруженные эффекты объясняются неполной компенсацией спинов в кристаллитах, размер которых меньше периода циклоиды ПСМС.

Диссертация завершается перечнем основных полученных результатов и списком цитированной литературы, содержащим 183 пункта.

Научная новизна и ценность диссертации Н.Е.Гервиц заключается, во-первых, в том, что для феррита висмута впервые было системно изучено влияние замещения висмута разными типами атомов, инициирующее разные пути развития материала по мере увеличения степени легирования. Особо следует отметить разработанный автором оригинальный подход, основанный на большой разнице времён поперечной ядерной релаксации и различие в оптимальной мощности радиочастотных импульсов  $^{209}\text{Bi}$  и  $^{57}\text{Fe}$ , благодаря чему ЯМР спектры железа получены с большим отношением сигнал/шум и параметры ПСМС определены с большой достоверностью.

Кроме того, результаты по исследованию замещения висмута тербием показали, что при содержании тербия в диапазоне  $x=8.5 - 12\%$  ПСМС разрушается, что может решить проблему с «запертым» из-за ПСМС магнитным моментом. В то же время  $\text{Bi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{FeO}_3$  в указанном диапазоне  $x$  остаётся однофазным и сохраняет ромбоэдрическую структуру, являющуюся источником спонтанной электрической поляризации. Таким образом, система  $\text{Bi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{FeO}_3$  с  $x=8.5 - 12\%$ , сочетающая ферромагнетизм и сегнетоэлектричество, представляется перспективной в прикладном отношении.

Н.Е.Гервиц продемонстрировала глубокие теоретические познания, хорошее владение экспериментальными приёмами твердотельного ЯМР и навыками сложной математической обработки экспериментальных данных. Все этапы работы: характеристика образцов, апробация методики, проведение измерений и интерпретация экспериментальных данных, проделаны так, что достоверность полученных результатов не вызывает сомнения. Результаты работы прошли апробацию на различных конференциях и опубликованы в ведущих рецензируемых журналах. Полученные результаты могут быть использованы научными группами, работающими в области твердотельного ЯМР (ИФМ УрО РАН, КФТИ КНЦ РАН, ИФТТ РАН, МГУ), а также материаловедцами, разрабатывающими магнитные сенсоры, интегральные схемы, устройства для хранения данных на базе мультиферроиков.

В качестве нескольких несущественных замечаний к диссертации можно упомянуть следующие:

1. В разделе «Положения, выносимые на защиту» чередуются термины «легирование» и «замещение» — которые не вполне являются синонимами, при этом из контекста следует, что под «легированием» имеется в виду именно более строгий термин «замещение».

2. Присутствует достойная сожаления неаккуратность в определении ключевых параметров. Например, одним из главных обсуждаемых параметров, который изменяется при варьировании состава и размера образца, является параметр ангармонизма  $m$ . При этом в автореферате он никак не определён. В тексте диссертации параметр  $m$  вводится в формулах (1.30) и (1.31), но и там отсутствует определение «параметр ангармонизма» в явном виде. Антиферромагнитный (АФ) вектор обозначен как  $L$  на рис.1.12 и как  $l$  в формуле (1.15), в то время как в формуле (1.17)  $l$  определяется как единичный АФ вектор. Это несколько затрудняет понимание физического смысла параметров  $L$ ,  $L_z$ ,  $L_r$  в формулах (1.35-1.40), которые используются для обработки ЯМР и мёссбауэровских спектров.

3. В диссертации отсутствует формула для формы линии, используемая для аппроксимации спектров ЯМР в модели ангармоничной циклоиды. Было бы полезно в методическом отношении представить не только выражение для формы линии, но и достаточно нетривиальный вывод этого выражения на основе уравнений (1.39) и (1.40).

Отмеченные замечания не влияют на общую высокую оценку работы и не снижают ценности полученных результатов.

Основные результаты работы опубликованы в 4 статьях в рецензируемых научных изданиях индексируемых в Scopus и Web of Science, а также в материалах 12 научных конференций.

Содержание диссертационной работы Гервиц Натальи Евгеньевны «Особенности пространственной спин-модулированной структуры в соединениях на базе феррита висмута» соответ-

ствуует указанной специальности 1.3.8 — «Физика конденсированного состояния». Автореферат полно и верно отражает основные результаты и выводы работы и соответствует содержанию диссертации.

Диссертация Гервиц Натальи Евгеньевны представляет собой законченную научно-квалификационную работу, удовлетворяющую всем требованиям к кандидатским диссертациям, установленным Положением о присуждении учёных степеней, утверждённым постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 года, а её автор, Гервиц Наталья Евгеньевна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 — «Физика конденсированного состояния».

Доклад Н.Е.Гервиц по материалам диссертации заслушан и одобрен на Семинаре «Сверхпроводимость» Лаборатории сверхпроводимости ИФТТ РАН 10 мая 2023 г. Отзыв на диссертацию составлен старшим научным сотрудником Лаборатории сверхпроводимости ИФТТ РАН кандидатом физико-математических наук Вяселевым Олегом Муратовичем. Отзыв на диссертацию заслушан и утверждён на заседании Учёного совета ИФТТ РАН 15 мая 2023 г., протокол №13.

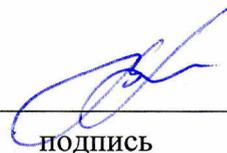
Старший научный сотрудник  
Лаборатории сверхпроводимости ИФТТ РАН  
кандидат физ.-мат. наук  
Вяселев Олег Муратович  
Тел.+7-916-929-2870  
e-mail: [vyasel@issp.ac.ru](mailto:vyasel@issp.ac.ru)



---

ПОДПИСЬ

Заведующий  
Лабораторией сверхпроводимости ИФТТ РАН  
доктор физ.-мат. наук  
Рязанов Валерий Владимирович  
Тел. 8-49652-2-2574  
e-mail: [ryazanov@issp.ac.ru](mailto:ryazanov@issp.ac.ru)



---

ПОДПИСЬ

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твёрдого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук (ИФТТ РАН)  
г. Черноголовка, Московская обл., ул.Академика Осипьяна д.2, 142432, Россия

Подписи Вяселева О.М. и Рязанова В.В. заверяю.  
Учёный секретарь ИФТТ РАН  
кандидат физ.-мат. наук  
Терещенко Алексей Николаевич



---

ПОДПИСЬ

Список основных публикаций сотрудников ведущей организации Института физики твердого тела РАН по тематике диссертации Н.А. Гервиц в рецензируемых научных журналах за последние 5 лет:

1. *Electron spin dynamics in a hexaboride superconductor  $YB_6$  probed by  $^{89}Y$  and  $^{11}B$  NMR* / O.M. Vyaselev, N.E. Sluchanko, A.V. Bogach, N.Y. Shitsevalova, V.B. Filipov, A.A. Gippius // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2022. — V. 921. — P. 165627.
2. *Spin Vortex Crystal Order in Organic Triangular Lattice Compound* / K. Riedl, E. Gati, D. Zielke, S. Hartmann, O.M. Vyaselev, N.D. Kushch, H.O. Jeschke, M. Lang, R. Valentí, M.V. Kartsovnik, S.M. Winter // *Physical Review Letters*. — 2021. — V. 127. — P. 147204
3. *Superconducting-like behavior of Bi/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interface* / A.V. Palnichenko, A.A. Mazilkin, O.G. Rybchenko, D.V. Shakhrai, O.M. Vyaselev // *Physica C*. — 2020. — V. 571. — P. 1353608
4. *Spin dynamics in two ReF<sub>6</sub>-based single molecule magnets from NMR and ac susceptibility measurements* / O.M. Vyaselev, N.D. Kushch, E.B. Yagubskii, O.V. Maximova, A.N. Vasiliev // *Physical Review B*. — 2020. — V. 101. — P. 134427
5. *Superconducting-like behavior of Bi/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interface* / A.V. Palnichenko, A.A. Mazilkin, O.G. Rybchenko, D.V. Shakhrai, O.M. Vyaselev // *Physica C*. — 2020. — V. 571. — P. 1353608
6. *Metastable superconductivity of Mo/MoO<sub>3-x</sub> interface* / A.V. Palnichenko, I.I. Zver'kova, D.V. Shakhrai, O.M. Vyaselev // *Physica C*. — 2019. — V. 558. — P. 25–29.