

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Дудникова Вячеслава Анатольевича  
«Взаимосвязь структурных, магнитных и электронных свойств в редкоземельных кобальтатах  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ », представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.11 – физика магнитных явлений

Функциональные материалы на основе перовскитоподобных соединений оксидов кобальта находят все более широкое практическое применение в твердотельной электронике и химической промышленности. Поэтому понимание физических процессов, происходящих в них, является актуальным и востребованным. Успешное использование этих материалов в качестве катализаторов в окислительных превращениях метана, твердооксидных топливных элементах, мембранных технологиях и т.д., стимулирует исследователей синтезировать новые соединения. Однако, отсутствие единого мнения о характере происходящих явлений даже в недопированных редкоземельных кобальтатах, которые можно считать модельными, вынуждает экспериментаторов искать нужные составы скорее интуитивно, нежели на основе точных исходных данных.

Одним из основных вопросов в изучении редкоземельных кобальтитов является вопрос переходов между спиновыми состояниями ионов кобальта и связи этих переходов со структурными, магнитными и электронными свойствами. Именно в этом направлении проведены диссертационные исследования Дудникова В.А. и, безусловно, тема диссертации актуальна как с научной, так и с прикладной точки зрения.

Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения. Во введении обоснована актуальность проведенных в диссертации исследований, сформулированы цели и аргументирована научная новизна исследований, отмечена практическая значимость полученных результатов, представлены научные положения, выносимые на защиту.

В первой главе диссертации рассматривается текущее состояние исследований перовскитоподобных кобальтитов, описываются их физические свойства и возможности практического применения. Обсуждаются существующие на сегодняшний день проблемные вопросы и связанные с ними экспериментальные данные. Рассмотрены особенности электронных свойств недопированных редкоземельных кобальтитов и природа спинового перехода. На основе проведенного обзора автор выделил ряд нерешенных вопросов, связанных со спиновыми переходами в этих соединениях, и обосновал необходимость исследований, проведенных в диссертационной работе.

Во второй главе представлены методики получения исследуемых образцов различными способами – золь-гель методом и методом твердофазного синтеза, приводится описание исследовательских методик и установок, используемых при выполнении данной работы. Отметим, что

автору удалось получить качественные образцы с минимальным содержанием примесей и кислородной стехиометрией и принципиальных различий в исследуемых в работе свойствах между образцами, полученными различными способами, обнаружено не было.

В третьей главе сделано, с моей точки зрения, одно из самых важных наблюдений в этой работе – показано наличие в образцах в диапазоне средних температур неоднородностей в виде протяженных областей с одинаковой симметрией, но с различающимися параметрами решетки. Далее автор высказал идею о связи этих неоднородностей с пространственным распределением различных спиновых состояний ионов  $\text{Co}^{3+}$  в объеме образца. В исследуемых образцах в основном состоянии ионы кобальта в окружении лигандов, создающих сильное кристаллическое поле, находятся в низкоспиновом состоянии. При этом нарушается правило Хунда, гласящее, что основному состоянию должно соответствовать состояние с максимальным спином. При повышении температуры меняются параметры решетки, что приводит к уменьшению кристаллического поля без изменения симметрии и появлению другого состояния иона кобальта. Для интерпретации этих результатов В.А. Дудников делает вывод о сосуществовании высокоспинового и низкоспинового состояний. Сосуществование этих состояний доказывается автором сравнением с теоретическими расчетами и рассмотрением модели виртуального кристалла с учетом вклада от флуктуаций мультиплетности, что привело к ответу на другой вопрос – о причине аномально большого теплового расширения  $\text{GdCoO}_3$ . Далее приводятся данные по исследованию кристаллической структуры и фазового состава кобальтитов  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ .

В четвертой главе представлены результаты магнитных измерений в широком диапазоне температур 2 – 1000 К исследуемых образцов, выделяется вклад ионов гадолиния и кобальта и из сравнения с экспериментальными данными находится температурная зависимость величины спиновой щели. Представлены данные по молярной теплоемкости и проводится сравнение с результатами теоретических расчетов LDA + GTB величины диэлектрической щели и перехода диэлектрик–металл. Исследование наблюдаемого спин-флоп перехода привело к построению магнитной фазовой диаграммы для  $\text{GdCoO}_3$ . В.А. Дудниковым показано, что вклад от ионов  $\text{Co}^{3+}$  может быть представлен обобщенным законом Кюри–Вейсса с эффективным магнитным моментом, пропорциональным доле высокоспиновых состояний  $\text{Co}^{3+}$ , и построена температурная зависимость спиновой щели.

В пятой главе на основе уравнения Берча–Мурнагана сделана оценка зависимости спиновой щели от объема элементарной ячейки для ряда  $\text{LnCoO}_3$  ( $\text{Ln}$  = лантан или лантаноид). Используя экспериментальные данные по  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$  ( $x = 0.5; 0.8; 1$ ) для магнитной восприимчивости кобальта, автор определил концентрационную зависимость спиновой щели. При сравнении значений спиновой щели  $\Delta_0$ , полученных на основе магнитных измерений и при использовании уравнения Берча–Мурнагана, найдено хорошее согласие в значениях, определенных этими двумя разными способами.

Диссертация Дудникова В.А., как и любая научная работа, не лишена некоторых недостатков. В качестве замечаний по работе отмечу следующие:

1. При анализе магнитной восприимчивости ионов  $\text{Co}^{3+}$  в диссертации используется схема уровней d-иона в кубическом кристаллическом поле. Между тем, все исследованные образцы характеризуются октаэдрическими искажениями решетки. Следовало бы учесть расщепление d-уровней в кристаллическом поле одноосной симметрии.

2. При оценке изменений спиновой щели от лантаноидного сжатия необходимо знание барической производной кристаллического поля. В диссертации этот параметр рассматривается как эмпирический и его значение берется из данных по внешнему давлению в оксидах железа (стр. 70). Представляется логичным использовать данные для оксидов кобальта.

Эти замечания не имеют принципиального характера и не снижают высокой оценки диссертационной работы. Автором выполнен большой объем технологической работы и экспериментальных исследований, проведен физический анализ экспериментальных данных, их сравнение с результатами теоретических расчетов и получены важные выводы.

Основные результаты диссертации являются новыми и хорошо аргументированы. Достоверность полученных результатов обоснована использованием аттестованных образцов, современных прецизионных методик и адекватных теоретических моделей.

Тема диссертации удовлетворяет паспорту специальности. Содержание изложено доступным языком. Диссертация хорошо оформлена. Автореферат отражает содержание диссертации.

Основные результаты исследований и выносимые на защиту положения диссертации опубликованы в отечественных и зарубежных журналах с высоким рейтингом и в сборниках трудов российских и международных конференций, неоднократно докладывались на научных конференциях.

Диссертация является законченной научно-исследовательской работой и содержит очень интересные физические результаты.

Считаю, что диссертационная работа «Взаимосвязь структурных, магнитных и электронных свойств в редкоземельных кобальтатах  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ » удовлетворяет всем требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Дудников Вячеслав Анатольевич, несомненно, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.11 – физика магнитных явлений.

Официальный оппонент,  
заведующий кафедрой физики СибГТУ,  
доктор физ.-мат. наук, профессор

*yizakharov@mail.ru*



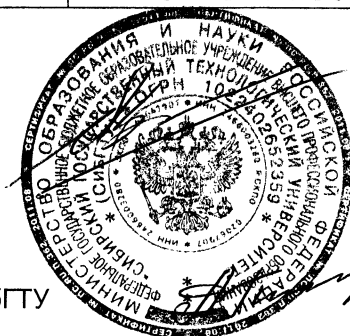
Ю.В. Захаров

|                                |                     |
|--------------------------------|---------------------|
| Диссертация подписана гр.      | <i>Ю.В. Захаров</i> |
| УДОСТОВЕРЯЮ                    |                     |
| Начальник общего отдела СибГТУ |                     |
| Белугина М.И.                  | «    »    20__ г.   |

**СПИСОК**  
опубликованных научных и учебно-методических работ  
**Захарова Юрия Владимировича**

| № п/п | Наименование работы   | Вид работы | Выходные данные  | Соавторы                                 |
|-------|---|------------|--|--|
| 1     | Two-threshold stability loss in magnetic system with non-magnetic interlayer                            | статья     | Solid State Phenomena.– 2011. – V. 167-169. – P. 321-324.  | A.Yu. Vlasov, R.V. Avakumov              |
| 2     | Поведение магнитного поля длинного джозефсоновского перехода при протекании через него постоянного тока | статья     | Journal of Siberian Federal University. Mathematics & Physics. – 2011. – V. 4, N 3. – P. 393-399.  | И.В. Уваев, О.Г Юшкова                   |
| 3     | Продольное перемагничивание мультислойной ферромагнитной системы с немагнитной прослойкой               | статья     | Вестник Сибирского государственного аэрокосмического университета имени академика М.Ф. Решетнева – Красноярск: СибГАУ. – 2010. – Вып.2 – С. 15-18.                   | А.Ю. Власов, Р.В. Авакумов               |
| 4     | Аналогия перемагничивания обменно-связанной магнитной структуры и изгиба упругого стержня со сжатием    | статья     | Вестник Сибирского государственного аэрокосмического университета имени академика М.Ф. Решетнева – Красноярск: СибГАУ. – 2009. – Вып.2(23) – Разд.1, 2 – С. 122-125. | В.В. Исакова, К.Г. Охоткин               |
| 5     | Устойчивость стержня под действием запаздывающей следящей нагрузки                                      | статья     | Вестник Сибирского государственного аэрокосмического университета имени академика М.Ф. Решетнева – Красноярск: СибГАУ. – 2013. – № 3 – С. 32-36                      | А.К. Никулин, Н.В.Филенкова, А.Ю. Власов |

Доктор физ.-мат. наук,  
профессор



Ю.В. Захаров

Список верен:  
Ученый секретарь Ученого совета СибГТУ

А.И. Криворотова