

УТВЕРЖДАЮ  
ректор Федерального государственного  
автономного образовательного  
учреждения  
высшего образования  
«Новосибирский национальный  
исследовательский  
государственный университет»



М.П. Федорук, профессор

М.П. Федорук

10 ноября 2014 г.

#### ОТЗЫВ

ведущей организации о диссертационной работе Дудникова Вячеслава Анатольевича «Взаимосвязь структурных, магнитных и электронных свойств в редкоземельных кобальтатах  $La_{1-x}Gd_xCoO_3$ », представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.11 – физика магнитных явлений

Рассматриваемая диссертация относится к физике кристаллов со структурой перовскита, привлекающих внимание исследователей уже не одно десятилетие. Наряду с «общими» проблемами – динамикой решетки, термодинамики в широком интервале температур, заинтересованность возникает в связи с особыми, главным образом, магнитными свойствами кристаллов, содержащими ионы d- или f-элементов. Несмотря на большое количество полученных в экспериментах данных, а также ряде теоретических построений, полной ясности в понимании физики подобных объектов нет, поэтому любое, тем более тщательное, исследование в затронутой области нельзя не признать актуальным.

Перед автором диссертации стояла задача проведения комплексного изучения магнитных свойств смешанных редкоземельных кобальтитов  $La_{1-x}Gd_xCoO_3$ . Ясно, что для получения нужных экспериментальных данных и их интерпретации явно недостаточно было провести только магнитные измерения. Необходимо было, прежде всего, синтезировать целую серию образцов, затем провести их паспортизацию, подвергнуть тщательному рентгеноструктурному анализу, измерить термодинамические характеристики, затем провести магнитные исследования, выполнить ряд теоретических расчетов. На основании всех выполненных работ следовало провести

общий анализ и сделать соответствующие выводы. Ясно, что для осуществления такого комплекса работ требовалось создать, как это называлось сколько-то лет назад, временный научный коллектив. Именно таким образом поставленная проблема решалась, что полностью отражено в структуре представленной диссертации.

Объем предложенной для рассмотрения рукописи составляет 88 страниц, включая рисунки, таблицы, приложения и библиографический список. Основная часть содержит введение, пять глав, заключение и итоги работы, а также список цитированной литературы.

Во введении кратко изложены научные предпосылки принятого исследования, содержится общая характеристика работы, ее актуальность. Здесь же сформулированы цели и задачи работы, приведены доводы, доказывающие степень ее новизны.

Первая глава содержит обзор известных результатов, относящихся к теме работы и отражающих современное состояние теоретических и экспериментальных исследований кобальтитов со структурой перовскита. Рассматриваются существующие на сегодняшний день проблемные вопросы, связанные с интерпретацией экспериментальных данных.

Вторая глава посвящена описанию технологии получения поликристаллических образцов, а также приводится описание исследовательских методик и установок, используемых при выполнении работы. Поликристаллы  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$  в интервале значений  $x$  от нуля до 1 (всего 7 значений) были получены двумя различными методами – золь-гель и твердофазным синтезом. Исследования показали, что разница в технологии синтеза не сказывалась на результатах измерений.

В третьей главе изложены результаты структурных исследований  $\text{GdCoO}_3$  и их сопоставление с результатами первопринципных GGA-расчетов. Наиболее важный результат - показано что в области температур  $200\text{K} < T < 700\text{K}$  сосуществуют два типа доменов, низкоспиновые и высокоспиновые. В этом диапазоне температур обнаружено также аномально большое тепловое расширение решетки. Для объяснения причины аномалии теплового расширения  $\text{GdCoO}_3$  рассмотрена модель виртуального кристалла с учетом вклада от флуктуаций мультиплетности в расширение объема.

В этой же главе приведены результаты исследования кристаллической структуры и фазового состава кобальтитов  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  в интервале температур от 25 до 1273 К. Получена линейная зависимость удельного объема элементарной ячейки поликристаллических образцов от степени замещения  $x$ .

В четвертой главе изложены результаты магнитных измерений образцов, анализ данных и их интерпретация. Использование различных методик позволило получить данные о температурных и полевых зависимостях магнитного момента и магнитной восприимчивости образцов и построить фазовые диаграммы. Были обнаружены спиновые переходы, а также магнитоупорядоченные состояния. Отмечены корреляции магнитных данных с результатами структурных и термодинамических измерений.

В пятой главе приведена, выполненная на основе уравнения Берча – Мурнагана, оценка зависимости спиновой щели от объема элементарной ячейки для ряда  $\text{LnCoO}_3$  (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, определена концентрационная зависимость спиновой щели. Рассмотрено также влияние химического давления на спиновую щель и из уравнения состояния Берча - Мурнагана рассчитана величина спиновой щели в недопированных редкоземельных кобальтатах.

В заключительных разделах диссертации подведены итоги работы. Перечислим основные, на наш взгляд, результаты.

Методом твердофазного синтеза получена серия высококачественных поликристаллических образцов  $\text{GdCoO}_{3-\delta}$  и  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $x = 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 0,8; 1,0$ ). По данным рентгеновской дифракции обнаружено сосуществование двух типов доменов в  $\text{GdCoO}_3$  при промежуточных температурах  $200 \div 700$  К, имеющих одинаковую симметрию, но отличающихся параметром "b" кристаллической решетки. Согласно первопринципным GGA расчетам, эти домены соответствуют двум возможным состояниям  $\text{GdCoO}_3$  с высокоспиновым и низкоспиновым состояниями  $\text{Co}^{3+}$ .

Измерения температурных и полевых зависимостей намагниченности в  $\text{GdCoO}_3$  в области низких температур выявили спин – флоп переход. Построена зависимость температуры Нееля от величины приложенного магнитного поля,  $T_N = 3.3$  К при  $H = 0$ . Магнитный порядок обусловлен упорядочением спинов  $\text{Gd}^{3+}$ . Определен параметр обменного взаимодействия  $J_{\text{Gd-Gd}} \approx - 0.11$  К.

Выполнены измерения магнитной восприимчивости в широком диапазоне температур  $2 - 1000$  К. Вычитанием парамагнитного вклада Кюри – Вейсса от ионов  $\text{Gd}^{3+}$  найден вклад от ионов  $\text{Co}^{3+}$ , немонотонно растущий с ростом температуры. Показано, что этот вклад может быть представлен обобщенным законом Кюри – Вейсса с эффективным магнитным моментом, пропорциональным доле высокоспиновых состояний  $\text{Co}^{3+}$ . Из сравнения экспериментальных данных найдена температурная зависимость спиновой щели, обращающаяся в нуль в точке спинового кроссовера при  $T_S = 800$  К.

Измерения молярной теплоемкости обнаружили пик с максимумом в точке  $T_C = 706$  К, вблизи которой, согласно теоретическим расчетам LDA + GVB, диэлектрическая щель обращается в нуль и происходит размытый переход диэлектрик – металл.

Также установлена необычная связь аномального коэффициента теплового расширения  $\text{GdCoO}_3$  с изменением спинового состояния ионов  $\text{Co}^{3+}$ . Тепловое расширение решетки приводит к уменьшению спиновой щели и росту концентрации высокоспиновых состояний. С другой стороны, большой ионный радиус высокоспинового  $\text{Co}^{3+}$  приводит к дополнительному росту объема при нагревании. В результате вклад от флуктуаций мультиплетности в коэффициент теплового расширения на порядок превосходит обычный вклад от ангармонизма.

На основе уравнения состояния Берча – Мурнагана сделана оценка спиновой щели от объема элементарной ячейки, возникающей из-за лантаноидного сжатия в ряду  $\text{LnCoO}_3$ . Экспериментальное определение спиновой щели для  $\text{La}_{0.2}\text{Gd}_{0.8}\text{CoO}_3$ ,  $\text{La}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{CoO}_3$  и  $\text{GdCoO}_3$  подтвердило сделанную оценку и показало возможность управления величиной спиновой щели за счет изменения состава в твердых растворах  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ .

Таким образом, автор диссертации получил большое количество новых результатов, однако, одна из, на наш взгляд, важных задач предпринятого исследования не была решена. Речь идет о попытке объяснить природу возникновения спиновых переходов и магнитоупорядоченных состояний в изученных кобальтитах. Автор находился в двух шагах от решения этой проблемы, но шаги эти не были сделаны. Прежде всего, на наш взгляд, следовало представить изучаемый ряд смешанных кобальтитов как квазибинарную систему  $\text{LaCoO}_3 - \text{GdCoO}_3$ . Тогда на соответствующих фазовых диаграммах все особенности магнитных состояний высветились, так что можно было бы построить феноменологическое описание наблюдаемых явлений. Именно это было проделано в работе японских исследователей (к сожалению оставшейся вне внимания автора диссертации) на примере перовскитной системы лантанового кобальтита, в котором изучалось замещение иона кобальта ионом родия (Asai et.al//ArXive.Cond-mat. 1201.1063. 16p.) Ну а второй шаг японские авторы тоже не сделали. Дело в том, что при подобном замещении происходит достаточно серьезное изменение кристаллического поля, приводящее, как теоретическое следствие, к изменению гамильтониана и «включению» взаимодействия Дзялошинского - Мория, что и приводит к возникновению появившихся магнитных и спиновых эффектов. Наверное, взаимодействие ДМ не является единственной первопричиной спиновых переходов, но в случае рассматриваемых перовскитов роль этого взаимодействия несомненна.

По работе можно было бы сделать еще несколько мелких замечаний, в частности, автор следует странной традиции, наблюдаемой в большинстве работ, выполненных в азиатской части нашей страны. - пренебрежением правилами русской грамматики. Оставим это на совести автора. Еще одно общее замечание – для экспериментальной работы необходимо было провести тщательный анализ возможных погрешностей измерений. Погрешности в ряде случаев приводятся, но анализа как такового нет.

Указанные замечания, однако, не снижают общую положительную оценку представленной диссертации.

Работы В.А. Дудникова опубликованы в статьях, включенных в Перечень ВАК. Результаты исследований также обсуждались на научных конференциях высокого уровня.

Данные, полученные диссертантом, могут быть использованы в работах научных и образовательных учреждений, в частности, на кафедрах физических факультетов Московского, Казанского и Омского государственных университетов, научных учреждений СО РАН: Институт

физики полупроводников им. А.В. Ржанова, физики им. Л.В. Киренского, неорганической химии им. А.В. Николаева, химии твердого тела, а также научных учреждений Уральского отделения РАН: Институты физики металлов, электрофизики и химии твердого тела.

Автореферат правильно отражает содержание диссертации.

Несмотря на указанные замечания, общий уровень работы, достоверность и значимость полученных результатов позволяют сделать вывод о соответствии представленного документа требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям. По нашему мнению Вячеслав Анатольевич Дудников достоин ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.11 – физика магнитных явлений.

Работа обсуждена на семинаре кафедры физических методов исследования твердого тела с приглашением сотрудников лаборатории физики низких температур ИНХ СО РАН 6 ноября 2014 года, протокол № 4. На семинаре присутствовало 14 человек, в том числе 5 докторов и 6 кандидатов наук.

Заведующий кафедрой  
Физических методов исследования твердого тела,  
доктор физико-математических наук, профессор



С.В. Цыбуля

Доктор физико-математических наук, профессор



Л.А. Боярский

ПОДПИСЬ ЗАВЕДУЮЩЕГО  
Ученый секретарь НГУ



СВЕДЕНИЯ О ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ  
 Федеральное государственное автономное  
 образовательное учреждение  
 высшего образования  
 «Новосибирский национальный исследовательский  
 Государственный университет»  
 (Новосибирский государственный университет, НГУ)  
 Ул. Пирогова, д.2, Новосибирск, 630090  
 Тел. (383) 330-32-44. Факс (383) 330-32-55  
 Адрес в интернете: //www.nsu.ru  
 e-mail: [rector@nsu.ru](mailto:rector@nsu.ru)

ПУБЛИКАЦИИ:

№	Название	Издание	Стр.	Авторы
1	Магнетизм ансамбля наночастиц эквиатомного сплава CoPt	Вестник НГУ, серия Физика, 2010 год, том 5, вып. 1, С. 56-60	5	Л.А. Боярский В.А. Далецкий, С.В. Коренев, А.К. Фадин, Е.С. Филатов, Ю.В. Шубин
2	Антиферромагнитное превращение в бинарных сплавах тербий - гольмий	Вестник НГУ, серия Физика, 2010 год, том 5, вып. 1, С. 61-65	5	Л.А. Боярский А.Г. Блинов Д.П. Пищур
3	О вихревых состояниях в наноразмерном ферромагнетике CoPt	Вестник НГУ, серия Физика, 2012 год, том 7, вып.1, С.80-86	7	Л.А. Боярский А.К. Фадин
4	Ферромагнетизм наночастиц сплава кобальт-платина	Вестник Омского госуниверситета, 2013, № 2 , С. 51-56	6	Л.А. Боярский А.К. Фадин
5	Физика сильно коррелированных систем. Сверхпроводники и магнетики	Palmarium academic publishing, BRD, 2014	60	Л.А. Боярский
6	Спиновый переход и тепловое расширение в слоистом кобальтите $GdBaCo_2O_{5.5}$	Физика твердого тела, 2010, Т.52, С. 1570-1575	6	К.Р. Жданов, М.Ю. Каменева, Л.П. Козеева, А.Н. Лавров
7	Высокотемпературные фазовые переходы в твердом растворе $La_{0.75}Sr_{0.25}FeO_{3-d}$ со структурой перовскита	Журнал структурной химии, 2009, № 1, С.114-120	7	А.Н. Надев, С.В. Цыбуля, Е.Ю. Герасимов, Л.А. Исупова

