

ОТЗЫВ

на диссертационную работу Логиновой Маргариты Сергеевны
«Зарядовые и спиновые состояния ионов кобальта в многокомпонентных кобальтитах по
данным рентгеновской спектроскопии»
представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по
специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертационная работа Логиновой М.С. посвящена решению фундаментальной проблемы физики сильно коррелированных систем - установлению зарядовых и спиновых состояний ионов переходных металлов в различных многокомпонентных соединениях. В данной работе, в качестве объектов исследования выбраны сложные оксиды со структурой перовскита LnCoO_3 и двойного перовскита $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, где ионы кобальта могут стабилизироваться в различных зарядовых и спиновых конфигурациях. Следует отметить, что **актуальность** темы обеспечивается сочетанием фундаментальных и прикладных аспектов. С фундаментальной точки зрения кобальтиты являются модельными объектами для изучения спиновых кроссоверов, переходов металл-изолятор и их взаимосвязи с электронной структурой. С практической точки зрения нестехиометрические кобальтиты $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ являются перспективными материалами для создания функциональных электродных слоев в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ) и электролизерах. В таких устройствах свойства поверхности играют ключевую роль, поскольку определяют характер взаимодействия оксида с газовой фазой. В частности, электронные дефекты различных видов, сконцентрированные на поверхности электродного слоя, являются центрами адсорбции молекулярного кислорода, определяя кинетику реакции его электровосстановления из воздуха. По этой причине понимание особенностей распределения активных центров имеет важное практическое значение при разработке новых оксидных фаз. Надежные сведения об устойчивости таких материалов к механическим и температурным воздействиям, а также способность контролировать их электронную структуру методами наноструктурирования имеют непосредственное значение для разработки энергоэффективных устройств. Таким образом, выбранная тема **является актуальной** и соответствует современным направлениям физики конденсированного состояния и материаловедения.

Диссертация имеет классическую **структуру**: работа занимает 143 страницы, состоит из введения, шести глав, локальных выводов к каждой главе, а также общих заключений. Введение содержит обоснование актуальности, формулировку цели и задач, научную новизну, практическую значимость и положения, выносимые на защиту. Постановка задач логично вытекает из анализа литературы по выбранной тематике. Список литературы

насчитывает 186 наименования. Работа содержит 51 рисунок и 5 таблиц, оформленных в соответствии с высокими стандартами качества, что гарантирует наглядность полученных результатов.

В первой главе приводится подробный литературный обзор. Автор последовательно рассматривает особенности электронной структуры кобальтитов, вероятные спиновые конфигурации ионов кобальта, описывает существующие сценарии спиновых переходов в исследуемых фазах. Особый интерес представляет систематизация литературных данных в виде таблиц, что позволяет наглядно обозначить спектр существующих представлений. На основании литературного обзора аргументировано сделан выбор объектов и экспериментальных методов исследования.

Вторая глава посвящена физическим основам использованных методов, а именно рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, рентгеновской абсорбционной спектроскопии и рентгеновской эмиссионной спектроскопии. Рассмотрены особенности синхротронного излучения как источника, а также вопросы поверхностной чувствительности методов. Изучение материалов экспериментальной части демонстрирует высокую методическую подготовку автора.

В третьей главе автор описывает объекты исследования и методики. Здесь указаны методы синтеза и аттестации материалов, ключевые особенности экспериментальных установок (BESSY-II, ESRF) и методик расчетов, в частности мультиплетные расчеты STM4XAS, зонные расчеты LSDA+U. Следует отметить, что синтетическая часть работы и наноструктурирование материалов выполнены соавторами диссертанта, тогда как непосредственно спектральные измерения, обработка и интерпретация данных выполнены диссертантом лично.

Далее текст диссертации посвящен обсуждению результатов и логично разделен на два блока, каждый из которых подробно освещает свойства отдельных фаз – кобальтита лантата и двойных кобальтитов. Так, **в четвертой главе**, посвященной исследованию LaCoO_3 , получен важный результат, который заключается в установлении различия в спиновых состояниях Co^{3+} в объеме (LS) и на поверхности (сосуществование HS-Co^{2+} , HS-Co^{3+} и LS-Co^{3+}). Этот результат получен с помощью комбинации угловых измерений XAS и разностных спектров, что является методически сильным решением и объясняет противоречия в литературе.

Пятая глава является наиболее содержательной и посвящена исследованию слоистых кобальтитов $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, допускающих значительный уровень нестехиометрии

по кислороду. Среди наиболее важных результатов следует выделить установление корреляции положения $\text{Co } L_3$ -максимума со средним зарядовым состоянием кобальта, увеличение энергетической щели на 0,3 эВ при уменьшении содержания кислорода в $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ и обнаружение температурно-индуцированного перехода $LS \rightarrow HS$ в октаэдрах выше температуры перехода металл-изолятор.

В заключительной главе получены интересные с практической точки зрения результаты, показывающие взаимосвязь различных механических воздействий и свойств двойных кобальтитов. В частности установлено, что размол в шаровой мельнице приводит к распаду фазы $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ с образованием Co_3O_4 , BaCO_3 и EuCoO_3 в приповерхностном слое, тогда как кручение под давлением $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ приводит к образованию фазы монооксида кобальта. Важно отметить, что классический метод рентгеновской дифракции не фиксирует эти изменения, что подчеркивает уникальные возможности поверхностно-чувствительной XAS. Общие выводы полностью соответствуют поставленным задачам и отражают основные результаты работы.

Научная новизна работы не вызывает сомнений и подтверждается совокупностью результатов, полученных впервые. Помимо вышеперечисленных результатов к числу новых следует отнести установленные особенности температурной эволюции спинов в $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$, неравномерное распределение кислородных вакансий в двойных кобальтитах, доказательство локализации высокоспинового Co^{3+} в октаэдрах, и отсутствие IS-состояния в пирамидах. Обнаруженные эффекты деформации оксидов, которые фиксируются только поверхностно-чувствительными спектроскопическими методами также не имеют аналогов в литературе.

Достоверность результатов обосновывается использованием современной экспериментальной базы, в частности спектральные измерения выполнены на установках синхротронного излучения (BESSY-II, ESRF), что гарантирует высокое энергетическое разрешение и высокую воспроизводимость результатов. Важно, что в работе наблюдается хорошее согласие данных, полученных несколькими независимыми методиками. К числу достоинств работы также следует отнести проведение мультиплетных (STM4XAS) и зонных расчетов (LSDA+U), что позволяет интерпретировать спектры также с использованием модельных параметров, а не только эмпирических сравнений. Полученные спектры согласуются с эталонными данными для материалов с известными зарядовыми и спиновыми состояниями, а также с расчетными спектрами.

Практическая значимость диссертационной работы раскрывается в нескольких аспектах. Показана возможность использования рентгеновской абсорбционной спектроскопии не только для определения зарядовых и спиновых состояний, но и для фазового анализа приповерхностных слоев (до 10 нм), что дополняет возможности рентгеновской дифракции. Разработанные подходы позволяют контролировать изменения фазового состава и зарядовых состояний в наноструктурированных кобальтатах, полученных пластической деформацией или разломом. Это важно в области электрохимического материаловедения, в частности, при разработке катодов ТОТЭ, где высокая удельная поверхность является критическим параметром. Предложено использовать двумерную диаграмму «Co–O_{арех}» vs «Co–O_{in-plane}» (вместо одномерной шкалы средних расстояний) для оценки спиновых состояний Co³⁺, что может быть использовано для уточнения и даже пересмотра выводов, основанных на рентгеновской дифракции. Получены данные о том, что разные типы механических воздействий приводят к разным продуктам распада, что важно для выбора методов обработки материалов, предназначенных для работы в условиях термоциклирования и механических нагрузок.

Результаты диссертации достаточно полно **апробированы**. Основные результаты опубликованы в 7 статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, а также представлены в 12 тезисах докладов на российских и международных конференциях высокого уровня. Работа неоднократно обсуждалась на семинарах лаборатории рентгеновской спектроскопии ИФМ УрО РАН.

Личный вклад автора является определяющим. Как следует из автореферата диссертант лично участвовал в подготовке образцов, проведении синхротронных измерений, обработке и анализе спектров, подготовке публикаций и докладов.

При прочтении текста диссертации и автореферата возник ряд вопросов уточняющего характера:

1. В разделе 4 используются угловые зависимости Co L-спектров и разностный спектр «1–2» для выделения объемного сигнала. Как оценивалась глубина анализа для углов 40° и 70°? Не могло ли различие в топографии поверхности скола внести искажения в соотношение вкладов объема и поверхности при таком вычитании?

2. Увеличение интенсивности особенности В в Co L₃-спектрах EuBaCo₂O_{5.52} при 440К на рисунке 32 интерпретируется как переход LS→HS в октаэдрах. Однако особенность В также имеет вклад от HS-Co³⁺ в пирамидах. Как разделяются вклады октаэдров и пирамид

в этом спектральном диапазоне? Можно ли утверждать, что спиновое состояние Co^{3+} в пирамидах не меняется с температурой, или это остается предположением?

3. В разделе 5.4 для определения спиновых состояний кобальта в октаэдрах используется фазовая диаграмма из работы Chin et al. (2017), построенную для октаэдров в перовскитах. Однако исследуемые образцы имеют слоистую структуру, по этой причине координационное окружение Co может быть искаженным. Насколько корректно переносить эту диаграмму на исследуемые системы, и учитывались ли поправки на искажения октаэдров?

4. В главе 6 установлено, что размол $EuBaCo_2O_{5.5}$ приводит к образованию Co_3O_4 , а кручение под давлением $GdBaCo_2O_{5.5}$ к образованию CoO. Чем, по вашему мнению можно объяснить это различие в продуктах разложения?

5. В разделе 6.1 отмечается, что изменения фазового состава после размола регистрируются методами XAS (глубина 5–10 нм), но не регистрируются рентгеновской дифракцией (глубина около 1 мкм). Как оценивалась толщина дефектного приповерхностного слоя, в котором происходит распад? Можно ли утверждать, что в объеме частиц, будем считать таковым переход на глубину больше 10 нм, исходная структура сохраняется полностью, или возможно частичное изменение состава, но на большей глубине, но с меньшей концентрацией продуктов разложения?

6. Было показано, что механические воздействия приводят к изменению зарядовых состояний кобальта и появлению вторичных фаз. Можно ли, основываясь на полученных данных, предложить стратегию стабилизации (например, легирование или контроль морфологии), которая подавляла бы эти нежелательные процессы?

Все перечисленные вопросы имеют уточняющий характер и не ставят под сомнение высокое качество представленного исследования.

Диссертационная работа Логиновой Маргариты Сергеевны является **завершенным научным исследованием**, выполненным на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Автором получены новые фундаментальные данные о распределении зарядовых и спиновых состояний кобальта в сложных оксидных системах, установлена их корреляция с составом, температурой и механическими воздействиями. Развитые методики рентгеновской спектроскопии позволяют проводить фазовый анализ в приповерхностных слоях наноматериалов, что имеет важное значение для материаловедения функциональных оксидов. Судя по полному тексту диссертации и автореферату, работа соответствует Паспорту специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния, а также требованиям

пп. 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (с последующими изменениями), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, **Логинова Маргарита Сергеевна**, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент:

Ведущий научный сотрудник
лаборатории ионики твердого тела
Заместитель директора по научной работе
Института химии твердого тела УрО РАН (ИХТТ УрО РАН)
Кандидат химических наук

Алексей Юрьевич Сунцов

« 20 » 03 2026 г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (ИХТТ УрО РАН)
Почтовый адрес: 620077, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91
Тел.: (343) 3745219
E-mail: server@ihim.uran.ru

Подпись А.Ю. Сунцова заверяю:

ученый секретарь ИХТТ УрО РАН
кандидат химических наук

О.А. Липина

С ОТЗЫВОМ ОЗНАКОМЛЕНА
30.03.2026
✶ 7 (ЛОГИНОВА М.С.)

СВЕДЕНИЯ

об официальном оппоненте

Фамилия Имя Отчество	Место основной работы – полное наименование организации (с указанием полного почтового адреса, телефона (при наличии), адреса электронной почты), должность, занимаемая им в этой организации (полностью с указанием структурного подразделения)	Ученая степень (с указанием отрасли наук, шифра и наименования научной специальности, по которой им защищена диссертация в соответствии с действующей Номенклатурой специальностей научных работников)	Ученое звание
Сунцов Алексей Юрьевич	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук 620077, Екатеринбург, ул.Первомайская, 91 Заместитель директора по научной работе, Ведущий научный сотрудник, Лаборатория ионики твердого тела Тел.: 8(343)374-52-19 Электронная почта: server@ihim.uran.ru	Кандидат химических наук, 02.00.21 – Химия твердого тела	нет
Основные публикации по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)			
<ol style="list-style-type: none"> 1. Shalamova A.M., Shishkin D.A., Suntsov A.Y. <i>Oxygen driven defect and spin engineering in $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ at high temperatures</i>, Materials Research Bulletin, (2026), 195, art. no. 113794 https://www.scopus.com/pages/publications/105017807539 2. Pereverzev D.I., Politov B.V., Enyashin A.N., Suntsov A.Y. <i>Boosting proton hydration in $PrBaCo_2O_{6-\delta}$ through dual Ca and Zn substitution</i>, Acta Materialia (2026), 303, art. no. 121669 https://www.scopus.com/pages/publications/105021981479 3. Grobovoy I.S., Politov B.V., Shein I.R., Suntsov A.Y. <i>A combined approach for comprehensive explanation of defects' thermodynamics in highly non-stoichiometric oxides: Case of $RBaCo_2O_{6-\delta}$ family (R = La, Nd, Pr, Sm, Gd, Eu, Ho and Y)</i>, J. Alloys and Compounds, (2025), 1010, art. no. 177349 https://www.scopus.com/pages/publications/85208127473 4. Shalamova A.M., Glazyrina Y.A., Suntsov A.Y. 			

- Elevated electrochemical activity of double perovskites PrBaCo_{2-x}Ni_xO_{6-δ} towards hydrogen peroxide oxidation*, J. Electroanal. Chem. (2022), 905, art. no. 115959
<https://www.scopus.com/pages/publications/85121846180>
5. Politov B.V., **Suntsov A.Y.**
Unusual enhancement of high-temperature electronic transport in PrBaCo₂O_{6-δ} under Ga doping: reasons and consequences, Physical Chemistry Chemical Physics, (2023), 25 (4), pp. 3395 - 3400
<https://www.scopus.com/pages/publications/85146298154>
6. Yurchenko M.V., Antonova E.P., Tropin E.S., **Suntsov A.Y.**
Adjusting electrochemical properties of PrBaCo₂O_{6-δ} as SOFC cathode by controllable Ca₃Co₄O₉ additions, Ceramics International, (2023), 49 (13), pp. 21485 - 21491
<https://www.scopus.com/pages/publications/85151538761>
7. Yurchenko M., **Suntsov A.**, Pikalova E., Sednev-Lugovets A., Filonova E., Medvedev D. *Ca₃Co₄O_{9+δ} with an unusual crystal structure as a basis of modernized oxygen electrodes for solid oxide fuel and electrolysis cells*, Chemical Engineering Journal, (2025), 522, art. no. 167101
<https://www.scopus.com/pages/publications/105013341473>
8. Politov B.V., Shishkin D.A., **Suntsov A.**
Correlating High-Temperature Defect and Magnetic Structures with Anomalous Chemical Expansion in an Outstanding PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{6-δ} Positron, Journal of Physical Chemistry C (2024), 128 (2), pp. 850 - 866
<https://www.scopus.com/pages/publications/85181804884>
9. **Suntsov A.Y.**, Zhukov V.P., Kozhevnikov V.L.
Superstoichiometric Oxygen and Structural Instability of Ferrite CaBaFe₄O₇: ab Initio Approach, J. Struct. Chem. (2024), 65 (1), pp. 36 - 47
<https://www.scopus.com/pages/publications/85185131981>
10. Antipinskaya E.A., Politov B.V., Petrova S.A., Zhukov V.P., Chulkov E.V., **Suntsov A.Y.**, Kozhevnikov V.L.
Reassessment of thermochemical energy storage in perovskite-like manganites at comparative studies of RP SrCa₃Mn₃O_{10-δ} vs. orthorhombic Sr_{0.25}Ca_{0.75}MnO_{3-δ}, Journal of Energy Storage (2022), 53, art. no. 105175
<https://www.scopus.com/pages/publications/85133607567>
11. Politov B.V., **Suntsov A.Y.**
Dual nature of high-temperature electronic transport in layered perovskite-like cobaltites: exhaustive consideration of experimental features observed, Physical Chemistry Chemical Physics, (2022), 24 (1), pp. 249 - 264
<https://www.scopus.com/pages/publications/85121911864>
12. Grobovoy I.S., Kolchugin A.A., Pikalova E.Y., **Suntsov A.Y.**
Defect formation and thermodynamic properties of Ca-doped La₂NiO₄ oxides, Inorganic Chemistry Communications, (2025), 179, art. no. 114823
<https://www.scopus.com/pages/publications/105007429349>
13. Grobovoy I.S., **Suntsov A.Y.**, Kozhevnikov V.L.
Unusually large oxygen non-stoichiometry and defect thermodynamics in Sr₄Mn_{2-x}Fe_{1+x}O_{10-δ} Ruddlesden-Popper layered oxides, Acta Materialia, (2025), 286, art. no. 120675

<https://www.scopus.com/pages/publications/85214344236>

14. Ushakova P.A., Kudyakova V.S., Grobovoy I.S., Mychinko M.Y., Tolstov K.S., Konstantinova E.I., Suntsov A.Y.

Cobalt doping induced changes in thermochemical cycling of perovskite-like $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ manganite, Chemical Engineering Science, (2026), 321, art. no. 123004

<https://www.scopus.com/pages/publications/105022520872>

15. Kudyakova V.S., Politov B.V., Merkulov O.V., Suntsov A.Y.

Tremendous oxygen capacity, defect equilibration and thermodynamic stability of $\text{PrBaMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{6-\delta}$ solid solutions, Materials Research Bulletin (2022), 149, art. no. 111717

<https://www.scopus.com/pages/publications/85122140683>

1

_____ / Алексей Юрьевич Сунцов / «20» марта 2026 г.

Подпись Сунцова А.Ю. заверяю

Ученый секретарь Института химии твердого тела УрО РАН

к.х.н.

О.А. Липина