

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Логиновой Маргариты Сергеевны "Зарядовые и спиновые состояния ионов кобальта в многокомпонентных кобальтатах по данным рентгеновской спектроскопии", представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Кобальтиты со структурой перовскита - это сложные оксиды, обладающие высокой смешанной электронно-ионной проводимостью, каталитической активностью и магнитными свойствами. Сложные оксиды кобальта со структурой перовскита вызывают интерес вследствие различных спиновых состояний иона  $\text{Co}^{3+}$  и наличия связи между магнитными и транспортными свойствами. Ионы кобальта в оксидных соединениях могут находиться в различных зарядовых состояниях ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ , и, формально,  $\text{Co}^{4+}$ ) и иметь различные спиновые состояния - высокоспиновые (HS), низкоспиновые (LS), промежуточно спиновые (IS).

В настоящей работе с помощью методов рентгеновской спектроскопии исследованы два класса соединений на основе кобальта. К первому классу соединений относится кобальтит лантана  $\text{LaCoO}_3$ , в котором ионы кобальта октаэдрически окружены ионами кислорода (октаэдры  $\text{CoO}_6$ ). Во втором случае, ионы кобальта находятся как в октаэдрах  $\text{CoO}_6$ , так и в пирамидах  $\text{CoO}_5$ . Примером этих соединений являются слоистые кобальтиты  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ . Методической основой диссертации являлось проведение исследований строения разных типов кобальтитов и тестовых материалов методами рентгеновской эмиссионной и абсорбционной спектроскопии.

Автором диссертации проводился синтез керамик, исследуемых кобальтитов. Ряд образцов был получен от коллег из ИФМ УрО РАН и из МИСиС. Рентгеновские спектры измерялись на синхротронных источниках BESSY II (Берлин) и ESRF (Гренобль). Измерения рентгеновских фотоэлектронных спектров монокристалла  $\text{LaCoO}_3$  проведены в Оснабрюкском университете (Германия). В настоящее время проведение таких систематических исследований является редким и подчеркивает новизну полученных результатов. При этом автор выявил зависимость изменения спектров от их кристаллической структуры и от содержания кислорода в решетке. Получены сведения об изменении зарядовых состояний в кобальтатах после деформаций.

Среди наиболее интересных достижений работы следует отметить:

- 1) Доказательство, что в объеме монокристаллического  $\text{LaCoO}_3$  ионы  $\text{Co}^{3+}$  находятся в низкоспиновом состоянии, а в приповерхностных слоях монокристалла имеются ионы HS- $\text{Co}^{2+}$ , HS- $\text{Co}^{3+}$  и LS- $\text{Co}^{3+}$ .
- 2) Переход части ионов  $\text{Co}^{3+}$  из низкоспинового состояния в высокоспиновое в октаэдрах кобальтата  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5,5}$  при температуре 440 К. В  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5,25}$  спиновое состояние ионов кобальта с температурой не меняется.
- 3) Размол кристаллитов кобальтата  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5,5}$  в шаровой мельнице приводит к появлению ионов  $\text{Co}^{2+}$  и к разложению в приповерхностной области кристаллитов кобальтата (5–10 нм) с выделением фазы  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , что идентифицируется в рентгеновских абсорбционных спектрах.

По материалам диссертации опубликовано семь статей в рецензируемых российских и международных научных журналах. Автореферат хорошо оформлен, наиболее важные результаты работы детально проиллюстрированы и описаны.

При прочтении автореферата возникли следующие вопросы и замечания:

1. Практически все измерения выполнены на порошковых дифрактометрах. Были ли получены монокристаллы исследуемых соединений для определения их строения с использованием монокристалльных дифрактометров?
2. Как проводилось отнесение спиновых состояний атомов кобальта на основании рентгеновских спектров?
3. Почему не были представлены спектры эмиссии кобальта и кислорода в мягкой рентгеновской области?
4. Почему нет прямого сравнения спектров эмиссии и поглощения с квантово-химическими расчетами?

Приведенные выше вопросы и замечания носят технический характер и не снижают общей положительной оценки проведенного исследования. Совокупность полученных оригинальных результатов и сформулированных автором выводов позволяют считать, что представленная к защите диссертационная работа отвечает всем требованиям п. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление правительства РФ от 24.09.2013 № 842 в действующей редакции), 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.

Доктор химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия, главный научный сотрудник лаборатории физикохимии наноматериалов ФГБУН Института неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения РАН, 630090 г. Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, д. 3.  
Тел. +7 903 936 59 50; e-mail: [bul@niic.nsc.ru](mailto:bul@niic.nsc.ru)

Булушева Любовь Геннадьевна

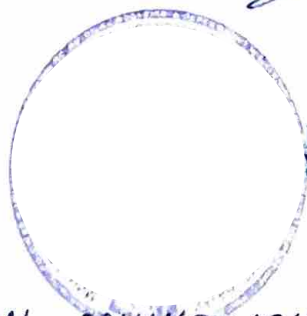
«06» апреля 2026 г.

Доктор физико-математических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия, профессор, заведующий лабораторией физикохимии наноматериалов, главный научный сотрудник ФГБУН Института неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения РАН, 630090 г. Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, д. 3.

Тел. +7 903 936 59 60; e-mail: [spectrum@niic.nsc.ru](mailto:spectrum@niic.nsc.ru)

Окотруб Александр Владимирович

«06» апреля 2026 г.



ПОДПИСИ ЗАВЕРЯЮ  
УЧ. СЕКРЕТАРЬ ИИХСО РАН  
О.А. ГЕРАСЬКО  
"06" 04 2026

С ОТЗЫВОМ ОЗНАКОМЛЕНА  
22.04.2026 ЛТ (ЛОГИНОВА М.С.)