

## ОТЗЫВ

официального оппонента 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 М.С. Логиновой посвящена определению зарядового и спинового состояния ионов кобальта в сложных оксидах по данным рентгеновской спектроскопии, а также развитию методов определения этих величин с помощью рентгеновской спектроскопии. Многокомпонентные кобальтиты редкоземельных элементов привлекают большое внимание как перспективные материалы для спинтроники, они могут находить применение в качестве катодов твердооксидных топливных элементов и магниторезисторов. Таким образом, тема работы актуальна, это подтверждается поддержкой грантом РФ и тем, что ряд результатов получен при широкой международной кооперации, в том числе исследования на синхротронах BESSY II и ESRF.

Достоверность результатов обусловлена применением современного оборудования и методик, а также воспроизводимостью полученных результатов и их согласием с уже опубликованными данными. **Апробация работы:** результаты диссертационной работы представлены на международных и российских конференциях (12 тезисов конференций различного уровня), опубликованы в 7 международных и российских научных рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, в том числе 2 статьи опубликованы в журналах 1-го квартиля Q1 (Applied Surface Science и Journal of Alloys and Compounds).

Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов, списка литературы из 186 источников.

Во введении обоснована актуальность темы исследования, указаны цель и задачи диссертационной работы, приведены методологические основы исследования, научная новизна, научная и практическая значимость, приведены выносимые на защиту положения, отмечены аргументы в пользу достоверности результатов и обоснованности выводов, сведения о публикациях по результатам работы и сведения об апробации результатов, а также о личном вкладе автора и соответствии содержания диссертации паспорту специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния, указаны проекты, в рамках которых получены результаты работы.

В первой главе приводится обзор научной литературы по теме работы, обобщены литературные данные о кристаллической и электронной структуре рассматриваемых материалов, спиновых состояниях ионов кобальта в них в зависимости от состояния кислородного окружения, температуры, типа редкоземельного элемента в кобальтитах, а изменение зарядового и спинового состояния кобальта при переходе материала в наноструктурированное состояние. Показано, что данные различных авторов, полученные

различными методами, весьма противоречивы. Вопрос о спиновых состояниях ионов кобальта требует систематического изучения.

Вторая глава описывает основы методов рентгеновской фотоэлектронной, абсорбционной, эмиссионной спектроскопии, в том числе с использованием синхротронного излучения.

В третьей главе приведены детали методик синтеза образцов, методов формирования наноструктурированного состояния: измельчение в шаровой vibromельнице и сдвиговая деформация при сжатии, описана методика порошковой нейтронографии, методики спектроскопических исследований, методы расчетов электронной структуры (мультиплетный расчет и зонные расчеты).

В четвертой главе приведены результаты исследования спиновых состояний ионов кобальта в монокристаллическом образце  $\text{LaCoO}_3$  при комнатной температуре. Показано, что в объеме образца ионы  $\text{Co}^{3+}$  находятся в низкоспиновом LS состоянии, а вблизи поверхности, наряду с ними присутствуют  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Co}^{3+}$  в высокоспиновом HS состоянии. Автор приходит к выводу, что эта особенность поверхности объясняет расхождение результатов литературных данных.

В пятой главе изучено зарядовое и спиновое состояние ионов кобальта в зависимости от температуры и содержания кислорода в двойных кобальтитах  $\text{RCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  ( $\text{R} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$ ) и  $\text{Tb}_{0.95}\text{Ba}_{1.05}\text{Co}_{1.9}\text{O}_{5.21}$ . Для состава с  $\text{R} = \text{Eu}$  исследована ширина энергетической щели в зависимости от содержания кислорода и спиновые состояния ионов кобальта в различном окружении, октаэдрическом и пирамидальном. Для составов с  $\text{R} = \text{Tb}$  локальное окружение катионов (расстояния  $\text{Tb} - \text{O}$  и  $\text{Co} - \text{O}$ , степень заполнения кислородных позиций) контролировали с помощью порошковой нейтронографии. Показано, что с уменьшением содержания кислорода (уменьшением среднего зарядового состояния ионов кобальта) положение максимума поглощения  $\text{Co L}$  линейно смещается в сторону меньших энергий фотонов. Этот результат важен для количественного анализа зарядового состояния ионов кобальта и оценки содержания кислорода в двойных кобальтитах. Показано, что ширина энергетической щели возрастает при уменьшении содержания кислорода в составах с  $\text{R} = \text{Eu}$ .

В шестой главе исследовано влияние наноструктурированного состояния на зарядовое состояние ионов кобальта для двойных кобальтитов  $\text{RCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  ( $\text{R} = \text{Eu}, \text{Gd}$ ). Состав с  $\text{R} = \text{Eu}$  подвергали измельчению в шаровой vibromельнице, а состав с  $\text{R} = \text{Gd}$  - сдвиговой деформации при сжатии. В первом случае фазовый состав не менялся, согласно рентгенофазовому анализу, однако абсорбционная спектроскопия позволила установить наличие фазового распада и формирование  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{EuCoO}_3$  на поверхности кристаллитов (слой 5 - 10 нм). Для второго случая обнаружено возникновение фазы  $\text{CoO}$ , содержащей ионы  $\text{Co}^{2+}$ .

Выводы работы и выносимые на защиту положения обоснованы и подтверждаются большим набором взаимосогласованных экспериментальных и расчетных данных, при

использовании не только собственных результатов, но и современных литературных данных.

Диссертационная работа М.С. Логиновой вносит значительный вклад в развитие методов рентгеновской абсорбционной спектроскопии, в методы анализа зарядовых и спиновых состояний переходных металлов в оксидах.

Особое внимание привлекают следующие **впервые полученные результаты**:

1) Обнаружено различное спиновое состояние ионов  $\text{Co}^{3+}$  на поверхности и в объеме монокристалла  $\text{LaCoO}_3$ .

2) Найденно изменение спинового состояния ионов  $\text{Co}^{3+}$  в зависимости от содержания кислорода в двойных кобальтитах  $\text{R}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ .

Эти и другие результаты обладают **практической значимостью**, они открывают новые возможности анализа спинового состояния ионов кобальта (и не только кобальта) в перовскитоподобных сильнокоррелированных сложных оксидах.

По диссертации и автореферату имеются следующие **вопросы и замечания**:

1. Тип редкоземельного элемента значительно влияет на свойства кобальтита. Поэтому неясно, с чем связан выбор объектов; почему наноструктурирование путем размола изучается на составе с европием, а влияние деформации со сдвигом – на составе с гадолинием? Аналогично, эволюция энергетической щели при изменении содержания кислорода изучена для состава двойного кобальтита с европием. А как содержание кислорода повлияет на щель для других РЗМ? В целом, в работе использованы материалы с  $R = \text{La}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Gd}$ . Почему именно эти, а не другие РЗМ?

2. В третьем положении, вынесенном на защиту, отмечено, что «...*выше точки перехода металл-изолятор, в октаэдрах ...  $\text{EuBaCoO}_{5.5}$  часть ионов  $\text{Co}^{3+}$  из низкоспинового состояния переходит в высокоспиновое состояние. В  $\text{EuBaCoO}_{5.25}$  спиновое состояние ионов кобальта с температурой не меняется.*» Однако, в составе с содержанием кислорода 5.5 происходит переход металл-изолятор, а в составе с содержанием кислорода 5.25 его нет. Из литературных данных известно, что имеется корреляция между спиновым переходом и переходом металл-изолятор, это отмечено и автором в последнем абзаце на стр. 28. Значит ли это, что отсутствие изменения спинового состояния кобальта в составе с содержанием кислорода 5.25 и наоборот, наличие этого изменения в составе с содержанием кислорода 5.5 не является чем-то новым?

3. Для двойного кобальтита  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  получены размеры областей когерентного рассеяния и величины степени деформации (Таблица 7, стр. 104). Каким методом они определены? Задача не является тривиальной при том, что оба эти фактора приводят к уширению дифракционных линий. Каковы единицы измерения степени деформации?

4. Присутствуют ошибки и опечатки: на стр. 19, 2-я строка, вместо ссылки на источник указан знак вопроса [?]. Между страницами 97 и 98 находятся страницы 42-44. В тексте опечатка: «*магнитные состояние кобальтитов в зависимости от радиусов ионов кобальта*

при разных температурах» (стр. 21, текст перед рис. 6). Правильно – в зависимости от радиуса редкоземельного элемента.

Высказанные замечания не затрагивают сделанных в работе выводов и не влияют на общую положительную оценку работы. Содержание диссертации соответствует специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния. Содержание автореферата вполне отражает основные положения диссертации, полученные результаты опубликованы в печати.

Диссертационная работа М.С. Логиновой представляет собой цельную работу, законченное научное исследование, содержащее всестороннее исследование спектроскопическими методами простых и двойных кобальтитов редкоземельных элементов, соответствует всем требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук (с последующими изменениями), а ее автор Маргарита Сергеевна Логинова заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент,  
доктор физико-математических наук,  
главный научный сотрудник  
лаборатории статистики и кинетики процессов  
Федерального государственного бюджетного  
учреждения науки Института металлургии имени  
академика Н.А. Ватолина Уральского отделения  
Российской академии наук

Титова Светлана Геннадьевна  
20.03.2026

Почтовый адрес:  
620016, Россия, Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101  
Тел. +7 343 232-90-75  
E-mail: sgtitova@mail.ru

Подпись д.ф.-м.н. С.Г. Титовой заверяю:  
Ученый секретарь ИМЕТ УрО РАН, к.х.н.

Котенков П.В.

С отзывом ознакомлена  
30.03.2026  
Л. Л. (ЛОГИНОВА М.С.)

ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ  
ИМЕНИ АКАДЕМИКА  
НАУКИ  
УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ  
РАС

49  
14.03.2026

**СВЕДЕНИЯ**  
**об официальном оппоненте**

Фамилия, Имя, Отчество (полностью)	Место основной работы – полное наименование организации (с указанием полного почтового адреса, телефона (при наличии), адреса электронной почты (при наличии)), 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)	Ученое звание (по специальности или по кафедре)
Титова Светлана Геннадьевна	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук (ИМЕТ УрО РАН) Адрес: 620016 г.Екатеринбург, ул. Амундсена, 101, Телефон: (343) 232–90–75. e-mail: sgtitova@mail.ru главный научный сотрудник в лаборатории статики и кинетики процессов	Доктор физико–математических наук, специальность 01.04.07 –Физика конденсированного состояния	нет

Основные публикации по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций):

1. Mostovshchikova E.V., Sterkhov E.V., Naumov S.V., Ermolov N.S., Uporov S.A., **Titova S.G.** *Effect of A-site ordering on IR absorption and magnetotransmission in PrBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> double manganite*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, (2021), 538, art. no 168247 <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168247>
2. Cherepanova L.A., Blinova Y.V., Kuznetsova E.I., Krinitsina T.P., **Titova S.G.**, Pryanichnikov S.V., Uporov S.A. *Effect of Y-Ca substitution on microstructural morphology and critical current density in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.8</sub> ceramics*, Solid State Sciences, (2021), 119, art. no (2021) 106700 <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2021.106700>
3. Sterkhov E.V., Chtchelkatchev N.M., Mostovshchikova E.V., Ryltsev R.E., Uporov S.A., Pascut G.L., Fetisov A.V., **Titova S.G.** *The origin of the structural transition in double-perovskite manganite PrBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub>*, J. Alloys and Compounds, (2021), 892, art. no 162034 <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162034>
4. A.S. Tolkacheva, S.N. Shkerin, S.A. Petrova, O.M. Fedorova, S.G. Titova, I.I. Leonidov. *In situ synthesis, structural chemistry and vibrational spectroscopy of Zn-doped Ca<sub>5</sub>Mg<sub>4</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>*. Chimica Techno Acta. 2022. V. 9 10.15826/chimtech.2022.9.2.01
5. Sterkhov E.V., Uporov S.A., Vedmid' L.B., Fedorova O.M., Mostovshchikova E.V., **Titova S.G.** *A-site isovalent substitution effect in the double manganites Nd<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>BaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub>*, Materials Today Communications, (2023), 34, art. no 105005 <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.105005>

6. Sidorov V.A., Sterkhov E.V., Vedmid L.B., Kichanov S.E., Mikhalev K.N., Germov A.Yu., Titova S.G. *Pressure influence on electric and magnetic states in PrBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub>*, Physica B: Condensed Matter, (2023), 651, art. no 414577 <https://doi.org/10.1016/j.physb.2022.414577>
7. Pryanichnikov S., Vedmid L., Titova S. *High-Entropy Superconducting Oxides (Y,Nd,Eu,Sm,Ho)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> with Different Oxygen Content*, J. Supercond. Novel Magn., (2023), 36, P. 871–875 <https://link.springer.com/article/10.1007/s10948-023-06538-z>
8. Titova S.G., Shkvarin A.S., Lukoyanov A.V., Pryanichnikov S.V., Chumakov R.G., Lebedev A.M., Kozeeva L.P., Kameneva M.Yu., Fedorov V.E. *ARPES Study of Localized Charge Carriers in Y<sub>0.9</sub>Ca<sub>0.1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.8</sub> High-Temperature Superconductor*, J. Supercond. Novel Magn., (2023), 36, P. 1093–1096 <https://doi.org/10.1007/s10948-023-06552-1>
9. Мостовщикова Е.В., Стерхов Е.В., Пыжьбянов Я.Я., Титова С.Г. *Отклик зарядовой подсистемы на фазовые переходы в двойных манганитах LnBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub>*, ЖЭТФ, (2023), 163, вып. 1, С. 58-65 <https://doi.org/10.31857/S0044451023010078>
10. Mostovshchikova E.V., Sterkhov E.V., Pryanichnikov S.V., Vedmid L.B., Titova S.G. *A-site Order-Disorder Evolution in Double Manganites RBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (R= Pr, Nd)*, Physics of Metals and Metallography, (2023), 124, No 14, P. 1703-1715 <https://doi.org/10.1134/S0031918X23602421>
11. Мостовщикова Е.В., Стехов Е.В., Прянничников С.В., Титова С.Г. *ИК магнитопропускание в двойном манганите NdBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> с разной степенью упорядочения в А-позиции*, Известия РАН. Сер. Физическая, (2024), 88, № 4, С. 645-652 <https://doi.org/10.31857/S0367676524040172>
12. Коваленко Ю.Е., Якушев М.В., Гребенников В.И., Орлита М., Титова С.Г., Кох К.А., Терещенко О.Е., Кузнецова Т.В. *Электронные свойства топологического изолятора Sb<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>Se*, Физика и техника полупроводников, (2024), 58, вып. 4, С. 192-195 <https://doi.org/10.61011/SC.2024.04.58846.6332H>
13. Kantur I., Yarmoshenko Yu., Radzivonchik D., Titova S., Sterkhov E., Chumakov R., Beliaev D., Kuznetsova T. *Spin state of manganese ions in double manganite Nd<sub>0.9</sub>Sm<sub>0.1</sub>BaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> by X-ray photoemission and X-ray emission spectroscopy*, Materials Letters, (2025), 382, art. no 137850 <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2024.137850>
14. Titova S., Sterkhov E., Sidorov V., Chtchelkatchev N., Alabarse F. *High pressure - low temperature study on NdBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> double manganites*, J. Alloys and Comp., (2025), 1039, art. no 183151 <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.183151>
15. Kovalenko Y.E., Yakushev M.V., Grebennikov V.I., Golyashov V.A., Marchenkov V.V., Orлита М., Ponosov Yu.S., Patrakov E.I., Titova S.G., Martin R.W., Kokh K.A., Tereshchenko O.E., Kuznetsova T.V. *Electronic, magneto-optical, and magnetotransport properties of the topological insulator Sb<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>Se*, Phys. Rev. B, (2025), 112, ar. no 245114 <https://doi.org/10.1103/zbgr-8mvm>

 / Светлана Геннадьевна Титова /

20 марта 2026 г.

Подпись д.ф.-м.н. С.Г. Титовой заверяю:

Ученый секретарь ИМЕТ УрО РАН, к.х.н.

 Котенков П.В.

