

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по стратегическому развитию
и исследовательской деятельности
Южного федерального университета
Д. Муханов

17 мая 2026 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации 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 научной
специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Актуальность темы диссертации

Функциональные материалы семейства кобальтитов используются для таких областей науки и техники как электротехника, энергетика, термоэлектрическое приборостроение, электрохимия. Информация о спиновом состоянии атомов кобальта в кобальтитах типа LnCoO_3 и $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ является принципиально важной характеристикой не только для проектирования новых функциональных материалов – источников тока, термоэлементов, но и новых приборов спинтроники. Зарядовые и спиновые состояния ионов кобальта, устойчивость этих материалов к внешним воздействиям необходимо знать для эффективного использования этих материалов, так как эти характеристики влияют на магнитные, электрические и другие свойства этих материалов. Кроме того, все более усложняющиеся задачи и объекты исследования требуют развития методов диагностики таких систем и в, частности рентгеноспектральных методов с использованием установок Mega-science, которые являются передовыми современными источниками рентгеновского излучения. Всё вышеупомянутое позволяет утверждать, что задача определения зарядовых и спиновых состояний ионов кобальта в многокомпонентных кобальтитах при изменении содержания в них кислорода, изменении температуры, после деформационных воздействий рентгеноспектральными методами, в том числе с использованием синхротронного излучения является *актуальной*.

Структура и основное содержание работы

Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов и списка используемой литературы. Работа изложена на 143 страницах и включает 5 таблиц, 51 рисунок и список используемой литературы из 186 наименований.

Во введении сформулирована актуальность работы и степень ее разработанности; определена цель и задачи исследований; описаны методологические основы исследования; показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов; приведены положения выносимые на защиту, количество публикаций, структура и объем работы, соответствие паспорту специальности; отражены апробация результатов и личный вклад автора; обоснована достоверность результатов и выводов.

В первой главе представлен грамотно структурированный литературный обзор, посвященный электронному строению и спиновому состоянию ионов кобальта в многокомпонентных кобальтатах. Хорошо обозначено современное состояние проблемы для каждого из исследуемых в работе соединений, подводящее к формулировке цели и задач, проводимых в диссертации исследований.

Во второй главе приведены физические основы рентгеноспектральных методов, используемых в работе: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, рентгеновская спектроскопия поглощения, рентгеновская эмиссионная спектроскопия.

В третьей главе описаны используемые в диссертации методики приготовления и характеристики образцов.

В четвертой главе исследовано спиновое состояние ионов кобальта в приповерхностных слоях и в объёме монокристаллического LaCoO_3 . На основе данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и спектроскопии рентгеновского поглощения было показано, что в объёме монокристаллического LaCoO_3 при комнатной температуре ионы Co^{3+} находятся в низкоспиновом состоянии, а вблизи поверхности LaCoO_3 присутствуют ионы HS-Co^{2+} , HS-Co^{3+} и LS-Co^{3+} . Сделан вывод, что различие приповерхностных и объёмных состояний образцов LaCoO_3 , как поли-, так и монокристаллов, объясняет расхождение экспериментальных данных в трактовке спиновых состояний ионов кобальта в этом соединении, описанных в литературе.

В пятой главе исследованы зарядовые и спиновые состояния семейства кобальтитов $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$) взаимодополняющими экспериментальными и теоретическими методами.

Показано, что в кобальтите $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ появление ионов Co^{2+} при уменьшении содержания кислорода от $\delta = 0,5$ до $\delta = 0,25$ и одновременном увеличении относительной доли CoO_5 -пирамид по отношению к числу CoO_6 -октаэдров, сопровождается возрастанием величины энергетической щели примерно на 0,3 эВ. В CoO_6 -октаэдрах $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5,5}$ реализуется низкоспиновое состояние Co^{3+} -ионов, а в пирамидах -высокоспиновое. Температурные исследования выше точки перехода металл – изолятор показали, что часть низкоспиновых ионов Co^{3+} в октаэдрах $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5,52}$ превращается в высокоспиновые ионы, а с меньшим содержанием кислорода изменения спинового состояния не наблюдаются. В дефектных кобальтитах $\text{Tb}_{1-y}\text{Ba}_{1+y}\text{Co}_{2-x}\text{O}_{5+\delta}$ исследовано спиновое состояние ионов Co^{3+} и влияние расположения атомов кислорода на формирование структуры.

В шестой главе исследовано изменение зарядовых и спиновых состояний ионов кобальта кобальтитов $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ и $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5,5}$ при механическом воздействии - деформации кручения и сжатия под давлением, размол в шаровой вибромельнице.

В общих выводах проведено обобщение полученных результатов.

Достоверность результатов и обоснованность выводов подтверждается использованием современных хорошо апробированных рентгеновских спектроскопических методов, в том числе с использованием синхротронных источников излучения, являющихся передовыми современными установками для реализации самых передовых методик диагностики; использованием взаимодополняющих экспериментальных и теоретических методов, корректностью постановки задач работы, внутренней непротиворечивостью научных положений и выводов, а также согласованностью выводов с общепризнанными физическими положениями, корреляцией с результатами теоретических расчётов и экспериментов, представленных в многочисленных литературных источниках по данной тематике. По материалам диссертации опубликовано 7 статей в российских и международных рецензируемых научных журналах и 12 работ в сборниках тезисов российских и международных конференций.

Новизна исследований и полученных результатов Анализ диссертационной работы Логиновой М.С. показал, что наибольшую научную новизну имеют следующие результаты:

1. В работе представлен большой объем взаимодополняющих экспериментальных и теоретических результатов, полученных впервые.
2. Разработаны новые подходы к исследованию зарядовых и спиновых состояний сложных многокомпонентных систем с помощью рентгеновских методов исследования. 2. Впервые установлено различие в спиновых состояниях ионов Co^{3+} в приповерхностных слоях и в объёме монокристаллического LaCoO_3 , что позволяет объяснить противоречия в литературных данных относительно спиновых состояний ионов кобальта в этом соединении.
3. Показано изменение энергетической щели в слоистых кобальтитах $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ в зависимости от содержания в них кислорода.
4. С помощью рентгеновских абсорбционных спектров установлены спиновые состояния ионов кобальта в зависимости от температуры в октаэдрах и пирамидах кобальтита $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$.
5. Показано, что для установления спиновых состояний ионов кобальта в слоистых кобальтитах $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ нужно учитывать соотношение между расстояниями от иона кобальта до ионов кислорода как в апикальных, так и в планарных позициях кристаллической решетки.
6. Найдено, что в нанокерамиках $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, полученных интенсивной пластической деформацией, часть ионов кобальта понижает зарядовое состояние от Co^{3+} до Co^{2+} , а размол в шаровой вибромельнице кобальтита $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ приводит к частичному распаду кобальтита на простые оксиды. Этот эффект проявляется в приповерхностных слоях материала и не регистрируется с помощью рентгеновской дифракции.

Научная и практическая значимость результатов

1. В работе достигнут существенный прогресс в области определения спиновых состояний кобальта на основании спектров поглощения L_3 Co и K O в кобальтитах. Так, показана чувствительность рентгеновской спектроскопии поглощения к зарядовому и спиновому состоянию ионов кобальта в сложных многокомпонентных соединениях - кобальтитах, что позволяет проводить оценку этих состояний в данных соединениях, а в перспективе распространить разработанную методику на определение зарядового и спинового состояния других 3d-элементов в многокомпонентных соединениях. Таким образом,

показаны новые области применения методов рентгеновской спектроскопии для характеристики сложных материалов. Ранее практически эксклюзивным источником этой информации являлись рентгеновские фотоэлектронные спектры.

2. Важной особенностью работы является удачное использование линий $\text{Co}^{2+} L_3$ и $\text{Ba} M_{4,5}$ для калибровки спектров поглощения и их энергетического выравнивания. Причем, в последнем случае недостаток – появление чужеродных линий в спектре, был превращен в достоинство.
3. Получение спектров поглощения кислорода является отдельной сложной экспериментальной задачей, которая была успешно решена автором диссертационной работы.
4. Также следует отметить корректное сочетание ряда теоретических и экспериментальных методов исследования атомного строения вещества, которые применялись с учетом особенностей каждого метода, таких как глубина проникновения и пр., что позволило получить новую информацию об атомном и спиновом строении кобальтитов. В частности, было установлено, что в рассматриваемых образцах отсутствует часто обсуждаемая в литературе промежуточно-спиновая конфигурация ионов кобальта.

Отмечая достоинства диссертационной работы, ее практическую значимость и научную новизну, следует указать на некоторые спорные положения и высказать замечания.

Общие замечания.

1. На рис. 26 приведены спектры поглощения для LaCoO_3 , полученные под разными углами: «кривая 1» – почти нормальное падение (70°) и «кривая 2» – падение под углом (40°). Вклад от состояний в объеме кристалла должен быть выше в первом случае. На основании анализа интенсивностей наплывов около основного пика D – особенностей B, C и E делается вывод о том, что ионы Co^{3+} в объеме образца находятся преимущественно в низкоспиновом состоянии (при комнатной температуре). Однако, рассмотрение положения наиболее интенсивного пика D указывает на противоположную тенденцию: теоретически полученный высокспиновый пик сдвинут на ~ 0.2 eV в сторону больших энергий по сравнению с низкоспиновым, Небольшой сдвиг пика D (~ 0.1

eV) может быть обнаружен и на экспериментальных кривых, однако, тенденция его изменений противоположна, и указывает на то, что высокоспиновых состояний больше в объеме кристалла. Почему изменения в положении пика D менее информативно, чем остальные особенности спектра?

2. Для вычитания кривых 1 и 2 на рис. 26 диссертации использовалась «Нормировка на пик A», которая «предполагает равный вклад ионов Co^{2+} в формирование этих спектров». Из текста диссертации неясно какие были основания для такого предположения и как повлияет на выводы возможное неравенство долей ионов Co^{2+} на поверхности и в объеме образца.

3. В разделе 5.2 приведена оценка ширины запрещенных щелей в кобальтите $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ ($\delta=0.5$) $E_g = 0.05$ эВ, которая хорошо согласуется с представленным в диссертации теоретическим значением 0.04 эВ. Однако, в этом же разделе приводятся экспериментальные и теоретические значения запрещенных щелей для «родственного» кобальтита $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ ($\delta=0.5$), которые в 5 раз выше, $E_g \sim 0.25$ эВ. Единственное упомянутое отличие – «качество монокристаллов», что, однако, не должно влиять на результаты расчетов. Из текста диссертации не ясно: что можно получить из сравнения с $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$, а также нет ответа на вопрос о том, чьи монокристаллы «качественнее».

4. В результате выполнения анализа нейтронной дифракции установлено, что «Распределение кислородных вакансий по позициям выглядит следующим образом: позиции O (4c) являются наиболее обеднёнными кислородом. Позиции O (2s) и O (1g) в меньшей степени обеднены кислородом» (стр. 78). Подтверждаются ли эти выводы оценками энергии связи металл-кислород (энергиями формирования вакансий), которые достаточно легко выполняются современными методами квантовой химии?

Замечания технического характера:

- автор использует термин «промежуточно спиновое» состояние для обозначения состояний со спинами между высокими и низкими значениями. Это обозначение даже вынесено в заголовок секции 1.3. По всей видимости, это не совсем удачная калька с англ. *intermediate*. Более

правильно было бы говорить о промежуточных состояниях, или, хотя бы использовать дефис: «промежуточно-спиновое» как это было сделано в работе [154].

- В диссертации на стр. 60 сказано, что «Мультиплетные расчёты спектров ионов Co^{3+} для высокоспиновых и низкоспиновых состояний и ионов Co^{2+} , выполненные с использованием программного пакета STM4XAS [117], показаны в нижней части Рисунка 26 (а).» Однако, среди множества кривых, изображенных на рис. 26, найти расчет для ионов Co^{2+} не удастся. Это существенная потеря, поскольку далее по тексту обсуждается вклад в спектр от высокоспиновых состояний ионов Co^{2+} .

- В разделе 5.1 продемонстрирована практически линейная зависимость сдвига положения Co L-края от средней валентности атомов Co . Этот результат имел бы гораздо более высокую практическую ценность, если бы был построен интерполяционный полином (например, методом наименьших квадратов) и выполнена оценка точности интерполяции. Проблема точности существенна, поскольку вычисление «средней валентности $\langle \dots \rangle$ по химической формуле» (видимо, имеется в виду элементный состав) явно имеет высокую погрешность. Возможно, было бы надежнее вести речь не о «средней валентности», а о кислородном индексе « $5+\delta$ ».

- Подпись к рис. 31 «... (а) и пирамидах б ...» Не хватает скобок, должно быть «(б)».

- подпись к таблице 4: «... V_{iso} is — общий изотропный тепловой фактор ...» – лишнее «is». В заголовках столбцов Таблиц 3 и 4 приведены полные названия образцов, однако, в Таблице 5 используются аббревиатуры. Таблицы схожи смыслу — представляют результаты анализа нейтронной дифракции, следовало бы использовать одинаковую номенклатуру.

- В Таблице 3 приведены параметры решетки в ангстремах, а в Таблице 6 – в нанометрах. Несмотря на представление результатов разными методами – дифракции нейтронов и рентгеновских лучей – следовало бы использовать одинаковые единицы измерений.

Общая оценка диссертационной работы

Перечисленные замечания не снижают новизну и качество проведенных исследований, работа в целом оставляет благоприятное впечатление. Диссертация оформлена в соответствии с требованиями ВАК РФ к оформлению диссертаций, изложена доходчивым языком, читается с интересом, литературный обзор четко и лаконично обосновывает каждую

поставленную задачу исследования, содержит достаточное количество рисунков и таблиц, выполненных в высоком качестве, что оставляет приятное впечатление и облегчает восприятие содержания работы, текст сопровождается ссылками на публикации.

Соответствие паспорту специальности

Содержание диссертации соответствует:

- пункту 1 «Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы и свойств неорганических и органических соединений как в кристаллическом (моно- и поликристаллы), так и в аморфном состоянии, в том числе композитов и гетероструктур, в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления»,
- пункту 3 «Теоретическое экспериментальное изучение свойств конденсированных веществ в экстремальном состоянии (сильное сжатие, ударные воздействия, сильные магнитные поля, изменение гравитационных полей, низкие и высокие температуры), фазовых переходов в них и их фазовых диаграмм состояния» и
- пункту 7 «Теоретические расчёты и экспериментальные измерения электронной зонной структуры, динамики решётки и кристаллической структуры твёрдых тел»

Заключение по диссертационной работе


Диссертационная работа Логиновой М. С. на тему «Зарядовые и спиновые состояния ионов кобальта в многокомпонентных кобальтатах по данным рентгеновской спектроскопии» представляет собой завершённую научную квалификационную работу на актуальную тему. Новые научные результаты, полученные диссертантом, имеют существенное значение для российской науки в области физики конденсированного состояния, содержат решение важных фундаментальных и прикладных задач диагностики функциональных материалов для таких областей науки и техники как электротехника, энергетика, термоэлектрическое приборостроение, электрохимия. Выводы обоснованы, результаты исследования соответствуют мировому уровню. Автореферат соответствует содержанию диссертации. Диссертационная работа Логиновой Маргариты Сергеевны отвечает требованиям ВАК, п.9-14, Положения «О порядке присуждения ученых степеней» утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации №842 от

24.09.2013 (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, и паспорту специальности точки зрения актуальности, новизны и практической значимости полученных результатов, а ее автор, Логинова Маргарита Сергеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 Физика конденсированного состояния.

Доклад соискателя, диссертация и отзыв рассмотрены и обсуждены на объединенном заседании кафедр «Физика наносистем и спектроскопия», «Теоретическая и вычислительная физика», отделов рентгеновской спектроскопии, кристаллофизики Научно-исследовательского института физики ЮФУ федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования "Южный федеральный университет".


"7" апреля 2026 г., протокол № 8.

Заведующий кафедрой «Физика наносистем и спектроскопии»
Южного федерального
университета, д.ф.-м.н., доцент


Г.Э.Яловега

Подпись Г.Э. Яловега заверяю

Зам. декана физического факультета
по научной работе, д.ф.-м.н., доцент


Л.А.Авакян

Подпись Л.А.Авакяна заверяю

Почтовый адрес: федеральное государственное автономное образовательное учреждения высшего профессионального образования "Южный федеральный университет"


344006, г. Ростов-на-Дону, ул. Большая Садовая, 105/

Телефон: +7(863) 218-40-00.

Адрес электронной почты: inf@sfnedu.ru.

Феде
образоват
«ЮЖНЬ»
Личную п

С ОТЗЫВОМ ОЗНАКОМЛЕНА
10.04.2026 — М (ЛОГИНОВА М.С.)


"03"



Сведения о ведущей организации

по диссертации Логиновой Маргариты Сергеевны «Зарядовые и спиновые состояния ионов кобальта в многокомпонентных кобальтитах по данным рентгеновской спектроскопии»

по специальности 1.3.8. – Физика конденсированного состояния, представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет»
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	Южный федеральный университет, ФГАОУ ВО «ЮФУ», ЮФУ
Полное наименование кафедры	Кафедра физики наносистем и спектроскопии
Почтовый индекс, адрес организации	344006, г. Ростов-на-Дону, ул. Большая Садовая, 105/42
Веб-сайт	http://www.sfedu.ru/
Телефон	8(863) 305-19-90
Адрес электронной почты	info@sfedu.ru

Список основных публикаций работников ведущей организации по теме диссертаций в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет:

1. V. Nalbandyan, E. Zvereva, G. Yalovega, I. Shukaev, A. Ryzhakova, A. Guda, A. Stroppa, S. Picozzi, A. Vasiliev, M.-H. Whangbo Synthesis and characterization of $MnCrO_4$, a new mixed-valence antiferromagnet // *Inorganic Chemistry*. – 2013. – Vol. 52. – P.11850–11858.
2. Brzhezinskaya, M. Electronic Structure of Hydrogenated Carbon Nanotubes Studied by Core Level Spectroscopy / M. Brzhezinskaya, V. Shmatko, G. Yalovega, A. Krestinin, I. Bashkin, E. Bogoslavskaja // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. – 2014. – Vol. 196. – P. 99–103.
3. Шматко, В. А. Влияние морфологии и структуры поверхности на газсорбирующие свойства нанокompозитных материалов SiO_2CuO_x : исследования рентгеноспектральными методами / В.А. Шматко, Г.Э. Яловега, Т.Н. Мясоедова, М.М. Бржезинская, И.Е. Штехин, В.В. Петров // *Физика твердого тела*. – 2015. – Т. 57, № 2. – С. 380–387.
4. G.E. Yalovega, V.A. Shmatko, A.O. Funik and M.M. Brzhezinskaya Morphology, Atomic and Electronic Structure of Metal Oxide (CuO_x , SnO_x)

- Nanocomposites and Thin Films. *Advanced Materials: Manufacturing, Physics, Mechanics and Applications*. Eds. I.A. Parinov Shun-Hsyung Chang, V.Yu.Topolov. Springer Proceedings in Physics 175, Chapter 21. 2016. P.299-315.
5. Yalovega G. E. Influence of Cu/Sn mixture on the shape and structure of crystallites in copper-containing films: morphological and X-ray spectroscopy studies / G.E. Yalovega, T.N. Myasoedova, V.A. Shmatko, M.M. Brzhezinskaya, Y.V. Popov // *Applied Surface Science*. – 2016. – Vol. 372. – P. 93–99.
 6. Shmatko, V. Interaction between NiO_x and MWCNT in NiO_x/MWCNTs composite: XANES and XPS study / V. Shmatko, D. Leontyeva, N. Nevzorova, N. Smirnova, M. Brzhezinskaya, G. Yalovega // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* – 2017.- N 220 P.76-80.
 7. Яловега Г.Э., Шматко В.А., Фуник А.О., Невзорова Н.М. Нанокompозиты на основе оксидов 3d-металлов: исследования морфологии и структуры методами электронной микроскопии и рентгеновской спектроскопии. Изд. ЮФУ. -2017. 175 с. ISBN 978-5-9275-2415-0.
 8. Yalovega Galina, Chemical Bonding Specifics of Hybrid Metal-Polymer Nanocomposites Based on Cobalt Nanoparticles and Polyacrylonitrile / Yalovega Galina, Semenistaya Tatyana: X-Ray Spectroscopy Investigation // *Solid State Phenomena* - 2017-05-25. P. 175-178.
 9. G.Yalovega, T.Semenistaya, V.Shmatko, M.Kremennaya, N.Tsud Investigation of the Co/polyacrylonitrile nanocomposite electronic structure: X-ray spectroscopy analysis/*Radiation Physics and Chemistry*. 2020. 175. P108256.
 10. Oleg V. Konovalov, Natalia N. Novikova, Mikhail V. Kovalchuk, Galina E. Yalovega, Alexey F. Topunov, Olga V. Kosmachevskaya, Eleonora A. Yurieva, Alexander V. Rogachev, Alexander L. Trigub, Maria A. Kremennaya, Valentin I. Borshchevskiy, Daniil D. Vakhrameev, Sergey N. Yakunin XANES measurements for studies of adsorbed protein layers at liquid interfaces// *Materials*. 2020, V.13(20). P.4635.
 11. (Reviews) G. E. Yalovega, M. A. Kremennaya Structural Diagnostics of Biological Systems Based on X-Ray Absorption Spectroscopy// ISSN 1063-7745, *Crystallography Reports*, 2020, Vol. 65, No. 6, pp. 813–820.
 12. Yalovega G.E., Brzhezinskaya M., Dmitriev V.O., Shmatko V.A., Ershov I.V., Ulyankina A.A., Chernysheva D.V., Smirnova N.V. Interfacial Interaction in MeO_x/MWNTs (Me–Cu, Ni) Nanostructures as Efficient Electrode Materials for High-Performance Supercapacitors // *Nanomaterials*. 2024, Vol. 14, No. 11, p. 947.

13.. Myasoedova T.N, Nedoedkova O.V, Kalusulingam R., Popov Y.V., Mikheykin A.S., Konstantinov A.S., Zhengyou L., Mikhailova T.S., Shmatko V.A., Yalovega G.E. Fabrication of Ni-Polyaniline/Graphene Oxide Composite Electrode with High Capacitance and Water Splitting Activity // Chemphyschem. 2024, Vol. 25, No. 15. e202300795.

Верно

Зав. кафедрой
физики наносистем и спектроскоп

Яловега Галина Эдуардовна не с

Главный ученый секретарь

« 04 » апреля 2024 г.



Г.Э.Яловега

ртного совета ВАК.

О. С. Мирошниченко