

**ОТЗЫВ**  
**официального оппонента**  
**на диссертацию Лановского Романа Андреевича**  
**«Магнитное упорядочение в твердых растворах  $Sr_{1-x}Y_xCoO_{3-\delta}$  и  $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Ni_yO_{3-\gamma}$  со структурой типа перовскита»,**  
**представленной на соискание ученой степени**  
**кандидата физико-математических наук**  
**по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния**

**1. Соответствие диссертации специальности и отрасли науки, по которым она представлена к защите**

Диссертация Лановского Романа Андреевича «Магнитное упорядочение в твердых растворах  $Sr_{1-x}Y_xCoO_{3-\delta}$  и  $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Ni_yO_{3-\gamma}$  со структурой типа перовскита» полностью соответствует отрасли физико-математических наук, паспорту специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния, согласно Приказу Высшей аттестационной комиссии Республики Беларусь 31.05.2023 № 131, из которого следует, что проводимые в работе исследования соответствуют:

Разделу I. Отрасль науки – Физико-математические науки.

Разделу II. Формула специальности - Физика конденсированного состояния – область науки и техники, объектом исследований которой являются вещества в твердом и жидком агрегатных состояниях. Предметом исследований являются процессы получения и модификации таких веществ, их элементный и фазовый состав, структура, физические свойства и применение в науке и технике.

Разделу III. Области исследований

- п.3 Фазовые превращения и диаграммы состояния конденсированных сред;
- п.4 Химические связи в конденсированных средах. Свойства конденсированных сред с дефектами структуры;
- п.5 Изменение состава, структуры и свойств конденсированных сред внешними воздействиями;
- п.10 Моделирование структуры и свойств конденсированных сред.

Работа посвящена комплексному изучению кристаллической и магнитной структуры, магнитных и электротранспортных свойств сложных оксидов кобальта со структурой перовскита. Таким образом, основные научные результаты диссертации, положения, выносимые на защиту, полностью соответствуют пунктам 3, 4, 5 и 10 раздела III (Области исследований) паспорта специальности.

**2. Актуальность темы диссертации**

Сильнокоррелированные оксидные системы ионов переходных металлов привлекают значительное внимание многих ученых, как с фундаментальной, так и с практической точек зрения. Наличие сильной зависимости магнитных и электрических свойств от химического состава, структурных особенностей и условий синтеза сложных оксидов открывают широкие перспективы использования на практике данного класса материалов. Вариативность физико-химических свойств редкоземельных кобальтитов обусловлена не только возможностью ионов кобальта находиться в различных зарядовых состояниях с распределением по нескольким кислородным координациям, но и наличием нескольких возможных спиновых

состояний с демонстрацией спинового кроссовера. Это может приводить к появлению необычных магнитных и электротранспортных свойств, их зависимости от концентрации ионов-заместителей и/или внешних параметров, таких как температура или давление. Величина расщепления кристаллического поля  $\Delta_{cf}$  в оксидах кобальта имеет тот же порядок величины, что и внутриатомная Хундовская обменная энергия  $J_{ex}$ , т.е. энергетическая щель между  $t_{2g}$  и  $e_g$  состояниями мала. Так ион  $Co^{3+}$  может находиться в низкоспиновом, промежуточном спиновом и высокоспиновом состояниях.

Исследование сложных оксидов кобальта со структурой перовскита на протяжении долго времени является актуальной задачей, которой занимается ряд научных коллективов во всем мире. Несмотря на внушительное количество работ по данной тематике, многие проблемы все еще остаются нерешенными ввиду сложной корреляции между зарядовыми и спиновыми состояниями, орбитальным упорядочением, большой вариативности получаемых кристаллических структур.

Таким образом, все вышесказанное свидетельствует об актуальности проводимых исследований в диссертационной работе Лановского Р.А. с точки зрения современного состояния и потребностей развития знаний в области твердых растворов анион-дефицитных кобальтитов со структурой перовскита с различным фактором толерантности Гольдшмидта  $Re_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Ni_yO_{3-\delta}$ , а именно -  $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Ni_yO_{3-\delta}$  с одновременным замещением в А- и В-подрешетках и слоистых кобальтитов  $Sr_{1-x}Y_xCoO_{3-\delta}$  из семейства 314.

### **3. Степень новизны результатов, полученных в диссертации, и научных положений, выносимых на защиту**

Полученные в диссертационной работе результаты и положения, выносимые на защиту, несомненно, являются принципиально новыми и важными, как с фундаментальной точки зрения, так и с позиции практической направленности. В результате комплексного исследования твердых растворов кобальтитов  $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Ni_yO_{3-\delta}$  и  $Sr_{1-x}Y_xCoO_{3-\delta}$  со структурой перовскита соискателем на основании анализа достоверных экспериментальных данных был сделан ряд выводов, основные из которых представлены в положениях, выносимых на защиту. Среди наиболее важных результатов следует отметить следующие:

1. Установлено, что в слоистой системе  $Sr_{1-x}Y_xCoO_{3-\delta}$  ( $0.05 \leq x \leq 0.35$ ) при увеличении степени химического замещения происходит изменение структурно-фазового состояния, а именно продемонстрировано, что элементарная ячейка меняется от тетрагональной  $I4/mmm$  ( $2a_p \times 2a_p \times 4a_p$ ) к моноклинной  $A2/m$  с двумя различными сверхструктурами:  $4\sqrt{2}a_p \times 2\sqrt{2}a_p \times 4a_p$  ниже температуры магнитного упорядочения и  $2\sqrt{2}a_p \times 2\sqrt{2}a_p \times 4a_p$  выше температуры магнитного упорядочения.

2. Объяснена причина формирования высокотемпературной ферромагнитной компоненты в твердых растворах  $Sr_{1-x}Y_xCoO_{3-\delta}$ . Показано, что причина обусловлена наличием моноклинных искажений кристаллической решетки и орбитального упорядочения в анион-дефицитных слоях  $CoO_{4+\gamma}$ . Следует отметить, что ранее не было прямого подтверждения данного факта и причина формирования ферромагнитной компоненты в твердых растворах кобальтитов являлась предметом дискуссии.

3. Представлены объяснения поведения температурных и полевых зависимостей намагниченности твердых растворов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  при изменении концентрации ионов  $\text{Y}^{3+}$ . Так, в частности, представлено объяснение механизма температурного перехода парамагнетик–«ферромагнетик»–антиферромагнетик для составов с  $x > 0.2$ , являющегося следствием уменьшения объема элементарной ячейки, приводящего к орбитальному разупорядочению в анион-дефицитных слоях.

4. Впервые синтезированы твердые растворы анион-дефицитных кобальтитов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\gamma}$  ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ,  $0.05 \leq y \leq 0.25$ ) и установлено существование нескольких концентрационных областей с сильно отличающимися свойствами, меняющимися от характерных для спинового кластерного стекла с полупроводниковым типом проводимости до близких к чисто ферромагнитному металлическому состоянию по мере увеличения концентрации ионов-заместителей.

5. Установлена взаимосвязь кристаллической структуры с магнитными и электротранспортными свойствами анион-дефицитных кобальтитов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\gamma}$  в зависимости от концентрации ионов-заместителей  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ .

#### **4. Обоснованность и достоверность выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации**

Автором предложен и обоснован порядок проведения диссертационного исследования. Обоснование основывается на результатах комплексного анализа литературных данных. Достоверность экспериментальных результатов подтверждена использованием при выполнении настоящей работы широкого спектра современных экспериментальных методов и оборудования, обеспечивающих высокую точность измерений, а также тщательной обработкой полученных результатов. Выводы, результаты и рекомендации, представленные в диссертационной работе, являются обоснованными, т.к. сделаны основе анализа достоверных экспериментальных данных и не противоречат современным представлениям о физике конденсированного состояния. Результаты получены в широкой международной кооперации и прошли апробацию на международных конференциях. Широкая опубликованность результатов в высокорейтинговых научных журналах также подтверждает обоснованность и достоверность выводов и рекомендаций в диссертации.

Таким образом, использование перечисленного комплекса методов исследований в полной мере подтверждают обосновать полученных научных результатов. Обоснованность и достоверность выводов и рекомендаций диссертации не вызывает сомнений.

#### **5. Научная, практическая, экономическая и социальная значимость результатов диссертации с указанием рекомендаций по их использованию**

Научная значимость работы заключается в развитии представлений о механизмах магнитного и орбитального упорядочений, структурных превращений и магнитных и электротранспортных свойств в материалах на основе сложных оксидов переходных металлов со структурой перовскита.

Практическая значимость полученных результатов заключается в том, что они могут внести значительный вклад в развитие технологической и инженерной базы электронной промышленности; могут быть использованы при проведении научно-практических работ, связанных с исследованием и прогнозированием свойств новых

функциональных материалов со структурой перовскита, чтении лекций в высших учебных заведениях. Полученные результаты имеют большой потенциал для разработки функциональных магнитных материалов с целью их интегрирования с микроэлектронной технологией (материалы спинтроники), альтернативных термоэлектрических материалов, а также в качестве материала мембран для твердооксидных топливных элементов.

Экономический эффект может быть достигнут в случае использования результатов для разработки устройств микро- и нанoeлектроники, спинтроники, новых термоэлектрических элементов и мембран твердооксидных топливных элементов. Это может привести к повышению производительности и уменьшению затрат энергии соответствующих устройств, предназначенных для применения в интересах экономики Республики Беларусь, а также при экспортных поставках за ее пределы.

Социальная значимость диссертационных исследований заключается в повышении международного научного рейтинга организации, в которой выполнялась диссертационная работа (ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»), поскольку основные результаты диссертационной работы опубликованы в журналах с высоким импакт-фактором и хорошо цитируются научным сообществом, а также использованы при внедрении в учебный процесс учреждений образования РБ.

#### **6. Опубликованность результатов диссертации в научной печати**

Материалы диссертации опубликованы в 13 научных работах, из них 5 статей, соответствующих пункту 19 «Положения о присуждении ученых степеней и присуждении ученых званий в Республике Беларусь». Результаты диссертационных исследований докладывались и обсуждались на научных, в том числе и на международных конференциях, о чем свидетельствуют 6 статей в сборниках материалов конференций, 2 тезиса докладов на международных и республиканских конференциях. Все публикации имеют непосредственно отношение к теме диссертации и достаточно полно отражают ее содержание. Таким образом, результаты диссертационных исследований в требуемом объеме освещены в рецензируемых научных изданиях и доложены на научных форумах.

#### **7. Соответствие оформления диссертации требованиям ВАК**

Диссертационная работа Лановского Р.А. изложена на 121 странице и состоит из введения, общей характеристики работы, основной части (5 глав), заключения и списка литературных источников, оформленных в едином стиле. В представленный библиографический список входит 122 цитируемых источников, а также 13 авторских работ (опубликованных в соавторстве). Материал диссертационной работы изложен понятно, грамотно, в логической последовательности.

Автореферат правильно и в полном объеме отражает содержание диссертации. Изложение материала в диссертации и в автореферате осуществляется в соответствии с принятой терминологией, логически стройное и последовательное в методическом отношении. Приведенные иллюстрации в достаточной степени отражают и поясняют полученные результаты. Таким образом, оформление диссертации в целом соответствует требованиям ВАК Республики Беларусь.

## **8. Соответствие научной квалификации соискателя ученой степени, на которую он претендует**

Диссертационная работа Лановского Р.А. содержит новые научно обоснованные результаты, использование которых обеспечивает решение важных для материаловедения задач и отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Выполненная работа позволяет судить о наличии у соискателя требуемого уровня научной квалификации, соответствующей учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07– физика конденсированного состояния.

Анализ содержания диссертации в целом, используемых методов исследования и полученных результатов показывает, что научная квалификация Лановского Р.А. соответствует учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07– физика конденсированного состояния.

## **9. Замечания по диссертации**

В результате изучения диссертационной работы и автореферата диссертации можно сделать ряд замечаний и комментариев:

1. Первая часть раздела «Особенности магнитного упорядочения в кобальтитах со структурой перовскита» написана излишне академически (приводятся общие описания эффекта Яна-Теллера, обменных взаимодействий и т.д.). Эта информация избыточна.

2. Следует отметить довольно вольное использование автором научной терминологии, например «...окислительное состояние», «разбавление ферромагнитной матрицы», а зачастую и довольно узконаправленной терминологии, которая встречается в литературе в основном среди исследователей, которые занимаются непосредственно кобальтитами, например «стекольный ферромагнетизм», «небольшой ферромагнитной компоненты», «семейство «314» кобальтитов», что требует дополнительных пояснений. Данная трактовка ряда терминов затрудняет восприятие для широкого круга научной общественности (более понятно для узкопрофильных специалистов).

3. В разделе «Методы получения и исследования кобальтитов» описание некоторых установок и методов приводится излишне подробно (эта информация избыточна.), в то время как иные методы исследования описаны кратко. Например, без ущерба для качества восприятия диссертации можно было бы опустить рисунок 2.1 (принципиальная схема VSM магнитометра).

4. В подразделе 2.1 «Синтез образцов» говорится «Для синтеза твердых растворов LSCNO использовались реактивы высокой чистоты  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiO}$ , взятые в...» и «Для синтеза твердых растворов SYCO были взяты оксиды  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и карбонат  $\text{SrCO}_3$  высокой чистоты в...», однако точная марка чистоты (ОСЧ, ХЧ и т.д.) каждого из реактивов не указана.

5. Несмотря на довольно подробное описание метода иодометрического титрования (подраздел 2.4), при описании точности метода автор пишет «Каждый образец твердых растворов LSCNO протитрован от 5 до 7 раз для достижения высокой точности определения кислородного индекса и исключения возможных ошибок на одном из этапов титрования. Кроме того, проводилось холостое

титрование (без образца), чтобы убедиться, что атмосферный кислород не влияет на результаты.», т.е. автором не указана погрешность измерений кислородного индекса.

6. В диссертационной работе погрешности измерения приведены только в таблицах и не приводятся на рисунках.

7. Не на всех рисунках рентгено- и нейтронограмм приведена индексация брэгговских рефлексов (рисунок 3.4 стр. 54), либо приведена не полностью (рисунки 4.2, 4.3 стр. 74, 75).

8. Для твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$  кислородный индекс для двух серий несколько отличается, например, согласно данным, представленным в диссертационной работе, для состава с  $x = 0.3$   $y = 0.1$  среднее окислительное состояние ионов кобальта для первой серии составляет 3.058 и 3.067 для второй серии, а для состава с  $x = 0.5$   $y = 0.05$  уже 3.284 и 3.095 соответственно. Соискателю необходимо пояснить почему при описании свойств твердых растворов LSCNO формальное наличие ионов Co валентности, отличной от 3+, не учитывалось в модели.

9. Диссертационная работа сфокусирована на экспериментальной части (порошковая дифракция, магнитометрия и др.). Для дополнения экспериментальной части и более комплексного понимания исследуемых твердых растворов было бы полезно наличие таких теоретических расчетов соответствующих твердых растворов, как DFT.

10. В рекомендациях по практическому применению автор работы указывает на возможность использования слоистых стронций-иттриевых кобальтитов в качестве мембран в твердооксидных топливных элементах. Подобные выводы без проведения соответствующих изменений скорее являются предположением, чем конкретной рекомендацией.

11. В автореферате на некоторых рисунках не указаны особенности проведения измерений. Например, рисунок 5г (стр. 13 автореферата) не отмечено какая кривая на температурных зависимостях удельной намагниченности соответствует ZFC- и FC-режимам, как это отмечено на рисунке 5б.

12. В тексте диссертации имеется ряд опечаток технического характера, не влияющих на результаты работы.

Однако, сделанные замечания носят уточняющий характер и не снижают общей высокий научный уровень результатов диссертационного исследования, а также положений и выводов, выносимых на защиту. Общая оценка диссертационной работы – крайне положительная.

## **10. Заключение**

Диссертация Лановского Романа Андреевича «Магнитное упорядочение в твердых растворах  $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  и  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\gamma}$  со структурой типа перовскита», выполненная под научным руководством кандидата физико-математических наук, Бушинского М.В., является актуальной и законченной научной работой, имеет высокую научную и практическую значимость.

Содержание диссертационной работы соответствует отрасли физико-математических наук, паспорту специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Цель диссертации достигнута, задачи выполнены в полном объеме, а соискатель заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния за новые научно обоснованные результаты в области синтеза и исследования многокомпонентных оксидных систем переходных металлов, которые содержат:

1. Результаты исследований состава и структурно-фазового состояния твердых растворов в системе слоистых кобальтитов  $Sr_{1-x}Y_xCoO_{3-\delta}$  ( $0.05 \leq x \leq 0.35$ ) и анион-дефицитных кобальтитов  $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Ni_yO_{3-\gamma}$  ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ,  $0.05 \leq y \leq 0.25$ ) в зависимости от концентрации ионов-заместителей. Демонстрация фазовых переходов и структурных искажений с объяснением причин их формирования в объектах исследования является предпосылкой для объяснения природы магнитных и магнитотранспортных свойств сложных оксидов кобальта со структурой перовскита.

2. Установление корреляции химического состава (концентрация ионов-заместителей, анионная стехиометрия), зарядового и спинового состояния ионов кобальта, а также магнитных/электрических свойств объектов исследований является важным этапом для понимания особенностей магнитного упорядочения сильнокоррелированных оксидных систем.

Представленные в диссертационной работе результаты в совокупности являются значительным достижением в области физики конденсированного состояния и вносят значительный вклад в развитие оксидных неметаллических магнетиков.

12.06.2024 г.

**Официальный оппонент:**

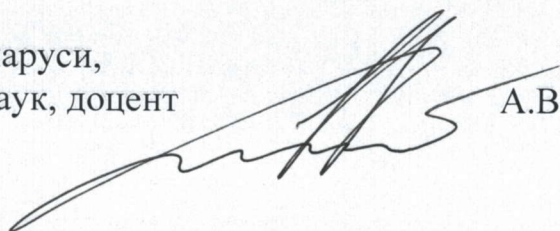
Академик-секретарь

Отделения химии и наук о Земле

Национальной академии наук Беларуси,

доктор физико-математических наук, доцент

А.В. Труханов



Личную подпись А. В. Труханов (фамилия, инициалы)  
удостоверяю:  
начальник отдела кадров, Главного  
управления кадров и кадровой политики  
аппарата НАН Беларуси  
А. В. Труханов (подпись) (инициалы, фамилия)  
20

