

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Виноградова Александра Степановича

на кандидатскую диссертацию Свяжина Артема Дмитриевича

«Рентгеновские абсорбционные и эмиссионные спектры и локальная атомная и электронная структура сплавов и соединений на основе железа, кобальта и молибдена»
по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Актуальность работы. Многообразие физико-химических свойств соединений атомов переходных элементов в значительной степени обусловлено наличием у этих атомов частично заполненных субвалентных nd -электронных оболочек. Поэтому получение детальной информации об электронном строении nd -атомов в соединениях остается важнейшей задачей современной спектроскопии. Мощным экспериментальным методом получения информации об энергетическом распределении, атомно-орбитальном составе и угловой симметрии низколежащих свободных nd -электронных состояний и пространственной структуре ближайшего окружения для поглощающего атома является рентгеновская абсорбционная спектроскопия. Комбинирование спектров поглощения с рентгеновскими эмиссионными (флуоресцентными) и фотоэлектронными спектрами существенно увеличивает возможности рентгеноспектральных исследований материалов, которые дополнительно расширяются благодаря использованию интенсивного синхротронного излучения (СИ) рентгеновского диапазона и разработке новых экспериментальных методик, основанных на применении вторичных процессов – резонансного неупругого рентгеновского рассеяния (RIXS), резонансной фотоэмиссии (ResPES), фотоэмиссии с угловым и спиновым разрешением и др. В связи с вышесказанным, диссертационная работа Свяжина А.Д., посвященная изучению свободных $4d$ -состояний молибдена в ряде соединений с помощью рентгеновских $Mo\ L_3(2p_{3/2})$ -спектров поглощения, измеренных с высоким энергетическим разрешением с использованием RIXS и СИ, характеристики чувствительности структурных параметров полученных спектров к степени окисления и локальному окружению атомов Mo , а также применению рентгеновских $K\alpha_{1,2}$ -спектров эмиссии для определения спиновых моментов атомов железа и кобальта в их модельных соединениях, сплавах Гейслера на основе железа и нанопорошках $TiO_2:Co$, вне всякого сомнения является актуальной.

Содержание работы. Диссертационная работа Свяжина А.Д. состоит из введения, трех глав и заключения, а также содержит четыре приложения. Она изложена на 108 страницах, включает 35 рисунков, 5 таблиц и список цитируемой литературы из 169 наименований. Во "*Введении*" обоснована актуальность темы исследования, указаны основная цель и задачи диссертационной работы, отмечены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, описаны методология и методы выполненного исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту, и приведены сведения об апробации результатов. В первой главе "Литературный обзор" дано краткое описание базовых понятий и важнейших литературных сведений по теме диссертационного исследования, таких как (i) метод получения тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения с высоким энергетическим разрешением посредством детектирования парциального выхода флуоресценции в рамках метода резонансного неупругого рентгеновского рассеяния (RIXS), (ii) результаты предыдущих исследований соединений молибдена методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии в области $Mo\ L_{2,3}(2p_{1/2,3/2})$ -краев поглощения, (iii) рентгеновская эмиссионная спектроскопия внутренних уровней как метод исследования локальных спиновых моментов атомов переходных $3d$ -

металлов. Во второй и третьей главах обсуждаются данные экспериментальных исследований (i) электронного строения соединений молибдена, полученные автором на основе анализа $\text{Mo}L_{2,3}(2p_{1/2,3/2})$ -спектров поглощения высокого разрешения, измеренных методом RIXS, (ii) магнитной структуры атомов железа и кобальта в соединениях путем измерения и анализа их $K\alpha_{1,2}$ -спектров эмиссии, а также рассматриваются данные теоретических расчетов электронной структуры и $L_3(2p_{3/2})$ -спектров поглощения соединений Мо, выполненных с использованием пакетов Wien2k и FDMNES, и результаты их прямого сравнения с экспериментальными спектрами. В приложениях А – Г детально описаны оптическая схема рентгеновского спектрометра TEXS с одиннадцатью кристаллами-анализаторами для рентгеновских фотонов с энергиями 1,5-5 кэВ и его практическая реализация на ондуляторном канале СИ ID26 (ESRF, г. Гренобль, Франция), приведен разработанный автором математический алгоритм настройки кристаллов-анализаторов спектрометра TEXS и даны пояснения для использованных параметров расчетов, выполненных в диссертации.

В целом работу Свяжина А.Д. можно охарактеризовать как *оригинальное и успешное рентгеноспектральное исследование особенностей электронной и магнитной структуры ряда перспективных материалов – соединений молибдена, железа и кобальта*. Большинство исследований выполнено в вакууме и частично при низких температурах с высоким энергетическим разрешением при использовании мощного спектроскопического оборудования одного из ведущих международных центров СИ – ESRF (Гренобль, Франция). Всё это обеспечило автору возможность полноценного использования современных методов рентгеновской абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии в спектральном диапазоне между жестким и мягким излучением и получения оригинальных данных об электронных и магнитных свойствах исследованных материалов.

Научная новизна диссертации определяется полученными автором оригинальными результатами, такими как: (i) $L_3(2p_{3/2})$ XANES-спектры поглощения Мо в ряде соединений, впервые измеренные с высоким энергетическим разрешением методом RIXS в режиме регистрации парциального выхода $\text{Mo}L\alpha_1$ флуоресценции с помощью 11-кристалльного рентгеновского спектрометра TEXS на канале СИ ID26 (ESRF); (ii) расщепление кристаллическим полем атомов лигандов свободных $4d$ -состояний атома молибдена, переходы Мо $2p_{3/2}$ -электронов в которые ответственны за "белые линии" в $\text{Mo}L_3(2p_{3/2})$ -спектрах поглощения, и связь асимметрии второго компонента расщепленной "белой линии" в спектрах соединений Мо с симметрией ближайшего атомного окружения для атома молибдена; (iii) возможность получения информации о радиальном упорядочении атомов вокруг поглощающего центра из интенсивностей и формы спектральных особенностей, следующих за белой линией; (iv) количественное согласие для металлического Мо и его соединений MoS_2 , MoO_2 , CaMoO_4 рассчитанных плотностей свободных электронных состояний и соответствующих Мо $L_3(2p_{3/2})$ -спектров поглощения при учете потенциала остовой вакансии в *ab initio* расчетах; влияние заселенности $4d$ -орбиталей Мо на величину их расщепления в кристаллическом поле; (v) одинаковое относительное влияние эффекта переноса заряда с $2p$ -орбиталей кислорода на $3d$ -орбитали железа в положительном потенциале остовой вакансии на ширину $K\alpha_1$ линии и форму $K\beta_{1,3}$ спектра; (vi) продемонстрированная возможность получения с высокой точностью (в пределах $\pm 0,08 \text{ мВ}$) величины локальных спиновых моментов на атомах железа в металлических сплавах на основе анализа рентгеновских $K\alpha_{1,2}$ -спектров эмиссии;

выявленные преимущества применения $K\alpha_{1,2}$ -спектров по сравнению с $K\beta_{1,3}$ -спектрами; (vii) обнаруженная независимость магнитных моментов на атомах железа в сплавах Гейслера Fe_2MeAl (где $Me=V...Ni$), свидетельствующая о локализованном характере моментов; (viii) подтверждение на основе анализа рентгеновских $Co K\alpha_{1,2}$ -спектров эмиссии уменьшения магнитного момента на атомах кобальта в соединении $Ti_{0,965}Co_{0,035}O_2$ после восстановительного отжига.

Обоснованность и достоверность основных результатов и выводов диссертации Свяжина А.Д. обеспечивается корректностью постановки задач работы, высоким уровнем используемой экспериментальной техники в сочетании с мощными спектроскопическими методиками и точностью настройки и калибровки спектрометров, надежной аттестацией образцов, профессиональным применением современных научных концепций анализа экспериментальных данных, хорошей воспроизводимостью и внутренней непротиворечивостью результатов работы, согласием с данными предыдущих экспериментальных исследований и результатами теоретических расчетов, выполненных с использованием корректных приближений.

Теоретическая и практическая значимость результатов диссертации определяется (i) высоким качеством измеренных спектров, обеспечившим их надежный анализ с последующим установлением зависимости параметров тонкой структуры от геометрии локального окружения и состояния окисления поглощающего атома Mo , радиального упорядочения атомов лигандов вокруг него; (ii) данными расчетов электронной структуры и спектров поглощения для соединений Mo , которые объяснили влияние потенциала остовой дырки и мультиплетных эффектов на тонкую структуру спектров, а также заселенности $4d$ -орбиталей на величину их расщепления кристаллическим полем; (iii) разработанным способом исследования локальных спиновых моментов атомов $3d$ -элементов в соединениях с помощью $K\alpha_{1,2}$ -спектров эмиссии. Эти результаты важны для понимания и описания физических эффектов, формирующих структуру $L_3(2p_{3/2})$ -спектров поглощения атомов других $4d$ -элементов, а $K\alpha_{1,2}$ -спектры будут также полезны при экспресс-анализе соединений с низким содержанием исследуемого элемента благодаря на порядок большей интенсивности $K\alpha_{1,2}$ -линий в сравнении с ранее использованными $K\beta_{1,3}$ - и $K\beta'$ -линии. Установленный локализованный характер магнитных моментов на атомах железа в сплавах Гейслера Fe_2MeAl (где $Me=Ti...Ni$) обеспечивает понимание процессов взаимодействия, ответственных за формирование магнитного порядка в данном семействе сплавов, и будет способствовать получению в будущем новых материалов с заданными свойствами.

При ознакомлении с диссертацией возникли **следующие вопросы и замечания:**

1. В разделе 1.1 на стр.13 утверждается, что "... если экспериментальная станция не оборудована инструментами для измерений на пропускание, тогда $\mu(E)$ [коэффициент поглощения] измеряется детектированием вторичного процесса, сопровождающего поглощение, – выхода рентгеновской флюоресценции из образца (см. рисунок 1.1(б)). Интенсивность вторичного процесса, измеренная как функция энергии падающего пучка, с хорошей точностью является пропорциональной $\mu(E)$...".

Непонятно, почему не упоминается более популярный и корректный метод регистрации спектра поглощения твердофазного образца посредством детектирования конкурирующего вторичного процесса – полного (парциального) выхода фотоэмиссии?
Далее, спектр поглощения, полученный методом RLXS, может лишь приближенно

рассматриваться в качестве спектра поглощения, поскольку наряду с полезной информацией о свободных электронных состояниях поглощающего атома этот спектр, как правило, содержит избыточные полосы и некорректно передает спектральное распределение интенсивностей поглощения (сил осцилляторов) [16–20]. Кроме того, он обычно сильно искажен за счет эффекта самопоглощения вторичного излучения в образце, что приводит к сильному нарушению пропорциональности выхода флуоресценции коэффициенту истинного поглощения пропорциональной $\mu(E)$. Эти аспекты использованной методики получения информации о свободных nd -электронных состояниях отражены в обзоре (стр. 13-18) далеко неполно.

2. В разделе 1.3 (стр.25) автор пишет «Среди них [методов] одним из наиболее широко применяемых является *ctc-XES* (*core-to-core X-ray emission spectroscopy* – рентгеновская эмиссионная спектроскопия остовных уровней). Являясь локальным методом, исследующим электронные состояния на расстояниях, не превышающих длины атомных орбиталей, *ctc-XES* нечувствительна к магнитному упорядочению ...». Непонятно, что понимается под длиной атомных орбиталей и о каких электронных состояниях идет здесь речь?

3. На стр.28 утверждается: «Обменное $2p$ - $3d$ взаимодействие приводит к уширению обеих линий, при этом на форму $K\alpha_2$ -линии дополнительное влияние оказывают переходы Костера-Кронига [10].» При этом ничего не говорится о механизмах этих уширений.

4. На стр. 30 утверждается «При создании остовой дырки, электростатическое поле на атоме изменяется, вызывая сдвиг $3d$ орбиталей в сторону более низких энергий относительно уровня Ферми...» Это выражение некорректно, поскольку важным здесь является то, что остовная вакансия уменьшает экранировку кулоновского поля ядра в области локализации $3d$ -электронов, приводя к увеличению их энергии связи.

5. На стр.34 описывается двухшаговая нормировка экспериментальных спектров: «Спектры были нормированы на интенсивность падающего пучка, Затем спектры были нормированы на одинаковую площадь под каждой кривой в диапазоне 40 эВ от края поглощения сопоставления друг с другом.» Второй шаг понятен только в случае истинных спектров поглощения, корректно передающих интенсивности абсорбционных переходов. Для спектров поглощения, полученных методом RIXS, требуются разъяснения.

6. На стр.37-38 обсуждается положение $L_3(2p_{3/2})$ -края поглощения Mo для ряда его соединений в спектрах, полученных методом RIXS, причем край определяется как «Энергетическое положение первой точки перегиба спектров (по которой определяется так называемый край поглощения рентгеновских лучей) ...». Почти все экспериментальные спектры (рис. 2.2) начинаются с «белых линий» и рассматривать первые точки перегиба на них как край поглощения некорректно, поскольку край рентгеновского поглощения всегда связывается с началом абсорбционных переходов в континуум. Более того, положения края в спектрах, обсуждаемых автором, в тексте не указаны и на спектрах не отмечены.

7. На стр.45-46 утверждается «В теории кристаллического поля взаимодействие между металлическим центром и лигандами сводится к простому электростатическому взаимодействию, и величина расщепления кристаллическим полем пропорциональна расстоянию металл-лиганд.» Это неверно – расщепление обратно пропорционально пятой степени этого расстояния (см. И.Б. Берсукер. Электронное строение и свойства координационных соединений. Л., Химия, 1976).

8. Следует также отметить наличие в работе различного рода пропусков, опечаток, терминологических неточностей и т.п.: (i) на рис. 1.13 и в подписи к нему не указан объект исследования (стр. 29); (ii) на стр. 30: «рисунки ??(а) и (б)»; (iii) вместо подписи к табл. 4 «Параметры пиков в соединениях с расщепленными белыми линиями.» должно быть «Параметры пиков в спектрах с расщепленными белыми линиями.» (стр. 43); (iv) на стр. 53 некорректно указаны неприводимые представления группы O_h : «Орбитали $t_{2g}(d_{xz}, d_{yz})$ и $e_g(d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$ симметрии...» вместо «Орбитали $t_{2g}(d_{xz}, d_{yz}, d_{xy})$ и $e_g(d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$ симметрии...» и др.

Сделанные замечания не затрагивают основные результаты и выводы диссертации Свяжина А.Д. и не сказываются на высокой оценке работы, представляющей решение ряда актуальных задач в области атомной и электронной структуры сплавов и соединений на основе железа, кобальта и молибдена с использованием современных методов рентгеновской спектроскопии. Тема и содержание диссертации соответствуют специальности 1.3.8. «Физика конденсированного состояния». Основные результаты докладывались на различных международных конференциях и научной сессии ИФМ УрО РАН, они представлены в семи работах, из которых четыре работы опубликованы в рецензируемых изданиях, входящих в Перечень ВАК и индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus. Автореферат правильно отражает содержание диссертации, а выносимые на защиту положения соответствуют основным результатам, полученным в работе.

Заключение. Диссертация Свяжина А.Д. «Рентгеновские абсорбционные и эмиссионные спектры и локальная атомная и электронная структура сплавов и соединений на основе железа, кобальта и молибдена» представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, в которой содержится решение актуальной и важной задачи физики конденсированного состояния. Считаю, что диссертационная работа «Рентгеновские абсорбционные и эмиссионные спектры и локальная атомная и электронная структура сплавов и соединений на основе железа, кобальта и молибдена» и форма её представления соответствуют всем требованиям Положения о присуждении ученых степеней, а её автор **Свяжин Артем Дмитриевич** заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Профессор кафедры электроники твёрдого тела физического факультета ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», доктор физико-математических наук, профессор


Виноградов Александр Степанович
11.09.2023

Служебный адрес, телефон:

198504 Санкт-Петербург, Старый Петергоф, СПбГУ,

ул. Ульяновская, д.1; (812) 428-43-52; e-mail: a.vinogradov@spbu.ru

Личную подпись

заверяю
И.О. начальника отдела кадров №3
И.И. Константинова
11.09.2023

Текст документа размещен
в открытом доступе
на сайте СПбГУ по адресу
<http://spbu.ru/science/expert.html>

Сведения об официальном оппоненте

по диссертационной работе Свяжина Артема Дмитриевич
на тему «Рентгеновские абсорбционные и эмиссионные спектры и локальная
атомная и электронная структура сплавов и соединений на основе железа,
кобальта и молибдена»,
представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических
наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Фамилия Имя Отчество оппонента	Виноградов Александр Степанович
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	01.04.07 Физика твердого тела
Ученая степень и отрасль науки	Доктор физико-математических наук
Ученое звание	Профессор
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»
Занимаемая должность, с указанием структурного подразделения	Профессор кафедры Электроники твердого тела
Почтовый индекс, адрес	198504, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Ульяновская, д. 1
Телефон	+7(812)428 4352
Адрес электронной почты	a.vinogradov@spbu.ru , asvinograd@gmail.com

Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет:

1. Korusenko, P.M.; Petrova, O.V.; Vereshchagin, A.A.; Katin, K.P.; Levin, O.V.; Nekipelov, S.V.; Sivkov, D.V.; Sivkov, V.N.; Vinogradov, A.S. *A Comparative XPS, UV PES, NEXAFS, and DFT Study of the Electronic Structure of the Salen Ligand in the H₂(Salen) Molecule and the [Ni(Salen)] Complex*. Int. J. Mol. Sci. **2023**, 24, 868_1-21.
doi.org/10.3390/ijms24129868

2. Korusenko, P.M.; Koroleva, A.V.; Vereshchagin, A.A.; Sivkov, D.V.; Petrova, O.V.; Levin, O.V.; Vinogradov, A.S. *The Valence Band Structure of the [Ni(Salen)] Complex: An Ultra-violet, Soft X-ray and Resonant Photoemission Spectroscopy Study*. Int. J. Mol. Sci. **2022**, 23, 6207_1-12. doi.org/10.3390/ijms23116207
3. Preobrajenski, A.B.; Lyalin, A.; Taketsugu, T.; Vinogradov, N.A.; Vinogradov, A.S. *Honeycomb Boron on Al(111): From The Concept of Borophene to the Two-Dimensional Boride*. ACS Nano **2021**, 15, 15153–15165. doi.org/10.1021/acsnano.1c05603
4. Korusenko, P.M.; Nesov, S.N.; Iurchenkova, A.A.; Fedorovskaya, E.O.; Bolotov, V.V.; Povoroznyuk, S.N.; Smirnov, D.A.; Vinogradov, A.S. *Comparative Study of the Structural Features and Electrochemical Properties of Nitrogen-Containing Multi-Walled Carbon Nanotubes after Ion-Beam Irradiation and Hydrochloric Acid Treatment*. Nanomaterials **2021**, 11, 163_1-19. doi.org/10.3390/nano11092163
5. Svirskiy, G.I.; Generalov, A.V.; Vinogradov, N.A.; Brykalova, X.O.; Vereshchagin, A.V.; Levin, O.V.; Lyalin, A.G.; Preobrajenski, A.B.; Vinogradov, A.S. *Electronic Structure of [Ni(Salen)] Complex Studied by Core-Level Spectroscopies*. Physical Chemistry Chemical Physics **2021**, 23, 11015-11027. doi.org/10.1039/D1CP00511A
6. Sivkov, D.V.; Petrova, O.V.; Nekipelov, S.V.; Vinogradov, A.S.; Skandakov, R.N.; Isaenko, S.I.; Ob'edkov, A.M.; Kaverin, B.S.; Vilkov, I.V.; Korolev, R.I.; Sivkov V.N. *The identification of Cu–O–C bond in Cu/MWCNTs hybrid nanocomposite by XPS and NEXAFS spectroscopy*. Nanomaterials **2021**, 11, 2993_1-20. doi.org/10.3390/nano11112993
7. Sivkov, D.; Nekipelov, S.; Petrova, O.; Vinogradov, A.; Mingaleva, A.; Isaenko, S.; Makarov, P.; Ob'edkov, A.; Kaverin, B.; Gusev, S.; Vilkov, I.; Aborkin, A.; Sivkov, V. *Studies of Buried Layers and Interfaces of Tungsten Carbide Coatings on the MWCNT Surface by XPS and NEXAFS Spectroscopy*. Applied Sciences (Switzerland) **2020**, 10, 4736, 1-21. doi:10.3390/app10144736
8. Vinogradov, N.A.; Lyalin, A.; Taketsugu, T.; Vinogradov, A.S.; Preobrajenski A. *Single-Phase Borophene on Ir(111): Formation, Structure, and Decoupling from the Support*. ACS Nano **2019**, 13, N12, 14511-14518. doi:10.1021/acsnano.9b08296
9. Jacobse, P.H.; Simonov, K.A.; Mangnus, M J.J.; Svirskiy, G.I.; Generalov, A.V.; Vinogradov, A.S.; Sandell, A.; Mårtensson, N.; Preobrajenski, A.B.; Swart I. *One Precursor but Two Types of Graphene Nanoribbons: On-Surface Transformations of 10,10'-Dichloro-9,9'-bianthryl on Ag(111)*. J. Phys. Chem. C **2019**, 123, N14, 8892-8901. doi:10.1021/acs.jpcc.8b12209

Доктор физико-математических наук, профессор кафедры электроники твердого тела
Санкт-Петербургского государственного университета

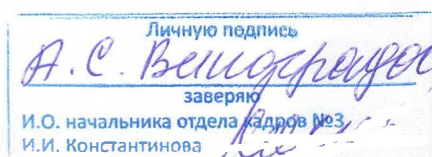
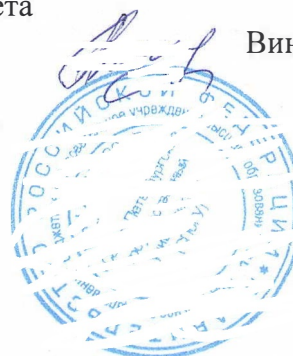
телефон: +7 (812) 428 4352

e-mail: a.vinogradov@spbu.ru, asvinograd@gmail.com

Виноградов А.С.

«11», 09, 2023г.

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный университет»
198504, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Ульяновская, д. 1



11.09.2023