

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.133.01,  
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО  
БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТА ФИЗИКИ  
МЕТАЛЛОВ ИМЕНИ М.Н. МИХЕЕВА УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИФМ УрО РАН)  
МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ  
УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИХ  
НАУК**

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от 13.10.2023, № 10

О присуждении Свяжину Артему Дмитриевичу, гражданину России, ученой степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация «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 принята к защите 23.06.2023, протокол № 5, диссертационным советом 24.1.133.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук (ИФМ УрО РАН), Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, 620108, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18, приказы Минобрнауки РФ № 714/нк от 02.11.2012 и № 188/нк от 26.02.2015.

Соискатель Свяжин Артем Дмитриевич, 1980 года рождения, в 2002 году окончил Государственное образовательное учреждение «Уральский государственный технический университет – УПИ» по специальности «Оборудование и технология сварочного производства». Свяжин А.Д. освоил программу подготовки научно-педагогических кадров в очной аспирантуре при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте

физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, год окончания аспирантуры 2007, работает в должности научного сотрудника лаборатории рентгеновской спектроскопии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург.

Диссертация выполнена в лаборатории рентгеновской спектроскопии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург.

Научный руководитель – доктор физико-математических наук, профессор Курмаев Эрнст Загидович, главный научный сотрудник лаборатории рентгеновской спектроскопии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург.

Официальные оппоненты:

1) Медведева Надежда Ивановна, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник лаборатории квантовой химии и спектроскопии им. А.Л. Ивановского Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург;

2) Виноградов Александр Степанович, доктор физико-математических наук, профессор кафедры электроники твердого тела Физического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», г. Санкт-Петербург

– дали положительные отзывы на диссертацию А.Д. Свяжина.

Ведущая организация Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет», (ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет») г. Ростов-на-Дону в своем положительном заключении, подписанном Солдатовым Александром Владимировичем, доктором физико-математических наук, профессором председателем Ученого совета Международного исследовательского института интеллектуальных материалов ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет» и Бутаковой Марией Александровной, доктором технических наук, профессором, директором Международного исследовательского института интеллектуальных материалов ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», указала, что «диссертационная работа Свяжина А.Д. представляет собой экспериментальное и теоретическое исследование, проведенное на высоком научном уровне. Работа обладает значительной научной и практической значимостью. Содержание диссертации соответствует пункту 2 и пункту 6 Паспорта специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Автореферат полно и правильно отражает основные результаты содержание диссертационной работы.

Диссертационная работа «Рентгеновские абсорбционные и эмиссионные спектры и локальная атомная и электронная структура сплавов и соединений на основе железа, кобальта и молибдена» является завершенной научно-квалификационной работой, отвечает всем требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Свяжин Артем Дмитриевич, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния».

Соискатель имеет 14 (11.75 п.л.) опубликованных статей, в том числе по теме диссертации 7 работ, из них статей, опубликованных в рецензируемых российских и зарубежных научных изданиях и входящих в перечень ВАК –

4, тезисов докладов в материалах российских и международных конференций – 3.

В результате проведённых исследований автором были решены задачи усовершенствования рентгеноспектральных методов исследования локальных электронных свойств элементов с незаполненной d оболочкой и проанализированы рентгеновские эмиссионные и абсорбционные спектры сплавов и соединений на основе железа, кобальта и молибдена.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Local moments and electronic correlations in Fe-based Heusler alloys: K $\alpha$  x-ray emission spectra measurements / A. Svyazhin, E. Kurmaev, E. Shreder, S. Shamin, C. J. Sahle // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2016. — Vol. 679. — P. 268—276.
2. Surface Magnetism of Cobalt-Doped Anatase TiO<sub>2</sub> Nanopowders / A. Y. Yermakov, G. S. Zakharova, M. A. Uimin, M. V. Kuznetsov, L. S. Molochnikov, S. F. Konev, A. S. Konev, A. S. Minin, V. V. Mesilov, V. R. Galakhov, A. S. Volegov, A. V. Korolyov, A. F. Gubkin, A. M. Murzakayev, A. D. Svyazhin, K. V. Melanin // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2016. — Vol. 120, no. 50. — P. 28857—28866.
3. TEXS: in-vacuum tender X-ray emission spectrometer with 11 Johansson crystal analyzers / M. Rovezzi, A. Harris, B. Detlefs, T. Bohdan, A. Svyazhin, A. Santambrogio, D. Degler, R. Baran, B. Reynier, P. Noguera Crespo, C. Heyman, H. P. Van Der Kleij, P. Van Vaerenbergh, P. Marion, H. Vitoux, C. Lapras, R. Verbeni, M. M. Kocsis, A. Manceau, P. Glatzel // *Journal of synchrotron radiation*. — 2020. — Vol. 27, no. 3. — P. 813—826.
4. Chemical Information in the L<sub>3</sub> X-ray Absorption Spectra of Molybdenum Compounds by High-Energy-Resolution Detection and Density Functional Theory / A. Svyazhin, V. Nalbandyan, M. Rovezzi, A. Chumakova, B.

Detlefs, A. A. Guda, A. Santambrogio, A. Manceau, P. Glatzel // *Inorganic Chemistry*. — 2022. — Vol. 61, no. 2. — P. 869—881.

На диссертацию и автореферат поступило 5 отзывов:

1. От доктора физико-математических наук Кочура А.Г., заведующего кафедрой «Физика» Ростовского государственного университета путей сообщения, г. Ростов-на-Дону.

Замечание 1: «К недочетам можно отнести слишком уж большое количество положений, выносимых на защиту. Семь положений для кандидатской диссертации – это, на мой взгляд, перебор.»

Замечание 2: «На стр. 7 автореферата приведена неполная ссылка.»

2. От доктора физико-математических наук Яржемского В.Г., ведущего научного сотрудника Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, г. Москва.

Замечание 1: ««Кроме того, в литературе наблюдается явный недостаток расчетов L3 XAS спектров и электронной структуры соединений на основе молибдена.» Не ясно, что имеет в виду автор: малое количество расчетов или их конкретные недостатки.»

Замечание 2: «В автореферате имеется опечатка «3d оболочки» вместо «3d оболочки»».

3. От доктора физико-математических наук Козакова А.Т., главного научного сотрудника научно-исследовательского института физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону.

Замечание: «Интересно, что сравнение чувствительности  $K\alpha_1$  линии и формы  $K\beta_{1,3}$  спектров к спиновому моменту 3d оболочки осуществлялось по различающимся параметрам: в случае  $K\alpha_1$  линии по ширине на половине высоты, а в случае  $K\beta_{1,3}$  спектров – по параметру, рассчитанному по методу IAD. Возникает вопрос, насколько справедливо здесь можно сравнивать в терминах большей или меньшей чувствительности.»

4. От доктора химических наук Рыжкова М.В., ведущего научного сотрудника Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург.

Замечание: «При чтении автореферата у меня возник вопрос по оценке перекрытия  $t_2$  и  $e$  орбиталей с  $2p$  орбиталями кислорода. Автор пишет, что в ряде соединений молибдена большее перекрытие имеет место для  $t_2$  орбиталей, тогда как в  $MoO_3$  – для орбиталей  $e_g$  типа (стр. 13). На каком основании сделаны эти выводы из материала автореферата не ясно. На мой взгляд, относительного положения спектральных пиков для такого заключения недостаточно. Возможно, у автора были симметричные соображения или на это указывали результаты расчета, однако в автореферате эти моменты не отражены.»

5. От доктора физико-математических наук Шабановой И.Н., главного научного сотрудника отдела физики и химии поверхности Удмуртского федерального центра Уральского отделения Российской академии наук, г. Ижевск.

Без замечаний.

Выбор официальных оппонентов доктора физико-математических наук, Н.И. Медведевой и доктора физико-математических наук А.С. Виноградова, а также ведущей организации Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет», (ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет») г. Ростов-на-Дону обосновывается публикациями оппонентов, тематикой структурного подразделения ведущей организации, относящимися к сфере исследований, которым посвящена диссертация.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

1. Получены спектры поглощения с высоким энергетическим разрешением на  $L_3$ -крае молибдена в соединениях на его основе. Установлено, что сдвиг

края поглощения как функция номинальной степени окисления имеет параболический характер и не зависит от симметрии локального окружения.

2. Показано, что  $L_3$  спектры поглощения молибдена в различных соединениях, рассчитанные в одноэлектронном приближении, хорошо согласуются с экспериментальными, хотя ширины линий и величины расщепления  $4d$  орбиталей могут недооцениваться в расчетах. Установлено, что для получения хорошего согласия с экспериментом в расчете необходимо учитывать влияние потенциала остовой дырки. Показано, что заселенность  $4d$  оболочки существенно влияет на величину расщепления белой линии кристаллическим полем.

3. Продемонстрировано, что  $K\alpha_1$  и  $K\beta_{1,3}$  спектры оксидов железа одинаково чувствительны к переносу заряда с  $p$  орбиталей кислорода на  $d$  орбитали железа в положительном потенциале остовой дырки.

4. Установлено, что применение  $K\alpha_{1,2}$  спектров для исследования спиновых моментов  $3d$  элементов обладает рядом экспериментальных и методологических преимуществ по сравнению с  $K\beta_{1,3}$  спектрами.

5. Показано, что с помощью  $K\alpha_{1,2}$  спектров можно получить точные (в пределах  $\pm 0,08 \mu_B$ ) значения локальных спиновых моментов атомов железа в металлических сплавах.

6. Установлено, что спиновые моменты атомов железа в сплавах Гейслера  $Fe_2MeAl$  (где  $Me=V...Ni$ ) не зависят от температуры, что говорит об их локализованном характере.

7. С помощью  $K\alpha_{1,2}$  спектров установлено, что магнитный момент атомов  $Co$  в соединении  $Ti_{0,965}Co_{0,035}O_2$  уменьшается после восстановительного отжига при  $1000^\circ C$ .

**Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что в работе установлена применимость одноэлектронного приближения для описания  $L_3$  спектров поглощения молибдена, а также оценено влияние**

положительного потенциала остовой дырки и многоэлектронных эффектов на форму спектров поглощения.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что проведенный в диссертации анализ особенностей  $L_3$  спектров поглощения молибдена, полученных с высоким энергетическим разрешением, поможет в дальнейшем правильно интерпретировать данные спектры. Установленная в работе возможность использования  $K\alpha_1$  линии для исследования спиновых моментов 3d элементов позволит проводить исследования соединений с низкой концентрацией 3d элемента на лабораторных спектрометрах.**

**Оценка достоверности результатов исследования выявила, что результаты экспериментальных исследований, представленные в данной диссертационной работе, проведены на корректно настроенных спектрометрах. Полученные данные отличаются хорошей воспроизводимостью. Результаты работы характеризуются внутренней непротиворечивостью и согласием с экспериментальными результатами, полученными в предыдущих исследованиях. Достоверность результатов теоретических расчетов обеспечивается корректностью выбранных приближений.**

**Личный вклад соискателя состоит в том, что автор совместно с научным руководителем участвовал в постановке цели и задач исследования спектров рентгеновского поглощения с высоким энергетическим разрешением на  $L_3$ -крае молибдена и  $K\alpha_{1,2}$  и  $K\beta_{1,3}$  рентгеновских эмиссионных спектров железа в эталонных соединениях и сплавах Гейслера.  $L_3$  спектры поглощения были измерены совместно с сотрудниками экспериментальной станции ID26 ESRF. Автор диссертации самостоятельно провел качественный анализ экспериментальных спектров поглощения и теоретические расчеты спектров и плотностей электронных состояний, представленных в работе. Соответствующая статья была написана автором**



диссертации самостоятельно, и, впоследствии, была отредактирована к.ф.-м.н. П. Глатцель (P. Glatzel).  $K\alpha_{1,2}$  и  $K\beta_{1,3}$  спектры железа в эталонных соединениях и сплавах Гейслера были измерены и проинтерпретированы автором самостоятельно, также самостоятельно была написана посвященная данным спектрам статья. Автор диссертации самостоятельно измерил  $K\alpha_{1,2}$  спектры кобальта в соединениях  $CoO$  и  $Ti_{0,965}Co_{0,035}O_2$ , принимал участие в обсуждении результатов работы и написал соответствующий раздел статьи. Автор активно участвовал во всех этапах ввода 11-кристального рентгеновского эмиссионного спектрометра TEXS в эксплуатацию, в характеристике эксплуатационных свойств спектрометра, в подготовке материала и написании посвященной спектрометру статьи. (Получение спектров рентгеновского поглощения молибдена с высоким энергетическим разрешением, представленных в диссертации, без использования данного спектрометра было бы невозможно.)

Исследованные образцы были приготовлены Налбандяном В.Б. (Южный федеральный университет), Акшенцевым Ю.Н. (ИФМ УрО РАН), а также закуплены у производителя Sigma Aldrich. Структурная аттестация образцов проводилась Налбандяном В.Б., Гавико В.С., Кравцовым Е.А. (ИФМ УрО РАН) и А. Чумаковой (экспериментальная станция ID28 синхротрона ESRF).

Диссертация Свяжина Артема Дмитриевича представляет собой научно-квалификационную работу, посвященную развитию рентгеноспектральных методов исследования локальных электронных свойств элементов с незаполненной d оболочкой, а также установлению применимости одноэлектронного приближения для описания  $L_3$  спектров поглощения молибдена, и соответствует критериям «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 (в редакции от 26.05.2022 г. № 751 с изменениями от 18.03.2023 г. № 415).

В ходе защиты диссертации критических замечаний высказано не было.

На заседании 13.10.2023, проведённом в очном режиме, диссертационный совет принял решение присудить Свяжину Артему Дмитриевичу учёную степень кандидата физико-математических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 5 докторов наук по специальности 1.3.12. Физика магнитных явлений, 6 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации 1.3.8. Физика конденсированного состояния, 5 докторов наук по специальности 2.6.1. Металловедение и термическая обработка металлов, участвовавших в заседании, из 21 человека, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту – нет, проголосовали: «за» – 16, «против» – нет, «недейств.» – нет.

Председатель заседания

заместитель председателя диссертационного совета,

доктор физ.-мат. наук



Н.Г. Бебенин

Ученый секретарь диссертационного совета,

доктор физ.-мат. наук

Т.Б. Чарикова

16 октября 2023 г.