

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 003.075.01 НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО НАУЧНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ «ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КРАСНОЯРСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК» (ФИЦ КНЦ СО РАН) ОБОСОБЛЕННОЕ ПОДРАЗДЕЛЕНИЕ «ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ИМ. Л.В. КИРЕНСКОГО СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК» (ИФ СО РАН), ФАНО ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК.

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от 7 апреля 2017 года №6

О присуждении Ковалевой Евгении Андреевне ученой степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация «Исследование контактных взаимодействий в интерфейсах на основе некоторых 0D и 1D нанообъектов и ферромагнитных материалов методами квантовой химии» по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния» принята к защите 30.12.2016 г., протокол № 2 диссертационным советом Д 003.075.01 на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН, КНЦ СО РАН), ФАНО, 660036, г. Красноярск, Академгородок 50, приказ Минобрнауки №1513/НК от 25.11.2016 г.

Соискатель Ковалева Евгения Андреевна 1991 г. рождения, в 2013 году окончила Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Сибирский федеральный университет» (СФУ). В 2017 году освоила программу подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре на базе Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Сибирский федеральный университет» (СФУ). В настоящее время работает в должности

ассистента на кафедре физической и неорганической химии Института цветных металлов и материаловедения СФУ (Минобрнауки).

Диссертация выполнена на кафедре физической и неорганической химии Института цветных металлов и материаловедения СФУ.

Научный руководитель: к.ф.-м.н., Кузубов Александр Александрович, доцент кафедры физической и неорганической химии СФУ.

Официальные оппоненты: Зотов Андрей Вадимович, д.ф.-м.н., заведующий лабораторией технологии двумерной микроэлектроники Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт автоматики и процессов управления Дальневосточного отделения Российской академии наук»; Наслузов Владимир Алексеевич, д.х.н. главный научный сотрудник лаборатории молекулярной спектроскопии ФИЦ КНЦ СО РАН, дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск, в своем положительном заключении, подписанном к.х.н., н.с. лаборатории квантовой химии С.Е. Малыхиным, к.ф.-м.н., ведущим математиком лаборатории квантовой химии И.В. Юдановым, д.ф.-м.н., в.н.с. лаборатории квантовой химии В.М. Тапилиным, указала, что впервые исследована возможность одновременной реализации нескольких конфигураций нанокомпозитов на основе фуллерена  $C_{60}$  и ферромагнитных подложек железа и манганита лантана-стронция (LSMO), установлено существенное изменение электронной структуры углеродных и борнитридных нанотрубок при взаимодействии с поверхностями ферро-магнитных металлов, а также подтверждена ключевая роль взаимодействия углеродных структур с атомами марганца в формировании спиновой поля-ризации в интерфейсах на основе LSMO. Моделирование процесса разложения комплексного соединения  $Ir(acac)(CO)_2$  позволило объяснить имеющиеся экспериментальные данные, касающиеся механизма его термического разложения.

Соискатель имеет 30 опубликованных работ, в т. ч. по теме диссертации 10 работ, из них 5 в опубликованных в рецензируемых научных изданиях:

1. Kuzubov, A.A. Contact-induced spin polarization in BNNT(CNT)/TM (TM=Co, Ni) nanocomposites / A.A. Kuzubov, E.A. Kovaleva, P. Avramov, A.V. Kuklin, N.S. Mikhaleva, F.N. Tomilin, S. Sakai, S. Entani, Y. Matsumoto, H. Naramoto // Journal of Applied Physics. - 2014. - Vol. 116. - 084309. 2. Kuzubov, A.A. On the possibility of contact-induced spin polarization in interfaces of armchair nanotubes with transition metal substrates / A.A. Kuzubov, E.A. Kovaleva, F.N. Tomilin, N.S. Mikhaleva, A.V. Kuklin // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. - 2015. - Vol. 396. - P. 102–105. 3. Ковалева Е. А. Квантово-химическое исследование атомной и электронной структуры интерфейсов LSMO с углеродными нанотрубками различной хиральности / Ковалева Е. А., Кузубов А. А., Куклин А. В., Михалев Ю. Г., Попов З. И. // Вестник СибГАУ. - 2015. - Т. 16. - №3. - С. 729-735. 4. Kuzubov, A.A. Buckminsterfullerene's movability on the Fe(001) surface / A.A. Kuzubov, E.A. Kovaleva, P.V. Avramov, A.S. Kholtobina, N.S. Mikhaleva, A.V. Kuklin // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2016. – Vol. 410. – P. 41-46. 5. Kovaleva, E.A. Characterization of LSMO/C60 spinterface by first-principle calculations / E.A. Kovaleva, A.A. Kuzubov, P.V. Avramov, A.V. Kuklin, N.S. Mikhaleva, P.O. Krasnov // Organic electronics. - 2016. - Vol. 37. - P. 55-60. Объем публикаций – 1,75 п.л.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы: *Ведущая организация*. Отзыв положительный. Замечания: 1. Недостаточно подробно описаны некоторые важные технические детали расчетов. 2. На с. 69 диссертации предэкспоненциальный множитель константы скорости перемещения фуллерена по поверхности вычислен по теории переходного состояния. Откуда взяты частоты колебаний? В работе нет упоминания о расчете частот переходного состояния и исходного фуллерена на поверхности. Связано ли перемещение фуллерена со скольжением или вращательным движением молекулы вдоль поверхности? 3. Если разложение  $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2$  происходит на стенках из стали (т.е. железо-углерод), то почему была выбрана грань Fe(001)? Существует ли в

условиях эксперимента металлическая поверхность с подобной активностью? На практике поверхность железа может быть покрыта слоем карбида или оксида. К сожалению, в работе не обсуждается вопрос о состоянии поверхности.

*Д.ф.м.н. Зотов А.В. – официальный оппонент.* Отзыв положительный.

Замечания: 1. Недостаточно обоснован выбор значений параметров  $U$  и  $J$  для расчета LSMO, а также неясно, для каких именно элементов использована коррекция Хаббарда, отсутствует сопоставление результатов моделирования LSMO с экспериментальными данными. 2. Отсутствует информация о том, все ли атомы композита были задействованы в процедуре оптимизации атомной структуры и поиска переходного состояния, что может оказывать влияние на результаты моделирования и, в частности, величину потенциальных барьеров.

*Д.х.н. Наслузов В.А. – официальный оппонент.* Отзыв положительный.

Замечания: 1. При анализе расчетов интерфейсов с нанотрубками следовало бы обсуждать не только первичные энергии связи для рассчитанных суперячеек но и энергии нормированные по длине нанотрубки. Такого обсуждения не приводится и вследствие этого затруднено понимание интенсивности взаимодействия. 2. В главе 4 при обсуждении интерфейсов углеродных нанотрубок и LSMO(001) говорится о наличии слабого ван-дер-ваальсова взаимодействия. Каким образом взаимодействие такого рода оказывается способным приводить к значительной деформации нанотрубок. Возможно ли было подобрать большую суперячейку обеспечивающую меньшую деформацию нанотрубок? 3. В работе отсутствует прямое сопоставление результатов, полученных в ходе теоретического моделирования интерфейсов поверхностей кобальта и никеля с нанотрубками хиральности «кресло» и «зигзаг».

*Д.ф.-м.н. ведущий научный сотрудник лаборатории «Неорганические наноматериалы» НИТУ «МИСиС» Сорокин П.Б.* Отзыв положительный.

Критические замечания отсутствуют. *Д.ф.-м.н. заведующий лабораторией физической химии конденсированных сред ФГБУН Институт неорганической химии им. ак. А.В. Николаева СО РАН С.Г. Козлова.* Отзыв положительный.

Замечания: 1. Отсутствует сопоставление результатов, полученных методом

DFT+U и с применением более точных методов, в частности, с использованием гибридных обменно-корреляционных функционалов. 2. Не вполне ясна мотивация использования приближения локальной спиновой плотности для расчета интерфейсов ферромагнитных металлов с нанотрубками «зигзаг» и обобщенного градиентного приближения для аналогичных интерфейсов с нанотрубками «кресло», отсутствует прямое сопоставление этих результатов. Чем обусловлен выбор метода исследования в данном случае? *К.ф.-м.н. старший научный сотрудник лаборатории №10 ФГБУН Институт высокомолекулярных соединений РАН Смыслов Р.Ю.* Отзыв положительный. Критические замечания отсутствуют. *К.ф.-м.н. старший научный сотрудник Лаборатории моделирования новых материалов ФГБНУ ТИСНУМ Сорокина Л.Ю.* Отзыв положительный. Критические замечания отсутствуют. *К.ф.м.н., доцент Университета штата Невада, Рино, США, С.А. Варганов.* Отзыв положительный. Критические замечания отсутствуют.

Обзор отзывов. Среди важных полученных в диссертационной работе результатов, а также достоинств работы отмечены следующие: выявлено возникновение уровней в запрещенной зоне полупроводниковых нанотрубок при контакте с ферромагнитными металлами; установлены различия в перераспределении электронной плотности при контакте с ферромагнитной подложкой для углеродных и BN наноструктур; показана сильная зависимость величины спиновой поляризации на уровне Ферми от взаимного расположения нанообъекта и подложки. Рассчитаны барьеры перехода между конфигурациями композитов на основе фуллерена  $C_{60}$ ; уточнен механизм термического разложения  $Ir(C_5H_7O_2)(CO)_2$  на поверхности стенок реактора.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обусловлен тем, что оппоненты и сотрудники ведущей организации являются ведущими, как в России, так и в мире специалистами в области физики конденсированного состояния, в частности теоретических исследований наноматериалов.

Совет отмечает, что в ходе выполненных соискателем исследований:

Было проведено квантово-химическое моделирование ряда нанокомпозитных материалов на основе фуллерена  $C_{60}$ , углеродных и BN нанотрубок с такими ферромагнитными подложками, как металлы 3d ряда (Fe, Co, Ni), а также манганит лантана-стронция состава  $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$  (LSMO).

Установлено наличие спиновой поляризации нанообъектов в составе композитов; доказано влияние терминирующего слоя пластины LSMO на свойства интерфейса.

Впервые предложен подход к описанию свойств нанокомпозитных материалов, содержащих  $C_{60}$ , на основе анализа вероятностей появления той или иной конфигурации интерфейса.

Изучен процесс термического разложения  $Ir(C_5O_2H_7)(CO)_2$  на поверхности железа, установлена ключевая роль адсорбции комплексного соединения, приводящей к его спонтанной диссоциации.

*Теоретическая значимость работы* обоснована тем, что применительно к проблематике исследования успешно использован комплекс существующих квантово-химических методов, на основании проведенных расчетов предложен механизм термического разложения  $Ir(C_5O_2H_7)(CO)_2$ . Впервые были теоретически исследованы интерфейсы углеродных и бор-нитридных нанотрубок с ферромагнитными поверхностями, а также показана возможность перехода между различными конфигурациями интерфейсов на основе фуллерена  $C_{60}$ .

*Значение полученных соискателем результатов исследования для практики* заключается в том, что результаты моделирования интерфейсов фуллеренов и нанотрубок с ферромагнитными подложками могут быть использованы при создании гетероструктур с наличием спиновой поляризации углеродных и BN фрагментов; предложенный механизм термического разложения  $Ir(C_5O_2H_7)(CO)_2$  позволяет объяснить экспериментально наблюдаемые закономерности MOCVD процесса получения тонких пленок металлического иридия.

*Достоверность* результатов исследования подтверждается тем, что в работе были использованы современные квантово-химические методики расчетов в рамках теории функционала плотности, успешно апробированные во множестве

работ, а также сравнением полученных результатов с экспериментальными и теоретическими данными других авторов.

*Личный вклад соискателя* заключается в постановке целей и задач, их решении, планировании и непосредственном проведении квантово-химических расчетов, обобщении и интерпретации полученных результатов, подготовке научных статей.

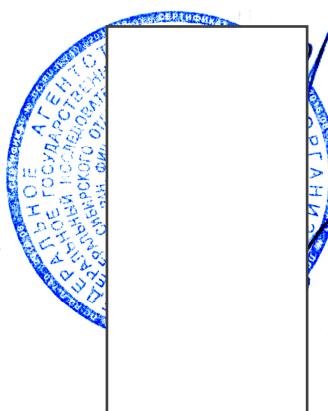
На заседании 7 апреля 2017 года диссертационным советом сделан вывод о том, что диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, которая соответствует критериям, установленным Положением ВАК РФ о порядке присуждения ученых степеней, и принято решение присудить Ковалевой Евгении Андреевне ученую степень кандидата физико-математических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 19 человек, из них 9 докторов физико-математических наук по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния» и 10 по специальности 01.04.11 – «Физика магнитных явлений», участвовавших в заседании, из 20 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени - 19, против - 0, недействительных бюллетеней - 0.

Председатель  
диссертационного совета Д 003.075.01  
д.ф.-м.н., академик РАН

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 003.075.01  
д.ф.-м.н., с.н.с.

07.04.2017 г.



Шабанов В.Ф.  
Втюрин А.Н.