

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Сибирский федеральный университет»

На правах рукописи

Ковалева Евгения Андреевна

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОНТАКТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В
ИНТЕРФЕЙСАХ НА ОСНОВЕ НЕКОТОРЫХ 0D И 1D
НАНООБЪЕКТОВ И ФЕРРОМАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ
МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук
Кузубов Александр Александрович

Красноярск – 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук Кузубов Александр Александрович

Официальные оппоненты: Наслузов Владимир Алексеевич, доктор химических наук, (Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук», обособленное подразделение Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук, лаборатория молекулярной спектроскопии, главный научный сотрудник)

Зотов Андрей Вадимович, доктор физико-математических наук, (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт автоматизации и процессов управления Дальневосточного отделения Российской академии наук», заведующий лабораторией)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

Защита состоится «___» _____ 2017 в ___ часов на заседании диссертационного совета Д 003.075.01 Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН, КНЦ СО РАН) по адресу: 660036, г. Красноярск, ул. Академгородок 50, строение 38.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФ СО РАН и на сайте <http://ksc.krasn.ru>

Автореферат разослан «___» _____ 2017 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 003.075.01,

доктор физико-математических наук, профессор

Втюрин Александр Николаевич



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Основной задачей современного материаловедения является создание материалов с заданными свойствами. Применение методов квантовой химии помогает без проведения дорогостоящего эксперимента определить наиболее перспективные для использования в той или иной области составы материалов. Особый интерес исследователей привлекают композитные материалы, обладающие широкой вариативностью свойств. При этом важную роль в формировании таких композитов играют контактные взаимодействия между их составляющими. Изучение данных процессов экспериментальными методами в значительной степени затруднено. В то же время, квантово-химическое моделирование позволяет визуализировать изменения атомной и электронной структуры материалов при контакте друг с другом.

Одной из интенсивно развивающихся областей современной электроники является такое ее направление, как спинтроника, важным вопросом которой является поиск новых материалов спиновых фильтров. В отличие от планарных структур, таких как графен и h-BN, возможность использования в этих целях соответствующих нанотрубок до настоящего момента не изучена. Широкое применение в устройствах спинтроники находит также фуллерен C₆₀.

В отличие от традиционных ферромагнитных материалов (Fe, Co, Ni), полуметаллический материал La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ (LSMO) обладает существенно большими значениями спиновой поляризации. В случае взаимодействия с LSMO можно ожидать еще больших значений спиновой поляризации фуллерена и углеродных нанотрубок. При этом с целью выявления роли атомов 3d металла целесообразно рассмотреть различные варианты терминирования поверхности LSMO.

Другим перспективным направлением исследований в области контактных взаимодействий является изучение процесса формирования тонкопленочных покрытий благородных металлов. Наиболее перспективным методом осаждения пленочных материалов на основе металлов платиновой группы является метод химического осаждения из газовой фазы (MOCVD). Одной из ключевых стадий CVD процесса является разложение паров и десорбция газообразных продуктов, определяющая необходимую температуру процесса, фазовый и примесный состав, морфологию покрытия. Исходя из знаний о механизме разложения паров прекурсора, можно сделать вывод о необходимости ввода газа-реагента и его типе. В настоящее время прямые экспериментальные методы, позволяющие получать однозначный ответ о механизме разложения металл-органических соединений отсутствуют. Применение

косвенных методов, позволяющих определять состав паров на различных этапах процесс, ограничено сложностью приборной установки и трудоемкостью проведения эксперимента. Таким образом, проведение квантово-химических расчетов разложения комплексного соединения позволяет с одной стороны интерпретировать полученные экспериментальные результаты, с другой – дать ответ на вопрос о наиболее вероятном пути реакции.

Цель работы и задачи исследования. Целью работы являлось исследование взаимодействия низкоразмерных наноструктур, в том числе неуглеродных, с поверхностями ферромагнитных материалов методами квантовой химии.

В рамках поставленной цели решались следующие задачи:

- 1) изучение интерфейсов углеродных и BN нанотрубок хиральности (5,5), (9,0), (10,0) с поверхностями Co(0001) и Ni(111), имеющими гексагональную симметрию;
- 2) исследование атомной и электронной структуры наноконструктов $C_{60}/Fe(100)$, анализ свойств композита в зависимости от температуры, возможности миграции молекулы фуллерена по поверхности;
- 3) исследование взаимодействия углеродных нанотрубок хиральности (5,5) и (9,0), а также фуллерена C_{60} с поверхностями LSMO, терминированными слоями Sr-O и Mn-O;
- 4) изучение механизма разложения комплекса $Ir(acac)(CO)_2$ в газовой фазе и на поверхности железа (100), выявление роли адсорбции в формировании тонких пленок Ir.

Научная новизна.

1. Исследовано взаимодействие между углеродными и BN нанотрубками и поверхностями Co(0001) и Ni(111). Установлено наличие спиновой поляризации нанотрубок во всех исследованных композитах. Выявлен факт возникновения состояний в запрещенной зоне BN нанотрубок, локализованных в месте их контакта с ферромагнитной подложкой.

2. Впервые исследована возможность сосуществования нескольких конфигураций композитов, содержащих молекулы C_{60} . Рассчитаны потенциальные барьеры перехода и вероятности появления конфигураций.

3. Установлена ключевая роль взаимодействия между атомами марганца и углерода в формировании наноконструктов на основе $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ и углеродных наноструктур. Определено влияние деформации нанотрубок вследствие несовпадения со структурными параметрами подложки на электронные свойства.

4. При помощи квантово-химического моделирования уточнен ранее предложенный на основании экспериментальных данных механизм реакции термического разложения комплексного соединения $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2$

Практическая значимость. Полученные в ходе исследования результаты позволяют, с одной стороны, объяснить и уточнить полученные ранее в ходе экспериментальных исследований данные, с другой – предсказать свойства и возможные области использования изученных нанокompозитных материалов. Ключевая роль атомов переходного металла в формировании интерфейсов LSMO с углеродными нанообъектами показывает исключительную значимость выбора подходящей поверхности при создании такого рода структур. Стабильность характеристик нанокompозита $\text{C}_{60}/\text{Fe}(100)$ позволяет сделать вывод о перспективности использования покрытий C_{60} на поверхности железа в качестве элементов устройств нанoeлектроники. Появление состояний в запрещенной зоне полупроводниковых нанотрубок при контакте с подложками металлов делает возможным управление проводящими свойствами данных композитов.

Методы исследования. Исследования осуществлялись с помощью квантово-химического моделирования в программных пакетах VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package), OpenMX, ORCA. Все расчеты выполнялись в рамках метода функционала плотности (DFT). Для описания различных типов систем были использованы приближение локальной плотности (LDA) и обобщенное градиентное приближение (GGA) (обменно-корреляционные функционалы BLYP и PBE). В последнем случае для корректного описания взаимодействия наноструктур с подложкой для всех случаев, кроме интерфейса $\text{C}_{60}/\text{Fe}(001)$ с наличием химической связи между частями композита, была использована эмпирическая коррекция ван-дер-ваальсова взаимодействия D3. Для описания композитов, содержащих $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, использован метод GGA+U, позволяющий учитывать сильные электронные корреляции в данном соединении. При моделировании процесса разложения комплексного соединения $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2$ в газовой фазе и на поверхности железа волновые функции определялись, соответственно, при помощи базисного набора def2-SVP и псевдо-атомных орбиталей (PAO), рассчитываемых численно на радиальной сетке, что позволяет лучше описывать молекулярные системы. Для других объектов в рамках данной работы волновые функции системы разлагались по базису плоских волн, хорошо зарекомендовавшему себя для периодических расчетов. При этом в случае расчетов в рамках приближения LDA были использованы псевдопотенциалы Вандербиля, для обменно-корреляционного функционала PBE – метод проектирования присоединенных волн (PAW). Для нахождения переходного

состояния и энергетических барьеров в ходе моделирования интерфейсов был применен метод упругой ленты (NEB).

Положения, выносимые на защиту.

1) В ходе проведенного исследования выявлено возникновение состояний в запрещенной зоне BN нанотрубок в месте контакта с поверхностями Co(0001) и Ni(111), проанализировано распределение спиновой плотности в системах CNT/TM и BNNT/TM. Установлено наличие спиновой поляризации нанотрубок во всех исследованных системах. При этом взаимодействие с Co(0001) выше, чем с Ni(111), а с CNT выше, чем с BNNT.

2) Показана возможность сосуществования различных конфигураций интерфейсов фуллерена C₆₀ на поверхности Fe(100) и Mn-O терминированного LSMO в интервале температур 250-350 К, оценена возможность перехода между конфигурациями, рассчитаны константы скорости перехода и вероятности появления каждого состояния. Установлено, что величина заряда и магнитного момента на фуллерене практически не зависит от конфигурации интерфейса, в отличие от спиновой поляризации на уровне Ферми.

3) Установлено, что ключевую роль в формировании композита между углеродными структурами и LSMO играют атомы марганца, что подтверждается значениями энергий связи и пространственным распределением спиновой плотности для композитов как с углеродными нанотрубками, так и с фуллереном.

4) Выявлено, что адсорбция Ir(acac)(CO)₂ является ключевой стадией процесса разложения комплексного соединения на поверхности Fe(100). В то время как потенциальный барьер реакции в газовой фазе составляет ~1,9 эВ, адсорбция комплекса на поверхности железа сопровождается существенной структурной перестройкой, приводящей к его самопроизвольному разложению без прохождения через потенциальный барьер. На основании квантово-химических расчетов предложен наиболее вероятный механизм разложения Ir(acac)(CO)₂ и последующей десорбции газообразных продуктов реакции.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на: XXI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2014» (г. Москва, 2014); XXIV Российской молодежной научной конференции, посвященной 170-летию открытия химического элемента рутений «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (г. Екатеринбург, 2014); I Международной научной конференции «Наука будущего» (г. Санкт-Петербург, 2014); Международной конференции «Materials Today Asia 2014»

(Гонконг, 2014); Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодёжь и наука: проспект Свободный» (г. Красноярск, 2015); Научной школе для молодых ученых: «Углеродные нанотрубки и графен – новые горизонты» (г. Москва, 2015); X Международной научно-практической конференции для молодых ученых «Фундаментальные и прикладные проблемы получения новых материалов: исследования, инновации и технологии» (г. Астрахань, 2016); IV Международной конференции «Нанотехнологии функциональных материалов» (г. Санкт-Петербург, 2016); VI Евроазиатском симпозиуме «Trends in Magnetism» (г. Красноярск, 2016).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 10 работ, из которых 5 работ опубликованы в журналах, индексируемых базами Scopus и Web of Science, а также журналах, входящих в перечень ВАК РФ.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 125 печатных страницах, содержит 37 рисунков, 10 таблиц. Библиография включает 143 наименования. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 14.604.21.0080 от 30 июня 2014 г., универсальный идентификатор ПНИ RFMEFI60414X0080).

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

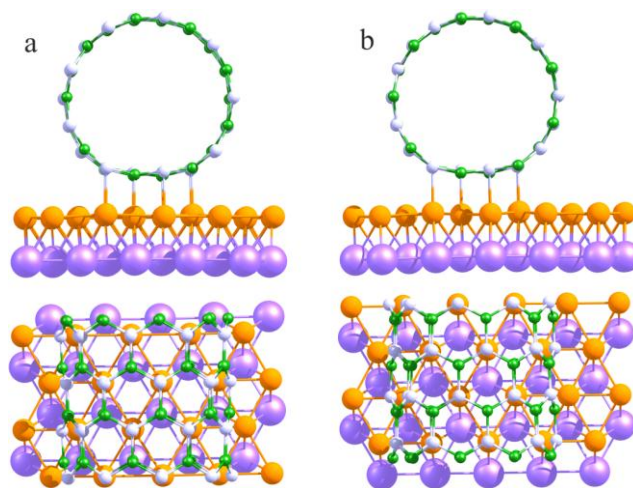
Во введении дано обоснование актуальности выбранной темы, сформулированы цели и задачи исследования, показаны новизна и практическая значимость полученных результатов, перечислены положения, выносимые на защиту, изложено краткое содержание работы.

В главе 1 проведен анализ литературы по теме диссертационного исследования, сформулированы цель и задачи работы. **Во второй главе** представлен подробный обзор используемых в работе теоретических методов исследования.

Глава 3 посвящена моделированию интерфейсов BN и углеродных нанотрубок, а также фуллерена C_{60} с поверхностями переходных металлов. **В § 3.1** рассматриваются интерфейсы BN и углеродных нанотрубок с поверхностями переходных металлов Co(0001) и Ni(111), имеющими гексагональную симметрию. **В § 3.1.1** дано обоснование выбора методов и моделей исследования для каждой из рассматриваемых систем.

Рассмотрены нанотрубки хиральности (5,5) (конфигурация «кресло») и близкие к ним по диаметру трубки хиральности (9,0) (конфигурация «зигзаг»). Кроме того, в случае углеродных нанотрубок рассмотрены также трубки хиральности (10,0), являющиеся, в отличие от CNT(9,0), полупроводниками. Были рассмотрены следующие конфигурации взаимного расположения нанотрубки и подложки: *top:fcc* и *top:hcp* для углеродных

нанотрубок, и $top(N):fcc(B)$, $top(N):hcp(B)$, (далее $top:fcc$, $top:hcp$) для нанотрубок состава BN (рисунок 1). При этом атомы нанотрубки располагаются над атомом металла первого слоя (позиция top) и над атомами металла второго слоя (позиция hcp) либо, в зависимости от рассматриваемой поверхности, над атомами металла третьего слоя или над полостью (позиция fcc). Конфигурации, в которых атом бора находится в позиции top , значительно ($\sim 1,5$ эВ) менее выгодны по энергии, чем те, в которых позицию top занимает атом азота, и были исключены из дальнейших расчетов. Следует отметить, что данный результат полностью согласуется с имеющимися данными касательно монослоя h -BN [1–3].



(a) $top(N):hcp(B)$; (b) $top(N):fcc(B)$

Рисунок 1 – Различные варианты расположения BNNT и подложки относительно друг друга. Атомы бора и азота обозначены зеленым и серым, атомы первого и второго слоя подложки – оранжевым и фиолетовым цветом, соответственно [4]

В § 3.1.2 описываются интерфейсы поверхностей Co и Ni с нанотрубками хиральности $(n,0)$, в § 3.1.3 – с нанотрубками хиральности $(5,5)$. В отличие от нанотрубок конфигурации «зигзаг», в процессе оптимизации структуры $top:fcc$ системы CNT(5,5)/Co и $top:hcp$ системы CNT(5,5)/Ni перешли в конфигурацию *bond* (связь углерод-углерод расположена над атомом металла). Наличие данной конфигурации наблюдалось ранее также для графена в композите графен/Ni(111) [5]. Согласно проведенным тестовым расчетам конфигурации *bond* для $(n,0)$ нанотрубок, в процессе оптимизации происходит смещение позиций атомов нанотрубки либо к $top:fcc$, либо $top:hcp$ в зависимости от рассматриваемой системы. В случае BN нанотрубок любой хиральности данная конфигурация также является нестабильной. Таким образом, наличие данного состояния характерно только для углеродных $(5,5)$ нанотрубок. В случае углеродных нанотрубок различной хиральности наблюдается схожее распределение состояний вблизи уровня Ферми для данного типа подложки. В частности, наблюдается существенная разница в

заселении спиновых подсистем для атомов, непосредственно контактирующих с металлом, в то время как атомы на противоположной стороне нанотрубки поляризованы в меньшей степени. Следует также отметить, что нанотрубка хиральности (10,0), являющаяся полупроводником, под влиянием подложки Co и Ni существенно изменяет свои свойства, приобретая электронную структуру проводника, что свидетельствует о сильном взаимодействии между компонентами системы, сопровождающемся переносом заряда на нанотрубку. Особенности распределения заряда в таких системах обсуждены в § 3.1.4.

В отличие от углеродных нанотрубок, BNNT при контакте с ферромагнитными металлами сохраняют свойства диэлектрика в области, удаленной от интерфейса. Для атомов, находящихся на противоположной от поверхности металла стороне нанотрубки наблюдается наличие запрещенной зоны шириной $\sim 3,8$ эВ. Это объясняется более сильной локализацией электронов в нанотрубке состава BN, что затрудняет распространение спиновой плотности по диаметру трубки. Тем не менее, в месте контакта наблюдается заполнение вакантных состояний и исчезновение запрещенной зоны. Таким образом, нанотрубки BNNT(9,0) и BNNT(5,5) приобретают локальную металличность в месте контакта с поверхностями Co(0001) и Ni(111).

В § 3.2 рассмотрены возможные конфигурации композита $C_{60}/Fe(100)$ и переходы между ними. Согласно имеющимся литературным данным [6,7], существует не менее двух стабильных конфигураций данной системы, которые близки между собой как по энергии, так и по геометрическим параметрам. При этом важно оценить возможность перехода между возможными конфигурациями, который может оказывать значительное влияние на свойства композитного материала. В ходе работы были рассмотрены 6 высокосимметричных конфигураций расположения молекулы C_{60} на поверхности железа Fe(100). Тем не менее, в процессе оптимизации были получены четыре структуры с более низкой симметрией (рисунок 2). В целом высокие значения энергии связи в композите (~ 3 эВ) говорят о наличии сильного химического взаимодействия между фуллереном и подложкой железа, в соответствии с имеющимися литературными данными [6–8]. Ориентация молекулы C_{60} в конфигурациях bridge-1 и bridge-2 является схожей с описанными в более ранних теоретических исследованиях [6,7], что подтверждает предположение о высокой подвижности молекул C_{60} на поверхности железа.

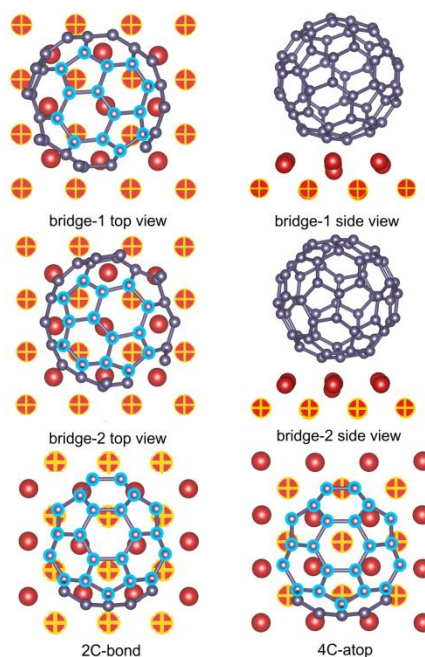


Рисунок 2 – Оптимизированные геометрии структур интерфейса $C_{60}/Fe(001)$.

Атомы углерода обозначены серым, атомы железа первого и второго слоя – красным и желто-красным. Голубым цветом обозначены контактирующие с поверхностью атомы C_{60} .

На рисунке представлена только нижняя часть фуллерена [9]

Электронная структура C_{60} претерпевает значительные изменения по сравнению с изолированной молекулой. Атомы углерода при контакте с поверхностью железа приобретают спиновую поляризацию, противоположную по знаку спиновой поляризации подложки, при этом, чем больше перекрытие между атомами углерода и железа, тем меньше значение поляризации на атоме углерода, в полном соответствии с литературными данными [6]. Выявлено, что до 95,5% полного заряда на молекуле приходится на атомы, находящиеся в непосредственном контакте с подложкой (14 атомов для конфигураций bridge-1 и bridge-2, 21 атом для конфигураций 2C-bond и 4C-atop, обозначенные голубым цветом на рисунке 2). Конфигурации типа bridge более поляризованы, чем более симметричные 2C-bond и 4C-atop, несмотря на то, что, в соответствии с кривизной молекулы C_{60} , для них наблюдается большая площадь контакта с поверхностью железа.

Рассчитанные потенциальные барьеры перехода между исследованными конфигурациями композита лежат в пределах 0,5 эВ, что говорит о возможности свободного перемещения молекулы C_{60} по поверхности Fe(100). В связи с этим, относительная вероятность появления каждого из состояний была рассчитана в диапазоне температур 250 – 350 К в соответствии с распределением Гиббса. Следует отметить, что

все рассмотренные в данной работе конфигурации являются практически равновероятными (~24-27%).

Глава 4 посвящена взаимодействию ноль- и одномерных углеродных структур с поверхностью замещенного манганита лантана LSMO. В § 4.1 рассматривается взаимодействие углеродных нанотрубок хиральности (9,0) и (5,5) с поверхностями LSMO, оканчивающимися слоем Sr-O (§ 4.1.1) и слоем Mn-O (§ 4.1.2).

Следует отметить, что разница между параметрами решетки LSMO и периодом нанотрубки приводит к значительному сжатию последней (~9%). Для системы CNT(5,5)/LSMO была рассмотрена конфигурация $Sr(\eta^{6-2})$, наиболее близкая к самой выгодной по энергии в случае CNT(9,0)/LSMO конфигурации $Sr(\eta^3)$. В результате несовпадения структурных параметров пластины LSMO и трубки последняя также несколько деформирована (величина растяжения ~5%).

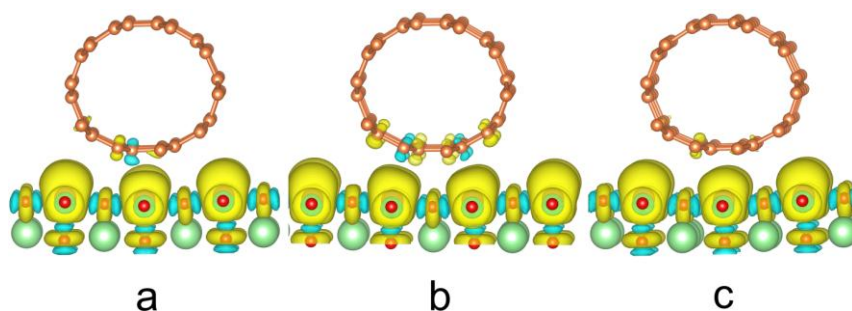
Значения энергии и длины связей свидетельствуют о наличии слабого ван-дер-ваальсова взаимодействия между углеродными нанотрубками и пластиной LSMO. Согласно результатам анализа электронной структуры исследуемых композитов, в обоих случаях существенные изменения по сравнению с LSMO отсутствуют. Несмотря на практически полную спиновую поляризацию композитов, характерную также и для пластины LSMO, парциальные плотности нанотрубок для разных спиновых подсистем имеют одинаковую интенсивность.

Следует отметить, однако, что деформация нанотрубок приводит к перераспределению в них электронной плотности, заселению вакантных зон и изменению уровня Ферми. Схожий эффект наблюдается также и при взаимодействии с пластиной LSMO. В частности, при растяжении нанотрубки хиральности (5,5) отмечается появление запрещенной зоны шириной ~0,2 эВ, в то время как нанотрубка с оптимальным вектором трансляции является проводником. Взаимодействие с поверхностью LSMO (001), в свою очередь, приводит к заметному смещению пиков электронной плотности. Тем не менее, рассчитанная величина спиновой поляризации нанотрубки (5,5) на уровне Ферми весьма незначительна (~1,7%).

Аналогичные изменения электронной структуры происходят также и при деформации углеродной нанотрубки (9,0): ее сжатие приводит к значительному смещению уровня Ферми, а взаимодействие с пластиной LSMO – к размытию пиков. Спиновая поляризация в этом случае не превышает 0,3%. Таким образом, несмотря на значительное влияние, оказываемое подложкой на электронную структуру расположенных на них углеродных нанотрубок, сколько-нибудь существенной разницы в заселении различных спиновых подсистем в этом случае не наблюдается.

В § 4.1.2 рассмотрены наноконпозиты на основе CNT(5,5) и пластины LSMO(001), оканчивающейся слоем Mn-O.

Согласно полученным значениям энергии связи нанотрубки с подложкой, наиболее энергетически выгодной является конфигурация $O(\eta^4)$ (атом кислорода смещен относительно центра шестиугольника). Очевидно, это объясняется более сильным взаимодействием углерода с атомами марганца, что подтверждается также картиной пространственного распределения спиновой плотности в данных композитах (рисунок 3). Конфигурация $O(\eta^4)$ характеризуется бóльшими значениями заряда, переходящего на нанотрубку, а также большей ее поляризацией на уровне Ферми. Установлено наличие атомов со спиновой поляризацией, совпадающей по знаку с поляризацией подложки, и атомов со спиновой поляризацией с обратным относительно подложки знаком (рисунок 3). Наличие последней связано с непосредственным контактом между атомами нанотрубки и переходным металлом. Следует отметить значительную деформацию нанотрубок в ходе формирования композитов (рисунок 3). Рассчитанная энергия деформации составила 0,4-0,5 эВ в зависимости от конфигурации и, таким образом, объясняет меньшую по сравнению с поверхностью Sr-O (-2.07 эВ) энергию связи нанотрубки с подложкой.



Желтые и синие области соответствуют различному знаку спиновой плотности

a – $Mn(\eta^{6-2})$, b – $O(\eta^4)$, c – $O(\eta^{6-2})$

Рисунок 3 – Пространственное распределение спиновой плотности в системах CNT(5,5)/LSMO

В §4.2 рассматривается взаимодействие LSMO и фуллерена C_{60} . По аналогии с рассмотренными ранее системами, каждая из них обозначена $X(\eta^y)$, где X=O или Mn, а y обозначает количество углеродных атомов, окружающих X. Всего было рассмотрено 11 конфигураций (рисунок 4).

Рассчитанные энергии связи фуллерена с подложкой для разных конфигураций отличаются друг от друга в пределах 0,3 эВ. Близость конфигураций по энергии говорит о возможности наличия в системе множества микросостояний, могущих с легкостью

переходить из одного в другое (рисунок 4). При этом величина потенциального барьера перехода определяется главным образом разницей в энергиях связи.

Вероятность появления каждого из состояний была оценена согласно распределению Гиббса. Наиболее вероятными при 300 К являются конфигурации композита $O(\eta^3)$ и $O(\eta^5)$, отличающиеся от прочих расположением атома марганца пластины непосредственно под атомами углерода, в то время как в остальных случаях над атомами марганца расположены преимущественно связи C-C. Это указывает на ключевую роль атомов переходного металла в формировании связи пластины LSMO с молекулой C_{60} . Анализ электронной структуры композитов показывает незначительные изменения величины заряда и магнитного момента на фуллереене в зависимости от конфигурации.

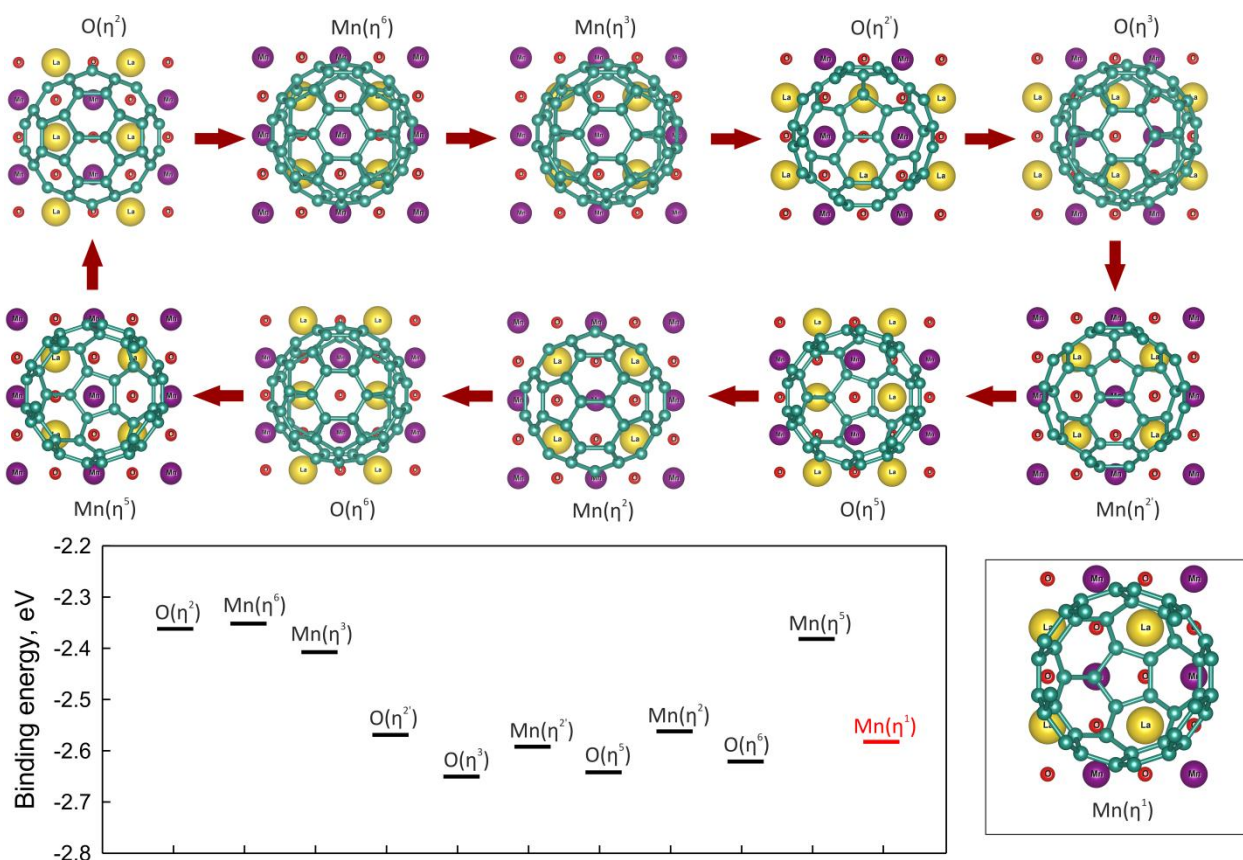


Рисунок 4 – Рассмотренные структуры композитов LSMO/ C_{60} и соответствующие им энергии связи. С целью увеличения ясности рисунка, в ряде случаев представлена только нижняя часть молекулы C_{60} . На вставке изображена дополнительная рассчитанная структура [10]

Усредненные свойства композитов LSMO/ C_{60} при различных температурах были рассчитаны с учетом вероятности появления каждого из микросостояний. Показана стабильность заряда, магнитного момента и величины спиновой поляризации на уровне Ферми в интервале температур 250 – 350 К. В результате взаимодействия с подложкой

LSMO молекула C_{60} приобретает заряд 0,36 e, однако величина магнитного момента на фуллерене при этом достаточно мала ($\sim 0,04 \mu_B$). Анализ распределения спиновой плотности показывает наличие спиновой поляризации с обратным относительно подложки знаком только на атомах углерода, стоящих над атомами марганца пластины, что подтверждает выводы о ключевой роли атомов марганца в формировании связи между подложкой и фуллереном. При этом соседние углеродные атомы являются положительно спин-поляризованными, уменьшая общий магнитный момент на фуллерене.

Тем не менее, согласно парциальным плотностям состояний (PDOS), построенным для положительно и отрицательно спин-поляризованных атомов фуллерена, между ними наблюдаются лишь незначительные отличия (рисунок 5a). Взяв разницу между интегральными DOS для разных спиновых подсистем, возможно оценить полную спиновую поляризацию (рисунок 5b).

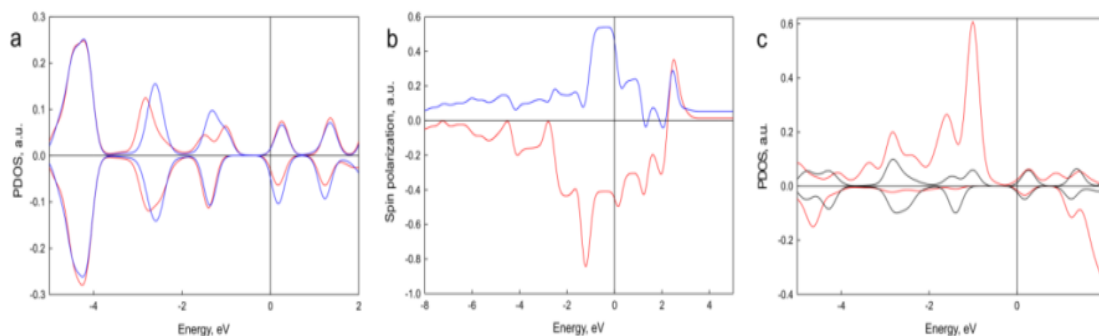


Рисунок 6 – Парциальные плотности состояний (a) и полная спиновая поляризация (b) для контактирующего с атомом марганца атома углерода (обозначены красным) и соседнего с ним атома углерода (обозначены синим); парциальные плотности состояний (c) d_{z^2} орбитали атома Mn (обозначены красным) и p_z орбитали контактирующего с ним атома углерода (обозначены черным) [10]

Очевидно, контактирующий с атомом марганца углеродный атом приобретает противоположную по знаку спиновую поляризацию, и, в свою очередь, поляризует соседний углеродный атом, вследствие чего он приобретает поляризацию, совпадающую по знаку с подложкой. Это подтверждается совпадением положения пиков в распределении спиновой поляризации, особенно вблизи уровня Ферми. Указанный тип магнитного упорядочения распространяется на всю молекулу C_{60} с постепенным затуханием интенсивности по мере удаления от интерфейса. В данном случае происходит перекрывание между d_{z^2} орбиталями марганца и p_z орбиталями углерода, что можно видеть по совпадению положений пиков парциальных плотностей состояний для этих орбиталей (рисунок 5c). Таким образом, именно это упорядочение отвечает за перенос

спин-поляризованного тока в системе LSMO/C₆₀, в то время как полный магнитный момент на фуллерене имеет достаточно низкие значения за счет взаимной компенсации положительно и отрицательно поляризованных участков.

В главе 5 рассматривается процесс термического разложения комплексного соединения Ir(acac)(CO)₂. На первом этапе был рассчитан потенциальный барьер для разложения в газовой фазе, который составил 1,97 эВ. Высокая величина потенциального барьера, а также образование метастабильного состояния на пути реакции позволяют сделать вывод о малой вероятности протекания данного процесса без участия подложки.

Поскольку экспериментальное разложение комплекса происходит не в вакууме, а на стенках реактора, сделанных из нержавеющей стали, учет взаимодействия с поверхностью позволит более точно описать этапы процесса. С этой целью была рассчитана адсорбция Ir(acac)(CO)₂ на модельной поверхности Fe(001).

В процессе оптимизации произошла значительная структурная перестройка комплексного соединения: в процессе адсорбции Ir(acac)(CO)₂ на поверхности железа происходит заметное увеличение длин связей Ir-O и Ir-C, карбонильные и метильные группы выходят из плоскости комплекса. Таким образом, разложение комплексного соединения на поверхности железа будет идти принципиально по другому механизму, чем в газовой фазе.

С целью выявления конкретного механизма процесса распада Ir(acac)(CO)₂, адсорбированного на поверхности железа, были рассмотрены несколько вариантов пути реакции. Согласно полученным значениям, существенно более энергетически выгодным, чем остальные варианты, является несимметричный отрыв CO группы, использованный затем для нахождения минимального энергетического пути реакции методом NEB. В ходе расчета было выявлено, что ранее определенная в ходе оптимизации геометрии симметричная структура комплекса Ir(acac)(CO)₂ является метастабильной, и даже небольшое смещение карбонильных групп относительно друг друга приводит к значительному выделению энергии. Таким образом, на поверхности Fe(001) процесс разложения Ir(acac)(CO)₂ происходит без прохождения через потенциальный барьер, т.е. самопроизвольно. Молекула CO начинает отдаляться от атома комплексообразователя сразу после адсорбции и в дальнейшем перемещается вдоль поверхности, в соответствии с литературными данными [11], десорбируясь при повышении температуры. Данный факт объясняет отсутствие сигнала от молекул CO в масс-спектре при температурах менее 300°C [12].

Далее, была изучена возможность отрыва атомов водорода от ацетилацетонатной группы. Рассмотренные варианты конечных структур оказались более энергетически

выгодными по сравнению с исходным *асас* фрагментом (на 0,35 и 5,21 эВ, соответственно). Полученные результаты свидетельствуют в пользу предположения о том, что атомы водорода могут мигрировать от одной *асас* к другой и затем десорбироваться в форме ацетилаcetона.

В соответствии с результатами проведенного квантово-химического моделирования была составлена уточненная схема механизма реакции термического разложения Ir(*асас*)(CO)₂ (рисунок 8), включающая следующие стадии:

- 1) адсорбция Ir(*асас*)(CO)₂ на поверхности железа;
- 2) отрыв карбонильной группы с последующей миграцией по поверхности подложки;
- 3) отрыв атома водорода от одного *асас* фрагмента и присоединение к другому;
- 4) десорбция ацетилаcetона;
- 5) десорбция CO при повышении температуры;
- 6) образование наночастиц иридия на поверхности железа.

ВЫВОДЫ

1. В ходе анализа результатов квантово-химического моделирования интерфейсов углеродных и BN нанотрубок с поверхностями ферромагнитных металлов было установлено, что композиты NT(*n*,0)/Co являются значительно более выгодными по энергии, чем NT(*n*,0)/Ni. Обратная тенденция в случае NT(5,5)/TM объясняется сильной деформацией нанотрубок при формировании композита.

2. Меньшие энергии связи CNT(9,0)/TM по сравнению с CNT(10,0)/TM объясняются различием в проводящих свойствах нанотрубок, что подтверждается также значениями спиновой поляризации на уровне Ферми и картинами пространственного распределения спиновой плотности. Все исследованные композиты являются спин-поляризованными.

3. В BN нанотрубках наблюдается возникновение состояний в запрещенной зоне, локализованных в месте контакта с подложкой, в то время как удаленная от интерфейса часть нанотрубки сохраняет электронную структуру диэлектрика.

4. Показана возможность сосуществования различных конфигураций нанокompозитов LSMO/C₆₀ и C₆₀/Fe(100) с различной локализацией фуллерена на поверхности подложки. Средневзвешенные величины заряда и магнитного момента на молекуле C₆₀ существенно не меняются с увеличением температуры от 250 до 350 К в обоих композитах. При этом заряд и магнитный момент на молекуле фуллерена не зависят от конфигурации композита, в отличие от спиновой поляризации на уровне Ферми. В случае пластины железа наблюдается сильное химическое взаимодействие между частями композита. Деформация фуллерена и подложки играет важную роль в формировании

гибридной структуры. Низкие потенциальные барьеры перемещения фуллерена по поверхности железа подтверждают возможность перехода между структурами.

5. Установлено наличие слабого ван-дер-ваальсова взаимодействия между LSMO и углеродными нанотрубками. Различие в структурных параметрах исходных компонентов ведет к заметной деформации нанотрубок, что, в свою очередь, сказывается на их электронной структуре. В то же время, электронная структура пластины остается практически неизменной.

6. Выявлено, что ключевую роль в формировании композита между углеродными структурами и LSMO играют атомы марганца, что подтверждается значениями энергий связи и пространственным распределением спиновой плотности для композитов как с углеродными нанотрубками, так и с фуллереном. Согласно проведенному анализу электронной структуры, вследствие взаимодействия атомов марганца и углерода наблюдается сложное магнитное упорядочение.

7. Показано существование в газовой фазе долгоживущего метастабильного состояния $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2$ при его термоллизе. В то же время, отсутствие потенциального барьера разложения комплекса на поверхности $\text{Fe}(001)$ говорит о том, что взаимодействие с поверхностью стенок MOCVD реактора играет ключевую роль в процессе термораспада данного соединения. На основании проведенных расчетов предложен уточненный механизм разложения соединения $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2$.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Karpan, V.M. et al. Theoretical prediction of perfect spin filtering at interfaces between close-packed surfaces of Ni or Co and graphite or graphene / V.M. Karpan, P.A. Khomyakov, A.A. Starikov, G. Giovannetti, M. Zwierzycki, M. Talanana, G. Brocks, J. van den Brink, P.J. Kelly // *Phys. Rev. B.* – 2008. – Vol. 78, № 19. – P. 195419.
2. Avramov, P. V. et al. Contact-induced spin polarization in graphene/h-BN/Ni nanocomposites / P. V. Avramov, A.A. Kuzubov, S. Sakai, M. Ohtomo, S. Entani, Y. Matsumoto, H. Naramoto, N.S. Eleseeva // *J. Appl. Phys.* – 2012. – Vol. 112, № 11. – P. 114303.
3. Zhou, Y.G. et al. Substrate-induced magnetism in BN layer: A first-principles study / Y.G. Zhou, X.T. Zu, F. Gao // *Solid State Commun.* – 2011. – Vol. 151, № 12.
4. Kuzubov, A.A. et al. 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 // *J. Appl. Phys.* – 2014. – Vol. 116, № 8.
5. Fuentes-Cabrera, M. et al. Bridge structure for the graphene/Ni(111) system: A first

principles study / M. Fuentes-Cabrera, M.I. Baskes, A. V. Melechko, M.L. Simpson // *Phys. Rev. B.* – 2008. – Vol. 77, № 3. – P. 35405.

6. Tran, T.L.A. et al. Magnetic Properties of bcc-Fe(001)/C₆₀ Interfaces for Organic Spintronics / T.L.A. Tran, D. Çakır, P.K.J. Wong, A.B. Preobrajenski, G. Brocks, W.G. van der Wiel, M.P. de Jong // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2013. – Vol. 5, № 3. – P. 837–841.

7. Yang, Z.-H. et al. Engineering Magnetic Hybridization at Organic–Ferromagnetic Interfaces by C₆₀-Adsorption-Induced Fe(001) Surface Reconstruction / Z.-H. Yang, R. Pang, X.-Q. Shi // *J. Phys. Chem. C.* – 2015. – Vol. 119, № 19. – P. 10532–10537.

8. Tran, T.L.A. et al. Hybridization-induced oscillatory magnetic polarization of C[_{sub 60}] orbitals at the C[_{sub 60}]/Fe(001) interface / T.L.A. Tran, P.K.J. Wong, M.P. de Jong, W.G. van der Wiel, Y.Q. Zhan, M. Fahlman // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. – Vol. 98, № 22. – P. 222505.

9. Kuzubov, A.A. et al. Buckminsterfullerene’s movability on the Fe(001) surface / A.A. Kuzubov, E.A. Kovaleva, P. V. Avramov, A.S. Kholobina, N.S. Mikhaleva, A. V. Kuklin // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2016. – Vol. 410. – P. 41–46.

10. Kovaleva, E.A. et al. 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 // *Org. Electron.* – 2016. – Vol. 37. – P. 55–60.

11. Sorescu, D.C. et al. First-principles calculations of the adsorption, diffusion, and dissociation of a CO molecule on the Fe(100) surface / D.C. Sorescu, D.L. Thompson, M.M. Hurley, C.F. Chabalowski // *Phys. Rev. B.* – 2002. – Vol. 66, № 3. – P. 35416.

12. Gelfond, N. V. et al. Preparation of thin films of platinum group metals by pulsed MOCVD. I. Deposition of Ir layers / N. V. Gelfond, N.B. Morozova, P.P. Semyannikov, S. V. Trubin, I.K. Igumenov, A.K. Gutakovskii, A. V. Latyshev // *J. Struct. Chem.* – 2012. – Vol. 53, № 4. – P. 715–724.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

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. Kholobina, 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.
6. **Ковалева, Е.А.** Моделирование взаимодействия BNNT с поверхностями Co(0001) и Ni(111) / Е.А. Ковалева, Л.В. Тихонова // Сборник тезисов докладов XXI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2014», секция «Физика». – М.: Физический факультет МГУ. – 2014. – С. 299-301.
7. **Ковалева, Е.А.** Теоретическое исследование взаимодействия CNT с поверхностями Co(0001) и Ni(111) / Е.А. Ковалева, К.М. Николаева // Тезисы докладов XXIV Российской молодежной научной конференции, посвященной 170-летию открытия химического элемента рутений «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Екатеринбург: Изд-во Урал. Ун-та. - 2014. – С. 217-219.
8. **Ковалева, Е.А.** Квантово–химическое моделирование интерфейсов углеродных и BN нанотрубок с ферромагнитными подложками / Е.А. Ковалева // Книга тезисов научной школы для молодых ученых: «Углеродные нанотрубки и графен – новые горизонты», 30 ноября – 4 декабря 2015 Москва, С. 108.
9. **Ковалева, Е.А.** Теоретическое исследование интерфейсов углеродных нанотрубок с подложкой LSMO / Е.А. Ковалева, Ю.А. Заварзина // Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодёжь и наука: просpekt Свободный». Режим доступа: <http://conf.sfu-kras.ru/sites/mn2015/>
10. **Ковалева, Е.А.** Механизм разложения комплекса Ir(acac)(CO)₂ в газовой фазе и на поверхности железа / Е.А. Ковалева, А.А. Кузубов, Н.Б. Морозова, Т.В. Басова // Материалы X Международной научно-практической конференции для молодых ученых «Фундаментальные и прикладные проблемы получения новых материалов: исследования, инновации и технологии». – Астрахань: Издательский дом «Астраханский университет». – 2016. – С. 100-103.