

Заключение диссертационного совета Д 003.055.02 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики им. Л.В.Киренского Сибирского отделения Российской академии наук по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 17 октября №10

О присуждении Михалёвой Натальи Сергеевны (Россия) ученой степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация «Моделирование сорбции и диффузии лития в материалах на основе α -плоскости бора, BC_3 и кремния» по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния принята к защите 30.06.2014, протокол № 6 диссертационным советом Д 003.055.02 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики им. Л.В.Киренского Сибирского отделения Российской академии наук (ИФ СО РАН), ФАНО, 660036, г. Красноярск, Академгородок 50, строение № 38, приказ Минобрнауки №714/НК от 2 ноября 2012.

Соискатель Михалёва Наталья Сергеевна 1990 года рождения, в 2012 году окончила Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Сибирский федеральный университет» (СФУ).

В 2014 г. соискатель освоила программу подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре на базе СФУ.

Диссертация выполнена на кафедре физической и неорганической химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Сибирский федеральный университет» (СФУ)

Научные руководители: к.ф.-м.н., Кузубов Александр Александрович, СФУ, кафедра физической и неорганической химии, доцент кафедры;

д.х.н., профессор, Денисов Виктор Михайлович, СФУ, кафедра физической и неорганической химии, заведующий кафедрой.

Официальные оппоненты: Чулков-Савкин Евгений Владимирович, д.ф.-м.н., профессор, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», лаборатория наноструктурных поверхностей и покрытий, ведущий ученый; Наслузов Владимир Алексеевич, д.х.н., Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук лаборатория молекулярной спектроскопии, главный научный сотрудник 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 своём положительном заключении, подписанном доктором физико-математических наук В.М. Тапилиным и доктором химических наук И.Л. Зильбербергом указала, что диссертационная работа отвечает критериям Положения о порядке присуждения ученых степеней, а ее автор, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Соискатель имеет 18 опубликованных работ по теме диссертации, в том числе шесть работ, опубликованных в рецензируемых научных изданиях:

1. Кузубов, А.А. Теоретическое исследование структуры и свойств комплексов лития с α -плоскостью бора/ А.А. Кузубов, Н.С. Елисеева (Михалёва), П.О. Краснов, Ю.Е. Ананьева, Ф.Н. Томилин// Журнал физической химии. – 2011. – Т. 58, №8. – С. 1506.
2. Кузубов, А.А. Теоретическое исследование атомной и электронной структуры интеркалированных соединений Li_xBC_3 / А.А. Кузубов, Н.С. Елисеева (Михалёва), П.О. Краснов, Ф.Н. Томилин, А.С. Федоров, А.О. Лыхин// Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1012. – Т.141, вып. 6. – С. 1162.
3. Kuzubov, A.A. High-capacity electrode material BC_3 for lithium batteries proposed by ab initio simulations/ A.A. Kuzubov, A.S. Fedorov, N.S. Eliseeva (Mikhaleva), F.N. Tomilin, P.V. Avramov, D.G. Fedorov// Phys. Rev. B. – 2012. – Vol. 85. – P. 195415.
4. Кузубов, А.А. Теоретическое исследование интеркалированных соединений Li_xBC_3 / А.А. Кузубов, Н.С. Елисеева (Михалёва), П.О. Краснов, Ф.Н. Томилин, А.С. Федоров// Журнал Сибирского федерального университета. Химия. – 2012. – №5. – С. 209.

5. Кузубов, А.А. Теоретическое исследование сорбции и диффузии атомов лития на поверхности и внутри кристаллического кремния/ А.А. Кузубов, Н.С. Елисеева (Михалёва), З.И. Попов, А.С. Федоров, М.В. Сержантова, В.М. Денисов, Ф.Н. Томилин// Письма в ЖЭТФ. – 2013. – Т. 97, вып.11. – С. 732.

6. Fedorov, A.S. Theoretical study of the lithium diffusion in the crystalline and amorphous silicon as well as on its surface/ A.S. Fedorov, A.A. Kuzubov, N.S. Eliseeva (Mikhaleva), Z.I. Popov, M.A. Visotin, N.G. Galkin// Solid State Phenomena. – 2014. - Vol. 213. - P. 29. Объем публикац. 2 п.л.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1. *Ведущая организация.* Замечания: Не приведены в диссертации такие важные характеристики электронной структуры, как атомные конфигурации, парциальные плотности электронных состояний и их изменения при адсорбции и миграции лития.

2. Д.ф.-м.н., *Чулков-Савкин Е.В.* – оппонент. Замечания: Влияния степени заполнения поверхности кремния литием на величины энергетических барьеров перехода с поверхности в приповерхностный слой не имеет четкого объяснения. Также отсутствует характеристика проявляемой роли допантов на параметры сорбции и диффузии лития на поверхности и в приповерхностных слоях кремния. В работе показано, что существуют два конкурирующих пути перехода лития с поверхности в приповерхностный слой кремния, при этом в случае допирования одиночным атомом В, Ga или Ge происходит уменьшение одного из энергетических барьеров (ТЗ-УН). Поэтому было бы интересно узнать, что произойдет в случае с большей концентрацией допанта на поверхности кремния.

3. Д.х.н., *Наслузов В.А.* – оппонент. Замечания: Почему не было проведено расчетов энергетических барьеров перехода в структурах на основе α -плоскости бора с большей концентрацией? Почему при исследовании влияния концентрации лития на энергетическую стабильность интеркалированных соединений на основе BC_3 остановились на Li_2BC_3 не продолжив изучение дальше? Общее утверждение о том, что бор и углерод сходны по свойствам представляется ошибочным. Выбор обозначения различных расположений Li на поверхности и в приповерхностном слое Si (100) требует пояснения или ссылки на работу, из которой он был заимствован и в которой такое пояснение присутствует. В работе используется неверное наименование энергий, определяющих стабильность различных поверхностей комплексов. На самом деле рассчитаны не «энергии связи атома допанта», а энергии переноса

атома допанта из кристаллической решетки построенной из атомов допанта на поверхность Si (100). Вследствие этого искажается физический смысл понятия энергия связи атома. В дополнение к приведенным данным следовало бы привести расчетные энергии связи атома допанта в кристаллических решетках, построенных из атомов допанта. Данные в табл. 1 и 2 противоречивы: разница барьеров UH-UB2 в двух направлениях составляет 0.07 эВ, а разница энергий связи Li в позициях UH и UB2 составляет 0.001 эВ. Почему в табл. 6 отсутствуют данные о структуре с атомом Li в положении U. Данные в табл. 6 и 7 противоречивы: разница барьеров переходов B2-T3 для Ga и Ge в двух направлениях составляет 0.54 эВ, а разница энергий в позициях B2 и T3 составляет 0.21 эВ. Прямой и обратный барьер перехода Ps-B2 должны отличаться на 0.52 эВ (табл. 6), а не на 0.4 эВ (табл. 7).

4. Чернозатонский Л.А., д.ф.-м.н., профессор, г.н.с. Института биохимической физики РАН. Критических замечаний нет.

5. Варганов С.А., Assistant Professor University of Nevada. Замечаний нет. 6. Седельникова О.В., к.ф.-м.н, н.с. лаборатории физикохимия наноматериалов ИНХ СО РАН. Замечания: Для моделирования процессов, протекающих на аноде литий-ионного аккумулятора, в работе рассматривались взаимодействия между электрически нейтральной поверхностью электрода и атомами лития. В автореферате не обсуждаются возможные эффекты, связанные с учетом кулоновских сил между заряженными системами. При какой минимальной концентрации допантов можно ожидать, заметного увеличения скорости диффузии лития с поверхности кремния в объем? Не понятен механизм изменения укладки слоев BC_3 при изменении концентрации интеркалированного лития.

7. Шубин А.А., к.х.н., доцент кафедры физической и неорганической химии СФУ. Критических замечаний нет.

Обзор отзывов. Среди важных результатов отмечено: возможность использования интеркалированных литием соединений на основе α -плоскости бора и BC_3 в виду их энергетической стабильности и низких сопоставимых с графитом величин энергетических барьеров перехода лития в них; модифицирование поверхности Si (100) бором, галлием и германием при концентрации допанта 0,3 атомных % не решает проблему медленной диффузии через поверхность (100) в объем; исследования могут послужить ориентиром для дальнейших экспериментальных разработок.

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

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований получены следующие основные результаты:

1. Установлено, что литий предпочтительно сорбируется в канале между димерами кремния. Миграция лития с поверхности в объем начинается при достижении степени заполнения поверхности в два монослоя лития.
2. Выявлено, что при допировании Si (100) одиночными атомами B, Ga, Ge наиболее выгодно замещение кремния. Установлено, что допирование бором, галлием и германием при рассматриваемой концентрации 0,3 ат. % не решает проблему диффузии лития с поверхности кремния в объем.
3. Установлено, что при рассматриваемых концентрациях лития комплексы α -плоскости бора и BC_3 с литием являются энергетически стабильными. Максимальная величина энергетических барьеров процесса диффузии составила 0,49 эВ, что свидетельствует о возможности достаточно свободного перемещения лития по поверхности α -плоскости бора.
4. Показано, что в процессе интеркаляции лития в BC_3 деформация структур является незначительной, по мере образования интеркалатов осуществляется переход от структуры со сдвинутыми слоями к структуре без сдвига. Обнаружено уменьшение энергетических барьеров перехода лития в α -плоскости бора и BC_3 по сравнению с графитом.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что: получены представления о механизмах сорбции и диффузии лития в слоистых гексагональных структурах (BC_3 , борной α -плоскости), а также чистого и допированного одиночными атомами бора, галлия, германия Si (100); обнаружено, что при достижении концентраций лития 3,59–1,83 % в BC_3 происходит переход от структуры со сдвинутыми слоями к структуре без сдвига; показана возможность использования BC_3 и борная α -плоскость вместо графита в качестве анода. Значения полученных соискателем результатов для практики подтверждается тем, что они определяют направление дальнейших исследований, заключающееся в поиске способа модифицирования поверхности Si(100) с целью избежать стадии накопления лития на поверхности, а также

могут быть использованы для разработки новых анодных материалов на основе борной α -плоскости и BC_3 .

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что в работе использованы современные, высокоточные квантово-химические методы, многократно апробированные в работах ведущих ученых.

Личный вклад соискателя состоит в определении целей, предмета и объекта исследования, постановке задач и их решении, проведении квантово-химических расчетов, обработке и интерпретации результатов, подготовке публикаций.

Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается наличием последовательного и четкого плана исследования, непротиворечивой методологической платформы, согласованностью и взаимосвязанностью выводов.

На заседании 17 октября 2014 г. диссертационный совет принял решение присудить Михалёвой Наталье Сергеевне ученую степень кандидата физико-математических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 19 человек, из них 10 докторов физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния и 9 по специальности 01.04.11 – физика магнитных явлений, участвовавших в заседании, из 21 человека, входящего в состав совета, проголосовали за 19, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель диссертационного совета Д 003.055.02

доктор физ.-мат. наук, академик РАН

Шабанов В.Ф.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 003.055.02

доктор физ.-мат. наук

Впюрин А.Н.

26.10.2014

