

На правах рукописи



Попов Илья Сергеевич

**Влияние дефектов на полиморфизм и электронные свойства
бинарных сульфидов и оксидов металлов**

1.4.4. Физическая химия
(химические науки)

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии твердого тела Уральского отделения РАН

Научный руководитель: **Еняшин Андрей Николаевич**
кандидат химических наук, ведущий
научный сотрудник лаборатории квантовой
химии и спектроскопии

Официальные оппоненты: **Беленков Евгений Анатольевич**
доктор физико-математических наук,
ФГБОУ ВО «Челябинский государственный
университет», профессор кафедры физики
конденсированного состояния

Ткачев Николай Константинович
доктор химических наук, старший научный
сотрудник, ФГБУН Институт
высокотемпературной электрохимии УрО
РАН, главный научный сотрудник
лаборатории расплавленных солей

Ведущая организация: ФГБУН Институт физики металлов
имени М.Н. Михеева УрО РАН

Защита состоится 16 декабря 2021 г. в 12 час. на заседании диссертационного совета Д 004.004.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (ИХТТ УрО РАН) по адресу: 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, Зал заседаний Ученого совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке УрО РАН и на сайте ИХТТ УрО РАН: <http://www.ihim.uran.ru>.

Автореферат разослан « ___ » _____ 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Дьячкова Татьяна Витальевна
к.х.н., в.н.с.

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования.

Полиморфизм – способность твердых веществ существовать в двух или нескольких состояниях с различной кристаллической структурой при одном и том же химическом составе. Изменение кристаллической структуры обычно слабо влияет на химические свойства соединения, но всегда приводит к изменениям физических свойств, чувствительных к расположению атомов в кристаллической решетке (плотность, удельная теплопроводность, проводимость, электронные, механические свойства и др.). В зависимости от набора физических свойств различные фазы одного и того же вещества могут находить разнообразные сферы применения.

Наиболее широко известными термодинамическими факторами, позволяющими управлять полиморфным равновесием, являются температура и давление окружающей среды. Однако, не всегда полиморф, полученный при заданных условиях, оказывается стабильным в нормальных условиях или в условиях, требуемых для его практического применения. В связи с этим большой интерес помимо физических способов представляют такие способы стабилизации неустойчивого полиморфа как вариация химического состава в небольших пределах или направленное создание дефектов кристаллической решетки.

Несмотря на значительный прогресс, достигнутый как в понимании явления полиморфизма, так и в развитии методов химического дизайна и структурного анализа химических соединений, причины возникновения богатого полиморфизма или смещения ранее известного полиморфного равновесия для наноразмерного состояния вещества часто остаются неясными. Очевидно, в случае наночастиц факторами, дополнительно играющими роль в термодинамической устойчивости полиморфных модификаций, могут оказаться как возможность понижения размерности кристалла при уменьшении размера, так и просто высокая удельная поверхность.

В связи с этим изучение влияния размерного фактора и дефектов на фазовые равновесия и свойства веществ является актуальной задачей.

Целью диссертационной работы является теоретический анализ причин и установление закономерностей полиморфного равновесия для ряда бинарных сульфидов и оксидов металлов в зависимости от размерности их кристаллических решеток и наличия структурных дефектов.

В соответствии с целью работы поставлены следующие **задачи**:

1. Исследовать влияние вакансий в решетках соединений монооксида титана и моносulfида олова на их полиморфные равновесия;
2. Выявить роль размерного фактора, типа латеральной поверхности и примесных атомов на полиморфные равновесия дисульфидов молибдена, ниобия и рения;
3. Изучить влияние примесных атомов на свойства и термодинамическую устойчивость полиморфов и политипов сульфида цинка.

Научная новизна.

1. Впервые оценена относительная термодинамическая устойчивость и рассчитана электронная структура нового полиморфа π -SnS, выявлено влияние вакансий по подрешетке Sn на эти свойства.
2. Сделаны оценки равновесной концентрации вакансий в решетке TiO в зависимости от размерности, от размера наночастиц, установлена роль поверхности наночастиц в стабилизации гранцентрированной кристаллической структуры TiO.
3. Обнаружено, что вариация размеров и типа терминации плоских наночастиц могут приводить к сдвигу полиморфного равновесия в MoS₂ и родственных ему NbS₂ и ReS₂.
4. Проведено комплексное исследование химического состояния и локализации примеси азота в полиморфных модификациях ZnS. Показано, что примесь азота может оказывать влияние на полиморфное равновесие сфалерит-вюрцит.
5. Исследовано влияние примеси замещения кислорода на термодинамическую устойчивость, электронные и механические свойства полиморфов ZnS в зависимости от способа упорядочения примеси.

Научно-практическая значимость.

В работе продемонстрирована возможность регулирования полиморфных равновесий путем направленного введения дефектов в кристаллическую структуру или уменьшения размеров кристалла вплоть до наноразмерного состояния. Установленные закономерности вносят вклад в физико-химическое понимание явления полиморфизма и расширяют набор возможных методов для получения новых фаз ряда веществ.

Методология и методы исследования.

Исследование выполнено с использованием квантовохимических методов моделирования в рамках теории функционала электронной плотности (DFT) и теории функционала электронной плотности в приближении сильной связи (DFTB). Для решения ряда задач привлекались методы молекулярной динамики.

Достоверность результатов обеспечивается применением неоднократно апробированных ранее расчетных методов, а также хорошим согласием полученных данных с известными экспериментальными и теоретическими данными.

Личный вклад автора. Результаты диссертационного исследования получены лично автором. Постановка задач исследования, выбор методов расчета, обсуждение полученных результатов и подготовка статей по теме исследования осуществлялись совместно с научным руководителем.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности, по которой она рекомендуется к защите. Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки) в пунктах: 1. Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ; 2. Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов

статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов; 3. Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях.

Работа выполнена при поддержке проектов РФФИ 16-03-00566 – раздел 3.1; РНФ 14-23-00025 – раздел 3.2; комплексной программы УрО РАН № 15-9-3-34 – глава 4; РНФ 17-79-20165 – глава 5.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 131 страницах машинописного текста, включает 9 таблиц, 41 рисунок, состоит из введения, пяти глав, общих выводов, списка литературы из 231 наименования, Приложения А и Приложения Б.

Положения, выносимые на защиту:

1. Взаимосвязь между концентрацией вакансий в объеме, морфологией и удельной поверхностью в наночастицах на примере соединения TiO.
2. Зависимость относительной устойчивости полиморфных модификаций SnS от концентрации вакансий в подрешетке Sn.
3. Изменение относительной устойчивости полиморфных модификаций в дисульфидах Mo, Nb и Re при переходе от макрокристаллического к наноразмерному состоянию.
4. Влияние примеси азота на устойчивость фаз сфалерита и вюрцита.

Апробация работы. Основные результаты докладывались на следующих конференциях: XXV Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», 22–24 апреля 2015, Екатеринбург; «Flatlands beyond graphene 2015», 7–9 июля 2015, Тель-Авив, Израиль; X Всероссийский симпозиум с международным участием «Термодинамика и материаловедение», 7–11 сентября 2015, Санкт-Петербург; XXVI Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», 27–29 апреля 2016, Екатеринбург; Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых имени Л.П. Кулева «Химия и химическая технология в XXI веке», 17–20 мая 2016, Томск; Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2016» XI семинар «Термодинамика и материаловедение», 20–23 сентября 2016, Екатеринбург; XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 26–30 сентября 2016, Екатеринбург; «XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2017)», 26–30 июня 2017, Новосибирск; The Sixteenth Israeli – Russian Bi-National Workshop 2017 «The optimization of composition, structure and properties of metals, oxides, composites, nano and amorphous materials», 28–31 августа 2017, Ариэль, Израиль; XII Всероссийский симпозиум с международным участием «Термодинамика и материаловедение», 21–27 мая 2018, Санкт-Петербург; III Байкальский материаловедческий форум, 9–15 июля 2018, Улан-Удэ.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность исследования, сформулированы цель и задачи работы. Показана научная новизна и научно-практическая значимость исследования. Перечислены выносимые на защиту положения. Также приведена информация о структуре и объеме работы, публикациях и апробации.

В первой главе представлены основные сведения о кристаллической структуре, дефектах кристаллов. Дано описание явления полиморфизма и факторов, влияющих на него. Рассмотрены сходство и отличия полиморфизма и политипизма кристаллов. Сделан обзор имеющихся методов теоретического предсказания полиморфизма.

Во второй главе приведена информация об используемых методах исследования. Указаны принципы теории функционала электронной плотности (DFT) и перечислены основные допущения, на которых она основывается. DFT-расчеты выполнялись автором с помощью программы SIESTA [1]. Затем изложены принципы метода функционала электронной плотности в приближении сильной связи (DFTB) [2], его преимущества и недостатки по сравнению со стандартными методами DFT. Автор работы использовал для DFTB расчетов программные пакеты Dylax и deMon [3]. В завершение главы приведены основные принципы и алгоритмы молекулярнодинамического (МД) моделирования. Все МД расчеты проводились в данной работе в рамках квантовохимического DFTB метода в программном пакете deMon.

Третья глава касается изучения роли вакансий в полиморфных равновесиях. Она состоит из двух разделов.

Первый раздел третьей главы описывает исследование влияния размерного фактора наночастиц TiO на равновесную концентрацию вакансий по обеим подрешеткам.

Монооксид титана TiO является одним из классических объектов изучения нестехиометрии. Концентрация вакансий может достигать 15% от всех узлов решетки TiO. Возможна нестехиометрия в широком диапазоне от TiO_{0,6} до TiO_{1,25}, что требует описания TiO формулой типа Ti_{(1-n)■_nO_{(1-m)□_m}, где ■ и □ – обозначения для вакансий Ti и O, соответственно. Было достигнуто глубокое понимание влияния вакансий на свойства макрокристаллов TiO. Однако, влияние поверхности и размера наночастиц, которые могут играть доминирующую роль в определении концентрации и распределения структурных вакансий в наноразмерном TiO, ранее не рассматривалось.}

Квантовохимические расчеты с полной оптимизацией геометрии выполнены методом DFTB в программных пакетах deMon [3] и Dylax с привлечением параметров Слейтера-Костера matsci-0-3 [4] для описания всех межатомных Ti-O взаимодействий.

Исходные модели кубических и сферических безвакансионных наночастиц TiO со структурой NaCl имели размеры до 912 атомов и строго

стехиометрический состав. Далее атомные вакансии в концентрации 10 и 20% были введены по случайным позициям в подрешетку Ti, подрешетку O или одновременно в обе подрешетки. В некоторых случаях также рассматривались другие концентрации. Для получения статистики каждая модель представлена, как минимум, в 5 вариантах с разными случайными распределениями вакансий.

Параметр решетки $a_{В1}$ оптимизированного идеального безвакансионного кристалла TiO равен 4,483 Å, что несколько больше экспериментального значения 4,204 Å [5]. Появление вакансий и рост их концентрации ведет к уменьшению величины $a_{В1}$ до 4,196 Å в кристалле с 25% вакансий по обеим подрешеткам.

Кинетическая устойчивость наночастиц при конечных температурах была исследована методами МД. Согласно полученным результатам, наночастицы без вакансий неустойчивы при высоких температурах и подвержены частичной аморфизации, в то время как наночастицы с вакансиями устойчивы вплоть до 1000 К независимо от их морфологии.

Введение вакансий или появление поверхности изменяет координационное окружение части атомов Ti с октаэдрического на квадратно-пирамидальное. С точки зрения теории кристаллического поля (ТКП) такое изменение окружения Ti приводит к иному типу расщепления d-уровней атома Ti. Энергетический выигрыш от нового типа расщепления, согласно расчетам [6], больше на ~14%. ТКП является грубым приближением, поэтому электронная структура TiO была исследована более детально методом DFTB.

Полные плотности электронных состояний (ПС) для кристалла TiO и его наночастиц в зависимости от наличия или отсутствия вакансий представлены на Рисунке 1. Качественно обнаруживается идентичный металлоподобный характер распределения ПС всех наночастиц. Уровень Ферми расположен в зоне, образованной преимущественно Ti3d состояниями. Зона с энергиями ниже -4 эВ образована в основном O2p состояниями.

Величина ПС на уровне Ферми (E_F) зависит от наличия вакансий или поверхности. В случае идеального безвакансионного кристалла ГЦК-TiO E_F расположен на плече пика ПС, что энергетически не выгодно. Появление поверхности в случае наночастиц TiO ведет к существенному снижению ПС на E_F и образованию минимума. Появление вакансий по обеим подрешеткам TiO в кристалле или наночастице аналогично ведет к снижению ПС на E_F . Таким образом, как поверхность, так и вакансии играют идентичную роль в стабилизации кристаллической решетки.

Проведена сравнительная оценка термодинамической устойчивости наночастиц TiO согласно величинам удельной энергии образования (E/N):

$$\frac{E}{N} = \frac{E_{part} - 2E_{cr}N_{Ti} - E_O(N_O - N_{Ti})}{N_{Ti} + N_O}, \quad (1)$$

где E_{part} – полная энергия частицы (eV), полученная из квантовохимического расчета, E_{cr} – полная энергия идеального безвакансионного кристалла TiO (эВ/атом), E_O – полная энергия молекулярного кислорода O₂ (эВ/атом), N_{Ti} и N_O – количество атомов Ti и O в наночастице, соответственно. Нулевому значению энергии соответствует энергия безвакансионного кристалла TiO.

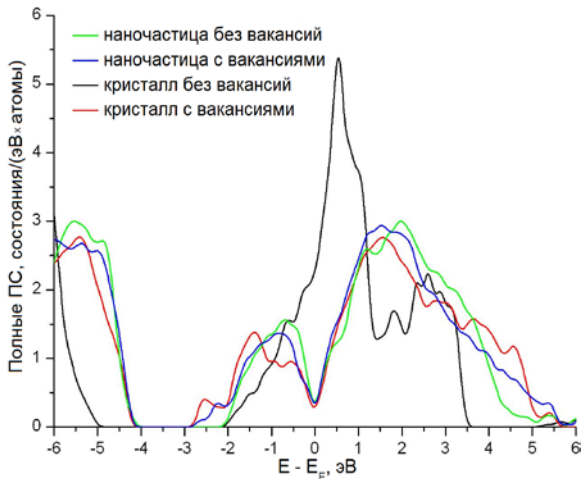


Рисунок 1 – Полные ПС кристалла TiO и наночастицы $Ti_{256}O_{256}$ без вакансий и с вакансиями (в концентрации приблизительно 10% по обеим подрешеткам) (DFTB расчеты)

E/N стехиометрической наночастицы без вакансий с ростом ее размера быстро падает до величины E/N идеального безвакансионного кристалла TiO. Введение вакансий только в Ti-подрешетку наночастицы ведет к понижению E/N , а введение только O-вакансий – повышению E/N (Рисунок 2а).

Найденная E/N кристалла TiO с 10% вакансий по обеим подрешеткам оказывается ниже, чем E/N идеального безвакансионного кристалла, т.е. вакансии повышают термодинамическую стабильность кристалла. Обнаружено, что этот эффект может нарушаться в случае наночастиц очень малого размера (~ до 200 атомов), имеющих значительные удельные поверхности. С ростом размера наночастиц TiO удельная энергия образования быстро снижается, и уже при размере 500 атомов и составе наночастицы $Ti_{0.9}\blacksquare_{0.1}O_{0.9}\square_{0.1}$ может конкурировать в термодинамической устойчивости с идеальным безвакансионным кристаллом.

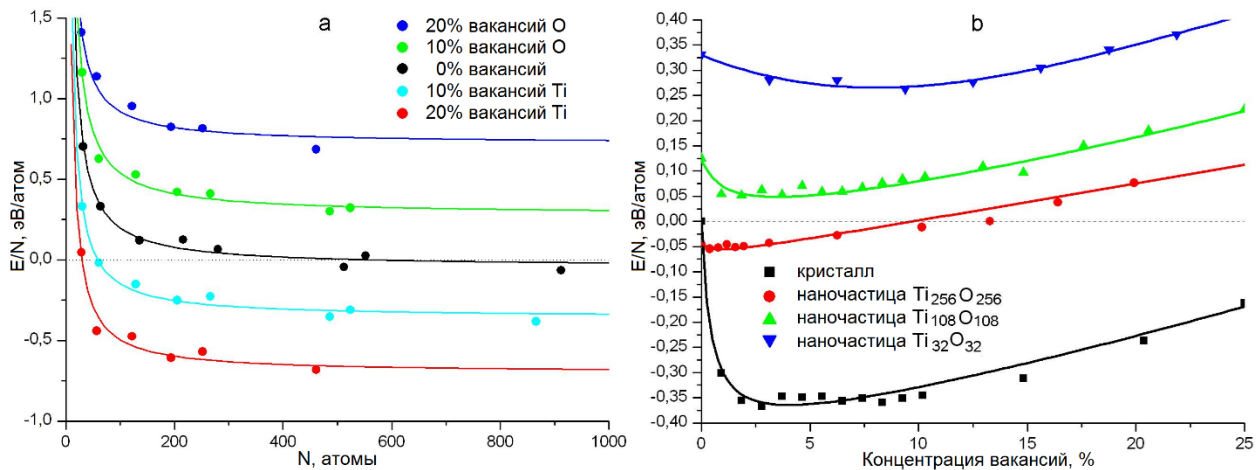


Рисунок 2 – Зависимость удельной энергии E/N наночастиц и кристалла TiO от размера N (а) и содержания структурных вакансий (б) (DFTB расчеты)

Помимо размерного фактора исследована функциональная зависимость E/N от концентрации вакансий по обеим подрешеткам как в кристалле, так и в наночастицах. Результаты расчетов на основе кубических наночастиц $Ti_{32-n}O_{32-n}$, $Ti_{108-n}O_{108-n}$, $Ti_{256-n}O_{256-n}$ и расширенной $3 \times 3 \times 3$ ячейки кристалла состава $Ti_{108-n}\blacksquare_n O_{108-n}\square_n$ представлены на Рисунке 2б. В случае кристалла функциональная зависимость E/N от концентрации вакансий имеет широкий, но глубокий

минимум. Минимальное значение энергии приходится на 4–5% концентрации вакансий. Зависимость E/N для наночастицы $Ti_{256-n}O_{256-n}$ имеет слабо выраженный минимум вблизи 1% концентрации вакансий. Дальнейшее повышение содержания вакансий не ведет к увеличению устойчивости наночастицы $Ti_{256-n}O_{256-n}$. Вероятно, поверхностная реконструкция, возможная для наночастиц, играет ту же роль в стабилизации структуры, что и вакансии. С уменьшением размера наночастицы энергетический минимум сдвигается в сторону больших концентраций вакансий (3,5 и 9,4% для наночастиц $Ti_{108-n}O_{108-n}$ и $Ti_{32-n}O_{32-n}$, соответственно). Это объясняется тем, что такие малые наночастицы характеризуются экстремально высокой долей поверхностных атомов и, следовательно, имеют высокую поверхностную энергию. Введение вакансий в модели таких наночастиц почти всегда приводит к удалению атома с поверхности и последующей поверхностной реконструкции.

Во втором разделе третьей главы приведены результаты первых квантовохимических расчетов свойств новой фазы π -SnS в сравнении с ранее известными полиморфами SnS. Рассматривается влияние на относительную термодинамическую устойчивость вакансий по подрешетке Sn в наиболее устойчивом полиморфе α -SnS и новом π -SnS.

Предпосылкой к исследованию стала недавняя работа [7], в которой описан синтез новой модификации SnS – π -SnS. Авторами [7] с использованием метода электронно-дифракционной томографии была восстановлена исключительно структура π -SnS, о каких-либо иных свойствах новой фазы не сообщалось. Этот пробел восполнен квантовохимическими расчетами автора диссертации.

Расчеты нескольких полиморфных форм соединения SnS осуществлялись в рамках DFT с использованием периодических условий в программном пакете SIESTA 2.0 [1]. Оптимизированная решетка кристаллов новой модификации π -SnS и термодинамически стабильной модификации α -SnS приведена на вставках Рисунка 3. Кристаллографические параметры могут быть найдены в хорошем согласии с известными экспериментальными данными с разницей 0,5–2 % (Таблица 1).

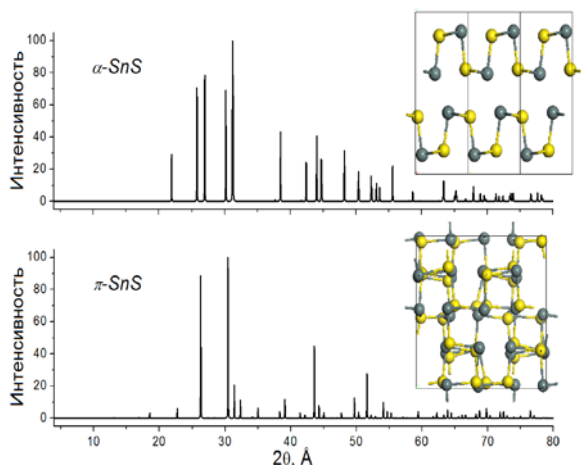


Рисунок 3 – Фрагменты и рентгенограммы кристаллической структуры стабильной α -модификации и новой метастабильной π -модификации SnS, оптимизированных DFT методом. Рентгенограммы восстановлены для случая излучения $Cu_{K\alpha 1}$ $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$

Таблица 1 – Относительная энтальпия образования (ΔE), пространственная группа, параметры кристаллической решетки (a , b , c), число формульных единиц в элементарной ячейке (Z), запрещенная щель (E_g) и объемный модуль упругости (K) полиморфов SnS согласно DFT расчетам

Полиморф	Группа	Параметры, Å	ΔE , эВ/атом	E_g , эВ	K , ГПа
α -SnS	Pnma	$a = 4,049$; $b = 4,335$; $c = 11,424$; $Z = 4$	0,000	0,77	39
π -SnS	$P2_13$	$a = 11,733$; $Z = 32$	0,010	1,18	36
ГЦК-SnS	$Fm\bar{3}m$	$a = 5,848$; $Z = 4$	0,009	0,00	64
ГЦК-SnS	$F\bar{4}3m$	$a = 6,479$; $Z = 4$	0,369	0,00	55

Энтальпии образования полиморфов вычислены относительно α -SnS (Таблица 1). Разница в энергиях α -SnS и π -SnS невелика (0,010 эВ/атом). Полиморф ГЦК $Fm\bar{3}m$ имеет исчезающе малое отличие – 0,009 эВ/атом.

Влияние концентрации вакансий по подрешетке Sn или подрешетке S в полиморфах α -SnS, ГЦК $Fm\bar{3}m$ и π -SnS на энтальпию образования сульфидов показано на Рисунке 4. Среди рассмотренных вариантов только введение небольшого ($\sim 3\%$) количества Sn-вакансий приводит к стабилизации π -SnS и дестабилизации α -SnS. В данной точке решетка π -SnS становится стабильнее решетки α -SnS с эквивалентной концентрацией вакансий. Столь малая разница в энергиях α -SnS и π -SnS полиморфов предполагает, что в ряде случаев метастабильный π -SnS мог бы сосуществовать со стабильным α -SnS. Энтальпия образования фазы ГЦК $Fm\bar{3}m$ с вакансиями практически не отличается от энтальпии образования π -SnS с соответствующей концентрацией вакансий.

С использованием оптимизированной геометрии кристаллических структур α -SnS и π -SnS были воспроизведены их теоретические рентгенограммы (Рисунок 3). В целом, монокристаллы α -SnS и π -SnS различимы рентгеноструктурно. Однако, в нанокристаллическом состоянии, характеризующимся существенным уширением линий рентгенограмм, π -SnS модификация может быть «замаскирована» пиками α -SnS.

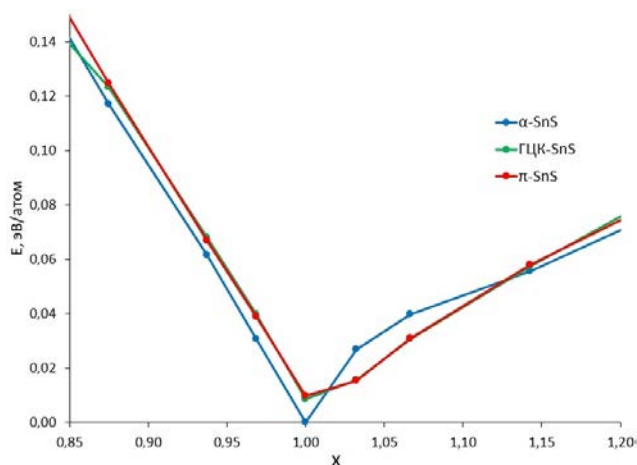


Рисунок 4 – Относительные энтальпии образования решеток α -SnS, π -SnS и ГЦК-SnS в зависимости от стехиометрии x соединения SnS_x (DFT расчеты)

Рассчитанные плотности электронных состояний (ПС) и зонные структуры α -SnS и π -SnS представлены на Рисунке 5. Новый полиморф – полупроводник с непрямой и прямой запрещенной щелью в 1,18 эВ и 1,21 эВ,

соответственно. Эти значения больше, чем значения для прямой и непрямой щели α -SnS – 0,77 и 1,05 эВ, соответственно. Оба полиморфа проявляют сходный характер распределения ПС. Дно зоны проводимости имеет доминирующий Sn5p-характер. Потолок валентной полосы представлен S3p-состояниями с существенной долей Sn5s- и Sn5p-состояний. Глубокая и отстоящая полоса при -6 – -8 эВ сформирована преимущественно валентными Sn5s-состояниями. Введение Sn-вакансий в α -SnS и π -SnS приводит к исчезновению запрещенной зоны.

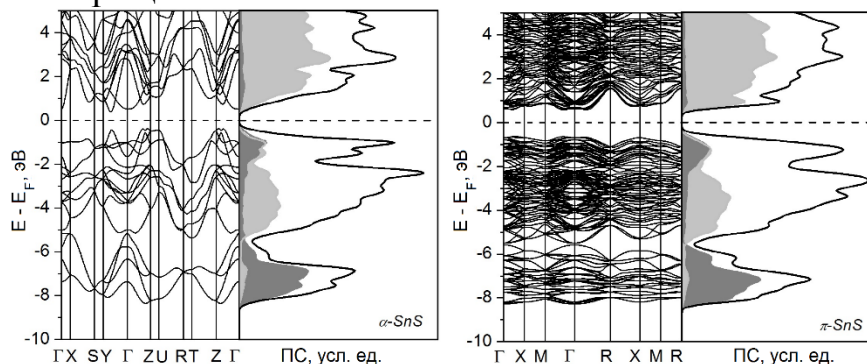


Рисунок 5 – Зонная структура, полные и парциальные Sn ПС α -модификации SnS (слева) и новой π -модификации SnS (справа). Плотности Sn5s и Sn5p состояний окрашены в серый и темно-серый цвета, соответственно (DFT расчеты)

В четвертой главе рассмотрено влияние размерного фактора и строения края нанопластинок MoS₂, NbS₂ и ReS₂ на их полиморфные 2H-1T равновесия.

Дисульфид молибдена – это слоистое соединение. В каждом отдельном слое атомы Mo окружены шестью атомами S. Призматическое окружение атомов Mo приводит к образованию стабильного 2H полиморфа, тогда как октаэдрическое окружение атомов Mo характерно для метастабильного 1T полиморфа, медленно переходящего в 2H в нормальных условиях. Реконструкция 1T-фазы может приводить к образованию одной из трех метастабильных сверхструктур (T'-фазы). Имеются свидетельства усиления каталитических свойств MoS₂ в 1T фазе, в связи с чем к настоящему времени выполнено большое количество исследований по методам синтеза и стабилизации фазы 1T-MoS₂.

Согласно недавним DFT расчетам [8], стабилизация T фазы достигается уменьшением размеров нанопластины MoS₂ с одновременным понижением химического потенциала S. Однако авторами [8] учитывалось относительно небольшое количество различных типов краев нанопластины MoS₂. Кроме того, ранее не рассматривался вопрос аналогичного эффекта стабилизации неустойчивых полиморфов для родственных слоистых халькогенидов, например, NbS₂ и ReS₂. Автором диссертации восполнен пробел в данных вопросах.

В расчетах использованы модели треугольных монослойных нанопластинок MoS₂, NbS₂ и ReS₂. Типы их краев, полученные из H и T монослоев, представлены на Рисунке 6. Каждому типу дано буквенное обозначение: a-k и m для H-фазы и r-z для T-фазы. Нанопластинкам присвоено обозначение в соответствии с типом края и размером (примеры на Рисунке 6).

Максимальный размер составляет 9–12 параметров решетки (6–8 в случае h-k и g-t серий). В разных сериях достигается разная степень насыщения краев частиц атомами S.

Квантовохимические расчеты с полной оптимизацией геометрии проведены методом DFTB [2] в программных пакетах deMon [3] и Dylax. Параметры Слейтера-Костера всех межатомных взаимодействий Mo-Nb-Re-S были взяты из работ [9; 10]. МД моделирование репрезентативного ряда частиц проводилось в NVT режиме на временном интервале вплоть до 0,5 нс.

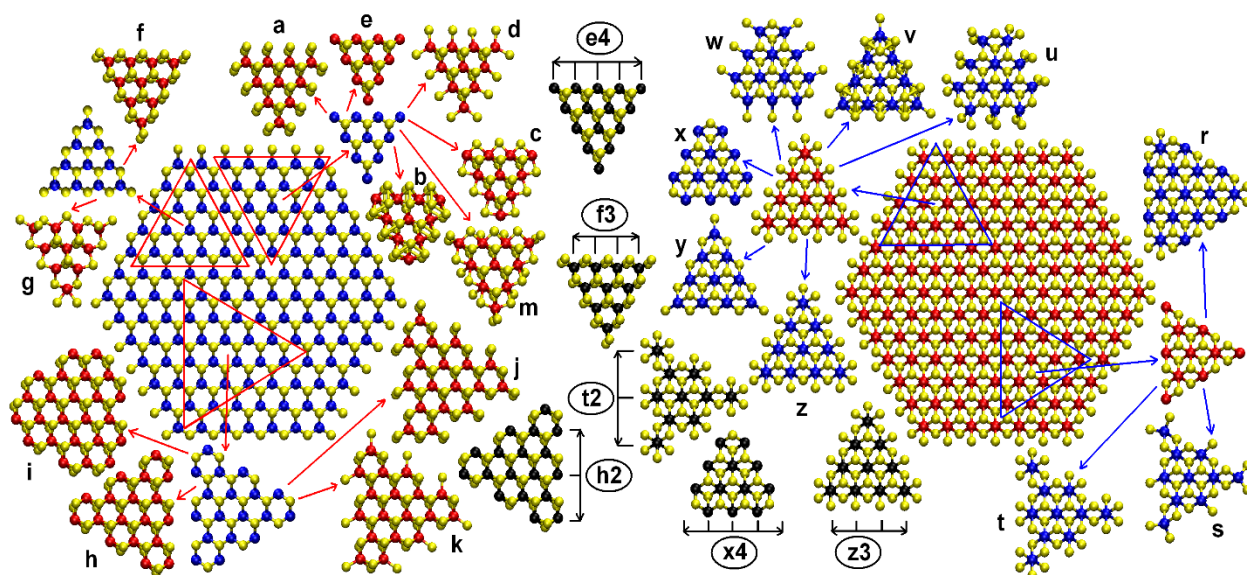


Рисунок 6 – Типы краев нанопластинок, сконструированных «вырезанием» из H-монослоя (слева) и T-монослоя (справа).

В процессе оптимизации геометрии монослой T-ReS₂ переходит в T' фазу. Оптимизация геометрии монослойных нанопластинок не выявила значительных реконструкций за исключением очень маленьких частиц размером 1–2 параметра решетки и отдельных типов краев, имеющих избыточное или малое количество атомов S. Длины связи в наночастицах близки к таковым в монослоях, но могут отклоняться как в положительную, так и в отрицательную стороны на величину от нескольких сотых до десятых Å. В некоторых случаях краевые атомы S сближаются, образуя S-S мостики. В нанопластинках MoS₂ z серии после оптимизации появляется ряд сжатых, более близко расположенных атомов. В MoS₂ z10 они формируют рамку, подобную фрагменту T'-фазы ReS₂ (Рисунок 8).

Оценка термодинамической устойчивости монослоев MoS₂, NbS₂ и ReS₂ приводит к следующим результатам: H-MoS₂ устойчивее T-MoS₂ на 0,80 эВ/MoS₂-единицу. H-NbS₂ устойчивее T-NbS₂ на 0,11 эВ/NbS₂-единицу. T'-ReS₂ устойчивее H-ReS₂ на 0,67 эВ/ReS₂-единицу.

Удельная энергия образования нанопластинок (E/N) вычислена относительно стабильных монослоев (H-MoS₂, H-NbS₂ или T'-ReS₂) и молекул S₈. Расчеты проводились по следующей формуле:

$$\frac{E}{N} = \frac{E_{\text{platelet}} - 3E_{\text{bulk}}N_{\text{Me}} - E_S(N_S - 2N_{\text{Me}})}{N_{\text{Me}} + N_S}, \quad (2)$$

где E – энергия образования (эВ), N – общее число атомов в нанопластинке, E/N – удельная энергия образования нанопластинки (эВ/атом), E_{platelet} – полная энергия нанопластинки (эВ), E_{bulk} – полная энергия наиболее устойчивого монослоя (H-MoS₂, H-ReS₂ или T'-ReS₂) (эВ/атом), E_S – полная энергия молекулы S₈ (эВ/атом), N_{Me} и N_S – количество атомов металла и серы в нанопластинке, соответственно.

На Рисунке 7 приведены графики функций $E/N = f(N)$ для наиболее устойчивых моделей в H и T фазах MoS₂, NbS₂ и ReS₂. Нанопластинки MoS₂ z и t серий наиболее устойчивы среди всех рассмотренных моделей. Обе серии принадлежат T фазе. Среди моделей нанопластинок H-модификации MoS₂ наибольшей устойчивостью обладают a, m и j серии. Распределение по устойчивости становится более сложным при переходе к нанопластинкам NbS₂. Нанопластинки серий s, u, z и t становятся наиболее устойчивыми одна за другой с ростом размера частиц. Все эти серии представляют T-фазу. Наиболее устойчивые модели в H-фазе относятся к k, f, m и j сериям. Нанопластинки ReS₂ более устойчивы в H-модификации (серии f и j). Среди T-ReS₂ большей устойчивостью обладают нанопластинки z серии. Таким образом, неустойчивые в макрокристаллическом состоянии или в виде бесконечного монослоя полиморфы T-MoS₂, T-NbS₂ и H-ReS₂ оказываются стабильными в форме нанопластинок: наблюдается обращение фазовой стабильности.

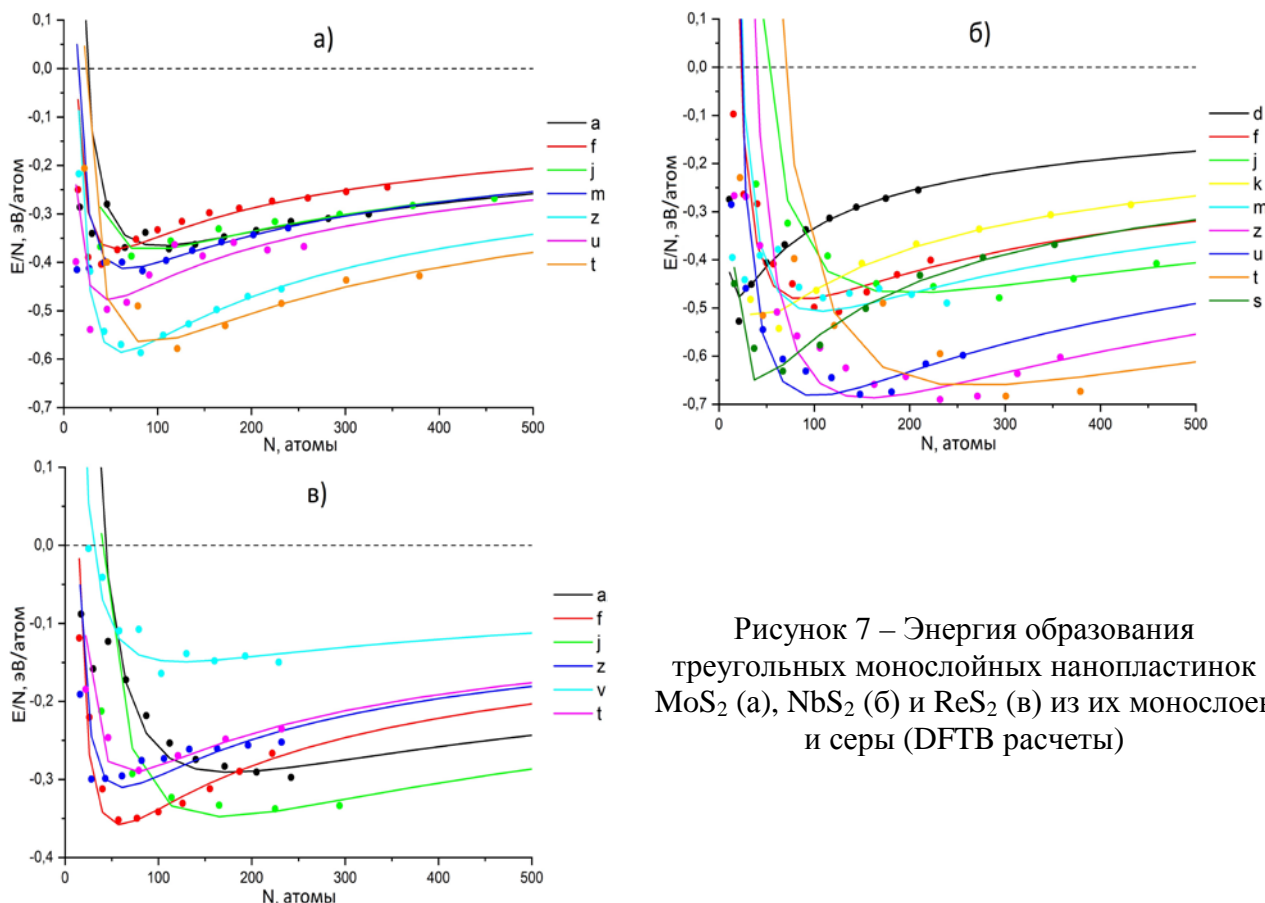


Рисунок 7 – Энергия образования треугольных монослойных нанопластинок MoS₂ (а), NbS₂ (б) и ReS₂ (в) из их монослоев и серы (DFTB расчеты)

Кинетическая устойчивость треугольных нанопластинок при конечных температурах исследовалась методами молекулярной динамики (МД). Конечные структуры нанопластинок после отжига при разных температурах представлены на Рисунке 8.

Нанопластинки ReS_2 проявляют высокую кинетическую стабильность как в H, так и в T' фазе. С ростом температуры цепочки Re-Re, характерные для T' фазы ReS_2 , начинают перестраиваться. Напротив, нанопластинки H- NbS_2 склонны к аморфизации и разрушению. В некоторых случаях вблизи аморфных фрагментов зарождается T-фаза. Например, это можно наблюдать в центре нанопластины NbS_2 типа b10 после отжига при 300K (Рисунок 8). Нанопластинки T- NbS_2 проявляют бóльшую кинетическую устойчивость, чем H- NbS_2 . В случае нанопластинок H- и T- MoS_2 наблюдается разрушение вершин в процессе отжига, завершающееся образованием усеченных треугольников или неправильных шестиугольников. Рост температуры может приводить к образованию структур в MoS_2 , характерных для T' фазы ReS_2 , как это наблюдалось для нанопластины типа z10.

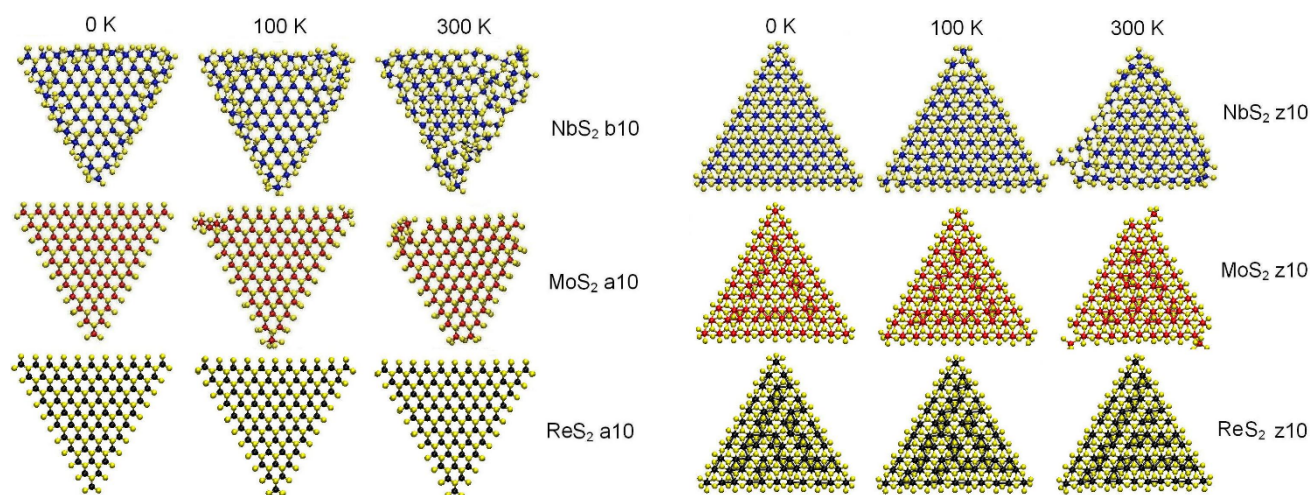


Рисунок 8 – Результаты МД моделирования нанопластинок H- MoS_2 , H- NbS_2 , H- ReS_2 (слева) и T- MoS_2 , T- NbS_2 , T- ReS_2 (справа) с использованием метода DFTB

Влияние размерного эффекта на кинетическую стабильность подробно исследовано на примере нанопластинок H- NbS_2 b-серии. Нанопластинки малых размеров более подвержены аморфизации структуры, причем с уменьшением размеров аморфизация становится возможной при более низких температурах.

Согласно полученным ПС, монослои H- MoS_2 и T'- ReS_2 являются полупроводниками, в то время как T- MoS_2 , H- NbS_2 , T- NbS_2 и H- ReS_2 – проводники, что согласуется с экспериментальными данными. Ширина запрещенной зоны (E_g) H- MoS_2 и T'- ReS_2 равна 1,47 эВ и 1,01 эВ, соответственно. Нанопластинки могут проявлять как металлические, так и полупроводниковые свойства в зависимости от размера и строения края.

Ранее другими исследователями отмечалось, что введение в MoS_2 избыточного количества электронов ведет к стабилизации 1T фазы [9]. Исследованные автором диссертации полные и парциальные ПС нанопластинок MoS_2 a10 и MoS_2 z10 указывают на смещение электронной плотности с краевых

атомов Mo к центральным при переходе от Н к Т модификации. Такое внутреннее перераспределение электронной плотности является, фактически, электронным допированием центральной области нанопластинок за счет краевых атомов и объясняет стабилизацию Т-фазы MoS₂ в наноразмерном состоянии.

Пятая глава посвящена изучению влияния примесей на полиморфизм и свойства сульфида цинка.

В первом разделе пятой главы рассмотрено возможное влияние примеси кислорода на политипическое равновесие «сфалерит-вюрцит» в ZnS.

ZnS в нормальных условиях образует две фазы: вюрцит и сфалерит. Разница в энергиях образования этих фаз весьма мала (6,5 мэВ/Zn-атом, согласно [11]). Смешанные политипы на основе вюрцита и сфалерита наблюдались неоднократно не только в ZnS [12], но и в других бинарных II-VI и III-V соединениях. Атомы O, преобладающие в водных растворах, являются весьма вероятной примесью замещения по позициям S в ZnS. В данном разделе была рассмотрена возможность влияния примесных атомов O на относительную устойчивость, электронные и механические свойства полиморфов и, в целом, ряда смешанных политипов ZnS.

Для проведения расчетов были использованы расширенные ячейки идеальных (вюрцит, сфалерит) и смешанных политипов ZnS с различными типами интерфейсов между вюрцитной и сфалеритной фазами (Рисунок 9). Все периодические модели в гексагональном представлении состояли из 216 атомов и включали двенадцать $3a \times 3a$ слоев, уложенных вдоль вектора c .

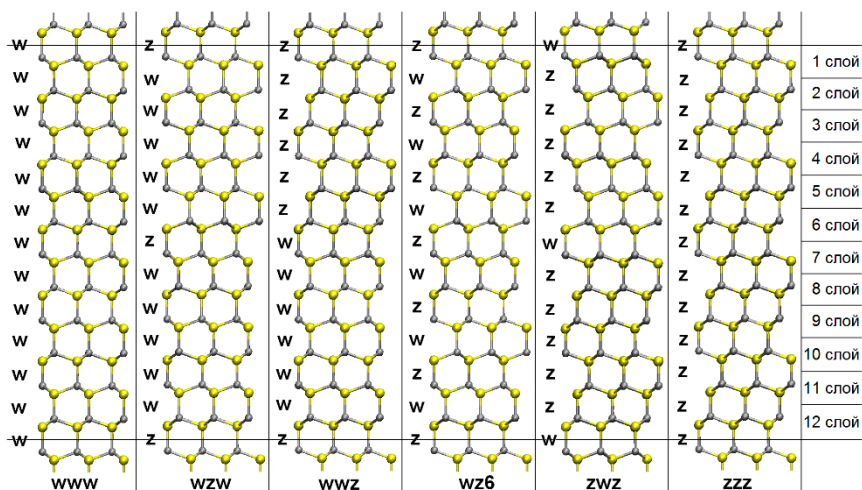


Рисунок 9 – Расширенные ячейки различных политипов ZnS. Типы упаковки сфалерита и вюрцита обозначены буквами z и w соответственно

На второй стадии расчетов часть атомов S в области интерфейса (Рисунки 9 и 10а) была замещена на атомы O. Рассмотрены варианты с замещением всех атомов S в одном слое (Рисунок 10а), а также в двух слоях ZnS. Помимо слоевого упорядочения примесных атомов O были рассмотрены другие типы: модель случайного замещения атомов S (Рисунок 10b) и модель кластерного упорядочения атомов O (фрагмент ZnO, внедренный в ZnS) (Рисунок 10c). Формальное содержание O составляло 8,3 или 16,7% от всех узлов S, соответственно.

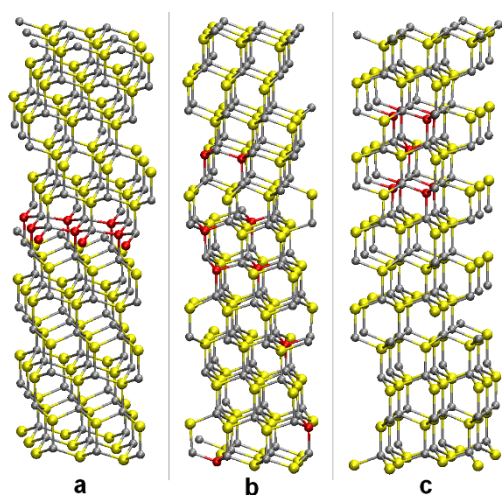


Рисунок 10 – Оптимизированные модели с различными способами упорядочения примесных атомов О: а) расширенная ячейка wwz со слоевым упорядочением О. б) расширенная ячейка zwz со случайным размещением О по узлам S. в) расширенная ячейка www с кластерным упорядочением О. Обозначения расширенных ячеек даны на Рисунке 9

Расчет периодических моделей с полной оптимизацией геометрии был проведен методом SCC-DFTB [2], реализованным в программном пакете Dylax. Параметры Слейтера-Костера всех межатомных взаимодействий Zn-S-O взяты из набора $znorg-0-1$ [13].

Замещение части атомов S на О искажает валентные углы и длины связей преимущественно вблизи примеси. Наиболее значительные искажения наблюдаются в моделях со слоевым упорядочением (Рисунок 10а).

Для оценки относительной термодинамической устойчивости энергия образования политипов ZnS без примеси и с примесью кислорода вычислялась по формуле:

$$\frac{E}{N} = \frac{E_m \times (N_{Zn} + N_S + N_O) - 2 \times E_{ZnS_{-z}} \times N_s - 2 \times E_{ZnO_{-w}} \times N_O}{N_{Zn}}, \quad (3)$$

где E_m – полная энергия модели (эВ/атом), $E_{ZnS_{-z}}$ – полная энергия идеального кристалла сфалерита ZnS (эВ/атом), $E_{ZnO_{-w}}$ – полная энергия идеального кристалла вюрцита ZnO (эВ/атом), N_{Zn} , N_S и N_O – количество атомов Zn, S или O в расширенной ячейке, соответственно.

Увеличение доли вюрцита с 0 до 100% ведет к очень небольшому повышению энергии образования на 2,3 мэВ/Zn-атом, что согласуется со значением 6,5 мэВ/Zn-атом из работы [11]. После появления примеси О со слоевым упорядочением модель сфалерита остается одной из самых устойчивых, а модель вюрцита – одной из наименее устойчивых. Разница в энергиях образования этих моделей почти не меняется по сравнению с бескислородными моделями и составляет 2,1 мэВ/Zn-атом. Смешанные политипы с примесью атомов кислорода, упорядоченных в слой, преимущественно занимают промежуточное положение по термодинамической устойчивости. В случае замещения S на О в двух соседних слоях наиболее устойчивой оказывается модель zwz . Образование ZnS со случайным упорядочением О оказывается устойчивее на 21–28 мэВ/Zn-атом, чем образование ZnS со слоевым упорядочением О. Кластерное упорядочение примеси О имеет промежуточное значение энергии образования. Таким образом, атомы О в подрешетке S вне зависимости от типа их упорядочения не оказывают существенного влияния на относительную устойчивость политипических решеток ZnS.

Модуль сдвига и модуль объемной упругости меняются очень незначительно с переходом от одного политипа к другому. Введение примеси кислорода приводит к небольшому увеличению этих параметров.

Все политипы ZnS без кислорода имеют очень похожие ПС (Рисунок 11а – ПС сфалерита). Замещение части атомов серы на кислород ведет к появлению внутри запрещенной зоны новых состояний, образованных преимущественно Zn4s состояниями, а в случае слоевого упорядочения примеси также более глубокими O2p состояниями. Визуализация изоповерхностей электронной плотности для орбиталей уровней, расположенных в запрещенной зоне, свидетельствует о локализации всех этих состояний на атомах примеси и прилегающих к ним атомах Zn, т.е. новые состояния не уменьшают ширину фундаментальной запрещенной щели ZnS.

Во втором разделе пятой главы представлены результаты квантовохимического поиска наиболее устойчивых форм азота (N, NH₃ или NH₄), локализованного в решетке кристаллов вюрцита и сфалерита ZnS, и его возможное влияние на равновесие "сфалерит-вюрцит".

В недавней работе был описан синтез осаждением из водного раствора наночастиц ZnS, допированных азотом [14]. Однако химическая форма и локализация примеси азота в решетке ZnS не была экспериментально установлена. Авторы более ранней работы [15], в которой также был получен ZnS с примесью азота, предполагали, что атомарный азот замещает атомы подрешетки S сульфида цинка. Другие варианты примеси не рассматривались. Это упущение восполнено результатами второго раздела пятой главы.

В качестве расчетного метода был выбран метод SCC-DFTB [2]. Для проверки ряда результатов проводились дополнительные DFT расчеты с использованием пакета SIESTA 4.0 [1].

В качестве базовых моделей выбраны расширенные ячейки сфалерита $3a \times 3a \times 3a$ и вюрцита $3a \times 3\sqrt{a} \times 3c$. Обе ячейки содержали по 216 атомов. Полная релаксация атомных позиций и параметров решеток проведена в программном пакете deMon [3]. Параметры Слейтера-Костера всех межатомных взаимодействий Zn-S-N-H получены из набора ЗОВ-3-1 [16; 17]. Кинетическая устойчивость моделей оценивалась по результатам МД моделирования методом SCC-DFTB в NVT-режиме при температурах $T = 100$ или 300 К.

Термодинамическая устойчивость дефектов примеси N в ZnS оценена по энергиям образования, вычисленным относительно идеального кристалла сфалерита ZnS, молекул S₈, NH₃ и H₂. Четыре типа наиболее стабильных форм азота в решетке ZnS приведены в Таблице 2 и оказываются одинаковыми для сфалерита и вюрцита. Пятая по устойчивости форма различается. Самое устойчивое состояние азота в рассматриваемых полиморфах ZnS – замещение одной ZnS единицы на NH₄SH. Его энергия образования в сфалерите на 0,54 эВ/ZnS ниже, чем в вюрците. Следующие по устойчивости формы демонстрируют ту же закономерность: появление примесного азота в сфалерите энергетически более выгодно, чем в вюрците. Однако различие составляет уже порядка 1 эВ/ZnS. Данная разность энергий образования оказывается заметно больше, чем энергия фазового перехода вюрцит-сфалерит.

Вероятно, разница в энергиях образования таких примесных дефектов обусловлена разностью симметрии координационного окружения в кристаллах.

Атомарная примесь N в кристалле ZnS является одним из самых неустойчивых дефектов. Наиболее стабильная модель примеси атомарного азота – замещение атома S на атом N – имеет энергию образования 6,33 и 7,35 эВ в ячейке сфалерита и вюрцита, соответственно.

Расчет МД траекторий модели №1 из Таблицы 2 (сфалерит) выполнен при температуре 300 К. Во время первых МД шагов NH₄ распадается на частицу NH₃ и атом Н, присоединяющийся к S сульфида цинка. Однако далее NH₄ рекомбинирует и не распадается вновь. Модель 2 Таблицы 2 (сфалерит) подвержена распаду NH₄ аналогично предыдущему случаю. Процесс необратим при 300 К. NH₃ сорбируется на Zn. Расчет МД траекторий модели №3 Таблицы 2 (сфалерит) проведен при 300 К. Молекула NH₃ попеременно связывается с одним из атомов Zn, окружающих вакансию S. В случае вюрцита получены аналогичные результаты МД моделирования, но необратимый распад NH₄ происходит при более низких температурах. Таким образом, модели № 1 и 3 кинетически стабильны, в то время как модель №2 кинетически нестабильна и подвергается реконструкции уже при комнатной температуре.

Таблица 2 – Наиболее стабильные формы существования примесного азота в кристаллах ZnS по результатам DFT расчетов

№	Описание дефекта	Энергия образования дефекта, эВ/Zn-атом	
		сфалерит	вюрцит
1	Замещение атома Zn на NH ₄ и ближайшего атома S на SH-группу	-0,19	+0,35
2	Замещение атома Zn на NH ₄	+0,72	+1,75
3	Удаление ZnS-единицы и внедрение в образовавшуюся полость NH ₃	+1,82	+2,86
4	Замещение атома Zn на NH ₃	+1,82	+2,88

Ширина запрещенной щели для сфалерита (Рисунок 11а) и для вюрцита составила 3,73 эВ и 3,80 эВ, соответственно. Рисунок 11b описывает ПС модели №1 Таблицы 2. Единственное изменение по сравнению с идеальным кристаллом – отщепление части Zn4s состояний от дна зоны проводимости. Это изменение может привести к небольшому уменьшению ширины запрещенной зоны. Энергетических уровней примеси вблизи запрещенной зоны не наблюдается. Аналогичный вид имеют ПС моделей №3 и №5 из Таблицы 2. В модели №2 Таблицы 2 атом Zn замещен на NH₄. На соответствующей этой модели диаграмме ПС (Рисунок 11c) наблюдается сдвиг E_F к краю S3p состояний, что характерно для полупроводников p-типа. Помимо S3p состояний вблизи E_F присутствует незначительное количество N2p состояний. ПС модели, в которой атом S замещен на атом N, имеют весьма схожий вид. Диаграмма ПС модели №4 из Таблицы 2 напоминает ПС модели №1, но содержит дополнительный узкий пик внутри запрещенной зоны (Рисунок 11d). Этот пик образован S3p и N2p состояниями.

Прифермиевские ПС моделей на основе вюрцита, имеющих аналогичные дефекты, почти не отличаются от ПС моделей на основе сфалерита.

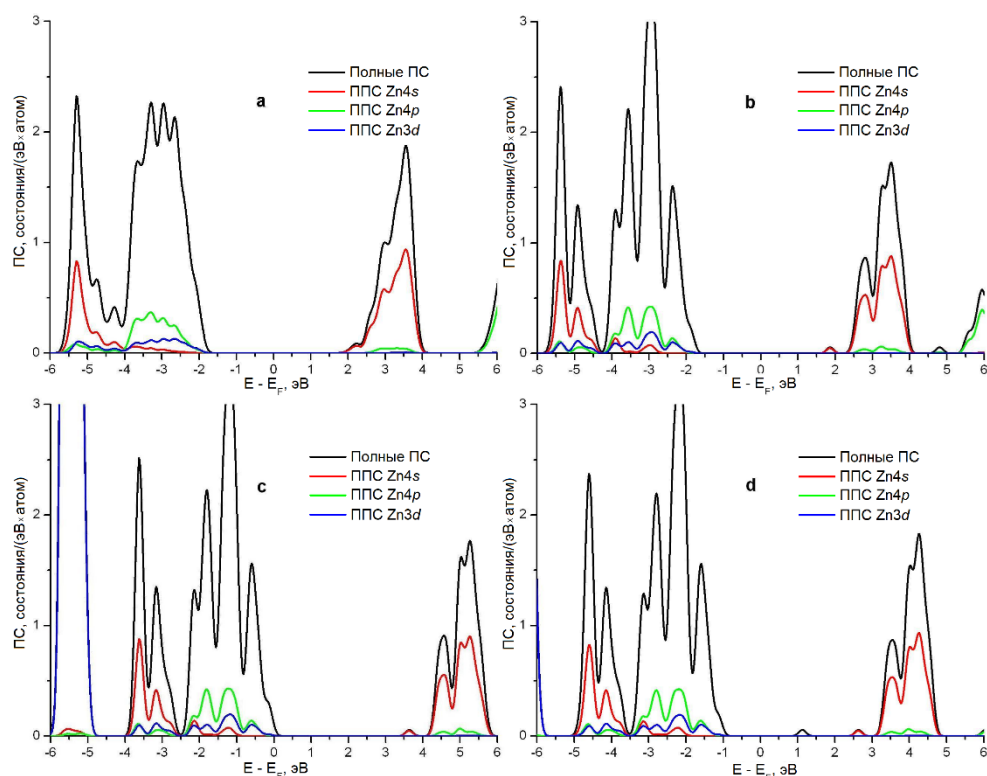


Рисунок 11 – Полные и парциальные плотности электронных состояний кристалла сфалерита ZnS (a), модели №1 (b), модели №2 (c) и модели №4 (d) из Таблицы 2 (DFTB расчеты)

Основные результаты и выводы

1. Впервые установлено, что собственные дефекты решетки SnS - вакансии в подрешетке Sn - приводят к дестабилизации наиболее устойчивой в нормальных условиях α -фазы SnS и стабилизируют π -фазу SnS. Обнаруженный сдвиг полиморфного равновесия важен для понимания фазовых равновесий в плёнках на основе SnS.
2. Обоснована гипотеза стабилизации фазы сфалерита ZnS присутствием примесных дефектов. В частности, замещение Zn на аммоний приводит к снятию вырождения между фазами сфалерита и вюрцита в пользу сфалерита. Примесный кислород оказывает пренебрежимо малое влияние на политипические равновесия в кристаллическом ZnS.
3. Предсказано, что ультрамалые наночастицы слоистых дисульфидов переходных металлов MoS_2 , NbS_2 и ReS_2 стабильны в форме полиморфов, нехарактерных для данных соединений в макрокристаллическом состоянии. Механизм изменения фазовой стабильности обусловлен переносом заряда с краев во внутреннюю область наночастиц.
4. Для монооксида титана установлено, что поверхность, как протяженный дефект, играет ту же роль в стабилизации, что и вакансии в объеме. Уменьшение размера кристалла TiO до нанокристаллита, сопровождающееся ростом удельной поверхности, приводит к подавлению образования вакансий и

стабилизирует кристаллический TiO с плотной гранецентрированной структурой.

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации

Основные результаты опубликованы в 23 печатных работах, в том числе в 7 статьях, входящих в отечественные и международные системы цитирования и список ВАК.

Список публикаций в научных журналах:

1. Квантовохимическое исследование структуры и электронных свойств нового полиморфа SnS / И.С. Попов, Н.С. Кожевникова, А.Н. Еняшин, В.Г. Бамбуров // Доклады академии наук – серия Физическая химия. – 2017. – Т. 472, № 4. – С. 416–419.
2. Попов, И.С. Квантовохимическое моделирование наночастиц монооксида титана TiO со структурными вакансиями / И.С. Попов, А.Н. Еняшин, А.А. Ремпель. // Доклады академии наук – серия Физическая химия. – 2017. – Т. 473, № 6. – С. 681–684.
3. Popov, I.S. Size-dependent content of structural vacancies within TiO nanoparticles: quantum-chemical DFTB study / I.S. Popov, A.N. Enyashin, A.A. Rempel. // Superlattices and microstructures. – 2018. – Vol. 113. – P. 459–465.
4. Nitrogen doped ZnS nanoparticles: soft-chemical synthesis, EPR statement and quantum-chemical characterization / I.S. Popov, N.S. Kozhevnikova, M.A. Melkozerova [et al.] // Materials chemistry and physics. – 2018. – Vol. 215. – P. 176–182.
5. Popov, I.S. Stability and electronic properties of oxygen-doped ZnS polytypes: DFTB study / I.S. Popov, A.S. Vorokh, A.N. Enyashin // Chemical Physics. – 2018. – V. 510. – P. 70–76.
6. Popov, I.S. Effect of nitrogen impurities on ZnS polymorphism / I.S. Popov, A.S. Vorokh, A.N. Enyashin. Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. – 2019, – V. 10, №1. P. – 86–91.
7. Popov, I.S. Thermodynamics of H–T phase transition in MoS₂ single layer / I.S. Popov, A.N. Enyashin. // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. – 2019, – V. 10, №4. P. – 420–427.

Список тезисов конференций:

1. Попов, И.С. Квантовохимическое изучение политипов сульфида цинка, допированных кислородом / И.С. Попов, А.Н. Еняшин // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тез. докл. XXV Росс. молодеж. науч. конф., посвящ. 95-летию основания Урал. Ун-та, Екатеринбург, 22–24 апр. 2015 г. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2015. – С. 242–244.
2. Попов, И.С. Квантово-химическое изучение влияния примеси атомов кислорода на фазовые равновесия и электронные свойства сульфида цинка / И.С. Попов, А.Н. Еняшин // XV всероссийская научно-практическая конференция «Дни науки – 2015». 100-летию со дня рождения Ю.И. Корчемкина: Материалы конференции. Озерск, 17–18 апреля 2015 г. – Озерск: ОТИ НИЯУ МИФИ, 2015. – С. 159–160.

3. Попов, И.С. Квантовохимическое изучение политипизма сульфида цинка / И.С. Попов // *Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием «II Байкальский материаловедческий форум»*. 29 июня – 5 июля 2015 г., г. Улан-Удэ. Ч. 1. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2015. – С. 88–90.
4. Попов, И.С. Квантовохимическое изучение морфологии и устойчивости нанопластинок MoS_2 и NbS_2 / И.С. Попов, А.Н. Еняшин // *Термодинамика и материаловедение: тезисы докладов 10-го Всероссийского семинара с международным участием*. – СПб.: ЛЕМА, 2015. – С. 39.
5. Попов, И.С. Молекулярно-динамическое моделирование нанопластинок MoS_2 и NbS_2 / И.С. Попов, А.Н. Еняшин. // *IV Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов»* – М: ИМЕТ РАН, 2015. – С. 901–903.
6. Попов, И.С. Квантово-химическое исследование частиц типа ядро-корона на основе MoS_2 и NbS_2 / И.С. Попов, А.Н. Еняшин. // *Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тез. докл. XXVI Рос. молодеж. научн. конф. посвящ. 120-летию со дня рожд. акад. Н.Н Семенова*. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2016. – С. 256–257.
7. Попов, И.С. Квантовохимическое изучение устойчивости монослойных нанопластинок MoS_2 и NbS_2 / И.С. Попов // *Химия и химическая технология в XXI веке : материалы XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, имени профессора Л.П. Кулева, посвященной 120-летию Томского политехнического университета* – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2016. – С. 251–253.
8. Попов, И.С. Квантово-химическое моделирование наночастиц и кристаллов TiO с вакансиями / И.С. Попов, А.Н. Еняшин // «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2016» XI семинар «Термодинамика и материаловедение». Сборник трудов конференции 20–23 сентября 2016 г. – Екатеринбург, 2016. – С. 258–260.
9. Попов, И.С. Квантовохимическое изучение структуры и свойств ZnS с примесным кислородом / И.С. Попов, А.Н. Еняшин. // *XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. В 5. Т. 2b : тез. докл.* – Екатеринбург: Уральское отделение Российской академии наук, 2016 г. – С. 51.
10. Попов, И.С. Квантовохимическое изучение модификаций SnS / И.С. Попов, А.Н. Еняшин // *XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. В 5. Т. 2b : тез. докл.* – Екатеринбург: Уральское отделение Российской академии наук, 2016 г. – С. 352.
11. Popov, I.S. Quantum-chemical modeling of titanium monoxide nanoparticles with structural vacancies / I.S. Popov, A.A. Rempel, A.N. Enyashin // *XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2017): Abstracts*. – Novosibirsk: NIIC SB RAS, 2017. – P. 106.
12. Popov, I.S. Quantum-chemical study of SnS polymorphs / I.S. Popov, A.N. Enyashin // *XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2017): Abstracts*. – Novosibirsk: NIIC SB RAS, 2017. – P. 163.

13. Popov, I.S. Nitrogen admixture in ZnS: quantum-chemical decoding of the state / I.S. Popov, N.S. Kozhevnikova, A.N. Enyashin // The optimization of the composition, structure and properties of metals, oxides, composites, nano and amorphous materials. Proceeding of the sixteen Israeli – Russian Bi-National Workshop 2017. Ariel, Israel 2017. – P. 67–74.
14. Попов, И.С. Квантовохимическое изучение формы и локализации примеси азота в синтезированном гидротермальным методом кристалле ZnS / И.С. Попов, Н.С. Кожевникова, А.Н. Еняшин // XI всероссийская школа - конференция молодых ученых "Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем" (Крестовские чтения). – Иваново, 2017. – С. 52–53.
15. Попов, И.С. Влияние распределения примеси О на свойства политипов ZnS / И.С. Попов, А.Н. Еняшин // Химия твердого тела и функциональные материалы – 2018. Термодинамика и материаловедение: тезисы докладов Всероссийской конференции с международным участием и 12-го Всероссийского симпозиума с международным участием. – Санкт-Петербург: типография «НОВБИТХИМ», 2018. – С. 293.
16. Попов, И.С. Квантовохимический прогноз состояния и локализации примеси азота в ZnS / И.С. Попов, А.Н. Еняшин // Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием «III Байкальский материаловедческий форум». Ч. 1. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2018. – С. 90–92.

Список цитируемой литературы

1. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation / J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale [at al.] // J. Phys. Condens. Matter. – 2002. – Vol. 14, №11. – P. 2745–2779.
2. Seifert, G. Density-functional tight binding – an approximate density-functional theory method / G. Seifert, J.-O. Joswig // WIREs Comput. Mol. Sci. – 2012. – Vol. 2. – P. 456–465.
3. A. Köster, R. Flores-Moreno, G. Geudtner, A. Goursot, T. Heine, J. Reveles, A. Vela, S. Patchkovskii, D.R. Salahub. deMon, NRC, Canada [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.deMon-Software.com> (22.02.2019).
4. Luschtinetz, R. Anchoring functional molecules on TiO₂ surfaces: A comparison between the carboxylic and the phosphonic acid group / R. Luschtinetz, S. Gemming, G. Seifert // Eur. Phys. J. Plus. – 2011. – Vol. 126. – P. 98–110.
5. Electronic structure of titanium monoxide / S. Bartkowski, M. Neumann, E.Z. Kurmaev [at al.] // Phys. Rev. B. – 1997. – Vol. 56, №16. – P. 10656–10667.
6. Zuckerman, J.J. Crystal Field Splitting Diagrams / J.J. Zuckerman // J. Chem. Educ. – 1965. – Vol. 42, №6. – P. 315.
7. New Nanocrystalline Materials: A Previously Unknown Simple Cubic Phase in the SnS Binary System / A. Rabkin, S. Samuha, R.E. Abutbul [at al.] // Nano Lett. – 2015. – Vol. 15, №3. – P. 2174–2179.
8. Phase Crossover in Transition Metal Dichalcogenide Nanoclusters / W. Zan, Z. Hu, Z. Zhang, B.I. Yakobson // Nanoscale. – 2016. – Vol. 8. – P. 19154–19160.

9. New route for stabilization of 1T-WS₂ and MoS₂ phases / A.N. Enyashin, L. Yadgarov, L. Houben [at al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – Vol. 115. – P. 24586–24591.
10. Unique Structural and Transport Properties of Molybdenum Chalcogenide Nanowires / I. Popov, T. Yang, S. Berber [at al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2007. – Vol. 99. – P. 085503.
11. Polytypism in ZnS, ZnSe, and ZnTe: First-principles study / F. Boutaiba, A. Belabbes, M. Ferhat, F. Bechstedt // *Phys. Rev. B.* – 2014. – Vol. 89. – P. 245308.
12. Huang, F. The Role of Oriented Attachment Crystal Growth in Hydrothermal Coarsening of Nanocrystalline ZnS / F. Huang, H. Zhang, J.F. Banfield // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – Vol. 107. – P. 10470–10475.
13. Toward an Accurate Density-Functional Tight-Binding Description of Zinc-Containing Compounds / N.H. Moreira, G. Dolgonos, B. Aradi [at al.] // *J. Chem. Theory and Comput.* – 2009. – Vol. 5. – P. 605–614.
14. Nitrogen doped ZnS nanoparticles: soft-chemical synthesis, EPR statement and quantum-chemical characterization / I.S. Popov, N.S. Kozhevnikova, M.A. Melkozerova [at al.] // *Mater. Chem. Phys.* – 2018. – Vol. 215. – P. 176–182.
15. An efficient method to enhance the stability of sulphide semiconductor photocatalysts: a case study of N-doped ZnS / Y. Zhou, G. Chen, Y. Yu [at al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. – Vol. 17. – P. 1870–1876.
16. Parameterization of DFTB3/3OB for sulfur and phosphorus for chemical and biological applications / M. Gaus, X. Lu, M. Elstner, Q. Cui // *J. Chem. Theory Comput.* – 2014. – Vol. 10. – P. 1518–1537.
17. Parametrization of DFTB3/3OB for Magnesium and Zinc for Chemical and Biological Applications / X. Lu, M. Gaus, M. Elstner, Q. Cui // *J. Phys. Chem. B.* – 2015. – Vol. 119, №3. – P. 1062–1082.