

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Попова Ильи Сергеевича «Влияние дефектов на полиморфизм и электронные свойства бинарных сульфидов и оксидов металлов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертационная работа Попова Ильи Сергеевича посвящена изучению особенностей электронной структуры ряда сульфидов и оксидов металлов, которые обусловлены наличием точечных дефектов и поверхности. С позиций квантовой химии методами функционала электронной плотности и функционала электронной плотности в приближении сильной связи проведены расчеты энергий основного состояния наночастиц и кристаллов в зависимости от заданного количества дефектов и размера зерен в наноразмерной области, вычислена плотность электронных состояний, ширины запрещенных зон. Используются возможности метода молекулярной динамики для наблюдения за эволюцией нано-размерных кристаллитов различной огранки при повышении температуры. Рассматриваются вопросы относительной устойчивости фаз различной симметрии, например: H и T для дихалькогенидов молибдена, ниобия, рения, их стабилизация в виде нанопластинок различной геометрии. Решаются задачи о роли вакансий в решетках соединений монооксида титана и моносulfида олова на их полиморфные равновесия, о размерном факторе и типе латеральной поверхности на полиморфные равновесия дисульфидов молибдена, ниобия и рения, о влиянии примесных атомов азота и кислорода на свойства и термодинамическую устойчивость полиморфов и политипов сульфида цинка.

Актуальность темы диссертации.

Рассмотренные в диссертационной работе объекты исследования являются перспективными материалами для электроэнергетики и энергосберегающих технологий. В частности, полупроводниковые сульфид цинка ZnS и моносulfид олова SnS интересны как сами по себе, так и в качестве прекурсоров сложных композиций для создания фотоэлементов. Дисульфид молибдена MoS₂ является известным катализатором в процессах гидродесульфирования нефтепродуктов, повышающим качество углеводородных топлив, а также перспективным фотокатализатором в реакции восстановления водорода, что представляет интерес для водородной энергетики. Монооксид титана TiO совместно с карбидом и диоксидом титана может быть использован для создания композитного термоэлектрического материала. Возрастающее внимание общества к вопросам экологии и альтернативной углеводородному топливу энергетике делает изучение полиморфных равновесий и свойств данных соединений актуальной задачей. Отдельно стоит отметить возрастающий интерес к свойствам рассмотренных в диссертации соединений в наноразмерном состоянии (пленки, покрытия, порошки). Будущие перспективы использования данных материалов или композитов с их участием подтверждаются значительным количеством публикаций в рейтинговых журналах, посвященным методам их получения или их свойствам.

Отдельно можно отметить и научную актуальность в постановке задач по изучению указанных соединений методами квантовой химии, которые позволяют проложить своего рода мост между электронной структурой и физико-химическими свойствами для углубленного понимания происходящих процессов и теоретического описания накапливающихся экспериментальных данных.

Структура и основное содержание работы

Работа И.С. Попова изложена на 131 странице машинописного текста, содержит 41 рисунок и 9 таблиц. Диссертация состоит из введения, 5 глав, общих выводов, списка сокращений, списка цитируемой литературы и 2 приложений.

Введение содержит постановку цели и задач исследования, обоснование актуальности и значимости работы, выносимые на защиту положения. Приводится информация о новизне результатов, личном вкладе автора, публикациях и апробации результатов на конференциях различного уровня, о соответствии паспорту специальности "физическая химия".

Первая глава представляет собой литературный обзор явлений полиморфизма и политипизма, а также факторов, способных влиять на полиморфные равновесия и переходы. Рассмотрены некоторые известные из публикаций примеры смещения полиморфных равновесий или стабилизации неустойчивых полиморфов при помощи температуры, давления, механической обработки, перехода в наноразмерное состояние, введения примесей. Приведен обзор методов моделирования на атомистическом уровне для поиска кристаллических структур устойчивых и метастабильных полиморфов, указаны преимущества и недостатки описанных методов.

Во второй главе описаны используемые в диссертации методы квантово-химических расчетов. Представлены основы теории функционала электронной плотности (DFT), а также теория функционала электронной плотности в приближении сильной связи (DFTB). Даны необходимые сведения о молекулярной динамике в приближении Борна-Оппенгеймера. Обосновывается выбор методологии по комбинированному использованию методов DFTB и DFT, что, по мнению автора, позволяет объединить в расчетах оперативность DFTB расчетов с теоретически более строгими, но более ресурсозатратными DFT расчетами. Молекулярно-динамическое моделирование при использовании полуэмпирического DFTB метода позволяет делать выводы о кинетической стабильности исследуемых полиморфов и нанобъектов при отличной от 0 К температуре.

Третья глава состоит из двух разделов. В первом разделе приводятся результаты расчетов влияния поверхности на концентрацию вакансий и электронную структуру монооксида титана TiO. Квантовохимические расчеты с полной оптимизацией геометрии выполнены методом DFTB в программных пакетах deMon и Dylax с привлечением параметров Слейтера-Костера для описания всех межатомных Ti-O взаимодействий. Продемонстрировано, что как вакансии, так и появление поверхности ведет к повышению порядка связи Ti-Ti и снижению плотности электронных состояний на уровне Ферми. Проведена сравнительная оценка термодинамической устойчивости наночастиц TiO согласно величинам удельной энергии образования. Найденная удельная энергия 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. В результате возникает конкуренция между поверхностью и вакансиями в стабилизации полиморфа TiO с решеткой типа NaCl, то есть, к снижению концентрации вакансий вблизи поверхности.

Второй раздел касается изучения полиморфов SnS. Рассчитаны энтальпии образования различных полиморфов. Разница в энергиях α -SnS и π -SnS оказалась небольшой (0,010 эВ/атом). Показано, что введение вакансий по подрешетке Sn всего в 3% должно стабилизировать новую метастабильную фазу π -SnS и дестабилизировать наиболее устойчивую в обычных условиях фазу α -SnS. Найдено, что полиморф π -SnS – полупроводник с непрямой и прямой запрещенной щелью в 1,18 эВ и 1,21 эВ, соответственно. Эти значения заметно больше, чем аналогичные значения для α -SnS.

Четвертая глава посвящена исследованию полиморфизма слоистых сульфидов MoS₂, NbS₂ и ReS₂ в виде однослойных треугольных и шестиугольных наночастиц. В качестве дефекта рассматривается поверхность оборванных связей по краям наночастиц. Согласно полученным расчетам, очень малые наночастицы данных дисульфидов должны существовать в виде отличном от стабильных в макросостоянии фаз. Оценка

термодинамической устойчивости монослоев MoS_2 , NbS_2 и ReS_2 приводит к следующим результатам: H-MoS_2 устойчивее T-MoS_2 на 0,80 эВ/ MoS_2 -единицу. H-NbS_2 устойчивее T-NbS_2 на 0,11 эВ/ NbS_2 -единицу. T-ReS_2 устойчивее H-ReS_2 на 0,67 эВ/ ReS_2 -единицу. Однако, при рассмотрении нанопластинок малых размеров различной геометрии (треугольной и шестиугольной), возникает эффект обращения устойчивости, при котором стабилизируется октаэдрическое окружение металла или T- фаза в случае дисульфидов молибдена и ниобия и призматическое окружение металла или H – фаза в случае дисульфида рения. Результаты расчетов позволили сделать предположение, что неустойчивая в кристаллическом состоянии, но каталитически более активная (в чужих экспериментах), T-фаза MoS_2 должна стать устойчивой в наносостоянии. Причины стабилизации T-фазы MoS_2 в наносостоянии автор диссертации объясняет переносом электронной плотности от краевых атомов Mo во внутреннюю область наночастицы.

В пятой главе рассматривается влияние примесных дефектов на фазовые равновесия сфалерит-вюрцит ZnS . В качестве дефектов выбраны примесь кислорода и примесь азота, как наиболее вероятные при синтезе ZnS осаждением в аммиак-содержащих водных растворах. Продемонстрировано, что замещение атомов серы в узлах кристаллов сфалерита и вюрцита ZnS на атомы кислорода не оказывает влияния на фазовые равновесия. Однако, введение в решетку ZnS примеси азота в форме аммиака или ионов аммония делает образование сфалерита энергетически более выгодным, чем образование вюрцита с той же примесью.

В общих выводах приведены основные результаты исследования и сделанные на их основе выводы.

Список литературы включает ссылки на 231 источник, что свидетельствует о достаточной осведомленности и вовлеченности диссертанта в проблематику современных исследований по теме диссертационной работы и места в нем полученных Поповым И.С. результатов.

Научная новизна и практическая значимость работы находится на высоком уровне и не вызывает сомнений. Продемонстрирована теоретическая возможность регулирования полиморфных равновесий соединений TiO , SnS , ZnS , MoS_2 , NbS_2 , ReS_2 путем направленного введения структурных и примесных дефектов в кристаллическую решетку. На основе квантово-химических расчетов сделаны заключения о стабилизации тех или иных структурных модификаций сульфидов в наноразмерном состоянии, а также при увеличении концентрации точечных дефектов.

На научную значимость исследования, актуальность и важность проблематики работы указывает поддержка исследования руководителями грантов РФФИ (проект № 16-03-00566) и РНФ (проекты № 14-23-00025 и 17-79-20165).

Достоверность результатов диссертационной работы обоснована методами функционала электронной плотности и его разновидностями (например: DFTB), которые хорошо зарекомендовали себя для родственных задач химии твердого тела. Молекулярная динамика также является на сегодняшний день один из наиболее эффективных и точных методов оценки эволюции структурных и физико-химических характеристик конденсированных фаз. Можно отметить тесную взаимосвязь и систематическое сопоставление с имеющимися экспериментальными или расчетными работами других авторов. По материалам диссертации имеется 7 публикаций в зарубежных и российских журналах из списка ВАК, которые прошли соответствующее рецензирование. Представленная работа и используемые в ней подходы соответствуют современному уровню теоретических расчетов. Результаты диссертации были апробированы и на международных, и всероссийских конференциях.

Тема и содержание диссертационного исследования **соответствует паспорту заявленной специальности** 1.4.4. «Физическая химия». В работе изучены факторы, способные оказывать влияние на полиморфные превращения – один из примеров структурных фазовых переходов. Изучение фазовых переходов и равновесий веществ,

влияние на их характеристики химического состава – одна из основных задач физической химии. В соответствии с п. 1 паспорта специальности, в диссертации приводятся теоретически вычисленные параметры кристаллических ячеек, углов и длин связей между атомами. Согласно п. 2, в главах 3-5 методами квантовой химии вычисляются изменения энтальпии различных полиморфов при 0К в модельных реакциях их образования. Молекулярно-динамические расчеты поведения молекул аммиака и ионов аммония на поверхности ZnS в главе 5 отвечают п. 3 паспорта специальности об определении термодинамических характеристик процессов на поверхности, закономерностях процесса адсорбции и активных центров на поверхности.

По тексту диссертации имеются следующие вопросы и замечания:

1. При обсуждении сложных вопросов о количестве и симметрии структурных модификаций изученных фаз (полиморфов) следовало бы обратить внимание на хорошо разработанную статистическую теорию фазовых переходов применительно к твердому телу. Имеется ввиду в первую очередь теория фазовых переходов 2-го рода Ландау и соответствующий этому подходу анализ возможной симметрии фаз по обе стороны критической точки. См., Ландау Л.Д. Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Статистическая физика. Часть 1. М: Наука, 1976. Гл. XIV, § 145. Укажем также книгу А.Брус, Р.Каули, Структурные фазовые переходы (М., Мир, 1984 г.). Вероятно, это могло бы стать определённым основанием выбирать для расчета кристаллические решетки, которые согласуются с соображениями симметрии по теории Ландау. Возможно, что рассматриваемые в диссертации наноразмерные эффекты уже находятся вне применимости теории Ландау и ее различных усовершенствований в силу подавления фазовых переходов в системах, состоящих из нескольких сот атомов. Это требует определенных пояснений.
2. В четвертой главе рассматривается теория кристаллического поля для окружения ионов металла в дихалькогенидах молибдена, ниобия и рения. Вопрос заключается в возможности реализации в данном случае кооперативного эффекта Яна-Теллера, связанного с орбитальным вырождением T_{2g} – состояния. Здесь имеется ввиду снятие вырождения посредством, тригонального искажения (пространственная диагональ куба [111]). Конечно, последующее заполнение, скажем, получившегося в результате дублета и синглета электронами металла (Nb, Mo, Re) и донорных или акцепторных примесей. Возможен ли такой сценарий в наноразмерных пластинках? [См., например, Берсукер И.Б., Полингер В.З. Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах. М. Изд-во Наука. 1983г. 336с. Также есть более современная книга I.V.Bersuker, *The Jahn-Teller Effect*, Cambridge, 2006. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511524769>.]
3. Возникает также общий вопрос об устойчивости пространственной периодичности при квантово-химическом моделировании наноразмерных кластеров (порядка 10^2 атомов). Наши *ab initio* расчеты наноразмерных кластеров дихлорида свинца (и не только) показали, что оптимизация структуры в подобных случаях всегда приводит к разрушению кристаллического порядка, позволяя таким образом моделировать ближний порядок похожим на жидкость или аморфное тело. (Zakiryaynov D.O., Tkachev N.K. DFT study on Raman frequencies of molten lead (II) chloride // *Phys. Chem. Liquids*. 2019. V. 57. P. 423). Связано ли сохранение кристаллической структуры с применявшимся приближением сильной связи или кристаллическая фаза была зафиксирована. В последнем случае возникает дополнительный вопрос об оптимизации: что она включала?
4. В работе рассмотрены, в основном, расчеты плотности электронных состояний (протяженность и границы зон), энергии в зависимости от плотности точечных дефектов, геометрической конфигурации наноразмерных кластеров. Почему было не оценить положения характерных полос на колебательных спектрах (Раман или ИК)? Также напрашивается вопрос и о вычислении на основе подобных расчетов энергий образования дефектов с перспективой оценки электропроводности. Планируется ли в дальнейшем расширить круг физико-химических свойств?

5. Несколько критических замечаний по структурированности диссертации:

А) Введение удивило излишней краткостью (всего одна страница описания общей актуальности явлений полиморфизма и постановкой слишком размашистых цели.

Оппоненту представляется, что главу 1, которая посвящена лит обзору явлений полиморфизма и политипизма на беллетристическом уровне определений и примеров, следовало бы сократить до 5-7 страниц и расположить во введении с более точным переходом к обоснованию выбора объектов исследования. В самом деле, для чего приводить пример гематита или сложного иодида $CsPbI_3$, если далее про них в диссертации речи нет? При такой компоновке и цель работы могла бы быть сформулирована более конкретно, и вытекающие из нее задачи стали бы понятны много лучше. Список собственных публикаций и тезисов можно было бы переместить в приложение.

Б) Оппоненту также непонятно по какому признаку объединены монооксид титана и сульфид олова в главе 3? Вообще TiO кажется лишним на фоне остальных сульфидов. Возможно, раздел про него следовало бы убрать в главу по описанию теоретических методов, использованных в работе, в качестве хорошего модельного объекта, для которого существует много и экспериментальных, и теоретических работ.

В) В диссертации отсутствует заключение, вместо которого приведены четыре коротких вывода, которые и дублируются в автореферате. Это представляется явным упущением, так как многие вопросы о проблемах и перспективах проведенных и будущих исследований, использования результатов, возможных путях развития, новых приложениях и т.д. не получили никакого освещения в заключительной части.

Отмеченные вопросы и замечания не снижают общей высокой оценки диссертации И.С. Попова «Влияние дефектов на полиморфизм и электронные свойства бинарных сульфидов и оксидов металлов» и носят, скорее, рекомендательный характер. Автореферат полностью отражает основные положения и результаты диссертационного исследования.

Считаю, что диссертационная работа представляет собой законченное научное исследование и удовлетворяет требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г №842, а ее автор Попов Илья Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Ткачев Николай Константинович
д.х.н. (специальность 02.00.04 – Физическая химия), с.н.с.
главный научный сотрудник
ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
Адрес: 620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20
Телефон: +7 343 362 31 35 (+79090110914 моб.)
E-mail: N.Tkachev@ihte.uran.ru

Подпись Н.К. Ткачева заверяю
Ученый секретарь ИВТЭ УрО РАН
Кандидат химических наук



Handwritten signature in blue ink.

Кодинцева А.О.