



УТВЕРЖДАЮ

Директор ИФМ УрО РАН

академик РАН

Мушников
Николай Варфоломеевич

« 17 » ноября 2021 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук на диссертационную работу Попова Ильи Сергеевича **«Влияние дефектов на полиморфизм и электронные свойства бинарных сульфидов и оксидов металлов»**, представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Диссертационная работа Попова И.С. посвящена теоретическому исследованию полиморфного равновесия и свойств ряда бинарных сульфидов и оксидов металлов.

Актуальность темы диссертации

Многих бинарные сульфиды и оксиды металлов могут существовать в двух или нескольких состояниях с различной кристаллической структурой при одном и том же химическом составе, то есть характеризуются полиморфизмом. Работа Попова И.С., посвященная изучению причин и установлению закономерностей полиморфного равновесия для ряда бинарных сульфидов и оксидов металлов в зависимости от размерности их кристаллических решеток и наличия структурных дефектов из квантовохимических расчетов современными теоретическими методами, является актуальной.

Структура и основное содержание работы

Диссертационная работа Попова И.С. состоит из введения, 5 глав и общих выводов, Приложение А и Приложение Б. Полный объём диссертации составляет 131 страницу машинописного текста, включает 9 таблиц, 41 рисунок, состоит из введения, пяти глав, общих выводов, список литературы содержит 231 наименование.

Во **введении** представлена актуальность работы, сформулированы цель и задачи, указаны новизна и научно-практическая значимость представляемой диссертационной работы в контексте современного состояния исследований.

В **первой главе** представлены основные сведения о кристаллической структуре, различных типах дефектов кристаллов. Разбирается явление полиморфизма, рассмотрены факторы, влияющие на него, приведён обзор литературы по теме исследования. Проведено детальное сравнение полиморфизма и политипизма кристаллов. В данной главе содержится обзор имеющихся методов теоретического предсказания полиморфизма.

Во **второй главе** подробно рассмотрены принципы используемых в работе квантовохимических методов расчета: теории функционала электронной плотности и теории функционала электронной плотности в приближении сильной связи, а также метода молекулярной динамики.

Третья глава посвящена исследованию размерного фактора монооксида титана, известного широким интервалом нестехиометрии по подрешеткам титана и кислорода. Для описания наночастиц TiO с структурой NaCl были исследованы частицы, состоящие из большого числа атомов, до 912 атомов, в стехиометрическом и нестехиометрическом составах. Квантовохимические расчеты выполнены с полной оптимизацией геометрии при помощи методов DFTB для описания всех межатомных Ti-O взаимодействий. Методы молекулярной динамики применялись для определения кинетической устойчивости наночастиц при конечных температурах. Обнаружено, что увеличением размера наночастиц TiO удельная энергия образования быстро снижается, и уже при размере 500 атомов и составе наночастицы TiO с 10% вакансий по обеим подрешеткам может конкурировать в термодинамической устойчивости с идеальным безвакансионным кристаллом. Помимо размерного фактора исследована функциональная зависимость удельной энергии E/N от концентрации вакансий по обеим подрешеткам как в кристалле, так и в наночастицах.

Также в данной главе приведены результаты 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. Рассчитанные энтальпии образования полиморфов SnS показали малое отличие в энергиях α -SnS и π -SnS. Полученные плотности электронных состояний и зонные структуры α -SnS и π -SnS свидетельствуют, что новый полиморф – это полупроводник с запрещенной щелью в 1,18 эВ и 1,21 эВ, соответственно.

В **четвертой главе** рассмотрено влияние размерного фактора и строения края нанопластинок MoS₂, NbS₂ и ReS₂ на их полиморфные 2H-1T равновесия. В работе была применена модель треугольных монослойных нанопластинок MoS₂, NbS₂ и ReS₂, для которых выполнены квантовохимические расчеты с полной оптимизацией геометрии. В результате получена оценка термодинамической устойчивости монослоев MoS₂, NbS₂ и ReS₂, а также удельная энергия образования нанопластинок (E/N) исследуемых дисульфидов. Это

позволило выявить среди моделей Н и Т фаз серии нанопластинок с большей устойчивостью. Сделано заключение, что неустойчивые в макрокристаллическом состоянии или в виде бесконечного монослоя полиморфы Т-MoS₂, Т-NbS₂ и Н-ReS₂ оказываются стабильными в форме нанопластинок. Согласно полученным плотностям электронных состояний, монослои Н-MoS₂ и Т'-ReS₂ являются полупроводниками, в то время как Т-MoS₂, Н-NbS₂, Т-NbS₂ и Н-ReS₂ – проводники, что согласуется с экспериментальными данными. На примере нанопластинок Н-NbS₂ b-серии подробно исследовано влияние размерного эффекта на кинетическую стабильность нанопластинок дисульфидов. Обнаружено, что нанопластины малых размеров более подвержены аморфизации структуры, причем с уменьшением размеров аморфизация становится возможной при более низких температурах.

В **пятой главе** приведены результаты исследований проведения расчетов для расширенных ячеек идеальных (вюрцит, сфалерит) и смешанных политипов ZnS с различными типами интерфейсов между вюрцитной и сфалеритной фазами без примеси кислорода и с ней. на политипическое равновесие «сфалерит-вюрцит» в ZnS. Формальное содержание О составляло 8,3 или 16,7% от всех узлов S, соответственно, рассмотрены несколько моделей упорядочения атомов кислорода. Показано, что атомы О в подрешетке S вне зависимости от типа их упорядочения не оказывают существенного влияния на относительную устойчивость политипических решеток ZnS.

Также в пятой главе представлены результаты квантовохимического поиска наиболее устойчивых форм азота (N, NH₃ или NH₄), локализованного в решетке кристаллов вюрцита и сфалерита ZnS, данные формы азота могут возникать при синтезе наночастиц ZnS, допированных азотом, осаждением из водного раствора. Термодинамическая устойчивость дефектов примеси N в ZnS оценена по энергиям образования, вычисленным относительно идеального кристалла сфалерита ZnS, молекул S₈, NH₃ и H₂. Обнаружено, что 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. Анализ плотностей электронных состояний рассмотренных моделей наиболее стабильных форм существования примесного азота в кристаллах ZnS показал изменения по сравнению с идеальным кристаллом ZnS в виде отщепления части Zn4s состояний от дна зоны проводимости, либо наблюдается сдвиг уровня Ферми к краю S3p состояний, либо дополнительный узкий пик внутри запрещенной зоны в зависимости от модели.

В **общих выводах** сформулированы основные результаты, полученные в диссертационной работе Попова И.С.

Научная новизна основных результатов диссертационной работы

Выполнены первые квантовохимические расчеты структуры, относительной устойчивости, ряда механических и электронных свойств новой фазы π -SnS в сравнении с ранее известными модификациями моносulfида олова. На основе этих расчетов доказано, что ответственными за дестабилизацию наиболее устойчивой в нормальных условиях α -фазы и стабилизацию π -фазы являются собственные дефекты решетки SnS – вакансии в подрешетке Sn и степень искажения идеальных координационных октаэдров SnS₆.

Исследовано политипическое равновесие фаз вюрцита и сфалерита ZnS с примесными дефектами. Обосновано, что в случае присутствия примеси азота (в соединении с водородом) происходит снятие вырождения между фазами сфалерита и вюрцита в пользу сфалерита. В то же самое время примесный кислород оказывает пренебрежимо малое влияние на политипические равновесия в ZnS.

Предсказана термодинамическая устойчивость монослоев полиморфов слоистых дисulfидов MoS₂, NbS₂ и ReS₂ в наноразмерном состоянии в зависимости от размерного фактора и строения края нанопластинок. Выдвинута гипотеза о механизме изменения фазовой стабильности за счет переноса заряда с краев во внутреннюю область наночастиц.

Из проведенных расчетов для монооксида титана показано, что поверхность также важна для стабилизации структуры, что и вакансии в объеме TiO. При уменьшении размера кристалла TiO до наночастицы выявлено подавление образования вакансий и стабилизация кристаллической структуры TiO с плотной гранецентрированной структурой.

Достоверность результатов и обоснованность выводов

Достоверность полученных в диссертационной работе Попова И.С. результатов и обоснованность выводов обеспечиваются применением современных, известных и широко апробированных ранее расчетных методов теории функционала электронной плотности (DFT), функционала электронной плотности в приближении сильной связи (DFTB), а также алгоритмов молекулярнодинамического (МД) моделирования, и реализующих их компьютерных пакетов программ (SIESTA, Dylax, deMon). Полученные в диссертационной работе научные результаты находятся в хорошем согласии с опубликованными в научной литературе экспериментальными и теоретическими результатами.

Практическая значимость полученных результатов

Практическая значимость диссертационной работы Попова И.С. обусловлена продемонстрированной возможностью регулирования полиморфных равновесий путем направленного введения дефектов в кристаллическую структуру, либо путем изменения размеров кристалла, а также формирования наноразмерного состояния. Выявленные закономерности развивают понимание физико-химических аспектов полиморфного

равновесия, дополняют арсенал методов, подходящих для получения новых фаз различных материалов.

Публикации и апробация работы

Основное содержание диссертационной работы Попова И.С. опубликовано в 23 печатных работах, 7 из которых опубликованы в журналах, входящих в отечественные и международные системы цитирования Web of Science и Scopus, рекомендованных ВАК. Также результаты работы представлены лично автором на международных конференциях.

Замечания по диссертационной работе

По диссертации имеются замечания и вопросы, по которым хотелось бы получить разъяснение:

1. Для монооксида титана TiO в наносостоянии кроме структурных вакансий, моделируемых в работе, в наночастицах могут возникать неравновесные вакансии, с появлением которых связывают изменение температуры плавления. Также следовало бы учитывать их в расчетах.
2. Наноразмерные частицы дисульфида молибдена в диссертационной работе рассмотрены в виде двумерных частиц. Каким образом могут измениться результаты моделирования при рассмотрении трёхмерных частиц данного соединения?
3. В диссертационной работе в Главе 5 исследовалось влияние примесей на политипизм и свойства ZnS , в частности, в главе 5.1.5 Электронные свойства приведены рассчитанные полные и парциальные плотности электронных состояний вюрцита ZnS без примеси кислорода и в случаях различных типов упорядочения примесного кислорода. Для полученных результатов необходимо провести сравнение с различными экспериментальными данными, в частности опубликованными в литературе данными электронной спектроскопии.
4. В диссертационной работе исследуется влияние дефектов на полиморфизм и свойства бинарных сульфидов и оксидов металлов. При этом в работе не исследуются некоторые типы дефектов, в частности, объёмные дефекты.

Приведенные замечания не ставят под сомнение положения, выносимые на защиту, и выводы работы. Они не снижают общего хорошего впечатления от диссертационной работы и не влияют на общую оценку диссертации как законченной и актуальной работы.

Общая оценка диссертационной работы

Диссертационная работа Попова И.С. представляет собой завершённую научно-исследовательскую работу на актуальную тему. Полученные в работе результаты обладают научной новизной и значимостью. Диссертация и автореферат написаны хорошим

литературным языком, материал в диссертационной работе изложен понятно и грамотно, выводы логически вытекают из представленного материала. Работа представляет собой законченный труд и оформлена с соблюдением требований ВАК. Автореферат в полной мере отражает содержание диссертационной работы.

Заключение

Диссертационная работа Попова И.С. «Влияние дефектов на полиморфизм и электронные свойства бинарных сульфидов и оксидов металлов» отвечает требованиям п. 9 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 «О порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а её автор, Попов Илья Сергеевич, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Доклад по диссертационной работе Попова И.С. заслушан и обсужден на заседании объединенного семинара лабораторий оптики металлов, рентгеновской спектроскопии, цветных сплавов ИФМ УрО РАН 22 октября 2021 г., протокол №1.

Отзыв ведущей организации по диссертационной работе Попова Ильи Сергеевича утвержден Ученым советом Института физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН 17 ноября 2021 г., протокол № 18.

Ведущий научный сотрудник,
заведующий лабораторией оптики металлов
ИФМ УрО РАН,
кандидат физико-математических наук
01.04.07 – физика конденсированного состояния



Лукоянов Алексей Владимирович

17.11.2021

Почтовый адрес: 620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18

Рабочий телефон: (343) 378-38-86

Адрес электронной почты: lukoyanov@imp.uran.ru

Я, Лукоянов Алексей Владимирович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.



Ученый секретарь ИФМ УрО РАН
кандидат физ.-мат. наук



Арапова И.Ю.