

ОТЗЫВ

официального оппонента диссертационной работы ЧИБИСОВА АНДРЕЯ НИКОЛАЕВИЧА «Теоретические исследования влияния дефектов на электронные и структурные свойства кислородсодержащих наноразмерных материалов», представленной на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Диссертационная работа Чибисова А.Н. посвящена исследованию структурных и электронных свойств наноразмерных частиц диэлектрических оксидов металлов, в том числе содержащих точечные вакансионные и примесные дефекты, методами квантовой химии.

Актуальность работы обусловлена тем, что в физике конденсированного состояния размерные эффекты играют фундаментальную роль, определяя механические, электронные и оптические свойства вещества, а также его реакционную способность по отношению к частицам окружающей среды. В работе рассмотрены диоксиды циркония, титана и кремния (ZrO_2 , TiO_2 , SiO_2), титанат бария ($BaTiO_3$) и тальк ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$), которые являются важными материалами электронной техники. Необходимость исследования наноразмерных структур этих материалов определяется тенденцией к миниатюризации электронных устройств. Использование квантово-химических расчетов, которые в настоящее время определяют структурные и энергетические характеристики химических соединений с высокой точностью, позволяет значительно сократить время экспериментальной поисковой работы и объяснить эффекты, наблюдаемые в экспериментах.

Научная новизна исследования состоит в применении кристаллографического и термодинамического подходов для построения наноразмерных оксидов металлов, что позволило определить морфологически устойчивые формы частиц, и выявлении закономерностей изменения ряда физических свойств диэлектриков в зависимости от числа формульных единиц в кластере, характера связи металл-кислород и природы примесных атомов.

Диссертация состоит из 6 глав, списка литературы и приложения, в котором описаны используемые в работе программы и методы расчета. В **первой главе** представлена информация о практической значимости исследуемых объектов, описаны их кристаллические структуры, дан анализ результатов расчетов,

опубликованных в литературе, сформулированы задачи, которые решались в диссертационной работе для каждого конкретного соединения.

Вторая глава посвящена исследованию наночастиц диоксида циркония размером до 1 нм. Показана термодинамическая предпочтительность образования кубических структур по сравнению с тетрагональными, спрогнозированы равновесные формы для частиц ZrO_2 разной симметрии, рассчитаны упругие характеристики наночастиц.

В **третьей главе** выполнены расчеты кластеров $(TiO_2)_n$ с $n=1-3$, показавшие корреляцию величины HOMO-LUMO щели с длиной связи Ti-O. Оценены энергии образования кислородных вакансий в чистом анатазе и TiO_2 , содержащем 6.25 ат.% Si, Zr, Mg или Zn, а также одновременно Mg и Zn в позициях титана. Выполнен расчет нанопластины анатаза (101) ориентации, показавший локализацию электронной плотности поверхностных атомов кислорода на верхних занятых уровнях.

Четвертая глава содержит результаты исследования структурных и электронных характеристик нанопластинок (111) диоксида кремния с гидрированной поверхностью при внедрении в решетку гетероатомов Ti, Zr и Fe. Показано энергетически более выгодное положение Ti и Zr в тетраэдрическом окружении O-Si связей. Уменьшение ширины запрещенной зоны нанопластинок SiO_2 при внедрении Ti и Zr связано с изменением степени ионности связи металл-кислород. Исследовано влияние гетероатома Fe на адсорбцию молекул NH_3 и CH_4 на гидрированной (111) поверхности, определено изменение электронной структуры поверхности в результате адсорбции молекул.

В **пятой главе** исследована электронная структура талька $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ с атомами фтора, замещающими OH-группы, выявлено влияние фтора на энергии образования вакансий кислорода и водорода. Предложен процесс дегидратации талька.

Шестая глава диссертации описывает результаты исследования структурных, упругих и электронных свойств титаната бария, содержащего Sr (12.5 ат% и 25 ат%) или Zr (25 ат% и 37.5 ат%) в позициях бария. Найдены энергетически предпочтительные относительные положения атомов стронция в решетке. Показано уменьшение ширины запрещенной зоны титаната при

замещении бария стронцием, и увеличение ширины запрещенной зоны в случае легирования цирконием. Определено изменение электронной структуры наноразмерного BaTiO_3 в зависимости от размера и стехиометрии частиц.

Отмечу следующие, полученные в работе, **новые научные результаты**:

- 1) Предложена модель пористого диоксида циркония, единичным блоком в которой является наночастица кубической структуры, показан энергетический выигрыш при ковалентном связывании наночастиц.
- 2) Показана устойчивость анатаза TiO_2 , легированного гетероатомами кремния или циркония, или содержащего одновременно магний и цинк, к образованию нейтральных кислородных вакансий.
- 3) Показано, что легирование (111) поверхности SiO_2 железом улучшает ее адсорбционную способность по отношению к газообразным NH_3 и CH_4 .
- 4) Выявлены структурные изменения в решетке титаната бария в результате внедрения в нее атомов циркония. Показано уменьшение объемного модуля упругости цирконий содержащего титаната бария из-за дисторсии кислородных подрешеток.

Достоверность полученных результатов определяется использованием апробированных и обоснованных квантово-химических подходов и проведением тестовых расчетов с целью определения оптимальной расчетной схемы для конкретной системы. В каждом разделе диссертации проводится тщательный анализ результатов в сравнении с литературными экспериментальными и теоретическими данными. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в профильных рецензируемых журналах.

Практическая значимость диссертационной работы состоит в разработке подхода определения термодинамически устойчивых нанокристаллов диэлектрических оксидов металлов, установлении закономерностей изменения морфологии, механических и электронных характеристик ZrO_2 , TiO_2 , SiO_2 , BaTiO_3 и $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ в зависимости от состава наноразмерной частицы, включая наличие в решетке вакансионных дефектов и примесных атомов. Использование данного подхода позволило диссертанту предложить механизмы образования двойниковых нанокристаллов тетрагонального диоксида циркония и роста нанокристаллов диоксида титана, теоретически подтвердить образование

структуры «ядро-оболочка» для больших кластеров BaTiO_3 , объяснить экспериментально фиксируемое изменение адсорбционных свойств поверхности SiO_2 по отношению к аммиаку после легирования пористого силиката железом. Результаты исследования влияния фтора в структуре талька на его термодинамическую стабильность и поверхностный заряд могут быть использованы при разработке технологии получения пигментов.

Полученные в диссертационной работе данные позволяют сокращать время экспериментов по оптимизации параметров синтеза и являются основой для направленного дизайна материалов. Они могут быть использованы в научно-исследовательских учреждениях РАН, в частности, в Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе РАН, Московском физико-техническом институте, Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Институте физике полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Физическом институте им. П.Н. Лебедева при разработке диэлектрических наноматериалов и устройств на их основе. Материалы диссертации могут быть также использованы в высших учебных заведениях России при чтении спецкурсов по электронному строению оксидов металлов.

Текст диссертации детально структурирован, материал подробно изложен хорошим русским языком с незначительным числом орфографических опечаток и пунктуационных ошибок. Каждая новая часть начинается с короткого введения, где описаны задачи исследования, и заканчивается обобщающими выводами.

К работе имеется **ряд вопросов и замечаний:**

- 1) Рецензенту не ясно, каким образом остовные $1s$ орбитали кремния могут участвовать в формировании зоны проводимости кремнийсодержащих соединений. В диссертации такими соединениями являются диоксид кремния (рис. 25) и тальк (рис. 36).
- 2) На стр. 83 диссертации приведены усредненные значения длин связей C–H в молекуле метана и N–H в молекуле аммиака. В этих молекулах все связи эквивалентны, поэтому требуется пояснение, какие расчетные факторы привели к различию длин связей и каков разброс полученных значений.
- 3) Уровень Ферми разделяет валентную зону и зону проводимости и его энергия привязана к нулевому значению на энергетических распределениях

электронных плотностей, представленных в диссертации. При обсуждении влияния гетероатома железа на электронную структуру SiO_2 отмечается возникновение незаполненного примесного уровня при энергии -0.49 эВ, т.е. в валентной зоне (стр. 91). Хочется получить разъяснение диссертанта по этому поводу.

- 4) На стр. 94 диссертации автор утверждает, что в результате легирования железом связь молекулы NH_3 с поверхностью SiO_2 становится более слабой. Однако при подведении итогов данного раздела делается заключение, что легирование улучшает адсорбционную способность поверхности. Требуется разъяснение этого противоречия, т.к. более слабая связь должна приводить к уменьшению энергии адсорбции.
- 5) Электронная плотность на уровне Ферми стехиометрических кластеров титаната бария имеет ненулевое значение (рис. 46). На основании чего тогда делается вывод о наличии запрещенной зоны в этих кластерах? Подобная картина для нестехиометрических кластеров титаната бария интерпретируется как проявление металлического характера проводимости.

Приведенные выше замечания и вопросы имеют технический, уточняющий или дискуссионный характер и не снижают общей положительной оценки диссертационной работы. Работа Чибисова А.Н. представляет собой законченное исследование, ее материалы апробированы на многочисленных международных и всероссийских конференциях, а основные результаты отражены в печати в виде научных публикаций в рецензируемых отечественных и зарубежных журналах. Сформулированные в диссертации научные положения, выводы и рекомендации по использованию полученных результатов, обоснованы, поскольку они базируются на результатах систематического, тщательного исследования объектов работы, скрупулёзном анализе полученных данных и сравнении с имеющейся в научной литературе информацией. Следует отметить высокую квалификацию Чибисова А.Н. как специалиста в области теории конденсированного состояния вещества.

Считаю, что диссертационная работа «Теоретические исследования влияния дефектов на электронные и структурные свойства кислородсодержащих наноразмерных материалов» вносит заметный вклад в область квантово-механического исследования морфологических, электронных и механических

аспектов наноразмерных частиц диэлектрических оксидов металлов, где автор успешно решил ряд фундаментальных задач физики конденсированного состояния, связанных с установлением закономерностей изменения электронных и структурных характеристик диоксидов циркония, титана, кремния, титаната бария и талька в зависимости от размера частиц, их стехиометрии и наличия моноатомных вакансий или примесных атомов в решетке.

Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации.

Совокупность представленных оригинальных результатов и сформулированных автором выводов позволяют считать, что диссертационная работа Чибисова А.Н. соответствует требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям (пп. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении учёных степеней», утвержденного Постановлением правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г.), а ее автор заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент
доктор химических наук (02.00.04 – физическая химия),
главный научный сотрудник
лаборатории физикохимии наноматериалов
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института неорганической химии
им. А.В. Николаева Сибирского отделения
Российской академии наук (ИНХ СО РАН),
630090, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 3
Тел: +7(903)936-59-50; e-mail: bul@niic.nsc.ru

Булущева Любовь Геннадьевна

24.05.2021

