

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию Куруч Дмитрия
Дмитриевича на тему:

«Квантово-химические расчёты наноструктур на основе перовскитов»
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальность: 02.00.01 – Неорганическая химия

Диссертация Куруч Дмитрия Дмитриевича посвящена моделированию структуры и свойств объемных кристаллов перовскитов, нанослоев, одно- и многостенных нанотрубок, а также исследованию характеристик адсорбции воды на разных поверхностях нанослоев и нанотрубок с использованием вычислительных методов на основе теории функционала плотности (ТФП). Большинство расчетов выполнено для BaZrO_3 , SrZrO_3 , SrTiO_3 и BaTiO_3 , и основной акцент в работе сделан на моделировании нанотрубок на основе этих материалов. Эти материалы относятся к классу перовскитов ABO_3 , которые обладают уникальными электронными, магнитными и оптическими свойствами и находят широкое применение в области фотовольтаики, фотоэлектролиза, в качестве протонных проводников и т. д. Наноматериалы на основе перовскитов, таких как нанотрубки и наностержни, могут значительно улучшить производительность различных существующих электронных, электрооптических, электрохимических и электромеханических устройств и способствовать появлению их новых применений. Например, нанотрубки на основе BaTiO_3 используются для изготовления пьезоэлектрических наногенераторов, которые могут извлекать энергию из света, механических колебаний и тепла живой среды. Эти и другие применения требуют детального понимания структуры и свойств поверхностей этих материалов, их взаимодействия с водой и принципов формирования нанотрубок и других наноструктур. Нанотрубки на основе перовскитов могут использоваться не только в качестве строительных блоков в миниатюрных микроэлектронных устройствах, но также дают возможность для исследования основных свойств однопериодических перовскитных систем. Экспериментальные исследования этих систем особенно трудны из-за их наномасштаба, сложности структуры и влияния внешних факторов. Поэтому точные теоретические исследования являются своевременными, могут пролить свет на свойства этих интересных материалов и направить их на дальнейший синтез, получение экспериментальных характеристик и новые применения. В центре внимания этой работы – моделирование структуры одно- и двух- и многостенных нанотрубок на основе BaZrO_3 , BaHfO_3 , SrZrO_3 , BaTiO_3 и SrTiO_3 , и их взаимодействия с водой, что особенно приветствуется из-за их интригующих свойств и отсутствия теоретических исследований.

Введение отражает мотивацию этой работы и краткий обзор существующих экспериментальных и теоретических работ. В нем отмечается отсутствие теоретических исследований многостенных нанотрубок на основе перовскитов, подчеркивающее новизну этой работы.

Вычислительные методы, используемые в этой работе, представлены в главе 1 и протестированы в разделе 2.1. Применение ТФП обосновано, использование компьютерной программы CRYSTAL и локальных базисных наборов оправдано для моделирования

09/2 - 122 06 06.12.2017

поверхностей и нанотрубок. Расчеты с использованием CRYSTAL также выигрывают от эффективного использования симметрии системы, что делает возможным некоторые сложные расчеты, описанные в диссертации. Однако я был удивлен тем что все вычисления выполнялись с использованием нелокального функционала PBE0, что делает их более дорогостоящими и ограничивает размер ячейки. Последнее особенно важно при расчетах допированных систем, где используются нереалистичные концентрации Y, и многостенных нанотрубок. В диссертации практически не содержат анализа электронной структуре поверхностей и нанотрубок. Структурные свойства этих систем могут быть изучены с использованием функционалов PBE или PBEsol. Кроме того, для перовскитов существуют силовые поля хорошего качества, например для BaTiO₃ [Phys. Rev. B 94, 134308 (2016)] и Y-замещенный BaZrO₃ [J. Phys. Chem. A 112, 11414 (2008)]. Они реализованы в бесплатной программе LAMMPS и могут использоваться для прогнозирования структур и сравнению с результатами вычислений ТФП.

В разделе 2.2 приведены результаты моделирования бездефектных и дефектных VO₂-терминированных (001) поверхностей кубических BaZrO₃ и BaHfO₃ с использованием 2x2 и 3x3 элементарных ячеек. Дефектные поверхности моделируются с использованием вакансионных комплексов Y – O. Результаты соответствуют высоким концентрациям Y на поверхности. Эти результаты не содержат анализа поверхностной сегрегации Y и сравнения с другими исследованиями Y-замещенных поверхностей BaZrO₃, с такими, как [Chem. Mater. 28, 1363-1368 (2016)]. В случае расположения атомов Y ниже плоскости поверхности модель I имеет перпендикулярный поверхности дипольный момент. Как результирующее электрическое поле влияет на результаты расчетов?

При подготовке к моделированию нанотрубок в разделе 2.2.2 вычисляются слои нескольких оксидов ABO₃. Известно, что поверхности этих оксидов широко изучены другими авторами, и структура и относительная стабильность этих поверхностей, как известно, существенно зависят от химического потенциала кислорода и температуры. Неясно, как результаты расчетов слоев в 2.2.2 сравниваются с результатами других расчетов. Как эти результаты связаны с экспериментальными условиями получения поверхностей перовскитов и нанотрубок?

Результаты расчетов нанотрубок, представленные в разделе 2.3, интересны и дает широкий обзор их структурных свойств. Они получены сворачиванием двухпериодических (2D) кристаллических слоев с образованием АО и VO₂ внешних оболочек. Акцент на структуре и хиральности дает ценную исходную информацию о структуре и стабильности нанотрубок на основе энергии сворачивания. Однако, как и в случае плоских слоев, не учитывается как свободная энергия этих систем зависит от химического потенциала кислорода и металла и от температуры. Нет связи с экспериментальными условиями роста нанотрубок и свойствами, важными для применений нанотрубок. Наблюдаемая зависимость энергии сворачивания E_{str} от среднего диаметра нанотрубки интересна, однако никаких объяснений наблюдаемых эффектов нет. Напряжение, особенно на внутренних поверхностях многостенных нанотрубок, может быть ослаблено посредством образования дефектов, таких как вакансии или атомный перенос между внутренней и внешней поверхностями, но это не было учтено в работе.

Расчеты ТФП предоставляют большую информацию об электронных свойствах системы, из которых в диссертации представлена только ширина запрещенной зоны. Предполагаю, что это разность энергий между высшим занятым и низшим незанятым электронными состояниями. Однако даже природа и характер локализации этих состояний не обсуждаются, что было бы полезно для приложений. Сильная релаксация поверхностей нанотрубок делает их полярными и создает большие диполи. Было бы интересно увидеть распределение электростатического потенциала по трубкам, для понимания наблюдаемых эффектов. В разделе 2.3.4 представлено полезное сравнение нанотрубок на основе SrTiO_3 , BaTiO_3 , SrZrO_3 и BaZrO_3 . Есть ли экспериментальные данные для сравнения этих наблюдений?

В разделе 2.4 приведены результаты расчетов взаимодействия молекул воды с оксидными поверхностями. Чтобы оценить точность этих прогнозов, их необходимо сравнить с результатами экспериментальных измерений энтальпий адсорбции, таких как, например, [J. Am. Ceram. Soc., 92, 133–140 (2009)] и рядом недавних теоретических исследований, таких как [J. Phys. Chem. C 119, 22526–22533 (2015)].

В разделе 2.5 приведены результаты обширных расчетов адсорбции воды на поверхностях нанотрубок SrTiO_3 . Расчеты показывают, что адсорбция воды на внешней или внутренней поверхностях нанотрубок не приводит к изменению их формы. Этот вывод справедлив только для бездефектных поверхностей. В 2.5.4 наблюдается, что ширины запрещенных зон гидратированных и негидратированных нанотрубок больше, чем у 4-плоскостного нанослоя. Смысл этих результатов трудно оценить без более глубокого анализа природы границ запрещенных зон и причин, по которым адсорбция воды влияет на ширину запрещенной зоны.

На рисунке 23 показаны рассчитанные границы запрещенных зон объемного кристалла, гидратированных и негидратированных нанослоев и нанотрубок SrTiO_3 . Неясно, являются ли они уровнями Кона-Шэма или были рассчитаны с использованием полных энергий системы для определения энергии ионизации и энергии сродства. Значение энергетической шкалы и положение 0 (которое должно соответствовать уровню вакуума) не определены. Кроме того, хорошо известно, что поверхности SrTiO_3 обладают поверхностным диполем [например, Phys. Rev. B 92, 235431 (2015)], который влияет на положение границ запрещенной зоны. Состав и реконструкцию оксидных поверхностей можно контролировать с помощью внешних условий, например адсорбции воды. Хотя результаты, представленные в таблице 14 и на рисунке 23 интересны, положения границ запрещенных зон объемного кристалла SrTiO_3 противоречат результатам [J. Mater. Chem. C, 4, 1149 (2016)] и фотоэлектронным измерениям и нуждаются в повторной калибровке.

Результаты диссертации обобщены в 15 выводах. На мой взгляд, большинство из них - не выводы, а скорее описания результатов. Например, вывод 1 тривиален, вывод 2 не нов. Результаты, приведенные в 12 и 13, представляют собой смесь исходных результатов и результатов, обсуждавшихся ранее в других работах. Однако общий объем выполненной работы в диссертации и большинство результатов впечатляют, они новы и надежны. Они опубликованы в шести публикациях в международных рецензируемых журналах с высокими импакт-факторами.

Резюмируя, диссертация Куруч Дмитрия Дмитриевича содержит большое количество высококачественных результатов расчетов ТФП, которые обеспечивают своевременное и всестороннее понимание структуры поверхностей нескольких важных перовскитов ABO_3 , их взаимодействие с водой, и нанотрубками, образованными из этих оксидных нанослоев. Эти результаты могут быть использованы для создания новых фотоэлектрических и фотокаталитических систем и устройств, протонных проводников и т. д., а также в курсах лекций по наноматериалам.

На основании вышеуказанного считаю, что диссертационная работа Куруча Дмитрия Дмитриевича является законченным научным трудом и соответствует требованиям, установленным Приказом от 01.09.2016 №6821/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете». Автор диссертационной работы Куруч Дмитрий Дмитриевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия.

Член диссертационного совета:
Доктор физ.-мат. наук, профессор,
Шлюгер Александр Леонидович

01 Декабря 2017

DEPARTMENT OF PHYSICS & ASTRONOMY
UNIVERSITY COLLEGE LONDON
GOWER STREET
LONDON WC1E 6BT

Bonita Carboo

BONITA CARBOO

SENIOR STAFFING OFFICER