

ОТЗЫВ

Официального оппонента диссертационной работы А. Н. Чибисова «Теоретические исследования влияния дефектов на электронные и структурные свойства кислородсодержащих наноразмерных материалов» представленной на соискание учёной степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

В работе выполнено систематическое исследование основных факторов, определяющих свойства наноструктурных диоксидов циркония, титана, кремния, гидросиликата магния и титаната бария, как материалов изоляционных нанослоев приборов нанoeлектроники. Диссертация состоит из шести глав, содержит 49 рисунков и 26 таблиц, включает список литературы из 253 наименований. В работе исследуется эффект точечных дефектов, вакансий и примесей, а также поверхности и размера. Общие методологические аспекты выполненных исследований описываются в специальном приложении. Результаты работы в полной мере представлены в 20 статьях в рецензируемых отечественных и зарубежных научных журналах, входящих в список ВАК РФ и в системы «Web of Science» и «Scopus», докладывались и обсуждались на 30 научных конференциях.

В первой главе приводятся литературные данные общего характера об оксидных материалах, представляющих интерес в качестве изоляторов. Определяется особое место рассмотренных в работе систем в общем ряду таких оксидов. Указываются основные исследования по определению их атомно-электронного строения. Обосновывается потребность в описанных в последующих главах исследований.

Во второй главе описано исследование атомной и электронной структуры стехиометрических кластеров оксида циркония размерами до 1 нм нацеленное на выявление особенностей свойств наночастиц. Показано, как локальные структурные параметры таких систем, разность энергий верхнего занятого и нижнего вакантного молекулярных состояний и энергия связи на формульную единицу с ростом их размера приближаются к наблюдаемым в объёме массивного материала. Установлена энергетическая предпочтительность кубических наночастиц. Моделирование морфологии показывает, что кубические наночастицы в основном ограничены поверхностями (111) и (110) и следовательно запрещённая зона будет уменьшаться за счёт поверхностных состояний данных сколов. Предложена модель наноструктурированного пористого диоксида циркония с трансляционной ячейкой, включающей кубический кластер размером в 16 формульных единиц. Особенности электронной структуры и стабильность

гипотетического наноструктурированного диоксида циркония близки к таковым для изолированных кластеров содержащих 6 - 14 формульных единиц. Для установления зависимости упругих характеристик от размера кластеров в данном разделе рассчитан модуль продольной упругости для кластеров с 6 и 10 формульными единицами. Судя по величинам линейных сжимаемостей, приведённым в табл. 6, модули продольной упругости для больших наночастиц (18 нм) и объёмного материала могут быть до 20 процентов больше, чем для рассмотренных в работе кластеров.

По изложению данного раздела имеются следующие замечания:

стр. 43 - в таблице 4 кластер из трёх атомов (ZrO_2) отнесён к наночастицам, хотя на самом деле таковы не является.

стр. 52 - в дополнение к рис. 11 хотелось бы видеть прямое описание, каким образом кластер, содержащий 19 формульных единиц связан с транслируемым в модели пористого наноструктурированного материала кластером содержащем 16 формульных единиц.

стр. 59, табл. 6. - сравнения модуля продольной упругости кластеров с модулем объёмного сжатия из источника [118] не является корректным.

Глава 3 озаглавлена как «влияние поверхности и размера на электронные свойства оксида титана». Помимо обозначенных в заголовке факторов в данной главе также описано детальное исследование оксида титана допированного кремнием, цирконием, магнием и цинком. Установлено, что допирование кремнием и цирконием увеличивает энергии образования кислородных вакансий. Выполнен расчёт небольших стехиометрических кластеров TiO_2 . Показано, что энергия связи на одну формульную единицу небольших кластеров может быть сопоставима с энергией для объёмного материала, что может свидетельствовать о тенденции к образованию наноструктурированного материала. Показано, что разность энергий верхней занятой и нижней вакантной орбитали немного меньше запрещённой зоны объёмного материала. Установлено, что образование (101) поверхности приводит к уменьшению запрещённой зоны на 0.1 эВ.

Замечания по тексту главы 3.

стр. 74 - по-видимому, ошибочно указывается, что для моделирования поверхности $TiO_2(101)$ используется нестехиометрический slab.

стр. 75 - в подписи к рис. 21 сообщается, что дефектные энергетические уровни обозначены стрелками. На самом деле стрелок на рисунке нет.

В главе 4 исследуется влияние примесных атомов Ti и Zr на электронную структуру силикатной матрицы, охарактеризованы изменения энергий адсорбций аммиака

и метана на поверхности допированных железом силикатных нанослоев, определены обусловленные адсорбцией изменения электронной структуры поверхности.

По главе 4 следует заметить:

стр. 80 - неверное использование термина «связь», например «связью» называется фрагмент решётки «(OH)-X-(OSi)₃».

стр. 90 - неверное определение энергии адсорбции, согласно которому положительные энергии отвечают нестабильным адсорбционным комплексам (также см. следующее замечание к рис. 28)

стр. 91 - некорректный рисунок 28 – стабильный адсорбционный комплекс должен иметь более отрицательную полную энергию, чем сумма энергий невзаимодействующих субстрата и адсорбата.

В главе 5 моделируется влияние примесных атомов фтора на стабильность и электронные свойства нанопористого гидросиликата магния представленного кристаллической решёткой талька. Для данной решётки определены величины объёмного модуля упругости, влияние примесных атомов фтора на ширину запрещённой зоны и энергии образования вакансий по атомам кислорода, водорода и гидроксильным группам. Показано, что введение фтора увеличивают энергии образования вакансий по кислороду и водороду.

Замечания по главе 5.

- к сожалению, в работе не исследована выгодность структурного расположения примесных атомов фтора.

- энергии образования вакансий не приводятся ни в одной из таблиц.

стр.102 - дважды непонятен смысл фразы “полноэлектронный расчёт атомной системы” так как система многоатомная, а расчёт псевдопотенциальный.

В главе 6 описаны исследования ряда систем с решёткой титаната бария, определено влияние примесных атомов Sr и Zr на атомно-электронную структуру и упругие свойства объёмного материала. Рассматривается влияние стехиометрии и размера на электронную структуру и локальные параметры атомной структуры наночастиц BaTiO₃. Показано, что допирование титаната бария стронцием приводит к незначительному уменьшению запрещённой зоны, а допирование атомами Zr приводит к её увеличению на величину до 0.18 эВ. Установлено, что допирование цирконием может приводить к трехпроцентному уменьшению объёмного модуля упругости. Результаты расчётов стехиометрических кластеров показывают, что с ростом размера их характеристики приближаются к характеристикам объёмного материала.

Замечания по главе 6

- стр. 126 – в предложении «полноэлектронный расчёт производился в приближении локальной плотности без спиновой релаксации» - требует объяснения понятие «полноэлектронный расчёт», а также термин «спиновая релаксация».

- с. 135 – утверждается, что из рис. 44 видно, что при увеличении содержания циркония в решётке допированного титаната бария стабильность уменьшается, причём на величину примерно пропорциональную концентрации Zr. На самом деле полная энергия изменяется из-за разницы атомных энергий титана и циркония. Такие изменения не имеют прямой связи со стабильностью.

Актуальность работы определяется необходимостью четкого теоретического определения основных закономерностей влияния размера, дефектности структуры, поверхностных структур наночастиц оксидных материалов на механические, структурные и электронные характеристики наноструктурных оксидных диэлектрических слоёв. Исследования выполнялись в соответствии планами НИР ВЦ ДВО РАН, в соответствии с гос. заданием (№ ГР 01.2.00 950985), при поддержке грантов РФФИ и президиума ДВО РАН.

В работе большое внимание уделяется специальным сравнениям с экспериментальными и другими теоретическими данными, подтверждающими адекватность расчетного метода и использованных моделей, доказывающих **достоверность полученных новых результатов**, а именно: I - впервые определенных зависимостей стабильности, структурных и электронные свойства наноструктурированного диоксида циркония в зависимости от размера наноструктур; II – впервые исследованных характеристик поверхностных состояний анатаза и исследованного влияния примесных атомов Si, Zr, Mg и Zn на энергии образования кислородных вакансий его объемной фазы; III – впервые исследованного влияния примесных атомов Ti, Zr и Fe на атомно-электронную структуру нанослоев SiO₂, исследования поверхностных состояний возникающих при адсорбции метана и аммиака; IV – впервые исследованного влияния примесных атомов фтора на атомно-электронную структуру и процесс дегидратации нанопористого силиката магния; V – впервые изученного влияние примесных атомов стронция и циркония на атомно-электронную структуру титаната бария, зависимости объемного модуля упругости от концентрации примесного Zr. Полученные результаты имеют **значительное практическое значение** так как они предсказывают оперативные свойства перспективных наноструктурных материалов и возможности для их целенаправленной модификации. Полученные в работе результаты могут быть использованы в электронной и полупроводниковой

