

## ОТЗЫВ

**официального оппонента на диссертационную работу Чибисова Андрея Николаевича «Теоретические исследования влияния дефектов на электронные и структурные свойства кислородсодержащих наноразмерных материалов», представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния**

Диссертационная работа Чибисова А.Н. «Теоретические исследования влияния дефектов на электронные и структурные свойства кислородсодержащих наноразмерных материалов» посвящена теоретическим расчетам влияния дефектов и размерности на электронные и структурные свойства кислородсодержащих наноразмерных high-k материалов. В настоящее время в полупроводниковой наноэлектронике оксидные high-k материалы являются основой для производства современных наноэлектронных устройств (транзисторов, микросхем) в качестве изолирующего слоя затвора. Таким образом, понимание закономерностей изменения электронных, структурных и электрофизических свойств данных материалов, несомненно, является актуальной задачей.

**Основная цель** представленной работы заключалась в выявлении закономерностей и теоретическом обосновании механизмов влияния размера и дефектности на структурные и электронные свойства ультратонких слоев и малых кластеров оксидных high-k материалов. Для достижения поставленной цели в работе автором были решены ряд важных задач, в частности, детально рассчитаны электронные структуры, исследованы особенности распределения зарядовой плотности на поверхности нанокластеров high-k материалов, выявлены особенности поведения электронной структуры для малых наночастиц  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$  и  $BaTiO_3$  в зависимости от их размера и атомного строения, установлены закономерности структуры, смещения энергетических зон и значений ширины запрещенной зоны при внедрении примесных атомов для диэлектрических слоев на основе оксида

кремния и титаната бария, исследованы особенности изменения структурных и энергетических свойств наноструктурных кластеров на основе оксидов переходных металлов  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $BaTiO_3$ .

Объем диссертации составляет шесть глав. **В первой главе** приведен обзор основных кислородсодержащих high-k материалов. Описываются влияние структурных, примесных дефектов и размерности на физические свойства кислородсодержащих наноструктурных high-k материалов. **Во второй главе** представлены результаты по влиянию размера наночастиц на атомную и электронную структуру и стабильность  $ZrO_2$ . Приводятся результаты расчетов равновесной структуры для тетрагонального и кубического нанокристаллов оксида циркония, упругих свойств наночастиц. **В третьей главе** обсуждаются результаты по влиянию размерности и поверхности на электронные свойства, поведение примесей Si, Zr, Mg, Zn и их влияние на формирование кислородных вакансий в оксиде титана. Описан анализ процессов агломерации малых кластеров  $(TiO_2)_n$  ( $n=1-3$ ). **В четвертой главе** представлены результаты влияния дефектов на атомную и электронную структуру нанослоя оксида кремния. Исследовано влияние примесных атомов Ti, Zr и Fe на электронную структуру силикатной матрицы. Приведены результаты по влиянию атомов железа на адсорбционные свойства поверхности  $SiO_2$  по отношению к молекулам  $CH_4$  и  $NH_3$ . **В пятой главе** представлены результаты расчетов атомной структуры, механических свойств и распределения зарядовой плотности для нанопористого гидросиликата магния  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ . Обсуждается влияние добавок фтора на атомную, электронную структуру и энергию образования кислородных вакансий и OH групп. **В шестой главе** представлены результаты по влиянию примесных атомов Sr и Zr на атомно-электронную структуру, упорядоченность и упругие свойства объемного  $BaTiO_3$ . Обсуждаются результаты по влиянию размера и стехиометрии наночастиц титаната бария на их структурные и электронные свойства.

Автором получены **основные результаты:**

1. Проведены систематические численные расчеты электронной и атомной структуры кислородсодержащих наноразмерных high-k материалов на основе  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ . Исследованы закономерности поведения электронных и структурных свойств в зависимости от размера, дефектности структуры и наличия примесных атомов.
2. Выявлены особенности распределения зарядовой плотности в кислородсодержащих наноразмерных high-k материалах. Показано, что атомы, расположенные на поверхности нанокластеров имеют заряд больший по величине, чем атомы расположенные в объеме. Это происходит из-за наличия поверхности, которая приводит к самопроизвольной поляризации поверхностных зарядов.
3. Установлены особенности поведения электронной структуры малых наночастиц на основе оксидов переходных металлов. Показано, что стехиометрические кластеры  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{BaTiO}_3$  проявляют диэлектрические свойства и имеют ширину запрещенной зоны, значение которой зависит от их размера и атомного строения (точечной группы симметрии). Для оксидов переходных металлов  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{TiO}_2$ , значение ширины запрещенной зоны увеличивается при росте числа атомов в нанокластерах и приближается к ее объемному значению. Однако для наноразмерных кластеров  $\text{BaTiO}_3$  увеличение размера кластера приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны. Разное поведение ширины запрещенной зоны объясняется различным типом химической связи у  $\text{ZrO}_2$  ( $\text{TiO}_2$ ) и  $\text{BaTiO}_3$ . Так анализ зарядовой плотности показывает, что в  $\text{ZrO}_2$  ( $\text{TiO}_2$ ) связь Zr-O (Ti-O) является более ковалентной, а в  $\text{BaTiO}_3$  связь между Ba и  $\text{TiO}_3$  является более ионной.
4. Показано, что для наночастиц  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{BaTiO}_3$  распределение плотности электронных состояний зависит от размера кластеров. Плотность состояний имеет дискретный вид для малых размеров, а при увеличении размера наночастиц приближается к структуре характерной для объемного материала. Кроме того, для материалов  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{SiO}_2$  наличие поверхности приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны по сравнению с их объемными материалами. Для

нанопористого гидросиликата магния  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$  увеличение межслойного расстояния также приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны. Данные изменения плотности электронных состояний происходят из-за того, что наличие поверхности приводит к появлению незаполненных оборванных связей по сравнению с объемным материалом. Что приводит к изменению распределения электронов в системе и соответственно к изменению и перестройке структуры поверхности нанокристаллов и, следовательно, сказывается на изменении плотности состояний.

5. Установлены общие закономерности в смещении энергетических зон и значений ширины запрещенной зоны при внедрении примесных атомов для диэлектрических слоев на основе оксида кремния и титаната бария. Показано, что для  $Zr, Ti-SiO_2$ ,  $Sr, Zr-BaTiO_3$  и нанопористого гидросиликата магния  $F-Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$  смещение зон и значение ширины запрещенной зоны определяются ионностью связи металл-кислород (для  $Zr, Ti-SiO_2$  и  $Sr, Zr-BaTiO_3$ ) и ионностью связи  $Mg-OH$  (для  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ ). Показано, что эта зависимость имеет обратный характер.

6. Изучены особенности изменения структурных и энергетических свойств наноструктурных кластеров на основе переходных металлов. Установлено, что для всех изученных кластеров  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$  и  $BaTiO_3$  значения межатомного расстояния и энергии связи увеличиваются при возрастании размера нанокластеров и приближаются к их объемным значениям.

7. Установлены закономерности изменения упругих свойств наноразмерных кластеров  $ZrO_2$  в зависимости от их размера. Показано, что наноструктурные соединения  $ZrO_2$  имеют повышенные упругие свойства. При этом величина модуля упругости почти в 3 раза больше значения его объемного материала.

8. Проанализированы особенности упорядочения атомной структуры для объемного и наноструктурного титаната бария и ее влияние на плотность электронных состояний, ширину запрещенной зоны и механические свойства.

Установлено, что упорядоченность структуры объемного  $\text{BaTiO}_3$  определяется количеством примесных атомов Sr и Zr. Показано, что при увеличении содержания Sr и Zr ширина запрещенной зоны увеличивается, а упорядоченность структуры нарушается. При увеличении содержания Zr объемный модуль упругости титаната бария уменьшается. Стехиометрические наночастицы, вплоть до размера  $\text{Ba}_8\text{Ti}_8\text{O}_{24}$ , имеют ромбоэдрическую и моноклинную геометрию и при этом не образуют кубических и тетрагональных структур. Нестехиометрические наночастицы  $\text{BaTiO}_3$ , с наличием дефицита кислорода, имеют металлический характер проводимости и при соотношении  $\text{Ba}/\text{Ti} = 8; 6; 4,5$  и  $3,375$  образуют кубические и тетрагональные структуры. Впервые теоретически подтверждено, что для больших нанокластеров  $\text{BaTiO}_3$  характерна структурная модель «ядро-оболочка» и показано, что наночастица имеет в своем составе сердцевину из тетрагональной структуры, а оболочку из кубической структуры.

9. Установлено влияние примесных атомов на электронные, структурные и адсорбционные характеристики диэлектрических нанослоев  $\text{SiO}_2$ . Показано, что при внедрении атомов Ti и Zr в решетку нанослоев  $\text{SiO}_2$ , им выгоднее находится в тетраэдрическом структурном положении  $\text{Ti,Zr}-(\text{OSi})_4$ , а атому Fe в положении  $(\text{OH})-\text{Fe}-(\text{OSi})_3$  в приповерхностном слое. Внедрение Zr, Ti и Fe приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны оксида кремния. Энергия адсорбции молекулы  $\text{NH}_3$  на поверхности  $\text{SiO}_2$  на  $0,40$  эВ выгоднее, чем молекулы  $\text{CH}_4$ . Легирование поверхности  $\text{SiO}_2$  железом улучшает ее адсорбционную способность по отношению к молекулам  $\text{CH}_4$  и  $\text{NH}_3$ .

Необходимо выделить ряд **положительных особенностей** диссертации Чибисова А.Н:

1. Диссертация является логически выстроенной работой, в которой автор досконально описывает построенные модели, приводит детальное описание причин выбора атомных моделей для расчета конкретных наноразмерных систем. Соискатель подробно описывает применяемые методы и приближения.

2. В диссертации выполнен очень большой объем работы по расчетам для обоснования закономерностей поведения электронных и структурных свойств кислородсодержащих наноразмерных high-k материалов в зависимости от их размера, дефектности структуры и наличия примесных атомов. Автором получены новые результаты и выводы, по совокупности которые можно назвать новым вкладом в физику наноразмерных систем.

3. Полученные в работе результаты могут быть полезны для технологов и экспериментаторов для интерпретации структурных, спектроскопических, и электрофизических свойств наноразмерных high-k материалов, а также для конструирования новых керамических наноструктурных материалов с заданными свойствами и перспективном использовании их в наноэлектронике, оптоэлектронике и т.п. Разработанные автором атомные модели и полученные результаты могут быть использованы специалистами и исследователями в следующих организациях и коллективах: Институт радиотехники и электроники РАН, Институт физики твердого тела РАН, Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН, Институт физики полупроводников СО РАН, Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Институт физики микроструктур РАН, АО "НИИ молекулярной электроники", Физико-технологический институт РАН, Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН и др.

4. Результаты диссертации хорошо апробированы на конференциях. Соискатель имеет публикации в серьезных рецензируемых отечественных и зарубежных научных журналах, входящих в список ВАК РФ и в системы Web of Science и Scopus. По теме диссертации опубликованы 20 статей из них в 9-ти работах соискатель является единственным автором.

К диссертации имеются следующие замечания:

1. Основная идея диссертации состоит в возможном использовании рассмотренных кислородсодержащих наноразмерных high-k материалов в качестве изолирующих слоев затвора для нанотранзисторов. Хотелось бы выяснить у соискателя,

возможно ли используемыми теоретическими методами вычислить такие важные электрофизические параметры, как вольт-амперную характеристику и проводимость исследуемых материалов? Ведь знание данных зависимостей очень важно для более полного понимания рассматриваемых процессов.

2. В работе автор отмечает, что используемые приближения дают заниженные значения ширины запрещенной зоны для исследуемых наноматериалов. Возможно ли получить более точные значения ширины зоны? Ведь в реальных условиях ширина запрещенной зоны больше по величине для нанокластеров оксидных соединений.
3. В экспериментальных условиях наблюдаются наночастицы и пленки гораздо большего размера, чем исследуемые в работе. Можно ли используемыми методами рассчитать наночастицы, которые были бы гораздо больше по размерам?

Указанные замечания не влияют на общую высокую оценку диссертации. В целом работа является законченным научным исследованием с новыми полученными результатами. Диссертация оптимально структурирована, основные результаты и выводы достоверны и обоснованы. Автореферат соискателя в полной мере отражает содержание диссертации.

Принимая во внимание большой объем выполненных исследований, полученных новых значительных результатов по актуальной теме, вносимых значительный вклад в физику наноструктур, считаю, что диссертационная работа Чибисова Андрея Николаевича «Теоретические исследования влияния дефектов на электронные и структурные свойства кислородсодержащих наноразмерных материалов» удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым ВАК к диссертациям на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния. Соискатель Чибисов Андрей Николаевич заслуживает присуждение ученой степени доктора

физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

**Официальный оппонент:**

доктор физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния, доцент, заведующий лабораторией фотофизики конденсированных сред.

Иркутский филиал Института лазерной физики Сибирского отделения РАН.

Зилов Сергей Анатольевич

02.06. 2021г.

Верно:

ученый секретарь ИФ ИЛФ СО РАН

канд. физ.-мат. наук

М.п.

А.В.Кузнецов

664033, Иркутск, ул. Лермонтова 130а

ФГБУН «Иркутский филиал Института лазерной физики» СО РАН

Тел. +7-964-212-41-60

E-mail: zilov@ilph.irk.ru

