

«УТВЕРЖДАЮ»

проректор по научной работе
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
образования «Омский государственный
университет им. Ф.М. Достоевского».

д.ф.-м.н., проф. Прудников П.В.



ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу 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

Актуальность темы

Процессы проектирования и изготовления наноразмерных материалов для нанoeлектронных устройств сопряжены со многими технологическими, экспериментальными и экономическими трудностями. В последнее время изготовление нанотранзисторов переходит на 2 нм технологию. Производство таких малоразмерных материалов требует более точного понимания закономерностей зависимости свойств данных материалов от их размера, наличия примесных атомов и дефектов структуры. Квантово-механические методы расчета позволяют существенно сократить расходы на проектирование нанoeлектронных устройств за счет возможности ускоренного получения данных о структуре, фазе и физических свойствах материалов. Для качественного предсказания свойств таких материалов необходимо использовать адекватные методы расчета, быстродействующие суперкомпьютеры и правильно построенные численные атомные модели, которые точно отражают структуру, состав и свойства реально существующих материалов. Наноразмерные материалы на основе high-k оксидов широко используются для производства изолирующих затворов в нанотранзисторах. Основу таких кислородсодержащих материалов составляют оксиды титана, циркония, титаната бария и талька. Таким образом, качественное понимание атомно-электронных свойств и закономерностей их изменения при гетерогенном модифицировании их структуры,

размера и химического состава является важной задачей современной наноэлектронной технологии. Детальному выяснению этих поставленных вопросов и посвящена диссертационная работа Чибисова Андрея Николаевича.

Цель диссертационной работы состояла в исследовании закономерностей и теоретическом объяснении влияния размерных особенностей и дефектов на электронные и структурные свойства ультратонких слоев и малых кластеров оксидных high-k материалов. В работе диссертантом были решены следующие **важные задачи**: проведена оценка влияния химического состава, размера наночастиц и наличия примесных атомов на электронную структуру кислородсодержащих наноразмерных high-k материалов; исследованы особенности распределения зарядовой плотности электронов на поверхности нанокластеров; установлены закономерности поведения электронной структуры, ширины запрещенной зоны малых наночастиц на основе оксидов ZrO_2 , TiO_2 и $BaTiO_3$ в зависимости от их размера и атомного строения; выявлены закономерности атомно-электронного строения при внедрении примесных атомов для нанослоев на основе оксида кремния и титаната бария.

Структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения, приложения, списка цитируемой и авторской литературы. Общий объем работы составляет 205 страниц, 26 таблиц, 49 рисунков и список литературы из 253 наименований.

Во введении автор обосновал актуальность темы, сформулировал цели и основные задачи работы, указал научную и практическую значимость полученных результатов, привел основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе соискатель детально описал классификацию основных кислородсодержащих high-k материалов. Привел литературные данные по влиянию структурных и примесных дефектов и их размера на основные физические свойства кислородсодержащих наноструктурных high-k материалов.

Во второй главе автор приводит результаты по влиянию размера наночастиц на атомную и электронную структуру и стабильность оксида циркония. Обсуждает стабильность кубической фазы ZrO_2 по сравнению с тетрагональной, а также описывает результаты расчета упругих свойств наночастиц диоксида циркония.

В третьей главе диссертант исследует влияние примесей Si, Zr, Mg, Zn на формирование кислородных вакансий в объемном диоксиде титана. Приводит результаты расчета атомной и электронной структуры поверхности (101) для TiO_2 и процессов агломерации малых кластеров $(TiO_2)_n$ ($n=1-3$).

В четвертой главе автор находит равновесные структурные положения примесных атомов Ti, Zr и Fe в структуре нанослоя оксида кремния. Приводит результаты расчетов по влиянию атомов Fe на адсорбционные свойства поверхности SiO₂ по отношению к молекулам CH₄ и NH₃ и их влиянию на электронную структуру оксида кремния.

В пятой главе представлены результаты расчетов атомной структуры, механических свойств и распределения зарядовой плотности для нанопористого гидросиликата магния Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂. Исследуется влияние добавок фтора на атомно-электронную структуру и энергию образования кислородных вакансий и OH групп.

В шестой главе описаны результаты по влиянию примесных атомов Sr и Zr на атомно-электронную структуру, упорядоченность и упругие свойства объемного BaTiO₃. Рассчитывается влияние размера и стехиометрии наночастиц титаната бария на их структурные и электронные свойства.

В приложении соискатель описывает используемые методы квантово-механических расчетов и пакеты прикладных программ, применяемые для расчетов.

В заключении автором сформулированы основные результаты и выводы работы.

На защиту соискатель выносит пять положений. Все выводы и результаты диссертации хорошо обоснованы и достоверны.

Научная новизна и достоверность защищаемых положений

Автором впервые проведено комплексное теоретическое исследование атомной, электронной структуры, энергетических и механических характеристик кислородсодержащих наноструктурных материалов при образовании в них структурных дефектов. В зависимости от размера, наличия дефектов и примесных атомов установлены важные закономерности преобразования электронных и структурных свойств. В работе получены следующие **новые результаты**:

1. Исследованы структурные и электронные свойства наночастиц диоксида циркония и их стабильность в зависимости от размера наночастицы. Изучена модель наноструктурного пористого ZrO₂.
2. Изучено влияние примесных атомов Si, Zr, Mg и Zn на энергию образования вакансий кислорода в объемном оксиде титана в фазе анатаза. Исследована атомная и электронная структура поверхности TiO₂(101).
3. Исследовано влияние добавок атомов Ti, Zr и Fe на атомно-электронную структуру нанослоев SiO₂. Рассчитаны энергии адсорбции молекул метана и аммиака на поверхности оксида кремния. Исследовано их влияние на электронную структуру SiO₂.
4. Исследовано влияние примесных атомов F на атомную и электронную структуру и процесс дегидратации нанопористого силиката Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂.

5. Изучено влияние атомов стронция и циркония на электронные свойства и упорядоченность титаната бария. Впервые выполнены расчеты зависимости объемного модуля упругости для $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ от концентрации атомов Zr.
6. Исследовано влияние кристаллографических свойств, стехиометрии и размера наночастиц на электронные свойства BaTiO_3 . Впервые теоретически подтверждено, что для больших нанокластеров BaTiO_3 характерна структурная модель «ядро-оболочка» и показано, что наночастица имеет в своем составе сердцевину из тетрагональной структуры, а оболочку из кубической.

Достоверность полученных данных подтверждается применением хорошо зарекомендовавших себя квантово-механических методов расчета - теории функционала электронной плотности и метода псевдопотенциалов. Полученные результаты и входные параметры многократно тестировались автором на хорошо изученных как объемных, так и наноструктурных материалах, имеется хорошее согласие с экспериментальными и теоретическими результатами в литературных данных.

Теоретическая и практическая значимость работы

Проведенные соискателем исследования позволяют объяснить фундаментальные закономерности изменения электронно-структурных свойств кислородсодержащих наноразмерных high-k материалов в зависимости от их размера, дефектности структуры и наличия примесных атомов. Полученные данные имеют огромное значение и вносят значительный вклад в физику поверхности и физику наноструктурных кислородсодержащих high-k материалов. Большая часть из описываемых атомных структур построены автором впервые и могут быть использованы в дальнейшем другими исследовательскими группами, организациями и университетами для исследования и моделирования физических характеристик не только описанных автором систем, но и других им подобных. Приведенные данные могут использоваться исследователями и технологами для интерпретации электрофизических, морфологических, структурных и спектроскопических свойств наноразмерных пленок и покрытий на основе исследованных материалов. Результаты диссертационной работы Чибисова А.Н. могут быть использованы в российских и зарубежных исследовательских и производственных организациях высокотехнологичного сектора промышленности, например в ПО «Радио и Микроэлектроника» (НПО «РиМ», Новосибирск), ООО «Пермская химическая компания», АО Компания «Протон-Электротекс» (г.Орел), ООО «Тайтэн Пауэр Солюшн» (Москва), Группа компаний «Микрон», АО "НИИ молекулярной электроники", АО «НПФ «Микран» и в институтах РАН и университетах: Институте физики микроструктур РАН, лаборатория тонкопленочных технологий ДВФУ, Институте физики полупроводников СО

РАН, Институте физики, нанотехнологий и телекоммуникаций СПбПУ, НИИ физики Южного федерального университета и др.

По диссертационной работе необходимо сделать **следующие замечания**:

1. Как упоминалось в диссертации, метод DFT не позволяет рассчитать правильно ширину запрещенной зоны и значительно занижает ее. Известно, что для улучшения сходимости результатов расчета с экспериментом необходимо учитывать коллективные эффекты, например, использовать приближение многочастичной функции Грина (GW - приближение). В данной работе такие расчеты не проводились.

2. При исследовании адсорбции молекул CH_4 и NH_3 в зависимости от легирования поверхности SiO_2 рассчитанные значения энергии адсорбции имеют положительный знак, что указывает на энергетическую невыгодность такого процесса. Данный факт в диссертации не анализировался.

Сделанные замечания не снижают качества диссертационной работы и не влияют на ее высокую оценку. Считаем, что диссертационная работа Чибисова Андрея Николаевича «Теоретические исследования влияния дефектов на электронные и структурные свойства кислородсодержащих наноразмерных материалов» обладает научной новизной и практической значимостью. Опубликованные 20 статей в рецензируемых отечественных и зарубежных научных журналах, входящих в список ВАК РФ и в системы Web of Science и Scopus, и представленный автореферат полностью отражают содержание диссертации. Сделанные выводы и результаты являются полными, достоверными и логичными. В целом работа по своей актуальности, научной новизне, по объему выполненных исследований, теоретической и практической ценности удовлетворяет критериям, предъявляемым «Положением о присуждении ученых степеней» ВАК РФ, а ее автор Чибисов Андрей Николаевич заслуживает присуждение ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика конденсированного состояния

Диссертация была рассмотрена и отзыв на диссертационную работу был заслушан, обсужден и одобрен на заседании кафедры Теоретической физики 03.06.21 протокол №10.

Отзыв составил:

Доцент кафедры теоретической физики, к.ф.-м.н.



Мамонова М.В.

Заведующий кафедрой теоретической физики,

03.06.21

д.ф.-м.н. по специальности 01.04.02

– теоретическая физика, профессор



Прудников В.В.

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Омский государственный университет им.
Ф.М. Достоевского».
ФГБОУ ВО «ОмГУ им. Ф.М. Достоевского».
644077, г. Омск, проспект Мира, д. 55-А
Тел. +7(3812)67-01-04
E-mail: rector@omsu.ru
Web: www.omsu.ru