

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации Манякина Максима Дмитриевича
**«Электронное строение объемных и наноструктурированных
материалов системы олово – кислород по данным первопринципного
компьютерного моделирования»**,
представленной на соискание ученой степени кандидата физико-
математических наук по специальности
01.04.10 – «физика полупроводников».

Компьютерное моделирование – важное и активно развивающееся направление в области физики полупроводников. Применение вычислений из первых принципов позволяет получать такие важные характеристики электронной структуры полупроводников, как зонные структуры, спектры полной и парциальных плотностей электронных состояний, спектры рентгеновской эмиссии и абсорбции и многие другие. Проведение моделирования с использованием современного программного обеспечения и высокопроизводительной компьютерной техники обеспечивает адекватность и достоверность результатов. Данные, полученные теоретическим путем, представляют ценность как сами по себе, так и в качестве совокупности методов и методик для надежной интерпретации экспериментальных результатов.

Выбранные в работе в качестве объектов исследования полупроводниковые соединения олова с кислородом представляют значительный научный и практический интерес. Данные материалы находят широкое применение в различных областях: энергетике, электронике, приборостроении и т.д. Модификация материалов на основе оксидов олова, дающая возможность создания новых устройств с улучшенными характеристиками, безусловно, является важной научной и практической задачей. Изучение взаимосвязи пространственной атомной структуры, методов получения и обработки материалов с их энергетическим спектром – несомненно, важный шаг на пути решения указанной выше задачи. В связи с этим можно заключить, что диссертация Манякина М.Д. «Электронное строение объемных и наноструктурированных материалов системы олово – кислород по данным первопринципного компьютерного моделирования», посвященная проведению компьютерных расчетов энергетической структуры полупроводниковых соединений олова с кислородом, является **актуальной**.

Диссертационная работа Манякина М.Д. состоит из введения, четырех глав, заключения и представлена на 174 страницах, включая 76 рисунков, 10 таблиц и список литературы, который содержит 174 наименования. По результатам анализа диссертации можно сделать вывод, что поставленная цель: «установление закономерностей электронного строения оксидов олова

на основе расчетов из первых принципов и определение взаимосвязи между электронной структурой и пространственной атомной структурой реальных образцов материалов системы олово – кислород», – была достигнута.

Наиболее значимые научные результаты и их достоверность:

- Вычислены спектры рентгеновского поглощения, характеризующие плотность свободных состояний зоны проводимости олова и его основных стехиометрических оксидов. Некоторые спектры получены впервые и ранее не были известны даже из результатов экспериментов, в частности для монооксида олова рассчитан край поглощения $\text{SnM}_{4,5}$. Особенно важно, что результаты получены с применением единого метода моделирования, что позволяет проводить их корректное сравнение.
- Предложена методика анализа электронной структуры и фазового состава приповерхностных областей материалов на основе соединений Sn–O путем сопоставления расчетных и экспериментальных спектров рентгеновского поглощения.
- Показано, что в поверхностных слоях наноплёнок, полученных путем магнетронного напыления олова и последующего высокотемпературного окисления на воздухе происходит существенный рост фазы орторомбического диоксида олова.
- Путём моделирования изучено влияние, оказываемое поверхностью наноплёнок на электронное строение кристаллов металлического олова и диоксида олова. Показано, что поверхность незначительно влияет на электронную структуру слоев, лежащих глубже, чем $\sim 7 \text{ \AA}$. Вместе с тем обнаружено, что на расчётные спектры рентгеновского поглощения в поверхностном слое наноплёнок $\beta\text{-Sn}$ и SnO_2 (Т) поверхность оказывает значительно большее влияние, чем остовная дырка.
- Приведенные в работе результаты получены с использованием современных методов и приближений, таких как: метод линеаризованных присоединенных плоских волн, приближение остовой дырки, приближение слоистой сверхрешетки. Представленные теоретические характеристики электронной структуры исследуемых соединений на всех этапах работы тщательно сопоставляются с известными экспериментальными и расчетными данными. Результаты расчётов согласуются как между собой, так и не противоречат экспериментальным данным, а в иных случаях дополняют и объясняют их. Надежность проведённых расчетов опирается на надежность использованного в работе программного пакета Wien2k, многократно апробированного при исследовании электронного строения объемных материалов и наноструктур. Все это свидетельствует об **обоснованности и достоверности** полученных в диссертационной работе результатов.

Научная и практическая значимость результатов работы:

Научная значимость полученных результатов заключается в том, что впервые методом ЛППВ в рамках теории функционала плотности рассчитаны спектры рентгеновского поглощения вблизи Sn L₃, Sn M_{4,5} и O K краев для объемных кристаллов, углубляющие понимание особенностей атомного и электронного строения полупроводниковых фаз оксидов олова SnO, SnO₂ (T), SnO₂ (O).

Предложены модели процесса послойного изменения электронной структуры вблизи поверхности в объемных кристаллах β-Sn и SnO₂ (T), что имеет также и практическое значение для наноэлектроники, где свойства границ раздела и поверхностей имеют определяющее значение.

Предложена методика оценки фазового состава на основе экспериментальной регистрации и теоретического LCF-анализа спектров XANES, которая может применяться для контроля физико-химического состояния поверхности материалов. Поэтому результаты работы могут применяться при разработке технологии формирования новых функциональных наноструктурированных фаз с заданными свойствами поверхности, а также для контроля поверхности аналогичных материалов. В частности, данная методика позволила сделать вывод о том, что возможна реализация способа синтеза наноструктур, содержащих существенную долю орторомбического диоксида олова, который в массивном виде существует только при высоких давлениях.

Вопросы и замечания по диссертации:

1. С учётом того, что поверхность оказывает существенное влияние на свойства наноструктур, возникает вопрос: насколько корректно в предложенной методике оценки фазового состава наноструктур использовать в качестве базисного набора рассчитанные спектры объемных эталонных фаз?

2. Почему только одна из ряда полиморфных модификаций диоксид олова, существующих при высоком давлении, была выбрана в качестве объекта исследования?

3. Какова реальная кристаллическая структура исследованных наноплёнок SnO_x и оказывает ли ориентирующее влияние кремниевая подложка Si(100) на их структуру, фазовый и химический состав?

4. В чём существенное отличие рассчитанных XANES - спектров для наноплёнок β-Sn без учета остовой дырки и с учетом остовой дырки? И в каком случае расчёты в большей степени согласуются с экспериментом?

5. Иногда в тексте (например, с.148) встречаются стилистические неточности: ...особенности экспериментальных спектров противоречат результату расчёта.

Заключение по диссертации:

Возникшие вопросы и замечания не снижают общей положительной оценки диссертации. Диссертация Манякина М.Д. является законченной научно-исследовательской работой. Материал изложен логично, системно и обоснованно. Основные результаты работы достаточно полно отражены в 11 научных публикациях автора в отечественных и зарубежных изданиях, 6 из которых входят в перечень ВАК. Содержание диссертации корректно и в полной мере отражено в автореферате.

Диссертация Манякина М.Д. «Электронное строение объемных и наноструктурированных материалов системы олово – кислород по данным первопринципного компьютерного моделирования» выполнена на высоком научном уровне, обладает новизной, научной и практической значимостью и полностью удовлетворяет критериям, предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям, согласно «Положению о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842, а ее автор Манякин Максим Дмитриевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 – «Физика полупроводников».

Официальный оппонент: доктор физико-математических наук (специальность 01.04.10 – физика полупроводников), доцент ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», профессор кафедры физики, теплотехники и теплоэнергетики

Котов Геннадий Иванович  «24» декабря 2020 г.

Адрес: 394036 Россия, г. Воронеж, пр. Революции, д. 19, ВГУИТ, кафедра физики, теплотехники и теплоэнергетики
Тел.: +7(905)6549200, эл. почта: giktv@mail.ru.

