

УТВЕРЖДАЮ

Директор ФГБУН «Удмуртский федеральный
исследовательский центр Уральского
отделения Российской академии наук»

д.ф.-м.н., профессор

М.Ю. Альес

2020 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии
наук» на диссертацию

Манякина Максима Дмитриевича

«Электронное строение объемных и наноструктурированных материалов системы олово –
кислород по данным первопринципного компьютерного моделирования», представленную на
соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 –
физика полупроводников

Актуальность темы диссертации

Полупроводниковые материалы на основе оксидов олова занимают важное место в современной микроэлектронике, энергетике и других отраслях. В настоящее время значительное внимание уделяется синтезу новых функциональных наноматериалов на основе системы олово-кислород, которые обладали бы улучшенными характеристиками по сравнению с уже существующими образцами. Существенным продвижением в этом направлении могут обеспечить исследования их пространственной атомной и электронной структуры. Удачным подходом, позволяющим решить указанную задачу, является метод спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (XANES). Данный метод позволяет получать информацию о незанятых парциальных плотностях состояний в тонких приповерхностных слоях исследуемых материалов. Метод имеет высокую чувствительность к локальному атомному окружению, что позволяет изучать пространственную структуру материалов. Однако возникают затруднения, связанные с правильной интерпретацией результатов экспериментальных исследований. Основной причиной этих трудностей является отсутствие надежных эталонных экспериментальных исследований электронной структуры стехиометрических соединений системы олово-кислород. Поэтому применение компьютерного моделирования для изучения электронной структуры оксидных соединений олова представляется эффективным решением указанной проблемы. Все

вышесказанное указывает на **актуальность, теоретическое и практическое значение выбранной темы.**

Диссертационная работа по содержанию и структуре отвечает требованиям, предъявляемым ВАК к научно-квалификационным работам на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук. Работа изложена на 174 страницах машинописного текста, включает 76 рисунков и 10 таблиц. Содержание диссертации включает в себя введение, четыре главы с оригинальными результатами, заключение, список публикаций и библиографию. Библиография включает 174 наименования, включая публикации по теме диссертации.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, обоснованы научная новизна и практическая значимость полученных результатов, приводятся положения и результаты, выносимые на защиту, апробация результатов.

В первой главе приводится литературный обзор данных, касающихся атомной и электронной структуры металлического олова и его оксидных фаз: SnO, тетрагонального SnO₂ (T), орторомбического SnO₂ (O). На основании обзора приводятся выводы, производится постановка целей и задач диссертационного исследования.

Во второй главе изложены основные положения теории функционала плотности и метода линеаризованных присоединенных плоских волн. Приведено описание программного пакета Wien2k использовавшегося в работе для расчетов электронной структуры олова. Обсуждаются экспериментальные методы исследования энергетического строения твердых тел: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS), рентгеновская эмиссионная спектроскопия (XES) и спектроскопия ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (XANES), а также теоретические методы расчетов подобных спектров.

В третьей главе приведены результаты моделирования электронной структуры металлического олова и его оксидов, проводятся первопринципные расчёты электронной структуры в рамках теории функционала плотности. Выполнены расчеты с использованием обобщенного градиентного приближения (GGA) и различных параметризаций оригинального модифицированного потенциала Бэки-Джонсона.

В четвертой главе приводятся результаты расчетов электронной структуры нанопленок β -Sn и SnO₂ (T). Изучена зависимость энергетического строения пленок от их толщины вдоль кристаллографического направления (001) в диапазоне от 1 до 10 толщин элементарных ячеек для нанопленки β -Sn и от 1 до 8 толщин ячеек для пленки SnO₂ (T), соответственно.

В Заключении сформулированы основные результаты работы

Новизна полученных результатов диссертации

Основные научные результаты и выносимые на защиту положения получены впервые и являются оригинальными. Они вносят вклад в изучение особенностей электронного строения объемных и тонкопленочных материалов системы олово-кислород.

Наиболее интересными результатами, полученными впервые, являются следующие:

1. Путем моделирования «из первых принципов» получены теоретические спектры рентгеновского поглощения для Sn L₃, Sn M_{4,5} и O K краев, характеризующие электронное строение зоны проводимости объемных кристаллов β-Sn, SnO, тетрагональной и орторомбической фаз SnO₂ (T) и SnO₂ (O).

2. Для материалов системы Sn–O разработана методика, позволяющая оценить фазовый состав их поверхностных слоев по форме экспериментального спектра рентгеновского поглощения Sn M_{4,5} путем линейной комбинации рассчитанных спектров эталонных соединений β-Sn, SnO, SnO₂ (T), SnO₂ (O).

3. Показано, что энергетическая особенность, наблюдаемая в спектрах XANES Sn M_{4,5} при энергии 488 эВ, связана с образованием монооксида олова в изучаемых образцах.

4. Установлено, что в поверхностных слоях образцов, полученных путем магнетронного напыления нанопленок олова и их последующего отжига в атмосфере при температуре больше 450 °С, происходит образование орторомбической фазы SnO₂, обычно получаемой при высоких давлениях. Согласно представленным оценкам, содержание этой фазы в поверхностных слоях может достигать 30%.

5. На основе компьютерного моделирования электронной структуры нанопленок металлического олова и диоксида олова, имеющих кристаллографическое направление (001), предложены модели, описывающие процесс трансформации электронной структуры вблизи поверхности объемных кристаллов β-Sn и SnO₂ (T).

Научная и практическая значимость работы

Полученные в диссертации результаты углубляют понимание основных закономерностей электронного строения объемных и наноструктурированных материалов на основе оксидов олова и являются важным этапом на пути создания и использования новых функциональных материалов.

Предложена методика оценки фазового состава поверхностных слоев системы Sn–O, которая может быть использована для контроля физико-химического состояния поверхности синтезируемых материалов.

Теоретические модели, описывающие трансформацию электронной структуры при переходе от объемных областей кристаллов β-Sn, SnO₂ (T) к поверхности, могут применяться при исследовании и анализе свойств реальных наноструктур на основе олова.

Использованные в работе подходы к моделированию и анализу результатов расчетов, в частности совмещение методик приближений слоистой сверхрешетки и остовой дырки могут быть полезны при расчетах электронного строения наноструктур различной химической природы.

Результаты диссертации Манякина М.Д. могут представлять интерес для специалистов научно-исследовательских организаций: МГУ (г. Москва), СПбГУ (г. Санкт-Петербург), ФТИ им. Иоффе (г. Санкт-Петербург), ЮФУ (г. Ростов), Омский научный центр Сибирского отделения РАН (г. Омск), Национальный исследовательский Томский государственный университет (г. Томск),

Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского (г. Саратов), ВГТУ (г. Воронеж), ВГУ (г. Воронеж) и др.

Обоснованность и достоверность результатов и выводов диссертации обеспечивается корректным использованием современных многократно апробированных методов компьютерного моделирования электронной структуры твердых тел, реализованных в программном пакете Wien2k. Полученные теоретические результаты внутренне не противоречивы, дополняют друг друга и демонстрируют высокое согласие с имеющимися экспериментальными данными, равно как и имеющимися отдельными данными теоретических исследований других авторов. Представленные в диссертационной работе результаты исследований опубликованы в 29 работах, среди которых 6 статей, рекомендованных ВАК РФ и рецензируемых Web Of Science, и 23 тезисов в сборниках тезисов докладов конференций. Основные выводы и положения докладывались и обсуждались на 15 конференциях, как всероссийских, так и международных.

Общие замечания

К диссертационной работе имеются следующие замечания:

1. Сравнивая рассчитанные спектры рентгеновского поглощения для тетрагональной и орторомбической фаз диоксида олова, можно заметить, что вблизи Sn L₃ края спектры обеих фаз очень похожи, а вблизи Sn M_{4,5} края – существенно отличаются. Схожесть формы спектров в случае Sn L₃ края объясняется в работе схожестью кристаллической структуры SnO₂ (O) и SnO₂ (T), в частности близостью в межатомных расстояниях и в октаэдрическом окружении атомов олова атомами кислорода. В таком случае, чем обусловлено существенное отличие в форме спектров вблизи Sn M_{4,5} края поглощения?

2. На рисунке 72 приведено сравнение рассчитанных автором спектров плотностей состояний для 16-слойной пленки SnO₂ (T) с литературным расчетом. При этом рассчитанный спектр парциальных ПЭС кислорода сравнивается с полной плотностью состояний атомного слоя (сумма плотностей состояний атомов кислорода и олова) для соответствующих слоев 13-слойной пленки. Хотя результаты показывают однозначное согласие, подобное сравнение кажется не совсем корректным.

3. Для нанопленок SnO₂ (T) спектры XANES рассчитаны только для атомов, лежащих в поверхностном слое. Расчеты спектров для атомов в других слоях не приведены, что не дает возможности оценить влияние поверхности на результат моделирования.

4. Почему в расчетах с учетом возбужденного состояния используется обычная дырка на внутреннем уровне, а не переходное состояние Слэтера?

5. Используемый в работе подход разложения экспериментальных спектров на эталонные составляющие подразумевает наличие предварительной модели структуры образцов — набора фаз, из которых предположительно состоят образцы. Этим сразу же накладывается ограничение на получаемое разложение спектра. В частности, в работе предполагается что в исследуемых

образцах помимо термодинамически стабильных металлического олова и тетрагонального диоксида олова имеются монооксид олова и орторомбический диоксид олова, которые при таких условиях являются термодинамически нестабильными. Почему не рассмотрено по такой же логике появление серого олова, α -Sn, (стабильно при $T < 13^\circ\text{C}$)?

6. Далее, вывод: «Отжиг при температуре 240°C , приводит к исчезновению края металлического олова в спектре пленки.» Т.к. T плавления олова ниже T отжига (232°C), не может ли олово при охлаждении после отжига перейти в другое состояние чистого олова (альфа форму, аморфная фаза) с изменением вклада в спектр?

7. Существуют мелкие недочеты оформления рисунков и текста:

Рисунок 12. не написано что за линии точками и сплошные

с.41 Расшифровки «режим TEY» и «режим FLY» даны значительно позже (с.76) первоначального использования

с.47 описание Рис. 26 обозначена $i \rightarrow$ обозначена l .

с.102 Не указано откуда взяты использованные в расчетах параметры кристаллической структуры SnO_2 (O) (табл. 9). По-видимому, из [79].

В целом работа написана хорошим языком, описание логично, последовательно, понятно.

Сделанные замечания не ставят под сомнения ценность и значимость основных результатов и выводов диссертации и не снижают общей положительной оценки работы.

Заключение

Диссертационная работа Манякина М.Д. «Электронное строение объемных и наноструктурированных материалов системы олово – кислород по данным первопринципного компьютерного моделирования», представленная на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 — физика полупроводников, является завершённой научно-квалификационной работой, в которой содержится решение актуальных задач, имеющих значение для физики полупроводников, важных для отработки вопросов анализа атомной и электронной структуры и свойств полупроводников на основе оксидов олова. Основные результаты диссертации опубликованы в 11 работах, 6 из которых в изданиях из перечня ВАК.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации. По объёму, научной новизне, практической значимости и достоверности диссертация удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в том числе критериям, установленным в разделе II «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор, Манякин Максим Дмитриевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 – физика полупроводников.

Диссертация Манякина Максима Дмитриевич «Электронное строение объемных и наноструктурированных материалов системы олово – кислород по данным первопринципного

компьютерного моделирования» прошла обсуждение на заседании Ученого Совета Физико-технического института ФГБУН ФИЦ УрО РАН 24 декабря 2020 года, протокол № 4.

Отзыв на диссертацию Манякина Максима Дмитриевич «Электронное строение объемных и наноструктурированных материалов системы олово – кислород по данным первопринципного компьютерного моделирования» обсужден и одобрен на заседании Объединенного Ученого совета Удмуртского федерального исследовательского центра Уральского отделения РАН 25 декабря 2020 года, протокол № 8.

Ведущий научный сотрудник Физико-технического института
УдмФИЦ УрО РАН доктор физико-математических наук,
специальность 01.04.11 – физика магнитных явлений

Добышева Людмила Викторовна

426067, г. Ижевск, ул. им. Т. Барамзиной, 34
тел. +7(3412)218977, e-mail: lyu@udman.ru,
24 декабря 2020 г.

Главный научный сотрудник Физико-технического института
УдмФИЦ УрО РАН доктор физико-математических наук,
специальность 01.04.11 – физика магнитных явлений

Аржников Анатолий Константинович

426067, г. Ижевск, ул. им. Т. Барамзиной, 34
тел. +7(3412)216977, e-mail: arzhnikov@udman.ru,
24 декабря 2020 г.

Подпись Добышевой Л.В. и Аржникова А.К. заверяю

Начальник отдела кадров



Воронцова О.С.