

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию Коваленко Алексея Валерьевича на тему: «Квантовохимическое исследование наноструктур MX_2 и MX_Y на основе дихалькогенидов ($X, Y = \text{S, Se}$) металлов ($M = \text{Mo, W}$) VI группы», представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по научной специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Наноструктуры на основе дихалькогенидов переходных металлов представляют значительный интерес как для фундаментальных исследований новых физических явлений на наноуровне, так и для практических применений в нанoeлектронике, нанoфотонике и наносенсорах. В последнее время, всё большее внимание привлекает новый класс таких материалов на основе смешанных халькогенидов с двумя разными халькогенидными атомами в слое, названный Janus-материалами. Экспериментальные исследования Janus-материалов пока затруднены в связи с трудностью их синтеза. Поэтому теоретическое моделирование Janus-материалов, являющееся темой настоящей диссертации, представляется актуальным и несомненно внесёт важную роль в понимание и предсказание их свойств, а также будет способствовать синтезу новых наноматериалов.

Диссертация изложена на 105 страницах и состоит из введения, трёх глав и заключения. Работа включает 43 рисунка. Список цитированной литературы содержит 138 ссылок.

Во введении изложена актуальность работы, сформулированы цели и задачи работы, обоснованы научная новизна и практическая значимость работы, приведена методология и методы исследования, а также сформулированы научные положения диссертации, выносимые на защиту.

Главе 1 посвящена обзор литературы. В ней рассмотрены структура и свойства объёмных кристаллов состава MX_2 ($M = \text{Mo, W}$; $X = \text{S, Se}$), проведено обсуждение экспериментальных и теоретических работ по их монослоям и нанотрубкам.

В главе 2 рассмотрены модели нанотрубок и детали их квантохимических расчётов с использованием программы CRYSTAL17.

Глава 3 посвящена основным результатам работы для объёмных кристаллов, монослоев и нанотрубок. В разделе 3.1 на примере объёмных кристаллов продемонстрировано хорошее согласие между рассчитанными в работе и доступными экспериментальными данными других авторов. Показано, что применённый метод расчёта воспроизводит структурные, электронные и фононные свойства объёмных кристаллов. В разделе 3.2 в случае бинарных и смешанных монослоёв, проведены расчёты по оптимизации их структуры, после чего рассчитаны энергии образования, поверхностные энергии, длины связей, ширины запрещённой зоны, фононные частоты в Γ -точке, зонные

структуры и плотности электронных состояний. Устойчивость монослоя была продемонстрирована на основе анализа дисперсии частот в соответствующей зоне Бриллюэна. Также показано, что температурная зависимость удельной теплоёмкости и энтропии для монослоёв дисульфида молибдена и вольфрама близки к таковым в объёмных кристаллах. В разделе 3.3 приведены результаты по исследованию нанотрубок с различной хиральностью, полученных сворачиванием чистых и смешанных монослоёв, и проанализирована их структура и устойчивость в зависимости от диаметра. В разделах 3.4 и 3.5 обсуждаются электронные, фононные и термодинамические свойства исследованных нанотрубок.

В разделе «Заключение» обобщены полученные результаты исследования и даны основные выводы. Детали вычислений приведены в приложении.

Замечания по диссертации следующие.

- 1) В разделе 1.1 непонятно, что имеется ввиду под определением дисульфида молибдена как «тяжёлого» порошка. Аналогичная характеристика для других дисульфидов отсутствует.
- 2) В работе использовался гибридный обменно-корреляционный функционал HSE06, который дал хорошее согласие между рассчитанными в работе и доступными экспериментальными данными других авторов для объёмных кристаллов. Тем не менее, было бы интересно сравнить выбранный функционал с другими, доступными в программе CRYSTAL17, на примере основных свойств дисульфидов, а также сформулировать критерии выбора функционала для конкретных материалов.
- 3) В работе для учёта межслоевого взаимодействия Ван-дер-Ваальса в объёмном кристалле была использована полуэмпирическая поправка Гримме, однако не указана какая именно модель поправки была применена, а также не исследовано её влияние на результаты расчёта.
- 4) В работе не дано объяснение интересному поведению неактивных мод E_{2u} (183-304 см^{-1}), B_{2u} (264-434 см^{-1}) и B_{2g} (328-512 см^{-1}) (Таблица 3) в объёмных кристаллах MX_2 в центре зоны Бриллюэна (точке Γ), значения которых близки к значениям оптически активных мод E_{1g} , A_{1g} и A_{2u} , соответственно. Также не понятно происхождение значений неактивных мод (даны в скобках) в случае эксперимента.
- 5) Результаты расчётов динамики решётки для всех рассматриваемых в работе объектов представлены в виде наборов частот и/или их дисперсионных кривых. При этом амплитуды колебаний атомов и их возможная анизотропия не обсуждаются.

- б) Все рисунки выполнены в разных стилях и некоторые имеют достаточно плохое качество, что затрудняет их восприятие. Также не понятно использование английской терминологии в таблице 12.

Сделанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы А.В.Коваленко и не снижают ценности полученных соискателем результатов.

Диссертация А.В.Коваленко содержит **оригинальные** результаты, чья **достоверность** не вызывает сомнения. Материалы диссертации опубликованы в 3 научных статьях в международных рецензируемых журналах (Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures (IF=3,382), J. Comput. Chem. (IF=3,376), Mater. Res. Express (IF=1,620)), индексируемых в базах данных РИНЦ, Web of Science и Scopus.

В заключение, отмечу, что диссертация Коваленко Алексея Валерьевича на тему: «Квантовохимическое исследование наноструктур MX_2 и MXY на основе дихалькогенидов (X, Y= S, Se) металлов (M = Mo, W) VI группы», соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения учёных степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Коваленко Алексей Валерьевич **заслуживает** присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по научной специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния. Нарушения пунктов 9 и 11 указанного Порядка в диссертации не обнаружены.

Член диссертационного совета

Доктор физики, ведущий научный сотрудник,
действительный член Латвийской академии наук,
заведующий лаборатории EXAFS спектроскопии
Института физики твёрдого тела Латвийского университета



Кузьмин Алексей Юрьевич
(Kuzmins Aleksejs).

17.06.2022