

## ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию Коваленко Алексея Валерьевича на тему «Квантовохимическое исследование наноструктур  $\text{MX}_2$  и  $\text{MX}_\text{Y}$  на основе дихалькогенидов ( $\text{X}, \text{Y} = \text{S}, \text{Se}$ ) металлов ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ )-VI группы», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по научной специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Кристаллические дихалькогениды переходных металлов и построенные из них одномерные и двумерные наноструктуры являются перспективными материалами для создания новых электронных и оптоэлектронных устройств. Это определяет актуальность темы представленной к защите диссертации. Несмотря на обилие работ по данной тематике, полученные в диссертации результаты выделяются широтой охвата материала и строгостью теоретической базы исследования.

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

Во Введении сформулированы цель и задачи исследования, обоснована научная новизна и практическая значимость работы, описаны методы исследования и сформулированы научные положения, выносимые на защиту. В глава 1 представлен литературный обзор работ по изучению сульфидов и селенидов молибдена и вольфрама, как для объемной фазы, так и для наноструктур.

В Главе 2 представлена методика моделирования структур нанотрубок, и подробно изложена схема квантовохимических расчетов. В главе 3 приведены полученные результаты для объемных кристаллов, монослоев и нанотрубок. Показано, что выбранная расчетная схема обеспечивает результаты, находящиеся в согласии с экспериментом и расчетами других авторов, и достаточно точно воспроизводит структурные, электронные и фоновые свойства объемных кристаллов. Рассчитаны структурные параметры, энергии образования, поверхностные энергии, фоновые частоты, зонные структуры и плотности состояний в монослоях  $\text{MX}_2$ . Рассмотрен широкий класс нанотрубок, получающихся в различных модах сворачивания монослоев. Исследована их структура, устойчивость, электронные, фоновые и термодинамические свойства.

В разделе «Заключение» подведены результаты исследования. Детали вычислений даны в Приложении.

Отметим следующие результаты работы.

- На основе достаточно надежных кантовохимических расчетов предложена модель структуры смешанных объемных кристаллов  $MSSe$  ( $M = Mo, W$ ), что может оказаться полезным при исследованиях свойств смешанных многослойных пленок и многостенных нанотрубок.
- Изученные в работе фононные и термодинамические свойства плоских монослоев  $MX_2$  и  $MX_1Y$  и соответствующих нанотрубок могут быть использованы в качестве инструмента идентификации таких объектов в экспериментальных исследованиях.
- Установленные в работе зависимости ширины запрещенной зоны от параметров слоевых структур и нанотрубок дихалькогенидов переходных металлов могут оказаться полезными при разработке наноразмерных транзисторов, фотодетекторов и солнечных элементов.

Замечания по диссертации следующие.

- 1) В обзоре литературных данных (глава 1 стр 16) обсуждается результат работы [Molina-Sánchez et al 2011] в части, касающейся зависимости частот двух фононных мод от числа монослоев в гетероструктуре  $(MoS_2)_n$ . В центре внимания - причина *понижения* частоты E-моды с увеличением межслоевого взаимодействия. В диссертации утверждается, что авторы цитируемой работы «объясняют это уменьшение усилением диэлектрического экранирования дальнедействующего кулоновского взаимодействия между эффективными зарядами на атомах с ростом числа слоев». А сами авторы утверждают обратное: «we conclude that the long-range Coulomb effect can be discarded as a possible effect for the anomalous frequency trend». По их мнению причина эффекта «is related to a weakening of the nearest-neighbor Mo–S force constant in the bulk environment». Налицо неверное цитирование.
- 2) В разделе 3.2 на странице 35 в Таблице 5 приведены частоты объемных кристаллов  $MX_2$ . Среди экспериментальных данных в скобках указаны значения частот мод неактивных ни в КР, ни в ИК-спектрах. Ни в подписи к таблице, ни в тексте я не нашел пояснений – откуда появились эти значения.
- 3) В том же разделе на странице 36 приведена Таблица 5, в которой, как следует из текста, приведен «сдвиг фононных частот в кристаллах  $WX_2$  ( $X = S, Se$ ) по сравнению с таковыми в кристаллах  $MoX_2$ ». Читатель вправе предположить, что в таблице для разных фононных мод приведены значения разности частот  $\omega(WX_2) - \omega(MoX_2)$ , а в названии таблицы мы видим «Разница фононных частот между

расчетом и экспериментом в объемных кристаллах  $MX_2$ ». Налицо неудачная формулировка названия таблицы.

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

Результаты, приведенные в диссертации А. В. Коваленко, являются новыми. **Степень достоверности результатов и оригинальность работы** сомнений не вызывает. Материалы диссертации изложены в 3 научных статьях, опубликованных в международных рецензируемых журналах индексируемых в базах данных РИНЦ, Web of Science и Scopus и в трех докладах на научных конференциях.

Резюмируя, отмечу, что диссертация Коваленко Алексея Валерьевича на тему «Квантовохимическое исследование наноструктур  $MX_2$  и  $MX_3$  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 ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Коваленко Алексея Валерьевича **заслуживает** присуждения ученой 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.

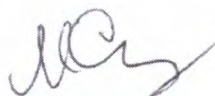
Член диссертационного совета

доктор физико-математических наук,

профессор кафедры физики твердого тела физического факультета

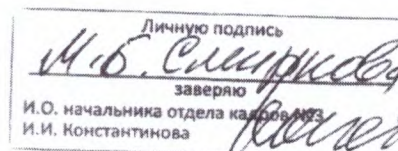
Санкт-Петербургского государственного университета

М.Б. Смирнов



Дата

05.06.2022



05.06.2022