

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу  
Прищенко Данила Александровича  
«Особенности элементарных возбуждений в одноэлементных двумерных  
материалах на основе пниктидов»,  
представленную на соискание ученой степени кандидата физико-  
математических наук по специальности 01.04.07 – Физика  
конденсированного состояния

Исследование структуры и физических свойств двумерных материалов является одним из важнейших направлений современной физики конденсированного состояния. При этом актуальным является микроскопическое описание физических свойств двумерных материалов, семейство которых включает металлы, полуметаллы, полупроводники с прямой и непрямой энергетической щелью, изоляторы. Электронные, оптические и решеточные свойства этих материалов являются объектом не только теоретических, но и интенсивных экспериментальных исследований. Зачастую они оказываются не характерными для объемных материалов того же химического состава.

В диссертационной работе Д.А.Прищенко исследуются полупроводниковые двумерные материалы на основе элементов V группы (пниктиды), такие как черный фосфор и сурьма. Последние обладают не только привлекательными для устройств электроники и оптоэлектроники свойствами, но также характеризуются не тривиальными особенностями спектров фононных и плазмонных возбуждений. При этом до сих пор отсутствует понимание механизмов формирования атомных структур в эти материалы. К тому же для черного фосфора характерна высокая анизотропия физических свойств, а также их зависимость от числа слоев. Важной же отличительной особенностью высоко стабильной сурьмы, является наличие весьма сильного спин-орбитального взаимодействия, что чрезвычайно важно (и недостаточно изучено!) для формирования электронных свойств.

Таким образом диссертационное исследование Прищенко Д.А., посвященное, основанному на первопринципном исследовании фононных и плазмонных спектров двумерных черного фосфора и сурьмы, для развития представлений о природе формирования структуры, электронных и оптических свойств двумерных материалов является **актуальным**.

**Научная новизна** проведенного исследования в основном заключается в следующем

1. Описаны оптимизированные атомные структуры, получаемые при одностороннем и двухстороннем покрытии двумерного черного фосфора. При

этом показано, что двухстороннее покрытие двумерного черного фосфора одновалентными примесями приводит к разложению структуры на цепочки из атомов фосфора и примесных атомов.

2. Получено, что статическая диэлектрическая функция, кулоновское экранирование и плазмонный спектр двумерного черного фосфора высоко анизотропны. При этом плазмонный спектр соответствует возбуждениям, вызванным как межзонными, так и внутрizonными переходам, зависящим от количества слоев и концентрации электронного допирования.

3. Установлено, что электрическое поле приводит к появлению оптических ветвей в плазмонном спектре, допированной электронами однослойной сурьме. Изменение приложенного электрического напряжения позволяет осуществлять их регулировку в пределах инфракрасного диапазона.

4. Описаны эффекты ангармонизма оптических и акустических ветвей фононных спектров черного фосфора и сурьмы с положительным и отрицательным коэффициентом теплового расширения. Продемонстрированы возникающие при повышении температуры волнообразные структурные искажения поверхностей слоев, рассмотренных двумерных полупроводниковых материалов.

**Научно-практическая значимость работы** определяется результатами расчетов на основе использования апробированных вычислительных подходов к моделированию структуры и элементарных возбуждений в двумерных полупроводниковых пникидах. Развитые подходы представляют значительный интерес для дальнейших исследований двумерных материалов, их структурной стабильности, возникающих в них фононных и, зависящих от различных внешних факторов плазмонных возбуждений. Полученные результаты являются важным шагом в направлении построения модели электронного и атомного строения не только двумерного черного фосфора и сурьмы, но и других полупроводниковых двумерных материалов. Они расширяют представления о возможностях прогнозирования, способов получения и обработки двумерных материалов с заранее заданными служебными характеристиками. Представляют интерес для разработки способов интеграции двумерных материалов с традиционными объемными электронными материалами.

**Достоверность** результатов диссертационного исследования определяется границами применимости первопринципных расчетов, на основе апробированных методов. Подтверждаются согласием с экспериментальными данными и другими теоретическими исследованиями. Материалы, представленные в работе, докладывались и обсуждались на международных



конференциях «Ab-initio based modeling of advanced materials AMM-2016» (Россия, Екатеринбург, 2016), «Spin-orbit effects in molecules and solids: diversity of properties and computational precision» (Германия, Дрезден, 2017) и «Ab-initio based modeling of advanced materials AMM-2019» (Россия, Екатеринбург, 2019). По материалам диссертации опубликовано 6 научных работ, в том числе 4 статьи, проиндексированные в системах Web of Science и Scopus, в высокорейтинговых журналах, входящие в список ВАК.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав и заключения.

Во **введении** обосновывается актуальность выбранной темы диссертации, степень ее разработанности, сформулированы цели и задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

В **первой главе** проводится описание применяемых при первопринципном моделировании и используемых в диссертационной работе методов расчета электронной структуры, оптических и колебательных характеристик. В первой части главы рассматриваются первопринципные методы расчета, в том числе основанные на теории функционала плотности. Во второй части описывается возможный модельный подход, основанный на приближении сильной связи. В заключительных разделах обсуждаются вычислительные методы, используемые при изучении динамики решетки.

**Вторая глава посвящена** исследованию структурной устойчивости и динамики кристаллической решетки двумерного черного фосфора при наличии одновалентных примесей. Для найденных структур рассматриваются изменения плотностей электронных состояний и электронных спектров по сравнению чистыми материалами. Получено, что одностороннее покрытие двумерного черного фосфора одновалентными примесями сопровождается переходами атомов фосфора из  $sp^3$  в  $sp^2$  гибридизованное состояние, что может привести к возникновению металлической структуры. Проведен анализ структурной устойчивости на основе рассчитанных фононных спектров и парциальных плотностей состояний фононов, для различных атомов (например, фосфора и фтора), и отдельно для внутрислойных и внеплоскостных колебаний атомов. Показано, что двухстороннее покрытие двумерного черного фосфора одновалентными примесями приводит к разложению структуры на цепочки из атомов фосфора и примесных атомов. Сделано заключение, что из рассмотренных конфигураций, единственным структурно устойчивым является двумерный черный фосфор, покрытый атомами фтора.

**Третья глава** посвящена изучению оптоэлектрических свойств двумерного черного фосфора и двумерной сурьмы.

Для двумерного черного фосфора экранирование кулоновских взаимодействий исследуется с учетом эффектов, лежащих за пределами длинноволнового приближения. Рассчитаны плазмонные спектры для черного фосфора с различным количеством слоев. Показано, что для всех структур наиболее ярко выражена плазмонная мода  $\omega \sim \sqrt{q}$ , вызванная внутризонными переходами в двумерном электронном газе. Продемонстрировано, что двумерный черный фосфор обладает высокой анизотропией оптоэлектрических свойств, а картина плазмонных резонансов высоко чувствительна к количеству слоев в материале.

Плазмонные возбуждения в двумерная сурьма исследуются для структурно устойчивого допированного электронами монослоя. Показано, что под действием приложенного электростатического поля, допированный электронами монослой сурьмы демонстрирует необычные плазмонные возбуждения с малыми потерями в среднем спектральном диапазоне инфракрасного излучения. При этом вследствие спин-орбитального взаимодействия, возникают межзонные резонансы значительно изменяющие диэлектрический отклик. Указано на возможность контроля плазмонных резонансов с помощью внешних электрических полей, а также путем изменения концентрации электронного допирования.

**В четвертой главе** исследуется решеточный ангармонизм двумерных пниктидов на примере сурьмы и черного фосфора с использованием методов классической молекулярной динамики. Рассматриваются конкурирующие механизмы температурного увеличения амплитуды колебаний атомов около своих равновесных положений и внеплоскостных колебаний, которые должны определять знак коэффициента теплового расширения.

Проведенные расчеты параметра решетки сурьмы демонстрируют его температурное уменьшение и приводят к выводу об отрицательном коэффициенте теплового расширения. Утверждается, что за счет изменения размера и формы ячейки, а также вследствие фонон-фононного взаимодействия возникают ангармонические эффекты, а также красно волновое смещение частот фононных колебаний.

Развитая расчетная схема далее используется для исследования ангармонических эффектов в двумерном черном фосфоре. Получено, что модуль



Юнга для двумерного черного фосфора является анизотропным. Показано, что параметры решетки двумерного черного фосфора возрастают с увеличением температуры (вследствие большей жесткости на изгиб у двумерного черного фосфора по сравнению с двумерной сурьмой).

Отмечается, что в обоих случаях при повышении температуры должна наблюдаться интересная картина тепловых флуктуаций, с внеплоскостными волнообразными структурными искажениями. Их возникновение, по-видимому является необходимым условием для стабилизации структуры двумерных материалов при отличной от нуля температуре.

**В заключении** сформулированы основные выводы проведенного диссертационного исследования, описаны перспективы дальнейшей разработки темы.

По содержанию диссертации имеются некоторые замечания и вопросы.

1. Не достаточное внимание в тексте диссертации уделяется отличиям рассмотренных особенностей электронных спектров двумерных полупроводниковых материалов на основе сурьмы и черного фосфора, от реализуемых в полуметаллических двумерных материалах, и в графене.

2. Во второй главе приведены результаты исследования структурной релаксации для всех рассматриваемых конфигураций покрытия черного фосфора примесными атомами. В ходе выполненного анализа выясняется, что лишь одна из этих структур устойчива. Однако не показано, в чем заключаются причины такого различия результатов исследования структурной релаксации?

3. Из текста диссертации не видно, был ли проведен анализ сходимости полученных результатов по отношению к используемым значениям расчетных параметров?

4. В четвертой главе для расчета динамической матрицы используется усреднение корреляций атомных смещений по времени. Однако не понятно, какими критериями руководствовался автор при выборе временного отрезка для набора статистических данных?

5. Не проанализировано, каково будет влияния различных подложек на решеточные свойства рассмотренных двумерных материалов?

6. Из текста диссертации не вполне ясно какими параметрами определяется степень ангармонизма рассмотренных двумерных материалов. Наряду с коэффициента тепловое расширение возможно должен быть введен какой-то аналог, используемого в трехмерном случае параметра Грюнайзена.

Отмеченные замечания не носят принципиального характера и не снижают положительной оценки диссертационной работы.

В целом, диссертация Прищенко Д.А. представляет собой завершённую научно-исследовательскую работу на актуальную тему, содержит новые **оригинальные результаты**, имеющие высокую теоретическую и практическую значимость. Результаты диссертации с достаточной полнотой опубликованы в 4 печатных статьях в высокорейтинговых рецензируемых научных журналах, определенных ВАК и Аттестационным советом УрФУ. Материалы диссертации прошли успешную апробацию на международных конференциях.

Тема и содержание работы соответствуют паспорту специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния. Автореферат и опубликованные работы правильно и полно отражают содержание диссертации. Достоверность и новизна полученных результатов хорошо обоснованы, личный вклад автора четко определен.

Считаю, что диссертационная работа соответствует требованиям п.п. 9-11 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Прищенко Данил Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент,  
доктор физико-математических наук,  
профессор, заведующий кафедрой физики,  
Федерального государственного автономного  
образовательного учреждения высшего  
образования «Уральский федеральный  
университет имени первого Президента  
России Б.Н. Ельцина»

Повзнер Александр Александрович

« 20 » января 2021 г.

Потовый адрес:

Адрес: 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19

Тел. +7 (343) 375-47-46

E-mail: [a.a.povzner@urfu.ru](mailto:a.a.povzner@urfu.ru)

Подпись Повзнера А.А. заверяю:

УЧЁНЫЙ СЕКРЕТАРЬ  
УРФУ  
МОРОЗОВА В.А.

