

# НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ УНИВЕРЗИТЕТА У БЕОГРАДУ ФИЗИЧКОГ ФАКУЛТЕТА

На X седници Наставно-научног Већа Физичког факултета Универзитета у Београду, одржаној 11. септембра 2019. године, одређени смо за чланове Комисије за преглед и оцену докторске дисертације кандидата Срђана Ставрића, дипломираног физичара и студента докторских студија Физичког факултета, под насловом:

## *First-principles study of the structural and electronic properties of metals adsorbed on two-dimensional materials*

односно на српском језику:

## *Ab initio истраживање структурних и електронских особина метала адсорбованих на дводимензионалним материјалима*

Након прегледа достављеног материјала подносимо Наставно-научном већу Физичког факултета следећи:

## ИЗВЕШТАЈ

### 1. Основни подаци о кандидату

Срђан Ставрић (у даљем тексту: кандидат) рођен је 31.03.1990. године у Зајечару. Гимназију у Зајечару завршио је 2009. године са одличним успехом и дипломом *Вук Караџић*, као најбољи ученик у генерацији.

Физички факултет Универзитета у Београду, смер Теоријска и експериментална физика, уписао је 2009. године. Дипломирао је 2013. године са просечном оценом 9,92 и исте године је уписао мастер студије Физичког факултета, смер Теоријска и експериментална физика, које завршава 2014. године са просечном оценом 10,00. Мастер рад под називом *Испитивање адсорпције метала на графену помоћу теорије функционала густине* из области рачунарске физике кондензованог стања, израдио је и одбранио под менторством др Жељка Шљиванчанина, научног саветника Института за нуклеарне науке *Винча* (у даљем тексту: ИИН *Винча*). За наведени мастер рад кандидату је додељена награда Физичког факултета *Проф. др Љубомир Ђирковић* за академску 2014/2015. годину.

Докторске студије на Физичком факултету, ужа научна област Физика кондензоване материје и статистичка физика, уписује 2014. године, под менторством др Жељка Шљиванчанина. На докторским студијама је положио све испите предвиђене планом и програмом. Тему докторске дисертације пред Колегијумом докторских студија Физичког факултета одбранио је 7. новембра 2018. године.

Кандидат је био запослен на Рударско-геолошком факултету као асистент на катедри за физику у периоду 2014-2015. године. Од 2015. године запослен је у Лабораторији за теоријску физику и физику кондензоване материје (020) ИИН *Винча*, најпре као истраживач приправник, а затим од 2017. године као истраживач сарадник. На Физичком факултету

изводи рачунске вежбе из Теорије кондензованог стања као и лабораторијске вежбе из Механике и Термодинамике.

Досадашња научна истраживања кандидата припадају области физике кондензованог стања. До тренутка предаје дисертације објавио је 4 научна чланка у међународним часописима (један рад категорије M21a, два рада M21 и један рад категорије M22) чији је укупан импакт фактор 23.00 (сви су импакт фактора већег од један, као што се може видети из приложеног списка публикација). Ангажован је на пројекту Министарства просвете, науке и технолошког развоја под називом *Електронске, транспортне и оптичке особине нанофазних материјала*, евиденциони број пројекта ОИ171033.

## **2. Опис докторског рада**

### **2.1. Тема и циљеви**

Тема докторске дисертације је истраживање структурних и електронских својстава наноструктура метала адсорбованих на широком скупу дводимензионалних (2Д) кристала. 2Д кристали (или материјали) су структуре атома распоређених у једној (или неколико блиских) равни. Откриће графена 2004. године, 2Д алотропске модификације угљеника, потврдило је постојање 2Д кристала и отворило питања њихових примена у различитим гранама модерне технологије. За ефикасну примену 2Д кристала у транзисторској технологији, соларним ћелијама или технологији складиштења енергије, од суштинске је важности темељно познавање њихове интеракције са металима, с обзиром да су контакти између метала и 2Д материјала незаобилазни део већине уређаја за чију се конструкцију они користе. Стога је тема овог доктората релевантна непосредно у физици кондензованог стања, а посредно у физици материјала и нанотехнологији.

За опис физичких својстава металних наноструктура на 2Д материјалима кандидат је користио нумеричке методе засноване на теорији функционала густине (енг. *density functional theory – DFT*). Овај метод, утемељен на основним принципима квантне механике, погодан је за опис физичких особина атома, молекула и кристала које су одређене основним стањем електронског система. Примена DFT метода омогућава прецизно одређивање најстабилније геометрије система, кохезионе енергије кристала, енергије адсорпције атома/молекула на површинама, преноса наелектрисања, магнетних момената атома у систему, електронске структуре материјала (густине електронских стања, зонске структуре...) и томе слично. С обзиром да се резултати представљени у докторату односе на наведене физичке особине, сматрамо да је коришћена методологија прорачуна подесна теми која се истражује.

### **2.2. Садржај и резултати**

Дисертација садржи Увод, шест глава и Закључак. Главе 4, 5 и 6 приказују резултате које су оригинални допринос кандидата. Поред тога, дата су три додатка, сажетак на српском и енглеском језику, захвалница, страна са садржајем и уводне стране на енглеском и српском језику. Текст има 126 страна, рачунајући од почетка Увода до краја последњег додатка, а у списку литературе је наведено 190 референци.

У првој глави су изложени основи теорије функционала густине (DFT) којом се описују електронска својства основног стања физичких система састављених од електрона и језгара. Полазећи од Шредингерове једначине система интерагујућих електрона и језгара и уводећи адијабатску апроксимацију омогућава се да се електрони описују као квантне честице у спољашњем пољу, а језгра описују законима класичне механике. Затим је помоћу

вишечестичне таласне функције уведен појам оператора густине, а електронска густина је дефинисана као очекивана вредност овог оператора. Након тога је изложен варијациони принцип и показано је како се силе које делују на језгра могу израчунати помоћу Хелман-Фајнманове теореме. Две Хоенберг-Конове теореме, на којима се DFT темељи, изложене су и доказане у другом поглављу. Ове теореме, уз увођење Кон-Шамовог анзаца описаног у трећем поглављу, омогућавају да се проблем интерагујућих електрона замени фиктивним системом независних фермиона у ефективном средњем пољу. Коришћењем варијационог принципа на енергијски функционал изведене су Кон-Шамове једначине чиме су постављене теоријске основе за нумеричко рачунање електронске структуре. Крај прве главе посвећен је важном делу DFT метода – апроксимацији изменско-корелационих ефеката електронског гаса. Изложена је апроксимација локалне густине (*local density approximation* – LDA) која је деценијама била најчешћи избор у физици кондензованог стања, а затим и апроксимација која је коришћена за већину прорачуна у докторату – апроксимација уопштеног градијента (*generalized gradient approximation* – GGA).

У другој глави је дат преглед нумеричких метода који се користе у прорачунима електронске структуре кристала. Уведени су основни појмови у физици кондензоване материје попут кристалне решетке, Брилуенове зоне и Блохове теореме, а Шредингерова једначина је написана у базису равних таласа. Након тога су упоређени методи који укључују све електроне у систему и методи који користе псеудопотенцијале и разматрају само валентне електроне. Посебна пажња је посвећена псеудопотенцијалима, с обзиром да су они претеча *projector augmented wave* (PAW) метода на коме се заснива компјутерски код GPAW помоћу кога је изведена већина прорачуна у докторату. У последњем поглављу друге главе је детаљно представљена трансформациона теорија на којој се темељи PAW метод. Показано је како се у оквиру метода рачунају очекиване вредности оператора, а као пример је изведен израз за укупну енергију система, која представља очекивану вредност хамилтонијана. На крају главе је дато кратко поређење PAW метода и метода псеудопотенцијала.

Трећа глава уводи дводимензионалне (2Д) материјале. Прво поглавље је посвећено графену, 2Д материјалу чије је откриће покренуло многа истраживања у овој области. Приказана је кристална структура графена, објашњена је улога  $sp^2$ -хибридизације у стабилности његове саћасте решетке графена и дати су аналитички изрази за електронске  $\pi$ -зоне у моделу јаке везе. Ови аналитички изрази омогућавају да се уведе појам Диракових фермиона, безмасених нискоенергијских ексцитација у графену, а затим и да се објасни појава његових најупечатљивијих карактеристика – нултог енергијског процепа и линеарност густине стања у околини Ферми нивоа. Друго поглавље је посвећено хексагоналном нитриду бора (*h*-BN), који иако има заједничку кристалну структуру са графеном од њега се знатно разликује због постојања два различита атома, бора и азота, наизменично распоређених у његовој кристалној решетки. Због тога је *h*-BN јонски кристал и изолатор са великим енергијским процепом у електронском спектру. Треће поглавље је посвећено фосфорену, полупроводнику чији се атоми налазе у две блиске паралелне равни. Четврто поглавље уводи карбиде 14. групе периодног система – SiC, GeC, и SnC. О овим 2Д кристалима не постоји много података у литератури, због чега ово поглавље представља својеврстан преглед у коме су прикупљени и критички сумирани резултати неколико различитих истраживања. Последње, пето поглавље, посвећено је бројној породици дихалкогенида прелазних метала (*transition metal dichalcogenides* - TMDs) који након графена спадају у најистраживаније 2Д материјале. Дат је преглед структурних и електронских особина различитих дихалкогенида међу којима се налазе изолатори, полупроводници, полуметали и метали, а затим су изложена електронска својства дисулфида молибдена (MoS<sub>2</sub>), првог 2Д полупроводника који је нашао примену у изради транзистора са ефектом поља.

У четвртој глави су приказани резултати који се односе на адсорпцију литијума, калцијума и титанијума, одабраних представника различитих класа метала, на графену. Уз преглед постојеће литературе, образложена је важност ове теме и мотивисан њен одабир. Након тога је разматрана адсорпција појединачних атома литијума, калцијума и титанијума на графену. Како би се утврдио тип и јачина интеракције између адсорбованих атома метала, испитивана је адсорпција њихових димера при различитим растојањима између атома. Утврђено је да је интеракција између литијумових атома одбојна и електростатичке природе, због чега литијумови атоми након адсорпције на графену граде 2Д структуре у којима теже да максимизују међусобно растојање. Интеракција између атома титанијума је снажна и привлачна, а између калцијумових атома карактер интеракције је двојак и зависи од растојања између атома – на малим растојањима је интеракција одбојна а на већим је привлачна. Даљим испитивањем тримера и тетрамера калцијума и титанијума адсорбованих на графену утврђено је да калцијум образује стабилне 2Д структуре док титанијум формира 3Д кластере. У овој глави је такође описана врло стабилна структура добијена адсорпцијом калцијума на графену, у којој је број калцијумових атома шестоструко мањи од броја атома угљеника. Њена стабилност је објашњења постојањем привлачне интеракције између калцијумових атома као и делимичном хибридизацијом калцијумових и угљеникових стања. Такође је показано да се адхезија унутар двослоја графена може знатно повећати интеркалацијом калцијумом, а као узрок повећања енергије адхезије кандидат наводи електростатичку интеракцију између калцијума и равни графена.

Пета глава описује адсорпцију литијума на петнаест различитих 2Д кристала. Након приказа начина моделовања 2Д кристала у DFT прорачунима представљени су резултати добијени разматрањем адсорпције појединачних литијумових атома. Уочено је да је енергија везивања литијумовог атома за површину 2Д кристала повезана са својственом енергијом најнижих непопуњених електронских стања чистог 2Д кристала. Даљом анализом преноса наелектрисања са литијума на површине утврђено је да је код већине 2Д кристала електрон након преласка са литијума врло делокализован. С друге стране, код карбида елемената 14. групе периодног система, трансфер наелектрисања је строго локализован око атома литијума и његових најближих суседа. Поред тога, јавља се знатна деформација 2Д кристала, а у њиховој електронској структури се уочава појава стања унутар енергијског процепа – тзв. *midgap* стања. Уочавајући да се међу петнаест испитиваних 2Д кристала након адсорпције литијума могу уочити две супротне врсте понашања, кандидат дели 2Д кристале у две класе, истичући основне разлике међу њима и образлажући критеријуме ове условне поделе. Резултати приказани у петој глави могу бити важни у истраживањима нових материјала подесних за примену код нових литијум-јонских батерија, с обзиром да 2Д материјали који имају способност да локализују електроне преузете од литијума уједно могу и да адсорбују велике количине литијума.

У последњој, шестој глави, разматран је структурни фазни прелаз једнослоја  $\text{MoS}_2$  изазван адсорпцијом литијума и калцијума. Наиме, две основне структуре овог 2Д кристала имају врло различита електронска својства. У најстабилнијој, хексагоналној (2H) структурној фази, једнослој  $\text{MoS}_2$  је полупроводник, док је мање стабилна тригонална (1T) фаза метал. На основу скорашњих истраживања је познато да се адсорпција литијума може искористити као ефикасни метод за стабилизацију 1T фазе. Преглед постојеће литературе дат је у првом поглављу шесте главе. У другом поглављу је показано да 1T фаза подлеже спонтаној дисторзији и мења своју структуру прелазећи у термодинамички стабилнију 1T' фазу. У трећем поглављу разматрана је адсорпција литијума и калцијума на 2H и 1T' фази једнослоја  $\text{MoS}_2$ . Почевши од адсорпције појединачних атома образложене су разлике у променама електронске структуре структурних фаза  $\text{MoS}_2$  услед адсорпције литијума и калцијума. Након тога је показано да се овај структурни фазни прелаз ефикасније реализује адсорпцијом калцијума.

Након закључка су дата и три додатка. У Додатку А је изведена адијабатска апроксимација, у оквиру које се Шредингерова једначина решава само за електроне док се језгра третирају као класичне честице. Додатак Б је допуна треће главе, будући да је у њему изведена релација за  $\pi$ -зоне графена у оквиру модела јаке везе. Додатак Ц је допуна за четврту, пету и шесту главу и посвећен је техничким детаљима неопходним за извођење DFT прорачуна.

### 3. Списак објављених публикација

Из резултата приказаних у четвртој и петој глави произашли су чланци 1. и 2. (тим редом):

1. S. Stavrić, M. Belić, Ž. Šljivančanin, “Planar versus three-dimensional growth of metal nanostructures at graphene”, *Carbon* **96** (2016), 216-222. [M21, ISSN 0008-6223, IF(2018) 7.466]
2. S. Stavrić, Z. S. Popović, Ž. Šljivančanin, “Understanding trends in lithium binding at two-dimensional materials”, *Phys. Rev. Materials* **2**, 114007, (2018). [M22, ISSN 2475-9953, IF(2018) 2.926]

Резултати изложени у шестој глави су у припреми за објављивање.

Поред наведених чланака који су произашли из доктората, кандидат је коаутор и неколико чланака посредно повезаних са темом доктората, у којима су се помоћу DFT метода испитивали атоми и мали кластери метала на површинама, са посебним освртом на њихова магнетна својства:

3. A. Singha, F. Donati, F. D. Natterer, C. Wäckerlin, S. Stavrić, Z. S. Popović, Ž. Šljivančanin, F. Patthey, and H. Brune, “Spin excitations in a 4f-3d heterodimer on MgO”, *Phys. Rev. Lett.* **121**, 257202 (2018), [M21a, ISSN 0031-9007, IF(2018) 9.227]
4. E. Fernandes, F. Donati, F. Patthey, S. Stavrić, Ž. Šljivančanin, and H. Brune, “Adsorption sites of individual metal atoms on ultrathin MgO(100) films”, *Phys. Rev. B* **96**, 045419, (2017). [M21, ISSN 1098-0121, IF(2018) 3.376]

## ЗАКЉУЧАК

На основу изложеног у овом Извештају, комисија закључује да је докторски рад *First-principles study of the structural and electronic properties of metals adsorbed on two-dimensional materials* (на српском: *Ab initio истраживање структурних и електронских особина метала адсорбованих на дводимензионалним материјалима*) кандидата Срђана Ставрића, дипломираног физичара, оригиналан, добро утемељен и мотивисан конкретним и савременим проблемима у физици кондензованог стања, као и да доприноси потпуном разумевању физичких особина наноструктура метала адсорбованих на 2Д материјалима. Узимајући у обзир важност и савременост теме како у физици кондензоване материје тако и у физици материјала, уз квалитет научних публикација које су произашле из рада на овој тези као и ранг часописа у којима су објављене, **предлажемо Наставно-научном већу Физичког факултета да одобри јавну одбрану ове тезе.**

У Београду , 16.09.2019.

Чланови комисије:

---

др Татјана Вуковић  
Ванредни професор  
Физички факултет, Универзитет у Београду

---

др Иванка Милошевић  
Редовни професор  
Физички факултет, Универзитет у Београду



---

др Жељко Шљиванчанин,  
Научни саветник  
ИНН Винча, Универзитет у Београду

## ОЦЕНА ИЗВЕШТАЈА О ПРОВЕРИ ОРИГИНАЛНОСТИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

На основу Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду и налаза у извештају из програма iThenticate којим је извршена провера оригиналности докторске дисертације „**First-principles study of the structural and electronic properties of metals adsorbed on two-dimensional materials**” (*Ab initio* истраживање структурних и електронских особина метала адсорбованих на дводимензионалним материјалима), аутора **Срђана Ставрића**, констатујем да утврђено подударање текста износи **5%**. Коришћена је опција Exclude Bibliography и искључена су два оригинална рада кандидата чији су резултати описани у дисертацији. Уз то је захтевано да је поклапање мање од 10 речи и 1% текста јер је примењени нумерички метод најзаступљенији у физици и хемији чврстог стања, садржи стандардне формулације у опису метода и резултата које су стога присутне у великом броју публикованих радова и других извора доступних на интернету. Ове формулације, присутне и у докторској дисертацији кандидата, представљају тзв. општа места и ни на који начин не умањују њену оригиналност. Два рада кандидата, искључена из провере оригиналности, садрже резултате из којих је проистекао највећи део оригиналних резултата приказаних у овој дисертацији. Овиме је испуњен став Правилника о докторским студијама и одбрани докторске дисертације Физичког Факултета Универзитета у Београду, према коме је неопходан услов за подношење захтева за преглед и оцену дисертације из Физике публикавање најмање два оригинална рада (који нису за исту сврху коришћени у другим дисертацијама) у водећим међународним часописима, са импакт фактором већим од 1.

На основу свега изнетог, а у складу са чланом 8. став 2. Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду, изјављујем да извештај указује на оригиналност докторске дисертације, те се прописани поступак припреме за њену одбрану може наставити.

16.09.2019. године

Ментор



Др Жељко Шљиванчанин

Институт за нуклеарне науке „Винча“,  
Универзитет у Београду