

**ОТЗЫВ официального оппонента  
на диссертацию на соискание ученой степени  
кандидата химических наук Умедова Шодруза Турабековича  
на тему: «Синтез и оптические свойства материалов на основе  
иодостаннатов (IV)»  
по специальности 1.4.15. Химия твердого тела**

**Актуальность темы.** Современные исследования перовскитных галогенидных полупроводников подтверждают их высокую перспективность для оптоэлектроники и фотовольтаики. КПД солнечных элементов на их основе уже превышает 25%, что сопоставимо с коммерческими аналогами на основе кремния. Однако массовому внедрению препятствуют низкая стабильность комплексных галогенидов металлов (в частности свинца) под воздействием внешней среды, длительного освещения, нагрева и химических взаимодействий в составе устройств. Поиск новых галогенидных составов, сочетающих повышенную стабильность в рабочих условиях, оптимальные оптико-электрические характеристики и минимальную токсичность является важным вектором развития альтернативной фотовольтаики.

Соединение  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  считается многообещающим кандидатом для создания солнечных элементов благодаря уникальным свойствам, предсказанным теоретическими расчётами. Моделирование указывает на его способность достигать предела Шокли-Квайссера (S-Q) с эффективностью 30–33%, что обусловлено оптимальной шириной запрещённой зоны, высокой подвижностью носителей заряда и устойчивостью к деградации. Однако на практике реализовать этот потенциал пока не удаётся. Несмотря на то, что соединение отличается относительно высокой термической стабильностью для данного материала характерна крайне узкая область фазовой стабильности  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ . Для получения монокомпонентной фазы необходим прецизионный контроль параметров синтеза, даже незначительные отклонения приводят к образованию дефектов или примесных фаз, что резко снижает фотоэлектрические характеристики материала. Чтобы преодолеть разрыв

между теорией и экспериментом, требуются интенсивные исследования, направленные на разработку методов синтеза и минимизацию структурных дефектов, в частности путем легирования.

Диссертация Ш.Т. Умедова «Синтез и оптические свойства материалов на основе иодостаннатов (IV)» посвящена разработке новых галогенидных материалов на основе иодостаннатов (IV), обладающих потенциалом для применения в зеленой энергетике, оптоэлектронике и ряде других областей. Целью представленной работы являлось установление корреляции «состав – структура – оптические свойства» для группы неорганических и органо-неорганических иодостаннатов (IV) общего состава  $A_2SnI_6$  ( $A^+ = Rb^+, Ag^+, CH_3NH_3^+, (CH_3)_2NH_2^+$  и др.), а также замещенных систем  $[Cs_{1-x}A_x]_2SnI_6$  ( $A = Rb, Ag, K, 0 \leq x \leq 1$ ) и  $Cs_2Sn_{1-x}B_xI_{6-x}$ , ( $B = Sb, In, Ga, x = 0 - 1$ ). Актуальность исследования обусловлена необходимостью создания стабильных, нетоксичных и эффективных полупроводниковых материалов, способных заменить традиционные решения в солнечных элементах, светодиодах и ряде других оптоэлектронных устройств. Работа в полной мере соответствует мировым тенденциям в области материаловедения, направленным на развитие новых материалов для экологически безопасных технологий.

**Обоснованность и достоверность научных положений и выводов.** В исследовании проведена масштабная экспериментальная работа, включающая синтез соединений с изовалентным и гетеровалентным замещением, а также тщательный анализ их структурных и оптических характеристик. Достоверность результатов подтверждена комплексным использованием современных методов анализа. Положения, выносимые на защиту, подтверждены методами РФА, СЭМ, Мессбауэровской спектроскопии, спектроскопии поглощения, фотолюминесценции и др. Например, корреляция между замещением катионов ( $Cs^+$  на  $Rb^+, Ag^+$ ) и изменением параметров элементарной ячейки, размера зерен, ширины запрещенной зоны подтверждена количественными данными. Выводы о

влиянии гетеровалентного замещения ( $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ) на микроструктуру и оптические свойства также обоснованы.

Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на конференциях и научных семинарах.

**Научная новизна.** Работа обладает высокой степенью новизны. Установлены закономерности изовалентного и гетеровалентного замещения в системе  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ , показано влияние замещения на структурные особенности и ширину запрещенной зоны материалов. Впервые синтезированы органо-неорганические иодостаннаты (IV) с катионами  $\text{MA}^+$ ,  $\text{DMA}^+$ ,  $\text{TMA}^+$  и другими, изучены их кристаллические структуры и оптические свойства. Разработаны методы контролируемого восстановления  $\text{Sn}^{4+}$  до  $\text{Sn}^{2+}$ , формирования толстых пленок термическим разложением аэрозоля, а также установлены области гомогенности для замещенных систем. Эти результаты расширяют фундаментальные знания в химии галогенидов и открывают новые возможности для их применения.

**Практическая значимость.** Результаты имеют важное прикладное значение. Установленные корреляции «состав-структура-свойство» могут позволить целенаправленно проектировать материалы с заданными характеристиками. Разработанные методы синтеза и формирования пленок могут быть в большой степени применимы к другим галогенидным системам. Данные о фотолюминесценции и оптическом поглощении могут быть использованы при создании оптоэлектронных устройств нового поколения.

**Краткая характеристика основного содержания диссертации.** Диссертация Умедова Ш.Т. состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, списка цитируемой литературы и приложений, изложена на 203 страницах машинописного текста. Список литературы включает 192 источника.

Во введении обосновывается актуальность диссертационного исследования; формулируется цель и основные задачи работы; описывается предлагаемый автором подход к решению поставленных задач; характеризуется степень новизны полученных результатов и их апробация.

В литературном обзоре проведен анализ семейств полупроводниковых галогенидов, включая современные достижения в их применении и обоснование выбора объектов исследования. Рассмотрены кристаллическая и зонная структуры материалов, их оптоэлектронные свойства, типы дефектов, ключевые методы синтеза и области применения. Сформулированы актуальные проблемы, на решение которых направлена работа.

В главе «Экспериментальная часть» описаны исходные реактивы, методики синтеза прекурсоров, условия получения исследуемых образцов и методы их анализа: рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, растровая электронная микроскопия с энергодисперсионной спектроскопией, мёссбауэровская спектроскопия, фотолюминесцентная и рамановская спектроскопия, УФ-видимая-ИК спектроскопия. Приведены методы оценки электрических параметров модельных фотовольтаических устройств.

В главе «Обсуждение результатов» содержится четыре раздела с детальным анализом экспериментальных данных. Результаты сопоставлены с литературными источниками, подтверждена их значимость для решения обозначенных проблем.

В целом диссертация Ш.Т. Умедова **является законченным исследованием, представляет решение актуальных задач, объединенных общим подходом.**

**Замечания по работе.** К содержанию работы могут быть сделаны следующие замечания:

1. В диссертации упоминается аномальное поведение некоторых соединений, но отсутствует структурный или химический анализ, объясняющий эти отклонения. Например, образование геля вместо

кристаллов в случае органических катионов требует более глубокого изучения. Например, мог бы быть полезен метод ЯМР.

2. В разделе о гетеровалентном замещении олова на Ga, In, Sb выводы о влиянии на дефектность материала носят предположительный характер. Для дополнительного подтверждения могли бы быть полезны такие методы, как спектроскопия глубоких уровней (DLTS) или расчёты плотности состояний.

3. Несоответствие между экспериментальными данными и теоретическими ожиданиями (например, уменьшение параметра ячейки при замещении Sn на In) требует более глубокого анализа, включая возможные механизмы искажения структуры.

4. В диссертации недостаточно уделено внимания влиянию состава органических катионов на термическую стабильность синтезированных гибридных соединений, что важно с точки зрения их практического применения.

5. Улучшение параметров солнечных элементов при замещении Cs на Rb/Ag объясняется улучшением морфологии, но не анализируются механизмы влияния легирования на перенос заряда, рекомбинацию или дефектность. Было бы полезно провести измерения времени жизни носителей заряда, анализа дефектов (DLTS) и фотолюминесценции с временным разрешением для изучения влияния легирования.

6. Интерпретация некоторых эффектов, таких как появление ИК-поглощения при легировании  $Sb^{3+}$ , требует дополнительного теоретического моделирования для исключения альтернативных объяснений.

7. Было бы полезно сопоставить кристаллические структуры, оптические и электронные свойства новых соединений с известными аналогами, выделив их преимущества и уникальные черты.

8. Для соединений, которые не удалось синтезировать (например,  $\text{Cs}_3\text{Ga}_2\text{I}_9$ ), было бы полезно провести термодинамические расчеты (DFT) или фазовые диаграммы для выявления причин их нестабильности.
9. В тексте диссертации имеются ошибки и опечатки, не всегда корректно используется терминология и обозначение образцов, например “солнечное устройство”, “устройство управления” (на рис. 2 (в) видимо имеется ввиду устройство сравнения (контрольное)), “гибридные перовскиты  $\text{Pb}^{2+}$ ” и др. Не во всех случаях есть расшифровка сокращений, например РЭМ.

Указанные замечания не снижают значимости полученных результатов и не влияют на общую положительную оценку диссертационного исследования Ш.Т. Умедова.

**Общее заключение.** Диссертация соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским работам. Общий объем (203 стр.), структура (введение, обзор литературы, экспериментальная часть, результаты, выводы), количество публикаций (3 статьи в журналах WoS/Scopus, 5 тезисов) и апробация на конференциях удовлетворяют установленным нормам. Личный вклад автора подтвержден участием во всех этапах исследования. Указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования.

Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.15. Химия твердого тела (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Умедов Шодруз Турабекович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

Официальный оппонент:

Кандидат химических наук,  
В.н.с. Отдела кинетики и катализа  
ФИЦ ПХФ и МХ РАН

ФРОЛОВА Любовь Анатольевна

---

19 марта 2025 г.

Контактные данные:

тел.: 79251438004, e-mail: lyubovanatolievna@mail.ru  
Специальность, по которой официальным оппонентом  
защищена диссертация:  
02.00.04 - Физическая химия (хим. науки)

Адрес места работы:

142432, Московская область, г. Черноголовка, пр. Академика Семенова д. 1,  
ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Отдел кинетики и катализа  
Тел.: +7 496 5221863; e-mail: laf@icp.ac.ru

Ученый секретарь ФИЦ ПХФ и МХ РАН удостоверяю:

\_\_\_\_\_ д.х.н. Б.Л. Психа

19 марта 2025 г.