

**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**

Диссертационная работа Умедова Ш.Т. посвящена анализу фазовых равновесий в ряде бинарных систем неорганических иодидов. В качестве основного объекта исследования выбран иодостаннат(IV) цезия Cs_2SnI_6 , актуальность изучения которого связана с перспективами применения данных неорганических материалов в составе перовскитных солнечных элементов взамен термически нестабильных органо-неорганических компонентов. Перспективы данного направления исследований также обусловлены поиском новых материалов с высокими значениями коэффициента поглощения в видимой области спектра.

В работе сделан основной акцент на анализе фазовых соотношений конкретных композиций, а не на создании устройств с участием новых материалов, хотя практический аспект применения данных материалов также фигурирует. Упор на исследование фазовых равновесий обусловлен отсутствием в литературе достаточной информации о фазовых равновесиях в таких системах, а также оптических и транспортных свойствах образующихся твердых растворов замещения, их температурной и фотостабильности. Таким образом, работа представляет интерес для специалистов в области неорганического материаловедения как источник знаний о новых составах, обладающих перспективами для дальнейшего применения.

Научная новизна диссертационной работы Умедова Ш.Т. заключается в исследовании возможностей осуществления изовалентного и гетеровалентного замещения в структуре иодостанната(IV) цезия Cs_2SnI_6 по двум катионным позициям. В качестве легирующих добавок для замещения цезия автор выбрал рубидий и серебро, близкие значениями их ионных

радиусов, а также набор органических катионов, которые, ожидаемо, привели к перестройке кубической решетки иодостанната цезия и образованию новых соединений с более низкой симметрией кристаллической структуры. В числе впервые полученных автором соединений следует отметить следующие составы: DMA_2SnI_6 , TMA_2SnI_6 , TETMASnI_5 , EA_2SnI_6 , DEA_2SnI_6 , TEA_2SnI_6 , $\text{TETE A}_2\text{SnI}_6$. В качестве значимого результата следует отметить впервые полученное соединение TETMASnI_5 , в котором олово имеет степень окисления +5. Также автору впервые удалось осуществить гетеровалентное замещение олова на катионы 13^й группы Ga^{3+} и In^{3+} , а также Sb^{3+} , показано влияние замещения на микроструктуру образцов или ее отсутствие. Для всех замещенных составов автором проанализированы оптические спектры, в первую очередь на предмет смещения края поглощения, что имеет значимость для дальнейшего практического применения материалов.

При изучении замещения олова галлием автор провел дополнительные исследования, касающиеся установления особенностей восстановления олова в составе Cs_2SnI_6 расплавом металлического галлия. Впервые показано, что обсуждавшаяся в литературе возможность образования смешанных иодостаннатов(II-IV) не реализуется в изучаемом диапазоне условий, а наблюдается выделение фазы CsSnI_3 из производного Cs_2SnI_6 . При выполнении работы автор проводит поисковые исследования в двойных системах CsI-MI_3 , где $\text{M} = \text{Ga}, \text{In}, \text{Sb}$, уточняет возможности образования в условиях синтеза всех описанных в литературе тернарных иодидов в широком диапазоне условий. Для некоторых составов впервые описаны новые оптические и фотолюминесцентные свойства.

Практическая значимость работы состоит в изучении оптических свойств полученных неорганических гексаиодостаннатов (IV) и установлении корреляции «состав-структура-свойство». Для ряда составов разработаны подходы для формирования толстых пленок методом термического разложения аэрозоля на подложке, с их помощью Умедовым Ш.Т. созданы

модельные фотовольтаические устройства, характеристики которых исследованы с использованием современных подходов.

Продемонстрированное впервые восстановление Sn(IV) до Sn(II) металлическим галлием также может найти практическое применение в создании электронных устройств на основе гексаиодостаннатов(IV) или иных галогенидных систем.

Несмотря на вышеописанные достоинства, диссертационная работа Умедова Ш.Т. не лишена недостатков и замечаний как формального толка, так и по сути. В тексте диссертации присутствуют опечатки и не вполне корректные формулировки, однако, имеются и более важные и существенные замечания по содержанию работы, среди которых необходимо отметить следующие:

1) В названии работы фигурируют «оптические свойства», что подразумевает с моей точки зрения, что автор более или менее досконально разобрался в этих характеристиках и умеет адекватно интерпретировать экспериментальные результаты. Одним из основных экспериментальных методов, который использовался в диссертационной работе для оценки оптических свойств материалов, был метод оптического поглощения (пропускания). Метод весьма информативен при изучении полупроводников, однако по факту, с помощью данной методики были получены только значения оптической ширины запрещенной зоны в предположении, что все синтезированные полупроводники являются прямозонными, хотя, если подходить строго, это требует неких доказательств. Почему автор не выполнил анализ спектров в области слабого поглощения (края Урбаха), в частности, не рассчитал энергию Урбаха, что является информативным методом для оценки состояний в запрещенной зоне? Нет никаких сомнений, что с учетом гипотез автора о роли дефектов для данных материалов это было бы весьма полезной характеристикой.

2) Автор приводит экспериментальные данные для различных соединений в виде спектральных зависимостей оптической плотности (рис.27, 29), что

вполне разумно, но, например, на рис.38 используется параметр, который обозначен как «поглощение» и измеряется он в отн.ед. Непонятно, что такое «поглощение» и о каких относительных единицах идет речь? Замечание об единицах измерения относится и к оптической плотности, которая, как хорошо известна, величина безразмерная.

3) На стр.90 диссертации автор делает вывод о том, что «профили спектров поглощения соответствуют прямозонным полупроводникам» на основании эксперимента, представленного на рис.38. Какие имеются основания для столь категоричного и однозначного вывода на основании всего лишь вида спектра поглощения?

4) На рис.71 и 72 диссертации слабые полосы поглощения в диапазоне от 1200 до 1700 нм авторы связывают с колебаниями -C-H, -C-H₂ и -C-H₃ групп, которые имеются в органических катионах. Непонятно, о каких колебаниях в данной области идет речь. Возможно, что это обертона, но для такого утверждения нужно записать ИК-спектр, как минимум, и сделать соответствующий расчет.

5) Часть экспериментальных исследований посвящена исследованию фотолюминесценции (например, рис.82), что представляется вполне обоснованным подходом. Однако все представлено в виде экспериментальных графиков без каких-либо попыток анализа и соответствующих выводов. Констатируется, что пики широкие, хотя очевидно, что это сумма нескольких эмиссионных полос, соответственно, мне непонятно о центрах каких полос идет речь и с какой целью рассчитывалась полуширина пиков (каких?). Неясно, как происходило возбуждение; если в качестве возбуждающего излучения применялось УФ излучение, как это описано в разделе 3.2.6, то непонятно, что автор хотел вообще получить из этих исследований, поскольку очевидно, что для физико-химических расчетов важно знать минимальную энергию перехода в возбужденное состояние. Наверное, было бы полезно измерить спектры возбуждения и выявить стоксов сдвиг, поскольку это позволило бы сделать выводы о том, как меняется величина τ_0 (разница

минимумов потенциальной кривой основного и возбужденного состояний) для различных соединений.

б) В главе 4.4 «Модельные солнечные элементы на основе составов $[\text{Cs}_{1-x}\text{Ax}]_2\text{SnI}_6$ замещенных Rb^+ и Ag^+ » автор сделал лабораторный макет солнечного элемента, измерил ВАХи и рассчитал эффективность данного преобразователя. Были получены достаточно низкие значения как по эффективности, так и по фактору заполнения, что автор связывает с большой концентрацией дефектов как в объеме, так и на интерфейсе. Соответственно, если концентрацию дефектов (каких?) уменьшить (как?), то все «наладится» и эффективность возрастет. С моей точки зрения, такая стратегия (делать элементы и смотреть их эффективность) не является эффективной, а главное не приближает к пониманию сути процессов. Дело в том, что нет никаких указаний на то, как происходит генерация фотовозбужденных носителей заряда в данных материалах, как они рекомбинируют и т.д., т.е. ничего неизвестно о кинетических явлениях. Вполне возможно, что дело не только в дефектах, и требуются спектральные исследования фотопроводимости в широком диапазоне температур, например.

Вместе с тем, 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 Шодроз Турабекович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук,
Главный научный сотрудник лаборатории химии
координационных полиядерных соединений
ФГБУН Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН

Козюхин Сергей Александрович

14.03.2025

Контактные данные:

тел.: 7(916)424-15-40, e-mail: sergkoz@igic.ras.ru
Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:
02.00.04 – Физическая химия

Адрес места работы:

119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31,
ФГБУН Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН
Лаборатории химии координационных полиядерных соединений
Тел.: (495)952-07-87; e-mail: info@igic.ras.ru