

## Заключения диссертационного совета МГУ.014.8

по диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Решение диссертационного совета от «28» марта 2025 г. № 176

О присуждении Умедову Шодрузу Турабековичу, гражданину Таджикистана, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез и оптические свойства материалов на основе иодостаннатов (IV)» по специальности 1.4.15 Химия твердого тела принята к защите диссертационным советом «20» декабря 2024 г., протокол № 172.

Соискатель Умедов Шодруз Турабекович, 1995 года рождения, в 2023 году окончил очную аспирантуру факультета наук о материалах Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» по направлению «Химические науки».

С июня 2022 г. по апрель 2024 года соискатель работал на факультете наук о материалах Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» в должности инженера, а с апреля 2024 года по настоящее время – в должности младшего научного сотрудника.

Диссертация выполнена на кафедре наноматериалов факультета наук о материалах Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Научный руководитель:

кандидат химических наук Григорьева Анастасия Вадимовна, доцент кафедры наноматериалов факультета наук о материалах Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»,

Официальные оппоненты:

Козюхин Сергей Александрович – доктор химических наук, доцент, ФГБУН Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН «ФГБУН ИОНХ РАН», лаборатория полиядерных координационных соединений, главный научный сотрудник;

Еремин Николай Николаевич – доктор химических наук, доцент, член – корреспондент РАН, геологический факультет Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», исполняющий обязанности декана, заведующий кафедрой

кристаллографии и кристаллохимии;

Фролова Любовь Анатольевна – кандидат химических наук, Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, ведущий научный сотрудник, Группы Молекулярной и гибридной электроники отдела кинетики и катализа, руководитель группы;

дали положительные отзывы на диссертацию.

Выбор официальных оппонентов обосновывался тем, что Еремин Николай Николаевич, Фролова Любовь Анатольевна и Козюхин Сергей Александрович имеют высокую компетенцию и опыт научной работы в области химии твердого тела.

Значительная часть публикаций официальных оппонентов близка по своей направленности к теме рассмотренной диссертации. Публикации оппонентов посвящены получению органо-неорганических соединений (в частности галогенидов), изучению их кристаллических структур и анализу оптоэлектронных свойств, анализу взаимосвязи «состав-структура-свойство», а также поиску и изучению новых перспективных материалов на их основе.

Соискатель имеет 18 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 3 работ, из них 3 статьи, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.15 Химия твердого тела (химические науки).

1. **Umedov S.T.**, Grigorieva A.V., Sobolev A.V., Knotko A.V., Lepnev L.S., Kolesnikov E.A., Charkin D.O., Shevelkov A.V. Controlled Reduction of  $\text{Sn}^{4+}$  in the Complex Iodide  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  with Metallic Gallium. // *Nanomaterials*, 2023, V. 13, I. 3, № 427, P. 1-12 (JIF = 4.4 (WoS). Объем 1.386 п.л. Доля участия = 60%).
2. **Umedov S.T.**, Khadka D.B., Yanagida M., Grigorieva A., Shirai Y. A-site tailoring in the vacancy-ordered double perovskite semiconductor  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  for photovoltaic application. // *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2021, V. 230, № 111180, P. 1-8 (JIF = 6.3 (WoS). Объем 0.924 п.л. Доля участия = 70%).
3. **Umedov S.T.**, Grigorieva A.V., Lepnev L.S., Knotko A.V., Nakabayashi K., Ohkoshi S., Shevelkov A.V. Indium doping of lead-free perovskite  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ . // *Frontiers in Chemistry*, 2020, V. 8, № 564, P. 1-8 (JIF = 3.8 (WoS). Объем 0.924 п.л. Доля участия = 60%).

На диссертацию и автореферат поступило 3 дополнительных отзыва, все положительные.

Диссертационный совет отмечает, что представленная диссертация на

соискание ученой степени кандидата химических наук является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований решены вопросы, имеющие значение для развития химических подходов к синтезу и применению галогенидных полупроводниковых материалов в различных фотоэлектрических приложениях:

1. Исследованы условия формирования и оптические свойства твердых растворов замещения  $[\text{Cs}_{1-x}\text{A}_x]_2\text{SnI}_6$  (где  $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Ag}$ ) и проанализирована их оптические свойства. Установлена корреляция «состав-структура-свойства» для твердых растворов  $[\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x]_2\text{SnI}_6$  ( $x=0-1$ ).

2. Показано, что гетеровалентное замещение олова в  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  (замещающие катионы  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ) приводит к изменению ширины оптической запрещенной зоны, уменьшению/увеличению степени разупорядочения в электронной структуре  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  и изменению его микроструктуры. Для создания гетероструктур типа p/n на одном этапе разработан метод восстановления  $\text{Sn}^{4+}$  ( $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ ) до  $\text{Sn}^{2+}$  ( $\text{CsSnI}_3$ ) металлическим галлием.

3. Реализован синтез монокристаллов гибридных иодостаннатов (IV) с применением спиртов в качестве растворителей. На этой основе синтезированы и охарактеризованы новые гибридные иодостаннаты (IV):  $\text{DMA}_2\text{SnI}_6$ ,  $\text{TMA}_2\text{SnI}_6$ ,  $\text{TETMASnI}_5$ ,  $\text{DEA}_2\text{SnI}_6$ ,  $\text{TEA}_2\text{SnI}_6$ ,  $\text{TETEA}_2\text{SnI}_6$ . Впервые установлено, что катион  $\text{Sn}^{4+}$  окружен 5 иодид анионами и образует тригональную бипирамиду ( $[\text{SnI}_5]^-$ ).

4. Впервые путем разложения аэрозоля раствора прекурсоров на горячих субстратах успешно сформированы пленки йодостаннатов. На основе полученных пленок собраны модельные солнечные батареи.

Практическая значимость работы Умедова Ш.Т. заключается в установлении корреляции «состав-структура-свойство» для серии неорганических гексаиодостаннатов (IV), замещенных по одной из катионных позиций, и ряда органо-неорганических иодостаннатов (IV). Разработаны способы формирования толстых пленок неорганических гексаиодостаннатов (IV) методом термического разложения аэрозоля на подложке, применимые для других галогенидных систем. Для ряда двойных иодидов впервые описаны оптические и фотолюминесцентные свойства при  $T=293\text{K}$  и  $77\text{K}$ . Результаты работы представляют интерес для улучшения свойств новых материалов с заданными характеристиками из семейства галогенидов  $\text{ABX}_3$ ,  $\text{A}_2\text{BX}_6$ ,  $\text{A}_2\text{B}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{X}_6$ ,  $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}_9$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), применяемых в различных областях оптоэлектроники, фотовольтаики и др.

Диссертация представляет собой самостоятельное законченное исследование,

обладающее внутренним единством. Положения, выносимые на защиту, свидетельствуют о личном вкладе автора в работу и содержат новые научные результаты, а именно:

1. Изовалентное замещение  $\text{Cs}^+$  катионами  $\text{Rb}^+$  и  $\text{Ag}^+$  в условиях ампульного твердофазного и расплавного синтеза приводит к образованию твердых растворов  $[\text{Cs}_{1-x}\text{A}_x]_2\text{SnI}_6$  с варьируемым значением оптической запрещенной зоны (от 1.22 до 1.33 эВ) и увеличению размера зерна от  $\sim 0.5$  мкм до  $\sim 10$  мкм.
2. Методика синтеза монокристаллов/порошков и плёнок новых иодостаннатов(IV) с органическими катионами следующих составов:  $\text{MA}_2\text{SnI}_6$ ,  $\text{DMA}_2\text{SnI}_6$ ,  $\text{TMA}_2\text{SnI}_6$ ,  $\text{TETMASnI}_5$ ,  $\text{EA}_2\text{SnI}_6$ ,  $\text{DEA}_2\text{SnI}_6$ ,  $\text{TEA}_2\text{SnI}_6$ ,  $\text{TETEA}_2\text{SnI}_6$ .
3. Гетеровалентное замещение  $\text{Sn}^{4+}$  в  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  на  $\text{Ga}^{3+}$  приводит к увеличению размера зерна от единиц мкм до  $\sim 30$  мкм и уменьшению энергии Урбаха на порядок.
4. Гетеровалентное замещение  $\text{Sn}^{4+}$  в  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  на  $\text{In}^{3+}$  приводит к образованию твердых растворов с увеличенным размером зерна от единиц мкм до  $\sim 30$  мкм и уменьшению энергии Урбаха в два раза по сравнению с чистой  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ .
5. Контролируемое восстановления  $\text{Sn}^{4+}$  до  $\text{Sn}^{2+}$  металлическим галлием в гексаиодостаннате(IV) цезия  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  способствует образованию композита  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6/\text{CsSnI}_3$  с содержанием  $\text{Sn}^{2+}$  до  $\sim 15\%$ .

На заседании 28 марта 2025 г. диссертационный совет принял решение присудить Умедову Ш.Т. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 24 человек, из них 12 докторов наук по специальности 1.4.15 Химия твердого тела, участвовавших в заседании, из 29 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за 24, против - нет, недействительных бюллетеней - нет.

Заместитель председателя  
диссертационного совета  
д.х.н., профессор

Лазорьяк Б.И.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
к.х.н.

Еремина Е.А.

«28» марта 2025 г.