

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 2019 году окончил магистратуру факультета наук о материалах Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» по направлению «Химия, физика, механика материалов». В 2023 Умедов Ш.Т. году окончил очную аспирантуру факультета наук о материалах ФГБОУ ВО «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, 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, ведущий научный сотрудник 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 11 работ, из них 3 статьи, опубликованных, 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 Sn^{4+} in the Complex Iodide Cs_2SnI_6 with Metallic Gallium. // *Nanomaterials*, 2023, V. 13, I. 3, N 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 Cs_2SnI_6 for photovoltaic application. // *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2021, V. 230, N 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 Cs_2SnI_6 . // *Frontiers in Chemistry*, 2020, V. 8, N 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 $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Ag}$) 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 Cs_2SnI_6 (замещающие катионы Ga^{3+} , In^{3+} , Sb^{3+}) приводит к изменению ширины оптической запрещенной зоны, уменьшению/увеличению степени разупорядочения в электронной структуре Cs_2SnI_6 и изменению его микроструктуры. Для создания гетероструктур типа p/n на одном этапе разработан метод восстановления Sn^{4+} (Cs_2SnI_6) до Sn^{2+} (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): DMA_2SnI_6 , TMA_2SnI_6 , TETMASnI_5 , DEA_2SnI_6 , TEA_2SnI_6 , $\text{TETEA}_2\text{SnI}_6$. Впервые установлено, что катион 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 77K . Результаты работы представляют интерес для улучшения свойств новых материалов с заданными характеристиками из семейства галогенидов ABX_3 , A_2BX_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 Cs^+ катионами Rb^+ и 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 ~ 0.5 мкм до ~ 10 мкм.
2. Методика синтеза монокристаллов/порошков и плёнок новых иодостаннатов(IV) с органическими катионами следующих составов: MA_2SnI_6 , DMA_2SnI_6 , TMA_2SnI_6 , TETMASnI_5 , EA_2SnI_6 , DEA_2SnI_6 , TEA_2SnI_6 , $\text{TETEA}_2\text{SnI}_6$.
3. Гетеровалентное замещение Sn^{4+} в Cs_2SnI_6 на Ga^{3+} приводит к увеличению размера зерна от единиц мкм до ~ 30 мкм и уменьшению энергии Урбаха на порядок.
4. Гетеровалентное замещение Sn^{4+} в Cs_2SnI_6 на In^{3+} приводит к образованию твердых растворов с увеличенным размером зерна от единиц мкм до ~ 30 мкм и уменьшению энергии Урбаха в два раза по сравнению с чистой Cs_2SnI_6 .
5. Контролируемое восстановление Sn^{4+} до Sn^{2+} металлическим галлием в гексаиодостаннате(IV) цезия Cs_2SnI_6 способствует образованию композита $\text{Cs}_2\text{SnI}_6/\text{CsSnI}_3$ с содержанием 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.