

**ОТЗЫВ официального оппонента**  
**на диссертацию на соискание учёной степени**  
**кандидата химических наук Петрова Андрея Андреевича**  
**на тему: «Кристаллизация гибридных перовскитов  $APbX_3$  ( $A = CH_3NH_3^+$ ,  
 $HC(NH_2)_2^+$ ;  $X = I^-, Br^-$ ) из апротонных растворителей»**  
**по специальности 02.00.21 – «Химия твёрдого тела»**

Диссертационная работа Петрова А.А. посвящена материалам на основе органо-неорганических галогеноплюмбатов со структурой перовскита (гибридным перовскитам) – новым полупроводниковым материалам, обладающим набором уникальных оптоэлектронных свойств и большим потенциалом для применения в области фотовольтаики и оптоэлектроники. Данная область исследований возникла и чрезвычайно интенсивно развивается в мире в течение последнего десятилетия, однако в России работ в этой области проводится относительно мало, и фактически диссертационная работа Петрова А.А. относится к числу первых работ в России в данном направлении.

Одним из ключевых преимуществ гибридных перовскитов с точки зрения их практического использования является потенциально низкая стоимость и относительно простая технология создания фотовольтаических функциональных устройств с использованием растворных методов. Несмотря на широкое применение растворных методов, процесс кристаллизации растворов гибридных перовскитов из наиболее широко используемых апротонных растворителей типа DMF или DMSO осложняется формированием кристаллосольватов различного состава, что существенно затрудняет контроль микроструктуры тонких плёнок. Это, во-первых, критичным образом отражается на функциональных свойствах получаемых материалов, а, во-вторых, и это весьма критично с технологической точки зрения, затрудняет разработку воспроизводимых и масштабируемых технологий формирования светопоглощающих слоёв на основе гибридных перовскитов. Отсутствие непротиворечивых и достоверных данных о

возможных продуктах кристаллизации и способах контроля пути кристаллизации представляет собой одну из ключевых проблем гибридных перовскитов, что является препятствием для эффективного внедрения растворных методов получения гибридных перовскитов в промышленное производство. Из вышесказанного следует **актуальность** фундаментальных исследований процессов кристаллизации гибридных перовскитов и необходимость выработки научно обоснованных подходов и рекомендаций к их направленному синтезу, очевидно, что решение поставленных в диссертации задач позволяет внести существенный вклад в решение проблем получения гибридных перовскитов с заданными функциональными свойствами.

**Степень обоснованности** научных положений, выносимых на защиту, **научных выводов** по результатам диссертационной работы и сформулированных **рекомендаций** подтверждается корректной постановкой цели и задач исследования и обоснованным применением современных и адекватных методов их решения, большим объемом экспериментальных, теоретических и методических исследований, выполненных с использованием современных экспериментальных методов; апробацией результатов исследования на профильных конференциях и в публикациях ведущих международных изданиях. Следует отметить, что использованные в работе методические подходы позволяют максимально полно решить поставленные в работе задачи и сформулировать выводы, а достоверность полученных результатов также подтверждена адекватно выполненной обработкой экспериментальных результатов. Для интерпретации и подтверждения полученных результатов работы Петровым А.А. выполнен глубокий анализ имеющейся научной литературы по теме диссертации.

**Научная новизна** диссертационной работы Петрова А.А. не вызывает сомнений, поскольку диссертантом впервые получены и структурно охарактеризованы новые фазы, формирующиеся при кристаллизации гибридных перовскитов из диметилсульфоксида, диметилформамида и оксолан-2-она. На основе полученных в работе результатов выявлены

основные группы параметров и их взаимосвязь, позволяющая контролировать функциональные характеристики целевых перовскитов, что позволяет говорить о формулировке научно обоснованных рекомендаций для коммерческого производства функциональных слоев гибридных перовскитов.

**Достоверность** полученных результатов обусловлена корректным применением современных экспериментальных и теоретических методов, применяемых в кристаллохимии, а также корректным применением фундаментальных положений из теории фазовых равновесий многокомпонентных систем. Также необходимо отметить, что основные результаты диссертационной работы прошли проверку «с пристрастием» при принятии публикаций в печать в журналах из Q1, что также свидетельствует о достоверности результатов.

**Структура кандидатской диссертации** Петрова А.А. является традиционной для диссертаций экспериментальной направленности в области химии твердого тела, и состоит из Введения, Литературного обзора, Экспериментальной части и главы, которая называется «Обсуждение результатов», которая в свою очередь разбита на многочисленные разделы в соответствии с логикой выполненного исследования. Заканчивается диссертация главой 5 «Выводы», в которой достаточно сжато изложены именно научные выводы по работе, а не перечисление сделанного. Объем диссертации составляет более 200 страниц, содержит 130 (!) рисунков, не считая рисунки из Приложений, и 18 таблиц, список цитируемой литературы содержит 280 источников. Резюмируя, можно определенно сделать вывод, что данная диссертация представляет полноценный и объемный научный труд, выполненный на высоком уровне. Нужно также отметить, что диссертация написана хорошим научным языком, материал изложен логично, чтение диссертации не вызывает затруднений, несмотря на большое количество фактического экспериментального материала.

Говоря о диссертации и ее структуре, нужно отметить два момента, представляющие интерес для специалистов в области физико-химии гибридных перовскитов и их применении в фотовольтаике. 1). В диссертации

Петров А.А. представил весьма объемный, более 50 страниц, и полноценный литературный обзор, посвященный не только общим сведениям о данном классе материалов и включающим в себя сведения от свойств до применения перовскитов, но и обзор работ по кристаллизации гибридных перовскитов; при этом приведены сведения о стадиях формирования гибридных перовскитов при кристаллизации из DMSO, DMF и GBL, что представляет особый интерес для специалистов, работающих с растворами перовскитов. 2. Глава 4 «Результаты и их обсуждение», как отмечалось выше, является основной в диссертации, она достаточно объемна, соответственно, содержит много разделов, посвященных фазовым равновесиям и построению диаграмм фазовых диаграмм в системах MAI-PbI<sub>2</sub>-DMF и MAI-PbI<sub>2</sub>-DMSO и изотермических сечений фазовых диаграмм, определению структур кристаллосольватов в системах MAI – PbI<sub>2</sub> – DMF, MAI – PbI<sub>2</sub> – DMSO, FAX – PbX<sub>2</sub> – S (S = DMSO, DMF; X = I<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>), MAI – PbI<sub>2</sub> – GBL и FAI – PbI<sub>2</sub> – GBL. Ключевые разделы данной главы – это разделы 4.7 и 4.8, в которых диссертант формулирует те научные выводы, которые он сделал на основе выполненных экспериментальных исследований, и, соответственно, дается формулировка неких рекомендаций, позволяющих контролировать процессы кристаллизации гибридных перовскитов, причем не только перовскитов состава MAPbI<sub>3</sub>, но и смешанного состава. Несомненным достоинством выполненного исследования является использование широкого спектра экспериментальных методов, включая рентгенофазовый анализ, рентгеноструктурный анализ, растровая электронная микроскопия, оптическая микроскопия, фотолуминесцентная спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния.

Вместе с тем, необходимо отметить **ряд замечаний** (рекомендаций), которые появляются при анализе диссертации.

1. При формулировке разделов «Положения, выносимые на защиту» и «Практическая значимость» работы автор указывает, что в результате выполненного исследования сформулированы группы факторов, позволяющие контролировать функциональные характеристики перовскитов.

Это является вполне логичным, поскольку одна из основных целей физико-химического исследования – это выявление корреляций «состав - структура – свойство». К сожалению, в работе не уточняется, что автор понимает под «функциональными характеристиками». Если исходить из того, что данные материалы используются как светопоглощающие слои в солнечных элементах либо эмитирующие слои в светодиодах, то в качестве именно функциональных характеристик надо принимать либо оптические, либо электрические свойства материала во всем их многообразии. В идеальном варианте желательно изготовить, например, фотовольтаический элемент и рассчитать его эффективность, что характеризовало бы функциональный материал интегрально. Поскольку в работе таких исследований нет (возможно, что это в планах на будущее), то весьма сложно оценить положительный эффект от вывода о том, что необходимо учитывать катионный и анионный состав прекурсорного раствора, природа растворителя и его температуру.

2. На стр.142 приведен рис.114, на котором изображены спектры фотолюминесценции перовскитов  $\text{MAPbI}_3$ ,  $\text{MAPbBr}_3$ ,  $\text{FAPbI}_3$  и  $\text{FAPbBr}_3$ , которые соответствуют спектрам ФЛ, которые неоднократно приводились в литературе, и таким образом, новой информации в этом рисунке нет. При этом остается не совсем понятным, с какой целью и каким образом выполнялась нормировка спектров; также не совсем понятно, на основании каких данных, автор делает вывод об интенсивной люминесценции исследованных перовскитов.

3. В главе 3 «Экспериментальная часть» (с.67) автор указывает, что «В работе для синтеза образцов и проведения экспериментов использовали только сертифицированные химические реагенты высокой степени чистоты...» и далее идет их перечисление, а уже в следующем абзаце говорится, что «В экспериментах по получению нитевидных кристаллов перовскита вместо некоторых из указанных выше реагентов использовали следующие реагенты» и идет перечисление точно тех же реактивов.

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 паспорту специальности 02.00.21 – «Химия твёрдого тела» (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении учёных степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Петров Андрей Андреевич заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – «Химия твёрдого тела».

Официальный оппонент:

Доктор химических наук,  
главный научный сотрудник  
ФГБУН Институт общей и  
неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Козюхин С.А.



2.12.2021.