

## ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Гудилина Евгения Алексеевича на диссертацию Ложкиной Ольги Александровны на тему «Синтез и оптические свойства монокристаллов галогенидных перовскитов и гетероструктур на их основе», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по научной специальности

### 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Диссертация О.А.Ложкиной посвящена актуальному направлению исследований, связанному с получением и исследованием гибридных перовскитов на основе галогеноплюмбатов, которые считаются перспективными материалами для солнечной энергетики и оптоэлектроники. Диссертация имеет стандартную структуру и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, списка литературы, приложений. В диссертации использованы современные методы анализа, получены некоторые новые результаты и дана их авторская интерпретация, которая нашла свое отражение в соответствующих публикациях в ведущих профильных международных журналах. В то же время, несмотря на первоначальный оптимистический взгляд на диссертационную работу, ее детальный анализ неизбежно выявляет достаточно большое количество замечаний и вопросов, которые, в конечном итоге, оставляют полное ощущение недоделанности работы и отсутствия актуализации данных. К замечаниям и вопросам следует отнести следующее:

1. В работе не продуманы и достаточно халатно даны многие ключевые формулировки в начале диссертации. В частности, (стр. 4) целью работы не может быть исследование, (стр.5) монокристалл с гетеропереходом не является монокристаллом по определению, оптическое качество кристаллов никак не может относиться к научной новизне, точно так же, как наблюдение какого – либо эффекта вряд ли можно считать научной новизной, соотнесение фононных мод и мод СКР (причем по чужим литературным данным) не может относиться к научной новизне, автор не измерял спектры в разных поляризациях и ориентациях монокристаллов и не проводил теоретико – группового анализа, получение спектров фотолюминесценции с использованием известных методик не может относиться к научной новизне (съемка спектра – это технический прием, факт съемки не может быть, как правило, научной новизной, это научная рутина и это не должно звучать ни в выводах, ни в защищаемых положениях), создание структуры с резкой гетерограницей может относиться только к технической новизне, но не к научной, нового в этом нет ничего, оригинальным это не звучит даже для химии твердого тела, таким образом, в работе не сформулированы пункты научной новизны (ни одного). Структуру (видимо, кристаллическую) нельзя корректно уточнить дифракцией обратнорассеянных электронов, количественный состав автором не был и не мог быть установлен РСМА из – за разрушения поверхности пучком, что общеизвестно для данной системы с летучими компонентами и наличием легких элементов (азот, водород, углерод). Положения, выносимые на защиту (п.1, 2, 3, 4) являются слишком описательными и содержат лишь констатирующую часть, не совсем ясно, что при таких формулировках можно защищать. Защищать факт наличие некоторого явления? Но как? Практическая значимость работы на с. 5 не содержит конкретной информации о практическом применении и практической значимости, автор ограничился общими словами, из которых ничего не следует.
2. Литературный обзор написан недостаточно системно, слишком легковесно, соответственно, не очень ясна его функциональная роль в структуре

33-06-476 от 14.05.2024

диссертации. На с.9 действие полупроводниковых приборов основано на электронных процессах в твердом теле – весьма тривиальное и даже спорное утверждение, как и весь первый абзац. На с.12 автор упоминает «неподеленную пару, которая обычно искажает окружение». Что автор имеет в виду, зачем приводит это утверждение и не путает ли с эффектом «инертной электронной пары»? На с. 13 приведена сильно устаревшая информация о рекордной эффективности гибридных перовскитов. Сама общая вводная часть к разделу 1.2 дана мозаично и не совсем понятна цель этого обобщающего куска, не видна ни общая картина, ни фокус, который автор хотел бы сделать во всем этом разделе. На с.15 автору следует пояснить утверждение, которое не очевидно, что наличие неподеленной пары на валентной s-орбитали необходимо для сохранения оптических свойств материала, поэтому для замещения в позиции В необходимы изоэлектронные свинцу элементы. При чем тут элементы, почему пару нужно сохранять, и как первая часть предложения связана со второй, не очень понятно, не ясна логика. Утверждение, что «переходные металлы из-за d-сжатия имеют малый размер и образуют устойчивые кубические соединения только с ионами малого радиуса ... » требует пояснений в контексте литературного обзора. Предложение «Замещение свинца на гомовалентные (элементы группы 2 и группы 12) или гетеровалентные элементы других групп (элементы групп 1, 3, 11, 13 и 15), согласно теоретическому моделированию и экспериментальным данным, приводит чаще всего к непрямоугольному характеру запрещенной зоны либо реже к слабому прямому переходу» требует детальных пояснений. В кристаллохимии есть своя логика, которой автор, к сожалению, не пользуется, как не пользуется и аппаратом физики конденсированного состояния, проводить статистические наблюдения без пояснений причин не является корректным научным подходом к проблеме в данном случае. Раздел 1.1. слишком конспектно и выборочно, точнее, тенденциозно, освещает развитие полупроводниковой техники, сложно поверить, что только перечисленные в нем авторы внесли вклад в общее дело. Фраза «сильное для тяжелых атомов спин-орбитальное взаимодействие вызывает сужение запрещенной зоны, а вызываемое добавками искажение кристаллической решетки снижает симметрию и увеличивает ширину запрещенной зоны» ни о чем не говорит и не понятна в контексте литобзора, для чего она и что из нее следует. Фраза «модулируя состав перовскитов, можно отдельно управлять положениями CBM, VBM, шириной запрещенной зоны и постоянной кристаллической решетки » - слишком вольное и сильное утверждение, которое вряд ли следует из приведенного в разделе узкого куска тенденциозно поданного, поверхностно найденного материала. В разделе 1.2.3 принципиально неверно говорить о стабильности, используя лишь фактор толерантности. Это ошибочно. Необходимо было бы хотя бы упомянуть свободную энергию Гиббса и термодинамическую стабильность, или назвать раздел по – другому, или вообще об этом столь однобоко не говорить. Раздел 1.2.4 не содержит полную и аналитическую информацию о дефектах в перовскитах, картина гораздо сложнее, чем думает автор. В таком виде раздел совершенно бесполезен для диссертации и дан без четкой взаимосвязи с другими разделами. В разделе 1.2.5 явно не хватает ссылок, на которые автор должен был бы сослаться, например, на жаргонный термин «Урбаховские хвосты» и другие, более научные, термины, которые приведены в разделе. Раздел 1.2.6. слишком короток и лаконичен, чтобы хоть как – то реально осветить положение дел в области получения гетероструктур на основе галогенидных перовскитов. Автор явно очень поверхностно анализировал литературу. В целом, по разделу литобзора создается устойчивое ощущение, что автор не особо старался и

привел данный раздел без должного аналитического разбора пунктов и без понятной взаимосвязи пунктов друг с другом, то есть сделал его формально, для галочки, не особо пытаясь сформулировать на его основе, как обычно делают, те проблемы, которые обуславливают актуальность постановки задач работы и четкие формулировки направлений, по которым желательно было бы провести исследования в рамках поставленной цели (да и сама цель работы сформулирована очень абстрактно). Сформулированные в конце задачи очень мало следуют из того, что было рассмотрено в литературном обзоре.

3. Экспериментальная часть слишком растянута за счет ненужных дидактических материалов и, с другой стороны, не содержит части необходимых и обычно приводимых данных. В частности, раздел 2 абсолютно не нужен, потому что он носит дидактический характер и не содержит каких – либо дополнительных сведений, помимо базовых формул из классических учебников (по физике / химии твердого тела) по уровню знаний примерно 2 – 3 курса классического ВУЗа. Абсолютно не ясна мотивация автора по включению этих общеизвестных сведений в исследовательскую кандидатскую диссертацию. Раздел 3.1.1 – к сожалению, в методах анализа не указана рентгеновская дифракция (рентгенофазовый или рентгеноструктурный анализ), а приведенные методы анализа не могут быть, по сути, заменой РФА / РСА по подтверждению структуры. Не уточнен, какой именно раствор использовался, в каком растворителе. Это очень важно, потому что растворители для получения кристаллов гибридных перовскитов могут быть получены из совершенно различных растворителей с совершенно различными последствиями для структуры, «чистоты» состава и дефектной структуры. Раздел 3.1.2. Таблица 3 выглядит странно и обычно такие таблицы приводятся в приложениях к курсовым работам на первом курсе у студентов химических специальностей. Что значит «порошки доводились до метки»? Что такое «целлюлозный фильтр»? Какие частицы по размеру он мог задерживать? По поводу анализа структуры те же замечания, что и по разделу 3.1.1. Разделы 3.1.1-3.1.4 являются повторением известных методик. В чем их новизна? Раздел 3.1.5. Таблица 4 не смотрится научно, обычно такие данные в диссертациях не приводятся вовсе. Как подтверждали фазовый состав и то, что в кристаллы вошел висмут, а не остался в маточном растворе? Разделы 3.1.6. Откуда автор взял такое сильное утверждение, что растворимость абсолютно не наблюдается в используемых растворителях? Она есть всегда, и у нее всегда есть количественная мера. В разделе 3.2.1 – 3.2.2 совершенно незачем по – школярски описывать основы всем известных методов. В то же время, разделы не содержат совершенно необходимых деталей по режимам работы / использования установок, то есть являются недописанным и поэтому бессмысленными. Раздел 3.2.3 содержит кратко и неполно изложенные основы метода, что не является необходимым для диссертации, в то же время, очень мало информации о режимах съемки для образцов различных серий. Использование будущим физиком названия метода «Рамановская спектроскопия» в разделе 3.2.4 и по тексту диссертации вообще вместо общепринятого в России названия «спектроскопия комбинационного рассеяния» является признанием того, что автор следует альтернативной, зарубежной терминологии, не знает историю вопроса возникновения СКР, а также признаком использования жаргонных терминов, которые обычно специалисты в данной области стараются не использовать. Раздел 3.2.5. Отождествление фотоэффекта и фотоэлектронной спектроскопии не вполне корректно, по крайней мере, такое упрощение дезориентирует читателя. Опять таки, в разделе нет необходимости описывать широко известный метод, но есть необходимость добавить экспериментальные детали его использования. В

разделе 3.2.6 содержатся не вполне корректные данные по смыслу метода и напрочь отсутствуют необходимые экспериментальные детали.

4. При обсуждении результатов автор также допускает неточности и поэтому данная часть диссертации также вызывает ряд вопросов. В разделе 4.1 не содержится грамотного обсуждения результатов эксперимента, как автор говорит, по монокристаллическому рентген – дифракционному анализу. Что вообще имеется в виду и как были получены указанные данные? Сам ли автор получал эти данные или кто – то получал их для автора? На основе каких данных в работе указаны температуры фазовых переходов? На странице 47 приводится обсуждение спектров фотолюминесценции для твердых растворов гибридных перовскитов (с несколькими катионами). Подобное обсуждение грамотный физик должен делать на основе зонной теории и динамики решетки, возможного электрон-фононного взаимодействия и т.д., но никак не на основе примитивных рассуждений о разнице в ионных радиусах и длин связей. Речь идет о кристаллической решетке и твердом теле, а не о молекулярных комплексах в газовой фазе. Рассуждения о ловушках и дефектах умозрительны и не основаны на собственных данных, в силу отсутствия которых автор прикрывается литературными данными, которые могут в реальности не иметь никакого отношения к выращенным кристаллам, поскольку дефектная структура гибридных перовскитов чувствительна к методам и способам их получения, в том числе, и в области выращивания монокристаллов. И, кстати, почему авторы так уверены в экситонной природе наблюдаемых пиков? Измерения ширины линий люминесценции на полувывоте не дает возможности надежной интерпретации данного параметра и желательно было бы использовать TRPL и другие независимые измерения, чтобы выяснить физическую картину наблюдаемых явлений, иначе научная значимость полученных данных мизерная. В чем смысл аппроксимации интенсивности фотолюминесценции «уравнением Аррениуса» и как это связано с оптическим качеством кристаллов, если на Рис. 4.16, например, ясно видно, что оптическое качество кристаллов, мягко говоря, невысокое, наблюдаются макровключения, видимо, растворителя, или каких-то других фаз. Раздел 4.3 не содержит продуманной интерпретации спектров СКР, поскольку дан в терминах полиэдров, а не в терминах, например, теоретико – группового анализа. При наличии монокристаллов следовало бы сделать поляризационные эксперименты, таким образом, автор по какой – то причине решил не брать максимум доступной информации и ограничился простейшими первичными экспериментами. Страница 54. почему автор решил, что он реализовал именно «электронное допирование» в образцах. Поведение дефектной структуры в этих системах существенно сложнее, чем предполагает автор. Просьба пояснить, почему он так считает. Стр. 60 определение (картирование) с использованием возможностей РСМА некорректно, условия вакуума и воздействие потока электронов могут легко привести к деградация образца под пучком. Писать по полученным данным картирования, что подтвержден состав (при отсутствии реальных количественных данных) – неверно. Неужели автор считает, что он откартировал реально углерод и азот (без гигантских ошибок)? Стр.55, рис 4.10, ни ICP MS (методика которого, кстати, не была описана в экспериментальной части), ни XPS не могут подтвердить, что висмут вошел в решетку и вошел именно в том количестве, которое при росте монокристалла закладывал автор. Эти методы лишь помогают оценить общий состав объема или поверхности образца, но не сам факт вхождения элемента в кристаллическую структуру. Результаты использования методов интерпретированы некорректно. К тому же, качество спектров XPS неудовлетворительно. Определение содержание висмута

на уровне 0.3 ат.% - это за гранью здравого смысла. Раздел 4.5. Следует пояснить, из чего следует вывод о высокой собственной дырочной проводимости обоих полупроводников, что имеется конкретно в виду? Концентрация избыточных дырок (избыточны относительно чего и почему), их диффузионная подвижность, что – то еще? После раздела 4.5 диссертация неожиданно обрывается, нет общего обсуждения результатов, создается ощущение, что автор сделал ограниченное количество экспериментов по выращиванию недоохарактеризованных кристаллов, провел исследование их оптических свойств и первичную, иногда спорную, интерпретацию полученных результатов. В силу этого, сложно говорить о завершенности и цельности диссертации, она не вполне раскрывает тему, ее объем тоже не вполне достаточен, стиль изложения, глубина интерпретации полученных результатов страдают, нет разработки какой – либо модели или теории процесса.

5. Заключение невозможно читать, оно не содержит ни одного вразумительного научного вывода, что подтверждает по сути отсутствие научной новизны в работе.
6. Приложения к диссертации не являются необходимыми в данном случае. Стр. 84 – зачем приведены школярские таблицы? Приложение Б не содержит полезной для диссертации и читателей информации.
7. Автор, к сожалению, не знаком с ведущими исследовательскими коллективами по своей тематике, их результатами и поэтому, к сожалению, диссертация содержит мало ссылок на работы отечественных групп и лабораторий.

Таким образом, исходя из своего опыта участия в диссертационных советах Московского государственного университета, ИОНХ РАН, ИТМО, Сколтеха и других должен констатировать, что такая диссертация в этих советах не могла бы быть вообще допущена к защите. Однако рецензент, к сожалению, не знает уровня работ в текущем совете и правила, которым следует данный совет на практике при допуске к защита, поэтому из этических соображений рецензент вынужден воздержаться от вынесения отрицательных и, тем более, положительных рекомендаций о присвоении искомой степени соискателю диссертации.

Член диссертационного совета

Доктор химических наук,  
член – корреспондент РАН,  
зав.каф. наноматериалов,  
заместитель декана,  
факультет наук о материалах,  
МГУ имени М.В.Ломоносова



Е.А.Гудилин

08.05.2024