

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе и инновациям
ФГАОУ ВО «Пермский государственный
национальный исследовательский университет»
кандидат физико-математических наук
Ирха Владимир Александрович



7 мая 2024 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Пермский государственный национальный исследовательский университет» на диссертацию **Ложкиной Ольги Александровны** «Синтез и оптические свойства монокристаллов галогенидных перовскитов и гетероструктур на их основе», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – «Физика конденсированного состояния».

Актуальность темы. Современная полупроводниковая оптика построена на использовании ковалентных гетероструктур – монокристаллов с искусственными интерфейсами и систем пониженной размерности, обладающих специфическими оптическими свойствами. Эпитаксиальные методы получения таких структур чувствительны к вакууму, контролю температуры и чистоте исходных веществ, что определяет высокую энергоемкость и стоимость производства. В настоящее время активно ведутся поиски более дешевых и эффективных материалов, менее требовательных к дефектам роста, оптические свойства которых расположены в востребованных видимой и ультрафиолетовой областях спектра.

Галогенидные перовскиты, исследованные в данной работе, имеют уникальную комбинацию мягкого и дешевого химического синтеза и выдающиеся оптические свойства. Неподделенная электронная пара на валентной s-орбитали центрального атома металла в симметричном окружении галогенов является причиной необычного строения зонной структуры: сильный нижайший прямой переход обуславливает эффективное взаимодействие со светом – высокие коэффициент оптического поглощения и квантовый выход, а глубокие дефекты в запрещенной зоне имеют высокую энергию и, следовательно, малую вероятность образования и не снижают качество кристалла.

Разнообразие составов галогенидных перовскитов и возможность получения твердых растворов в широких интервалах концентраций позволяет получать материалы с заданными постоянной кристаллической решетки и шириной запрещенной зоны в интервале от ближнего инфракрасного до ближнего ультрафиолетового диапазона, а ионная природа материалов позволяет создавать гетерограницы между веществами со значительными различиями симметрии и размера пространственной ячейки без существенных искажений, в отличие от традиционных ковалентных полупроводников.

Все это позволяет считать галогенидные перовскиты многообещающими средами для создания новых более дешевых и эффективных приборов оптоэлектроники.

Структура и содержание работы. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения и двух приложений. Полный объём диссертации составляет 85 страниц с 33 рисунками и 4 таблицами. Список литературы содержит 133 наименования.

Глава 1 представляет собой литературный обзор структуры и физических свойств галогенидных перовскитов, а также прогноз управления этими свойствами путем изменения состава вещества. Проведен анализ литературных данных и приведены примеры составов галогенидных перовскитов, формирующих потенциально устойчивые пары для формирования полупроводниковых гетероструктур.

В главе 2 представлено теоретическое обоснование явления фотолюминесценции полупроводниковых кристаллов и описано, какая информация о свойствах вещества отображена в спектрах фотолюминесценции.

В главе 3 перечислены методы синтеза монокристаллов изученных материалов – галогенидных перовскитов, а также основы и ограничения использованных методов исследования.

В главе 4 представлены результаты исследования и проведено их обсуждение: подтверждение составов полученных образцов, данные низкотемпературной фотолюминесценции монокристаллов галогенидных перовскитов различного состава и гетероструктуры на их основе.

Заключение содержит краткие итоги проведенной работы.

Научная новизна. В ходе проведения экспериментальной исследовательской работы соискателю удалось получить ряд новых научных результатов, из которых можно выделить следующие:

1. Оптическое качество синтезированных монокристаллов галогенидных перовскитов позволило впервые наблюдать в этом материале фононные реплики.
2. Впервые исследованы и соотнесены с фононными модами теоретического моделирования спектры рамановского рассеяния монокристаллов галогенидных перовскитов при гелиевых температурах.
3. Впервые получены разрешенные спектры фотолюминесценции $\text{Cs}_2\text{BiAgBr}_6$.
4. Впервые при гелиевых температурах получены хорошо разрешенные спектры фотолюминесценции допированных висмутом монокристаллов CsPbBr_3 и показано отсутствие влияния допирования на ширину и структуру запрещенной зоны.
5. Впервые создана структура с резкой гетерограницей двух галогенидных перовскитов.

Достоверность и обоснованность результатов. Достоверность полученных результатов обеспечена современной приборной базой, с помощью которой выполнена работа, результатами проверочных исследований и согласием с опубликованными в литературе данными. Основные результаты по теме диссертации изложены в 3

печатных работах, изданных в журналах, включенных в систему цитирования Web of Science.

Практическая значимость. Показана возможность создания методом осаждения из раствора полупроводниковых гетероструктур на основе ионных полупроводников – галогенидных перовскитов, и предложены конкретные примеры составов для конструирования систем пониженной размерности в востребованной видимой области спектра. Гетероструктуры на основе ковалентных полупроводников являются основой современной оптоэлектроники и обычно требуют крайне сложного и дорогого синтеза, чувствительного к температуре, вакууму и чистоте исходных веществ.

Рекомендации по использованию результатов работы: рекомендуется расширить разработанные подходы по формированию гетероструктур с резкой фазовой границей на другие типы галогенидных перовскитов.

В ходе обсуждения научного доклада на семинаре по теоретической физике в Пермском государственном национальном исследовательском университете, на котором также присутствовали участники из других организаций О.А. Ложкиной были заданы **вопросы** и даны следующие **комментарии** к ее работе:

1. “Бессвинцовый двойной галогенидный перовскит”: какой смысл несет слово “бессвинцовый” в определении? Очевидно же, что в формуле CsBiAgBr_6 отсутствует свинец. С точки зрения формальной математической логики можно было бы написать, например, “безурановый”, и тоже не было бы ошибки. На самом деле причина подобных вопросов видится в том, что диссертанту не всегда хватает полноты в изложении материала.

2. В тексте диссертации часто встречается термин “твердые растворы”. На самом деле представители различных специальностей вкладывают в этот термин несколько разных смыслов. Одно дело, когда коллоидный раствор затвердевает и совсем другое дело, когда в металлургии сложный по составу расплав кристаллизуется и т.д. Что конкретно вкладывает автор диссертации в этот термин? Этот вопрос тоже можно было бы раскрыть в диссертации.

В качестве замечаний по работе можно отметить следующее:

1. Четыре первых положения, вынесенные на защиту, по стилю и смыслу сильно отличаются от формулировки пятого положения. Последнее положение в списке имеет следующий вид:

“Метод создания гетероструктур с гетеропереходом $\text{MAPbBr}_3/\text{CsPbBr}_3$ с помощью жидкофазного роста MAPbBr_3 на монокристаллической затравке CsPbBr_3 ”

Представляется, что метод все же не может выступать в роли положения, выносимого на защиту. Положение, выносимое на защиту, должно выглядеть как некоторое защищаемое утверждение, а сейчас оно выглядит как заголовок, отражающий смысл некоторой части диссертационного исследования.

2. Задачи не совсем соотносятся с научной новизной. В задачах указывается по большей части синтез монокристаллов, в то время как в научной новизне акцент делается на наблюдениях фононных реплик. Представляется, что в действительности

научная новизна работы имеет более широкий характер, и ее следовало бы отразить, применяя чуть более общие формулировки.

3. На каком основании при рассмотрении экситонов не учитывается электрон-электронное взаимодействие. Ведь оно представляется дальнедействующим. Иными словами, здесь хотелось бы видеть какие-то количественные оценки.

4. В разделе 2.1.1 не хватает комментариев. Хотелось бы соотнести приведенные оценки с теми средами, которые являются предметом диссертационного исследования.

5. Содержательной части диссертации в сухом остатке отвечает всего 40 страниц.

6. К сожалению диссертационная работа, несмотря на небольшой объем, не лишена опечаток:

На стр. 12 (первый абзац раздела 1.2) лишняя запятая и наречие “где где” повторяется

стр. 14 (последний абзац) “какого”

стр. 18 (первый абзац раздела 1.2.3) “октаэдрический и фактор толерантности”

стр. 20 (первый абзац раздела 1.2.4) “снижая квантовых выход”

стр. 34 (заголовок 3.1) “Пробободготовка”

7. В тексте встречаются логически несуразные утверждения типа: “Рисунок 4.7 – Температурные зависимости рамановского рассеяния от температуры”. Представляется, что словосочетание “температурная зависимость” уже подразумевает зависимость от температуры, а не от какого-то другого параметра.

Апробация работы: Основные результаты работы докладывались на 5 международных и одной всероссийской конференциях. Также материалы диссертации в 2024 г. докладывались на Семинаре по теоретической физике (рук. проф. В.А. Демин, ПГНИУ).

Заключение. Несмотря на сделанные замечания можно утверждать, что по совокупности представленных результатов, кругу рассмотренных вопросов и продемонстрированной квалификации диссертация **Ложкиной Ольги Александровны** “Синтез и оптические свойства монокристаллов галогенидных перовскитов и гетероструктур на их основе” представляет собой значительный вклад в физику полупроводников с перспективами использования полученных материалов в оптических приложениях. Работа удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, **Ложкина Ольга Александровна**, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – «Физика конденсированного состояния».

Отзыв на пяти страницах подготовил заведующий кафедрой теоретической физики Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования “Пермский государственный национальный исследовательский университет”, доктор физико-математических наук, профессор Демин Виталий Анатольевич

Отзыв рассмотрен и утвержден на совместном заседании кафедры Теоретической физики и Лаборатории интегральной фотоники (рук. Р.С. Пономарев) Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования

“Пермский государственный национальный исследовательский университет” «6» мая 2024 г., протокол заседания кафедры № 4.

Заведующий кафедрой теоретической физики

ФГАОУ ВО «ПГНИУ»,

доктор физико-математических наук,

профессор

Телефоны: +7 (342) 2-396-227, +7 (342) 2-396-208

E-mail: demin@psu.ru



Демин Виталий Анатольевич

Сведения о ведущей организации

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Пермский государственный национальный исследовательский университет” (ФГАОУ ВО «ПГНИУ»)

Почтовый адрес: 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15

Телефон/факс: +7(342) 2-396-64-35 / +7(342) 2-237-16-11

Адрес электронной почты: info@psu.ru (www.psu.ru)

Подпись *Демин В. А.* заверяю
секретарь совета
Е. В. Антонова

