

## ОТЗЫВ

официального оппонента Жидкова Ивана Сергеевича  
на диссертационную работу Мазурина Максима Олеговича  
**«Синтез, структура и термодинамика органо-неорганических  
перовскитоподобных галогенидов»**,  
представленной на соискание ученой степени  
кандидата химических наук  
по специальности 1.4.4. Физическая химия

Диссертационная работа Мазурина Максима Олеговича посвящена изучению термодинамических характеристик гибридных галидных перовскитов и их твёрдых растворов, которые находят широкое применение при создании фотовольтаических устройств (солнечные ячейки, светодиоды). Потребность в изучении устойчивости комплексных галогенидов свинца для создания высокостабильных и эффективных устройств на их основе обуславливает **актуальность** выбранной темы.

Также стоит отметить, что большое внимание в последние годы уделяется смешанным галогенидам (твёрдым растворам с замещением в анионной подрешетке) в связи с возможной их повышенной стабильностью к воздействию внешних факторов. Кроме того, возможность определить из термодинамических характеристик вероятные пути деградации перовскитных материалов под воздействием внешних источников (атмосфера, нагрев) представляется крайне **важным с практической точки зрения**, поскольку создаёт основы для предотвращения падения характеристик устройств на основе гибридных перовскитов и устраняет препятствия к коммерциализации.

Вместе с тем **важное теоретическое значение** имеет полученная взаимосвязь термодинамических характеристик, фазовых переходов и структурных искажений решетки, вызванных частичными замещениями в анионной подрешетке. Обозначенная взаимосвязь создаёт важный задел для последующей оценки влияния точечных дефектов на структурные искажения и, как следствие, возможность оценки влияния точечных дефектов на устойчивость гибридных перовскитов, которую можно будет оценить при помощи полученных



термодинамических характеристик. Также крайне важным представляется и установление влияния удлинения/укорочения связей Pb–анион на термодинамические характеристики, что является основой для исследований по повышению стабильности перовскитных материалов путём модифицирования системы не только анионным, но и катионным замещением в В-позиции.

**Научная новизна** работы не вызывает сомнений, а значительная часть результатов получена автором впервые. Во-первых, как уже отмечено выше, впервые установлены взаимосвязи структурных характеристик, искажений структуры с термодинамическими характеристиками. Во-вторых, впервые оценено влияние изменения длин связей Pb-X на термодинамические характеристики. В-третьих, все указанные взаимосвязи получены не только для чистых веществ, но и для твёрдых растворов в широком диапазоне составов с очень подробным шагом. В-четвертых, установлено влияние атмосферных факторов на стабильность перовскитных соединений путем оценки потенциалов Гиббса, предложены наиболее вероятные пути деградации рассматриваемых материалов с термодинамической точки зрения. В-пятых, оценено влияние колебательной составляющей энтропии на стабильность исследуемых соединений, в том числе для разных А-катионов, органический, неорганический. Наконец, получено огромное множество фундаментальных данных, которые могут быть использованы для термодинамического анализа гибридных галидных перовскитов на основе свинца, в частности с замещениями в А-катионной подрешетке.

Детальное знакомство с диссертационной работой Мазурина М.О. позволяет сделать уверенный **вывод надёжности и достоверности её результатов**. В самом деле, в своей работе автор использовал уникальные и современные методики исследования, идеально подходящие для решения поставленных задач. Полученные результаты качественно и количественно согласуются друг с другом. Более того, продемонстрировано хорошее согласие результатов автора с результатами других исследователей, полученных



независимыми способами. Далее, экспериментальные результаты подтверждаются и моделированием процессов. Всё это обеспечивает **обоснованность выводов**, сделанных на основе полученных результатов.

По теме диссертации автором опубликовано 5 статей в рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ. Результаты работы докладывались на двух научных конференциях. Это даёт основание говорить о **достаточной апробации результатов** диссертационной работы.

### **Общая характеристика работы**

Диссертационная работа состоит из введения, трёх глав, заключения, списка литературы и трёх приложений. Работа изложена на 194 страницах, содержит 29 таблиц и 38 рисунков, библиографический список включает 186 наименований.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, представлены научная новизна, теоретическая и практическая значимость, положения, выносимые на защиту.

Первая глава является обзором научной литературы по теме диссертации. Дана общая информация о перовскитоподобных галогенидах, их структуре, разнообразии их подвидов, области применения их в современных устройствах. Далее рассмотрены вопросы стабильности галогенидных перовскитов, влияние внешних факторов, таких как температура, атмосфера, солнечное излучение и др., на их структуру и свойства. Особое внимание уделено твердым растворам перовскитных галогенидов, а также нарушениям их структуру под действием внешних агентов, сказывающейся на операционной стабильности устройств. В заключение главе обосновано соответствие применяемых в работе методов и подходов поставленным целям и задачам.

Вторая глава посвящена описанию методик синтеза и исследования бинарных галогенидов и твердых растворов на их основе. Уделено внимание методам независимой аттестации исследуемых соединений. Подробно



рассмотрены основные методы исследования, такие как рентгеноструктурный анализ твердых растворов, калориметрия растворения исследуемых соединений, дифференциальная сканирующая калориметрия, молекулярно-динамическое моделирование твердых растворов. В заключительной части описаны подходы к оценке колебательной энтропии смещения, температуры Дебая.

Третья, и заключительная, глава рассматривает непосредственно полученные экспериментальные результаты, проводится их обсуждение, анализ полученных зависимостей, формируются обещающие выводы, даются некоторые рекомендации по дальнейшей разработке тематики исследования. Глава состоит из четырех независимых разделов, каждый из которых отвечает на определенные вопросы, поставленные во введении диссертации и в первой главе. Здесь проводится взаимосвязь полученных структурных и термодинамических характеристик, исследованы фазовые переходы в системах  $\text{CsPbX}_3$  и твердых растворах на их основе, термодинамика образования тригалогенплюмбатов  $\text{CsPbX}_3$ , а также твердых растворов  $\text{APb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ .

В заключении сформулированы основные выводы диссертационной работы.

#### **Замечания по диссертации**

По содержанию работы, по методам получения результатов, по глубине анализа, по сделанным на их основе выводам серьезных замечаний у оппонента нет. Тем не менее, нельзя не указать на ряд мелких недостатков, касающихся, прежде всего, оформления рукописи. Перечислим их.

1. Удивительным представляется, что во введении, где формулируется актуальность работы, её значимость для развития науки и техники, где даётся самое базовое понятие о важности выбранной темы, отсутствуют ссылки на литературу. Создаётся впечатление, что автор сам «придумывает» актуальность.

2. Есть замечание по некоторым формулировкам, которые, будучи правильными по сути, заменяют общепринятые и усложняют восприятие работы. Например, на стр.6 «расслоение на отдельные кластеры, обогащённые по



отдельным компонентам», можно заменить на «фазовое разделение». Сюда же можно отнести и режущее глаз выражения, типа «электронные дырки» или обозначение формамидиния в химической формуле как  $(\text{NH}_2\text{-CH=NH}_2)$  вместо общепринятых FA или  $\text{CH}(\text{NH}_2)_2$ . Присутствуют и некоторые неточности. Например, ИТО обозначен как indium-doped tin oxide, хотя применяемый чаще всего материал имеет формулу  $(\text{In}_2\text{O}_3)_{0,1}(\text{SnO}_2)_{0,9}$ . Да и оцениваемый предел работы устройств на основе перовскитов в 1500 ч на порядок меньше текущих передовых устройств.

3. Из каких соображений определялся шаг  $x$  при исследовании частичного анионного замещения? Часто на практике используют составы типа  $\text{I}_{2,45}\text{Br}_{0,45}$  или  $\text{Br}_2\text{Cl}$ , что не соответствует выбранному шагу.

4. Особо хочется отметить, что автор привязывает выбор галогенидов на основе Br и Cl к их применению в составе солнечных ячеек. Однако галогениды на основе Cl не применяются в солнечных ячейках в следствие их низкой эффективности. Это же касается и твердых растворов, содержащих Cl. Тем не менее такие материалы находят широкое применение при создании перовскитных светодиодов (PeLED). Думаю, что стоило уделить внимание рассмотрению факторов деградации, возникающих при работе PeLED, а не солнечных ячеек.

5. Хотелось бы прояснить подробнее процедуру синтеза и исследования перовскитных материалов. Производился ли синтез в условиях атмосферы или инертных газов? Как долго в целом образцы контактировали с кислородом? Отмечалось ли влияние атмосферы?

6. По тексту диссертации автор часто использует приём «требуется отдельного более подробного рассмотрения и выходит за рамки целей и задач настоящей работы» (стр. 87, 106, 115, 125 и т.д.). Стоит ли об этом упоминать, если не планируешь проводить соответствующий анализ? Тем более, что логика повествования не требует упоминания этих «дополнений». Отдельно удивляет



такое заявление на стр. 140 с учётом проведенного молекулярно-динамического моделирования.

7. Невнятным выглядит заключительный вывод по п. 3.1. В текущей формулировке он читается как: «разница механических свойств чистых галогенплюмбатов формирует решетку их твердых растворов». Кроме того, прошу прояснить, что автор имеет ввиду под механическими свойствами?

8. Интерпретация некоторых зависимостей, как «куполообразных» вызывает сомнения. Например, рисунок 3.16б и рис. 3.23.б. Может быть здесь и далее (рис. 3.17-318) стоит рассмотреть возможность формирования нескольких областей с различными трендами (зависимостями).

9. На стр. 125 автор полагает, что «отрицательная энтальпия смешения в ряду  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  может быть объяснена таким же одновременным усилением катион-анионного взаимодействия  $\text{Pb}^{2+}\text{-X}^-$ ». Правильно ли я понимаю, что автор указывает на «усиление взаимодействия» при увеличении содержания Br? Считает ли автор связь Pb–Br «более сильной», чем Pb–Cl?

10. В работе использовалось молекулярно-динамическое моделирование. Однако оно не привлекается к обсуждению температур Дебая, удлинению связей, влиянию вращательных и колебательных движений в молекулах МА и т.п. Работа от этого сильно проигрывает.

11. В заключение хочется отметить отсутствие акцентированных выводов и рекомендаций в тексте диссертации. Вроде бы автор всё логично и полно обсуждает, приходит к определенным выводам, но они «размазаны» по тексту. Это же в полной мере относится и к формулировкам защищаемых положений, которым требуется больше конкретики.

### **Заключение**

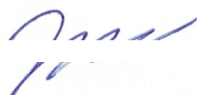
Диссертационная работа Мазурина Максима Олеговича «Синтез, структура и термодинамика органо-неорганических перовскитоподобных галогенидов» представляет собой законченное научное исследование. Полученные результаты соответствуют поставленным задачам и целям. Защищаемые положения



обоснованы. Разделы работы взаимосвязаны, выводы находятся в соответствии со полученными автором результатами. По актуальности поставленных задач, научной новизне и теоретической и практической значимости диссертационная работа **соответствует паспорту специальности 1.4.4 Физическая химия.**

**Диссертационная работа соответствует требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней УрФУ», т.е. представляет собой научно-квалификационную работу, в которой решена важная для развития физической химии гибридных галидных перовскитов научная проблема. Полагаю, что Мазурин Максим Олегович заслуживает присуждения ему степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 Физическая химия**

Официальный оппонент



И.С. Жидков

«19» июня 2024 г.

Сведения об официальном оппоненте:

Жидков Иван Сергеевич,

кандидат физико-математических наук, доцент,

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», доцент кафедры электрофизики Физико-технологического института.

Тел: +7 343 3759562; e-mail: i.s.zhidkov@urfu.ru

Юридический адрес: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19.

Телефон: +7 343 3754444

Эл.почта: contact@urfu.ru

Подпись Жидкова И.С. заверяю:

Ученый секретарь УрФУ



В.А. Морозова

