

## ОТЗЫВ

председателя диссертационного совета Чижова Юрия Владимировича на диссертацию Али Ибрагим Мохаммед Шарафелдин на тему: «Влияние гетеровалентного допирования на структуру и фотостимулированные процессы в галогенидном перовските CsPbBr<sub>3</sub>», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

. В рассматриваемой диссертационной работе приведены результаты исследования влияния гетеровалентного допирования ионами серебра и висмута на структуру и фотостимулированные процессы в галогенидном перовските CsPbBr<sub>3</sub>.

### **Актуальность темы выполненной работы.**

Получение и исследование свойств новых фотоактивных материалов с целью повышения их эффективности продолжает оставаться в мейнстриме физики конденсированного состояния. Особую важность данному исследованию придает глобальный энергетический кризис, разразившийся в последнее время, борьба за «зеленую энергетику», в том числе и за солнечную энергетику, формирующая запрос на создание новых материалов. Общеизвестным способом модификации базовых полупроводниковых материалов является метод допирования атомами различных элементов. В этой связи безусловный научный и практический интерес представляет создание и исследование материалов с новыми характеристиками, возникающими в результате комбинирования электронных свойств допантов в используемой перовскитной матрице. Все упомянутое выше делает диссертационную работу Али Ибрагима Мохаммеда Шарафелдина действительно актуальной.

### **Новизна полученных результатов.**

Впервые систематически проведено исследование влияния типа и концентрации гетеровалентного допанта на структуру и оптические свойства галогенидного перовскита CsPbBr<sub>3</sub>. Новым безусловно является применение метода фотостимулированного дефектообразования в допированном галогенидном перовските, что позволило более глубоко проникнуть и изучить поведение фотогенерированных дефектов.

**Достоверность** полученных данных и результатов базируется на высоком методическом уровне, который был обеспечен использованием арсенала современных физико-химических методов исследования, предоставляемого Научным Парком СПбГУ, и взаимной согласованностью полученных данных с известными опубликованными в научной литературе данными для галогенидных перовскитов. Результаты данной работы были опубликованы в 4-х статьях в рецензируемых журналах и докладывались на шести международных конференциях.

## . Общая характеристика работы

Диссертация Али Ибрагима Мохаммеда Шарафелдина состоит из введения и пяти глав.

**В первой главе** проведен анализ литературы, относящейся к теме диссертационной работы. Литературный обзор является достаточно полным, логически выверенным, хорошо написанным, дающим читателю полноценный материал для быстрого вхождения в тему исследования. Судя по обзору, автор диссертации хорошо знаком с современными представлениями о допировании как способе изменения электронной структуры полупроводниковых материалов.

**Глава 2**, где описаны синтез и методы физико-химической характеристики допированных материалов, составляет важную часть диссертации и прекрасно иллюстрирует те усилия, которые были предприняты для создания уникальных объектов исследования и изучения их структурных и электронных свойств. Детальность описания используемых методик исследования находится на высоком уровне. Сильной стороной работы является логичность выбора допантов и использование комплекса современных аналитических и спектральных приборов, включая методику **фотостимулированного дефектообразования**, что крайне редко встречается в стандартных работах по изучению влияния допирования на полупроводниковые материалы.

**В главе 3** представлены результаты изучения влияния гетеровалентного допирования на структурные свойства в перовските  $\text{CsPbBr}_3$ . На основе тщательных рентгенодифракционных исследований образцов  $\text{Ag-CsPbBr}_3$  и  $\text{Bi-CsPbBr}_3$  показано, что допирование Ag или Bi не изменяет кристаллическую структуру материала и сохраняет ее в виде единой орторомбической фазы. Установлено также, что с одной стороны допирование приводит к изменению объема элементарной ячейки, а с другой стороны сохраняется стабильность параметров решетки.

Анализ данных сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного рентгеновского анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии образцов  $\text{Ag-CsPbBr}_3$  подтвердили высокое качество полученных допированных материалов – их монофазность и однородность распределения допантов, несмотря на значительное распределение частиц перовскита по размерам. Представленные в главе 3 результаты существенно повышают доверие к данной работе в целом.

Важной частью рассматриваемой работы является **4 глава**. Оптические свойства и временная эволюция спектров поглощения полученных допированных перовскитов были подробно исследованы методом спектроскопии диффузного отражения. Это позволило выявить важные закономерности. Так выяснилось, что допирование Ag не влияет на фундаментальное поглощение света  $\text{CsPbBr}_3$  и не приводит к изменению оптической ширины запрещенной зоны, а допирование Bi значительно расширяет спектральную область поглощения. Еще большие различия были выявлены при исследовании кинетики изменения оптического поглощения после интенсивной засветки образцов. При изучении процессов фотостимулированного дефектообразования в чистом и допированном Ag и Bi перовските. Так, было показано, что эффективность фотостимулированного дефектообразования в Bi-допированном  $\text{CsPbBr}_3$  низкая, и материал ведет себя как сильно

фотоустойчивое твердое тело. В то же время, допирование Ag приводит к значительному увеличению эффективности фотостимулированного дефектообразования, и все указывает на возможность образования новых дефектных состояний, характерных для фоточувствительных твердых тел. Важнейшим результатом данной главы стала демонстрация возможности управления дефектными состояниями в перовскитах, а соответственно и оптическими свойствами, путем внешнего допирования.

В **Главе 5** рассмотрено влияние гетеровалентного допирования на фотолюминесцентные свойства чистых и допированных образцов галогенидного перовскита CsPbBr<sub>3</sub>. Автором установлено, что допированные перовскиты ведут себя по-разному: Ag-допирование не влияет как на интенсивность, так и на положение максимума экситонной полосы люминесценции, а допирование Bi напротив оказывает сильное влияние на интенсивность и параметры положения максимума полосы люминесценции. Установлено, что оба допанта Ag и Bi вызывают изменение полуширины полосы люминесценции, что автор обоснованно связывает с неоднородным уширением экситонной люминесценции, вызванной искажением решетки. При осмыслении эффекта тушения люминесценции автор логично подчеркивает ключевую роль внутренних дефектов. Значительную часть главы составляют результаты исследования по влиянию фотостимулированных процессов дефектообразования на процессы излучательной диссипации состояний дефектов, т.е. на экситонную фотолюминесценцию. Важным результатом данной главы стал вывод о механизме тушения люминесценции, вызванное фотооблучением образцов галогенидного перовскита, в основе которого лежит модель распада экситонов на этих фотоиндуцированных дефектах.

Из **Замечаний**, которые хотелось бы сделать, сформулирую только одно, но существенное: вызывает некоторое недоумение Рис. (3. 11), на котором представлены XPS-спектры Bi-допированных образцов. На обзорных и участковых спектрах энергии связи электронов, соответствующих образованию спин-орбитального дублета Bi4f, имеют существенно разные значения 270 эВ и 160 эВ.

В целом, диссертация Али Ибрагима Мохаммед Шарафелдина является законченным научным исследованием, безусловно актуальным, имеющим научную и потенциально практическую ценность, а полученные результаты обладают научной новизной. К достоинствам диссертации относятся последовательность и логичность построения, лаконичность изложения и обоснованность выводов. Диссертация хорошо оформлена, легко читается, что является несомненным достоинством работы. Защищаемые положения убедительно обоснованы, а новые результаты не противоречат известным представлениям физики конденсированного состояния. В научном плане совокупность полученных автором результатов создают прочный фундамент для прогнозирования и создания новых фотоактивных материалов с хорошо контролируемыми фотофизическими и улучшенными функциональными свойствами. Диссертация без сомнения является существенным научным вкладом в физику конденсированного состояния.

Диссертация Али Ибрагим Мохаммед Шарафелдин на тему: «Влияние гетеровалентного допирования на структуру и фотостимулированные процессы в галогенидном перовските CsPbBr<sub>3</sub>» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Али Ибрагим Мохаммед Шарафелдин заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния. Пункты 9 и 11 указанного Порядка диссертантом не нарушены.

Председатель диссертационного совета

Д. ф.-м.н., доцент, профессор с  
возложенными обязанностями  
заведующего кафедрой  
Фотоники



Чижов Юрий Владимирович

20 января 2022 года