

## ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Рябчука Владимира Константинович на диссертацию Али Ибрагим Мохаммед Шарафелдина на тему: «Влияние гетеровалентного допирования на структуру и фотостимулированные процессы в галогенидном перовските  $\text{CsPbBr}_3$ », представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

В диссертации Али Ибрагим Мохаммед Шарафелдина обобщены результаты экспериментального исследования фотостимулированных процессов в галогенидном перовските  $\text{CsPbBr}_3$ , допированном серебром ( $\text{Ag-CsPbBr}_3$ ) и висмутом ( $\text{Bi-CsPbBr}_3$ ). Эти исследования несомненно являются актуальными и практически значимыми, поскольку они относятся к бурно развивающейся в настоящее время междисциплинарной области науки и современных наукоемких технологий, относящихся к исследованиям и разнообразным применениям уникальных материалов – галогенидных перовскитов  $\text{ABX}_3$ . Известно, что структурные и оптические свойства галогенидных перовскитов, в частности,  $\text{CsPbBr}_3$ , который в представленной к защите работе является образцом сравнения, исследовались еще во второй половине прошлого века. Однако бум в исследованиях перовскитов  $\text{ABX}_3$  и близких к ним более сложных галогенидных перовскитов и композитов на их основе, начался в 2009 году после изобретения Цутуму Миясакой высокоэффективного солнечного элемента с органо-металлическими галогенидными перовскитами в качестве сенсibilизаторов. Сегодня эффективность перовскитных солнечных элементов приближается к теоретическому пределу и усилия исследователей направлены на преодоление их главного недостатка, а именно фото- и термической неустойчивости. Вместе с тем, исследования фундаментальных свойств галогенидных перовскитов далеко не закончены. Кроме того, наметились новые области их применения, такие как, например, создание лазеров, биомаркеров, фотодинамическая терапия и др. Поэтому исследования этих перспективных материалов, проводившиеся в последнее десятилетие можно назвать актуальными, практически значимыми и отличающимися новизной.

Вместе с тем, подчеркну новизну диссертационной работы Али Ибрагим Мохаммед Шарафелдина. Это, во-первых, системный подход к сравнительному изучению структурных и оптических свойств  $\text{CsPbBr}_3$  гетеровалентно допированного висмутом и серебром  $\text{CsPbBr}_3$  в представительных идентичных концентрационных рядах. Во-вторых, это также систематическое сравнительное исследование фотолюминесценции и фотостимулированного дефектообразования в допированных образцах  $\text{CsPbBr}_3$  методом спектроскопии диффузного отражения (СДО). Это позволило автору получить ряд действительно новых результатов (см. стр. 11). Замечу, что метод СДО, насколько мне известно, практически не используется в исследованиях фотоустойчивости перовскитов. При том, что СДО широко применяется при определении

ширины энергетической щели перовскитов и в исследованиях т.н. «сужения энергетической щели» допированных дисперсных перовскитов.

Структура работы Али Ибрагим Мохаммед Шарафелдина соответствует общепринятым стандартам. Диссертация написана на английском языке, текст объемом 133 страницы, всего с переводом на русский – 278 страниц. Она содержит введение, литературный обзор, главу с описанием техники и методики экспериментальных исследований и методов характеризации синтезированных образцов. В основные результаты описаны и обсуждены в трех главах. В главе 3 рассматривается влияние концентрации допантов (диапазон 0 - 0,44 ат.%, 5 образцов в двух рядах) на параметры кристаллической структуры  $\text{Ag-CsPbBr}_3$   $\text{Bi-CsPbBr}_3$ . В главах 4 и 5 представлены результаты изучения фотостимулированного дефектообразования и люминесценции соответственно. Выводы и основные результаты в данной работе представлены в последних параграфах 3,4 и 5-ой глав, а также в разделе «Заключение». Список цитированной литературы содержит 165 наименований. Из них 127 – статьи, опубликованные с 2016-го по 2021 г. В целом объем проведенных исследований и структура работы позволяют рассматривать ее как диссертационную.

Во «Введении» сформулированы цели и задачи работы. Литературный обзор (глава 1, 38 стр. текста) достаточно полно, насколько это возможно в бурно развивающейся области науки, отражает современное (до 2020 года) состояние исследований галогенидных перовскитов. При этом, наряду с обзором работ общего характера, некоторый акцент сделан на работах, посвященных исследованию неорганических допированных металлами перовскитов. Особое внимание автор уделяет рассмотрению люминесценции и фотостимулированного дефектообразования, что соответствует теме его работы и что следует отметить как достоинство литературного обзора.

В главе 2 описаны синтез образцов, техника и методика экспериментов, а также ряд методов характеризации состава и структуры образцов с использованием возможностей Ресурсного парка СПбГУ. Отмечу подробное описание модифицированного метода синтеза образцов, а также – использованные методы их характеризации (РФА, СЭМ, РФЭС, ЭДА, ААС), без которых решение поставленных в работе задач на современном уровне было бы невозможным.

Как несомненное достоинство работы Али Ибрагим Мохаммед Шарафелдина отмечу также тщательность исследования влияния допирования на структурные характеристики исследованных перовскитов (Глава 3).

Отмечу также результаты, полученные при изучении фотостимулированного дефектообразования в гетеровалентно допированных перовскитах  $\text{Ag-CsPbBr}_3$  и  $\text{Bi-CsPbBr}_3$ . Это, во-первых, демонстрация различий в фотоустойчивости перовскитов, допированных различными катионами. Во-вторых, это аргументы в пользу гипотезы о реализации в перовскитах механизма распада электронных возбуждений на структурные дефекты, полученные на основании сходства спектров поглощения  $\text{Bi}$ -компенсирующих собственных дефектов со спектрами поглощения фотоиндуцированных дефектов в  $\text{Ag-CsPbBr}_3$ . Наряду с этим, автор также рассматривает линейную составляющую кинетики окрашивания  $\text{Ag-CsPbBr}_3$  (рис. 4.12 b, см. также Глава 1, ур-ние 1.15) как аргумент в пользу

реализации этого механизма. Отмечу, что этот «кинетический аргумент» крайне слаб, поскольку линейная кинетика окрашивания при известных условиях реализуется и для механизма окрашивания с захватом фотоносителей биографическими дефектами.

Среди интересных и важных результатов, полученных при изучении люминесценции перовскитов и сделанных на их основании выводов (глава 5), отмечу, что установленные отличия во влиянии на экситонную люминесценции образцов с разными допантами - висмутом и серебром, и обсуждаемые в этой главе аргументы в пользу механизма распада экситонов на структурные дефекты (стр, 113, ур-ние 5.7) являются достаточно интересными. Подчеркну, что последнее есть следствие именно системного подхода к сравнительному изучению влияния гетеровалентного допирования галогенидных перовскитов  $\text{Ag-CsPbBr}_3$  и  $\text{Bi-CsPbBr}_3$  в представительных концентрационных рядах допантов, что является достоинством работы, о чем уже говорилось выше. Вместе с тем, как и при обсуждении того же механизма в главе 4, из текста диссертации осталось неясным следующее: Какова роль автолокализации экситонов в механизме их распада на дефекты? (What is the role of exciton self-trapping in the mechanism of their decay into defects?) В связи с этим также возникает вопрос: Известна ли для галогенидных перовскитов автолокализация экситонов в объеме или на поверхности? (Is self-trapping of excitons in the bulk or at the surface known for halide perovskites?)

Несмотря на поставленные вопросы, работа производит в целом достаточно хорошее впечатление, которое, к сожалению, значительно снижается ее существенными недостатками. Главным недостатком диссертационной работы является стиль (язык) ее изложения. Как следствие, читающему текст часто требуются значительные усилия для понимания, написанного и выявления положительных сторон работы. Наряду с этим текст диссертации местами выглядит плохо отредактированным, т.е. содержит многочисленные неточности, которые могли быть легко устранены. Ограничусь только несколькими примерами. Так, в формулах Кубелки-Мунка (ур-ния 4.3 и 4.4, стр. 77) один и тот же линейный показатель поглощения обозначен как  $\alpha$  и как  $k$  соответственно. При этом в пояснениях к уравнению 4.4 появляется коэффициент  $K$ , что соответствует оригинальной формуле Кубелки-Мунка. Однако в ур-ниях 4.3 и 4.4 используется знак равенства « $=$ », в то время как  $K \approx \alpha$ . Это же относится и к некоторым графикам, на которых отсутствуют экспериментально измеренные пары числовых значений («точки»), но представлены «гладкие кривые», по-видимому аппроксимации, к сожалению, без указания параметров аппроксимации (см., например, рис. 5.2.1, кривая 1, стр. 110). Отмечу также ряд обнаруженных несоответствий между номерами ссылок в тексте и списке цитируемой литературы. Так содержание работы (ссылка [73] из списка литературы) не имеет никакого отношения к проблеме, обсуждаемой в тексте со ссылкой под тем же номером (стр.77). В качестве пожелания на будущее я хотел бы обратить внимание автора на исключительную важность не только содержания, но и формы научных текстов.

И так, взвесив все «за» и «против» я пришел к следующему заключению:

Диссертация Али Ибрагим Мохаммед Шарафелдина 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.

Член диссертационного совета

д.ф.-м.н., б/з,

профессор физического ф-та

СПбГУ



Рябчук В.К.

Дата 15.01.2022