

## ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Мирочника Анатолия Григорьевича на диссертацию Баланова Михаила Ивановича на тему «Структурные, электронные и оптические свойства гибридных соединений на основе галогенидов свинца и гомологического ряда предельных диаминов вида  $[H_3N-(CH_2)_n-NH_3]PbX_4$  ( $n=4-8$ ,  $X=Cl, Br, I$ )», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Диссертационная работа Баланова Михаила Ивановича посвящена разработке методик получения гибридных органо-неорганических перовскитов, установлению их структурных, электронных и оптических свойств, а также выявлению зависимости свойств исследуемых гибридных соединений от характера катиона и аниона в их структуре.

Наличие неорганической подсистемы на основе галогенидных октаэдров свинца и органической подсистемы, состоящей из алкандиаминов, определяет особенности структуры гибридных соединений. Взаимодействие между этими подсистемами определяет эффективность процессов возбуждения, тип возбужденных состояний и эффективность их релаксации, в том числе люминесценции. Поскольку подобные объекты могут быть использованы в качестве фотоэлектрических устройств, то системное исследование зависимости структурных, электронных и оптических свойств от типа органического катиона и характера аниона обуславливают *актуальность* работы. *Научная новизна* заключается в синтезе ряда новых гибридных органо-неорганических перовскитов, изучении люминесцентных свойств широкой линейки гибридных соединений, выявлению зависимости между люминесцентными свойствами исследуемых соединений и их анионным и катионным составом, исследовании фазовых переходов гибридных кристаллов органо-неорганических перовскитов.

В ходе работы обнаружен эффект четности углеродного скелета органического катиона, представленного предельными диаминами в гибридных кристаллах. Установлено, что для хлоридных и бромидных кристаллов четный углеродный скелет способствует формированию двумерных кристаллов со слоями неорганических октаэдров, расположенных друг над другом без смещения; при этом в случае нечетного углеродного скелета октаэдры в двумерных гибридных кристаллах смещены друг относительно друга.

Автором установлено, что двумерные гибридные кристаллы являются прямозонными полупроводниками. При этом одномерные гибридные кристаллы, образованные иодидными производными с нечетным углеродным скелетом в составе органического катиона, являются непрямоzonными полупроводниками.

В ходе исследования установлено, что все двумерные гибридные кристаллы на основе галогенидов свинца и предельных алкандиаминов обладают люминесцентными свойствами, причем типичный спектр люминесценции этих соединений включает узкополосную люминесценцию автолокализованных экситонов и широкополосную люминесценцию экситонов, локализованных на дефектах.

РК №33-06-1192 от 06.12.2024

Автором обнаружены фазовые переходы в гибридных кристаллах на основе галогенидов свинца и гомологического ряда предельных диаминов.

Диссертационная работа изложена на 120 страницах, содержит 10 таблиц и 78 рисунков, состоит из введения, трех глав, заключения и библиографического списка. Во введении описаны актуальность, цели и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость работы, методология и методы исследования, а также личный вклад автора. Работа выглядит логически выстроенной и законченной. Результаты работы опубликованы в трех статьях в журналах, индексируемых базами данных Scopus и Web of Science.

*В первой главе* диссертации проведен анализ опубликованных ранее результаты в области получения неорганических и гибридных перовскитов, изучения их строения, оптических и люминесцентных свойств.

*Вторая глава* посвящена методике эксперимента; в ней исчерпывающе описаны использованные материалы, получение объектов исследования, методы характеристики объектов исследования и численных расчетов и компьютерного моделирования.

*В третьей главе* представлены данные о строении и оптических свойствах исследуемых гибридных перовскитов, проведено исследование фазовых переходов. Проведено исследование структуры гибридных перовскитов методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа. Автором проведен анализ зависимости структуры гибридных соединений от длины органической цепи и галогена, а также квантовохимические расчеты гибридных соединений. Изучены оптические свойства исследуемых соединений методами спектроскопии диффузного отражения, люминесцентной спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией. Автором определены работа выхода и потенциалы потолка валентной зоны, построены зонные структуры исследуемых гибридных соединений. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгеновской дифракции и люминесцентной спектроскопии изучены фазовые переходы в исследуемых соединениях.

*Достоверность* представленных результатов убедительно подтверждается большим объемом исследований, выполненных с применением широкого ряда современных методов анализа (рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, спектроскопия диффузного отражения, люминесцентная спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия).

*Личный вклад* автора является несомненным и состоит в постановке задач, проведении эксперимента, анализе и интерпретации полученных результатов, а также подготовке научных публикаций.

*Практическая значимость* диссертации заключается в выявлении зависимости между молекулярной структурой органического катиона и структурой и свойствами гибридных кристаллов, которые могут быть использованы для создания новых гибридных кристаллов с заданными структурными и оптическими свойствами.

По диссертации Баланова Михаила Ивановича возникли следующие вопросы и замечания:

1. На основании каких характеристик или параметров связи N-H... NaI в гибридных кристаллах были отнесены к водородным связям?
2. В чем причина несоответствия по интенсивности спектров возбуждения люминесценции и люминесценции в большинстве случаев (рис. 50, 51, 52, 55, 56, 57, 59, 60)
3. В работе имеется незначительное количество опечаток. Например, стр. 57 «уго ф».
4. В тексте диссертации присутствует значительное количество несогласованных предложений и неудачных выражений. Например, стр. 14 «синего сдвига», стр. 19 «По мере увеличения асимметрии лиганда увеличивается искажение октаэдров постепенно увеличивается», стр. 19 «обладают лучшим поглощением в видимой области», стр. 21 «наличие водородных связей уменьшает эффективные ... показывают», стр 52, 53, 54, 55, 56 «На Рисунок ... показано», и т.д.

Сделанные замечания не оказывают существенного влияния на общую положительную оценку диссертационной работы. Выносимые на защиту положения, научная новизна работы, ее научная и практическая значимость, а также представленные выводы замечаний не вызывают.

Диссертация Баланова Михаила Ивановича на тему «Структурные, электронные и оптические свойства гибридных соединений на основе галогенидов свинца и гомологического ряда предельных диаминов вида  $[H_3N-(CH_2)_n-NH_3]PbX_4$  ( $n=4-8$ ,  $X=Cl, Br, I$ )» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Баланов Михаил Иванович 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

Доктор хим. наук, заведующий  
лабораторией светотрансформирующих  
материалов Института химии ДВО РАН

Мирочник Анатолий Григорьевич

Дата: 03 декабря 2024

Подпись д.х.н. Мирочника А.Г. заверяю

Ученый секретарь ИХ ДВО РАН

к.х.н.



Маринин Д.В.