

## ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Рябчука Владимира Константиновича 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 научной специальности 1.3.8.

Физика конденсированного состояния

Диссертационная работа Баланова М.И. посвящена исследованию электронных, оптических и структурных свойств гибридных галогенидных перовскитов, содержащих катионы предельных алкандиаминов. Актуальность темы диссертации, а также ее новизна, практическая значимость и достоверность не вызывают сомнений.

Диссертация построена по классической схеме, содержит Введение, три главы, заключение и библиографический список. При этом в соответствии с современными тенденциями, ее объем невелик - работа включает 120 страниц, в том числе 10 таблиц и 78 рисунков. Библиографический список содержит 60 наименований. Во Введении приведены все необходимые формальные сведения о диссертации. Литературный обзор считаю очень удачным. Он краток, несмотря на обилие в научном сообществе публикаций, посвященных перовскитам. Автором выделено самое главное, относящееся к теме диссертации. Обзор критичен, в частности, большое внимание удалено анализу немногочисленных работ (ссылки 32-37 в тексте диссертации), касающихся эффекта четности-нечетности в галогенидных перовскитах, которые послужили основанием исследований, проведенных автором, в чем он, несомненно, преуспел.

Несмотря на небольшой объем диссертационной работы, автором выполнены масштабные экспериментальные исследования представительного класса гибридных перовскитов (15 образцов, многие из которых были синтезированы впервые). При изучении свойств галогенидных перовскитов были использованы разнообразные современные методы исследования, такие как рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ, методы оптической спектроскопии и люминесценции, методы фазового анализа, методы рентгеновской и фотоэлектронной спектроскопии и др. Экспериментальные результаты в ряде случаев были подтверждены расчетами методом теории функционала плотности (ТФП). Следует особо подчеркнуть, что в ряде случаев различные методы использовались для получения одних и тех же результатов. Это, например, относится к исследованиям фазовых переходов в гибридных перовскитах. Температуры фазовых переходов определялись методами сканирующей дифференциальной калориметрии, рентгеновской дифракции и люминесцентным методом. Все это повышает достоверность полученных результатов и свидетельствует о высоком экспериментальном мастерстве автора, характеризует его как успешного современного молодого ученого.

Не перечисляя всех результатов и достижений автора, ограничусь упоминанием только самых, на мой взгляд, интересных. Во-первых, это относится к так называемому «эффекту четности». Автором впервые обнаружено и проанализировано проявление эффекта четности углеродного скелета органического катиона, представленного

РК № 33-06-1190 от 06.12.2024

предельными алкандиаминаами, в гибридных перовскитах. Баланову М.И. удалось показать, что для хлоридных и бромидных кристаллов этот эффект проявляется в том, что все четные хлориды и бромиды являются прямозонными полупроводниками. Для иодидов эффект четности проявляется в изменении структурных свойств материала - четный углеродный скелет способствует формированию двумерных гибридных кристаллов, а нечетный приводит к образованию одномерных и нульмерных структур. Этот результат, несомненно, имеет большое научное значение. Вместе с тем, его практическая ценность состоит в возможности прогнозирования базовых свойств гибридных перовскитов. Во-вторых, это результаты исследования кристаллической структуры новых гибридных перовскитов на основе хлорида и бромида свинца с рядом предельных алкандиаминов. И наконец, это обнаружение и исследование фазовых переходов перовскитах с в теми же органическими катионами.

Как и всякая большая работа, рассматриваемая диссертация не липена недостатков. Это, прежде всего, часто встречающиеся при изложении материала особенности стилистики и языка автора, которые затрудняют понимание текста и удивляют, принимая во внимание качество описываемых результатов. Так, например, в тексте встречаются слишком длинные предложения (более 60 слов, с. 4, 2-ой абзац). А в подписи к рисунку 65 видим: «Спектры обрыва... и спектры валентной зоны...». Спектр обрыва? Речь идет о рентгено- и фотоэлектронных спектрах образца  $(C_4)DAPbBr_4$ . При прочтении диссертации для меня остались неясными ряд утверждений автора, в связи с чем возникли вопросы:

1. Почему длинноволновые полосы в спектрах эмиссии люминесценции материалов связываются с локализацией экситонов на дефектах? Из спектров возбуждения такой люминесценции можно заключить, что она идентична рекомбинационной люминесценции дефектов (см., например, рисунок 50).
2. В чем отличия эмиссии люминесценции экситона, локализованного на дефекте и эмиссии рекомбинационной люминесценции на том же дефекте?

Сделанные замечания и поставленные вопросы не относятся к основным результатам работы, не затрагивают основных выводов и защищаемых положений диссертации и не снижают высокой оценки проведенных исследований. Полученные М.И. Балановым результаты существенно расширяют наши представления об оптических электронных и структурных свойствах гибридных органо-неорганических низкоразмерных перовскитов.

С учетом всего вышесказанного полагаю:

Содержание диссертации 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 специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния).

Диссертация является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, имеющей значение для развития соответствующей отрасли знаний, либо изложены новые научно обоснованные технические, технологические или иные решения и разработки, имеющие существенное значение для развития страны.

Нарушений пунктов 9, 11 Порядка присуждения Санкт-Петербургским государственным университетом ученой степени кандидата наук мною не установлено.

Диссертация соответствует критериям, которым должны отвечать диссертации на соискание ученой степени кандидата наук, установленным приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете» и рекомендована к защите в СПбГУ.

Член диссертационного совета  
доктор физ.-мат. наук,  
профессор кафедры фотоники СПбГУ

— — — — —  
B.K. Рябчук



Личную подпись  
B.K. Рябчук  
заверяю  
И.О. начальника отдела кадров №2  
И.И. Константинова И.И. Константинов  
06.12.2024