

Министерство науки и высшего образования  
Российской Федерации

УТВЕРЖДАЮ

федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение  
высшего образования

«Московский физико-технический институт»  
(национальный исследовательский университет)  
(МФТИ, Физтех)

Юридический адрес: 117303, г. Москва,  
ул. Керченская, дом 1 А, корпус 1

Почтовый адрес: 141700, Московская обл.,  
г. Долгопрудный, Институтский переулок, 9

Тел.: +7(495) 408-42-54, факс: +7(495) 408-68-69

info@mipt.ru

17.10.2024 № 6.02-05/8877  
на № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_



Проректор по научной работе

Баган Виталий  
Анатольевич

2024 г.

### ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию **Баланова Михаила Ивановича**  
«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

### Актуальность темы исследования

Диссертация посвящена комплексному изучению структурных, электронных и оптических свойств гибридных соединений на основе галогенидов свинца и гомологического ряда предельных диаминов вида  $[H_3N-(CH_2)_n-NH_3]PbX_4$  ( $n=4-8$ ,  $X=Cl, Br, I$ ). Отличительной особенностью гибридных органо-неорганических материалов является наличие двух подсистем, органической и неорганической, характер взаимодействия которых определяет эффективность процессов фотовозбуждения и релаксации различных возбужденных состояний, в том числе люминесценции гибридных материалов. Другой важной отличительной особенностью низкоразмерных гибридных материалов является их структурная анизотропия, что открывает возможности управления возбуждением, переносом заряда и излучательной релаксацией. Способность органического катиона и аниона изменять оптические и люминесцентные характеристики гибридных кристаллов делает актуальным

исследование закономерности изменения свойств гибридных соединений от размера органического катиона и природы аниона в их структуре. Подобные материалы могут быть перспективными для практического применения в различных областях оптоэлектроники и фотовольтаики.

### Научная новизна

В результате проведенных исследований впервые были получены 5 новых гибридных соединений:  $[\text{H}_3\text{N}-(\text{CH}_2)_5-\text{NH}_3]\text{PbCl}_4$ ,  $[\text{H}_3\text{N}-(\text{CH}_2)_7-\text{NH}_3]\text{PbCl}_4$ ,  $[\text{H}_3\text{N}-(\text{CH}_2)_8-\text{NH}_3]\text{PbCl}_4$ ,  $[\text{H}_3\text{N}-(\text{CH}_2)_5-\text{NH}_3]\text{PbBr}_4$  и  $[\text{H}_3\text{N}-(\text{CH}_2)_7-\text{NH}_3]\text{PbBr}_4$ , при этом для первых четырех определены параметры элементарной ячейки. Впервые проведен системный анализ закономерностей люминесцентных свойств гибридных кристаллов на основе галогенидов свинца и гомологического ряда предельных диаминов вида  $[\text{H}_3\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_3]\text{PbX}_4$  ( $n=4-8$ ,  $\text{X}=\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ ) в зависимости от их анионного и катионного состава, а также описаны их фазовые переходы.

### Практическая значимость работы

Полученные структурные данные о новых соединениях, разработанные методики синтеза новых соединений и оптимизированные методики синтеза для ранее описанных соединений, а также исследованные оптические и электронные характеристики образцов и выявленные на их основе закономерности между природой органического катиона, типом аниона и свойствами гибридных кристаллов могут быть использованы в дальнейшем для создания материалов с заданными функциональными свойствами.

### Основные научные результаты

- 1) Впервые описана кристаллическая структура новых гибридных кристаллов:  $[\text{H}_3\text{N}-(\text{CH}_2)_5-\text{NH}_3]\text{PbCl}_4$ ,  $[\text{H}_3\text{N}-(\text{CH}_2)_7-\text{NH}_3]\text{PbCl}_4$ ,  $[\text{H}_3\text{N}-(\text{CH}_2)_8-\text{NH}_3]\text{PbCl}_4$ ,  $[\text{H}_3\text{N}-(\text{CH}_2)_5-\text{NH}_3]\text{PbBr}_4$  и  $[\text{H}_3\text{N}-(\text{CH}_2)_7-\text{NH}_3]\text{PbBr}_4$ .
- 2) Впервые обнаружено и проанализировано проявление эффекта четности углеродного скелета органического катиона. Для хлоридных и бромидных образцов четный углеродный скелет в структуре органического катиона способствует формированию двумерных гибридных кристаллов со слоями

неорганических октаэдров, расположенными друг над другом, без смещения, тогда как нечетный углеродный скелет способствует формированию двумерных гибридных кристаллов со слоями неорганических октаэдров, смещенными друг относительно друга на половину ширины октаэдра. Для иодидных образцов четный углеродный скелет в структуре органического катиона способствует формированию двумерных гибридных кристаллов, тогда как нечетный углеродный скелет способствуют формированию одномерных и нульмерных структур.

- 3) Установлено, что двумерные гибридные кристаллы являются прямозонными полупроводниками. Показано, что иодидные гибридные кристаллы с нечетным углеродным скелетом в структуре органического катиона, формирующие одномерную структуру, являются непрямоzonными полупроводниками.
- 4) Показано, что при формировании гибридных кристаллов наблюдается два конкурирующих процесса разупорядочения неорганической подрешетки: внутренний, характеризуемый искажением формы каждого октаэдра или смещением атомов свинца в октаэдрах из центрального положения, и внешний, характеризуемый сохранением относительного совершенства самих октаэдров, но проявляющийся в наклоне октаэдров друг относительно друга.
- 5) Показано, что все двумерные гибридные кристаллы проявляют люминесцентные свойства. Люминесценция гибридных кристаллов может включать узкополосную люминесценцию, широкополосную люминесценцию или обе эти полосы, что определяется катионным и анионным составом гибридного кристалла: для хлоридных гибридных кристаллов характерно наличие только широкополосной люминесценции; для бромидных и иодидных кристаллов характерно наличие обеих полос люминесценции; для бромидных кристаллов соотношение интенсивностей узкополосной и широкополосной люминесценции зависит от размера органического катиона и уменьшается по мере его роста. Энергия авто-локализации свободных

экситонов для бромидных гибридных кристаллов лежит в диапазоне от 20 до 31 мэВ, для иодидных – от 11 до 31 мэВ.

б) Установлены фазовые переходы в гибридных кристаллах.

Результаты данного исследования приведены в 3-х публикациях в международных рецензируемых журналах Q1.

### **Замечания**

Существенные замечания по диссертации отсутствуют. Имеющиеся непринципиальные замечания носят характер пожеланий и уточнений, ничуть не снижая общего положительного впечатления о работе:

- 1) При использовании терминов «двумерный», «одномерный» и «нульмерный» для описания структурных характеристик гибридных кристаллов следовало бы дать пояснение, что эти понятия относятся не в целом к структуре кристалла, а именно к описанию неорганической подсистемы октаэдров.
- 2) На стр.33 не описана пробоподготовка образцов для СДО. Очевидно были использованы неразбавленные порошки исходных веществ, тем не менее это следовало указать.
- 3) Отсутствует отдельный список сокращений, принятых в диссертации
- 4) Следовало бы привести анализ сопоставления люминесцентных, оптических и электронных характеристик исследуемы образцов с уже известными и хорошо исследованными гибридными перовскитоподобными аналогами.
- 5) В работе присутствуют незначительные стилистические погрешности.

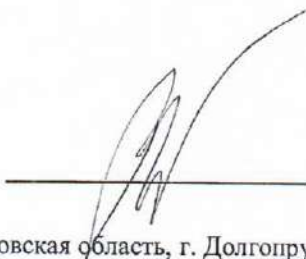
### **Заключение**

Диссертация Баланова М.И. грамотно написана, логически выстроена и хорошо оформлена. В работе показан высокий научный уровень обсуждения результатов. Достоверность полученных в работе результатов и сделанных на их основе выводов не вызывает сомнений. Основные положения работы были полностью отражены в 3-х публикациях.

В целом диссертация «Структурные, электронные и оптические свойства гибридных соединений на основе галогенидов свинца и гомологического ряда предельных диаминов вида  $[H_3N-(CH_2)_n-NH_3]PbX_4$  ( $n=4-8$ ,  $X=Cl, Br, I$ )» является завершённым научным исследованием. Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния: : 1) Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы и свойств неорганических и органических соединений как в кристаллическом (моно- и поликристаллы), так и в аморфном состоянии, в том числе композитов и гетероструктур, в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления; 2) Теоретические расчеты и экспериментальные измерения электронной зонной структуры, динамики решётки и кристаллической структуры твердых тел.

Отзыв на диссертацию обсуждён и одобрен на расширенном научном семинаре Центра фотоники и двумерных материалов МФТИ, Физтех «14» октября 2024 г., протокол № 7.

Доктор физ.-мат. наук



Большаков Алексей Дмитриевич

**Почтовый адрес:** 141700, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский пер.,9

**Телефон:** 8 (495) 000-00-00,

**Адрес электронной почты:** [bolshakov.ad@mipt.ru](mailto:bolshakov.ad@mipt.ru)

**Организация – место работы:** федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)», Центр фотоники и двумерных материалов

**Должность:** директор

**Web-сайт организации:** <https://mipt.ru>