ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

РАХМОНОВА ХАЙЁМА РАУФОВИЧА

«Первопринципные расчеты геометрических, эластичных и электронных свойств галогенных перовскитов групп $CsPbX_3$»,

представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Актуальность темы исследования. Среди альтернативных традиционному сжиганию углеродсодержащего топлива подходов к получению электроэнергии особое место по уровню экологической безопасности занимает прямое превращение в нее энергии солнечного света. В последние годы среди фотопоглощающих материалов в устройствах прямого преобразования световой энергии значительное внимание международного научного сообщества привлекают галогенидные перовскиты свинца $APbX_3$ (A – крупный однозарядный катион (Cs или аммоний с органическими заместителями), X = I, Br, Cl) благодаря низкой стоимости синтеза по сравнению с традиционно применяемым в этой области поликристаллическим кремнием при достигнутой в последнее время высокой эффективности преобразования энергии. Особого внимания заслуживают материалы на основе $CsPbX_3$, которые широко применяются в качестве основных исходных компонентов поглощающих слоёв солнечных преобразователей. Однако данные материалы демонстрируют нестабильность при воздействии факторов окружающей среды, таких как влажность (влияние которой может быть значительно уменьшена капсулированием), температура и ультрафиолетовое излучение, ограничивающими их широкое практическое применение. В связи с чем установление эффектов, обусловленных изменением химического состава и фазового состояния, является критически

важным для целенаправленного дизайна цезий-содержащих галогенидных перовскитов свинца, обеспечивающего закономерное повышение их стабильности и эффективности.

Для таких исследований в частности и материаловедения в целом важную роль играет возможность замены трудоемких и длительных экспериментов различными расчетными подходами, проводимыми, например, в рамках теории функционала плотности (DFT). Такие расчетные подходы могут играть ключевую роль в интерпретации экспериментальных данных и установлении взаимосвязей между различными свойствами неорганических галогенидных перовскитов свинца. Несмотря на широкое применение DFT для изучения свойств $CsPbX_3$ (X = I, Br, Cl), системное понимание влияния матрицы, фазового состава и локального окружения на электронные свойства $CsPbX_3$ остаётся ограниченным. Выявление механизмов влияния фазового и композиционного состава является необходимым условием для целенаправленного повышения стабильности и эффективности данных материалов. Не менее важно при применении расчетных методов понимание степени точности соответствия результатов таких расчетов экспериментальным данным и причин их возможного различия.

С учётом этих обстоятельств, цель рассматриваемой диссертационной работы состояла в систематическом применении DFT расчетов для исследования влияния свойств матрицы, локального координационного окружения и фазовых переходов на оптоэлектронные свойства $CsPbX_3$, и сопоставления полученных расчетными методами результатов с имеющимися в литературе экспериментальными данными.

Научная новизна полученных в работе результатов заключается в том, что в ней впервые:

- **установлен** определены наиболее устойчивые конфигурации анионного распределения по структурным позициям в смешанных перовскитах $CsPbI_2Br$, $CsPbIBr_2$, $CsPbI_2Cl$, $CsPbICl_2$, $CsPbBr_2Cl$, $CsPbBrCl_2$ и CsPbIBrCl;

- **проанализирована** расчетная механическая стабильность различных кристаллических модификаций рассматриваемых галогенидов посредством вычисления и анализа упругих констант α -, γ - и δ фаз и выявлено, что фазы γ - $CsPbBr_3$ и δ - $CsPbCl_3$ не удовлетворяют критериям стабильности, что указывает на их структурную нестабильность; предложены причины механической нестабильности в данных кристаллических решётках;

- **изучен** вклад расчетных длин связей Pb-X и формирующих эти связи атомных орбиталей в электронную структуру, в частности в положение валентной зоны и зоны проводимости, в различных фазах, показано наличие сильной корреляции ширины запрещённой зоны с параметрами кристаллической решётки и длиной связи;

- **выявлено** отсутствие систематической корреляции между шириной запрещённой зоны и упругими параметрами и обнаружено, что длина связи Pb-X может служить надёжным структурным индикатором для целенаправленного управления шириной запрещённой зоны.

Достоверность результатов диссертационной работы обеспечена тем, что они базируется на использовании мощного теоретического аппарата DFT, а также подтверждаются систематическим сравнением рассчитанных структурных параметров и электронных свойств с доступными в литературе экспериментальными данными, демонстрирующим во многих случаях достаточно хорошее качественное, а часто и количественное согласие.

По материалам диссертации **опубликованы** 8 научных работ, 5 из которых опубликованы в журналах из Перечня периодических изданий, рекомендуемых ВАК РФ, в том числе (4 из них) в журналах, индексируемых журналы в базе Scopus. Результаты работы были многократно доложены на национальных и международных научных конференциях.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 114 листах машинописного текста и состоит из введения, трех глав и заключения, включающего в себя основные выводы. Диссертация содержит

52 рисунка и 8 таблиц. Библиографический список состоит из 105 источников.

Во введении обоснована актуальность исследуемой темы, сформулированы цели и задачи диссертационной работы. Показаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

Первая глава носит обзорно-методический характер и посвящена современному состоянию исследований галогенидных перовскитов, перспективам их применения в фотоэлектрических технологиях, а также теоретическим основам первопринципных расчётов, использованных в диссертационной работе.

Во **второй главе** представлены результаты первопринципного исследования структурных и упругих свойств α-, γ- и δ-фаз $CsPbX_3$ (X = I, Br, Cl).

В **третьей главе** исследована электронная структура α-, γ- и δ-фаз $CsPbX_3$ (X = I, Br, Cl) и установлена её взаимосвязь с химическим составом, фазовым состоянием, геометрическими и упругими характеристиками.

В **заключении** обобщены основные результаты диссертации и сделанные по ним выводы, логично следующие из содержания глав и соответствующие цели работы.

При этом, по рассмотренной диссертационной работе можно сформулировать следующие **вопросы и замечания**:

1. В названии работы говорится о «первопринципных расчетах», но автор использует несколько различных функционалов, дающих при расчете различные значения физических параметров, сравнивает эти значения с экспериментальными данными из литературы, то есть делает именно эмпирический выбор наиболее, по его мнению, подходящего функционала. Насколько корректен в этом случае термин «первопринципный расчет»?
2. По результатам проведенных расчетов автор пишет о фазовых переходах в рассматриваемых системах, есть ли в литературе экспериментально установленные условия (температура, давление)

таких фазовых переходов? Совпадают ли они (если отличаются, то насколько) с результатами, полученными в данной работе?

3. По результатам проведенных расчетов автор делает вывод о механической неустойчивости фаз γ-$CsPbBr_3$и δ-$CsPbCl_3$, но при этом ссылается на литературные данные по исследованию структуры и свойств фазы γ-$CsPbBr_3$ (то есть авторами этих статей данная фаза была получена). В связи с этим можно ли считать достоверным результатом вывод о ее механической нестабильности, или это скорее ошибка расчета? Проводились ли автором расчеты фононных дисперсионных кривых и, если проводились, все ли их результаты имели физический смысл (не было ли отрицательных или мнимых частот колебаний, имели ли акустические ветви нулевые частоты в центре зоны Бриллюэна)?
4. Насколько можно считать достоверными результаты расчетов плотности электронных состояний, если полученные в их результате ширины запрещенных зон существенно отличаются от приведенных в литературе экспериментальных данных (до 39% от экспериментальных значений для α-$CsPbI_3$и 17% для γ-$CsPbI_3$)?
5. Автор пишет о зависимости ширины запрещенной зоны от длины связи Pb-X, но эта зависимость появляется из-за того, что упомянутая длина связи является монотонной функцией от числа электронов во взаимодействующих атомах. Не корректнее ли писать в этом случае о зависимости от атомного номера галогена, которая к тому же выглядит близкой к линейной (коэффициент корреляции >0,99)? Проведение автором полинома 2 порядка по 3 точкам вряд ли можно считать удачной аппроксимацией, поскольку по 3 точкам такой полном проводится однозначно, и может давать ложные экстремумы, например непонятно, можно ли придавать физический смысл минимуму на рис. 37(а).

Приведенные вопросы и замечания не уменьшают положительное впечатление от рассмотренной работы и носят во многом дискуссионный

характер. Работа Рахмонова Х.Р. представляет собой завершенное исследование, выполненное на высоком научном уровне. Положения, выносимые автором на защиту обоснованы и следуют из полученных в работе результатов.

Заключение.

Диссертационная работа Рахмонова Хайёма Рауфовича «Первопринципные расчеты геометрических, эластичных и электронных свойств галогенных перовскитов групп $CsPbX_3$» соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям по пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент,
доктор химических наук по специальности 02.00.21. Химия твердого тела,
доцент, профессор кафедры междисциплинарного материаловедения
факультета наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова

Кнотько Александр Валерьевич

06.11.2026

Подпись Кнотько А.В. заверяю

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», факультет наук о материалах
Адрес: 119991, г. Москва, ГСП, Ленинские горы, вл.1, стр. 73
Телефон: +7 (495) 932-88-77
E-mail: fnm@org.msu.ru