

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук Удаловой Натальи Николаевны
на тему: «Химическая и фотохимическая деградация гибридных
галогеноплюмбатных перовскитов»
по специальности 02.00.21 – «Химия твёрдого тела»

Диссертационная работа Удаловой Н. Н. посвящена исследованиям процессов химической и фотохимической деградации гибридных галогеноплюмбатных перовскитов, а также определению подходов по повышению стабильности приборных характеристик для устройств на их основе.

Тематика диссертационной работы Удаловой Н.Н. затрагивает ключевую проблему развития технологии фотовольтаики на галогенидных перовскитах, а именно разложение фотопоглощающих слоев и коррозию гетерограниц в тонкоплёночных устройствах. Современный научный задел по долговременной стабилизации перовскитных фотопреобразователей, в основном, представлен описанием явлений и феноменов, имеющих корреляцию к изменениям приборных характеристик. Решение проблемы стабилизации работы перовскитных фотопреобразователей возможно лишь с фундаментальным пониманием механизмов химических процессов деградации, протекающих в тонкоплёночных устройствах. Именно в этом направлении были проведены исследования Удаловой Н.Н., поэтому данная диссертационная работа является актуальной. Непосредственно были изучены процессы фотохимической коррозии структур металл/полупроводник, динамика разложения перовскитов в присутствии кислорода, а также предложены методы поверхностной пассивации, что говорит о комплексной работе в контексте решения критически важных проблем стабильности перовскитной фотовольтаики.

В целом диссертация Удаловой Н.Н. является законченной исследовательской работой, в которой представлены последовательное выявление критических факторов деградации гибридных галогеноплюмбатных перовскитов в различных катионных композициях и многослойных структурах с зарядо-транспортными материалами и электродами. В первой главе диссертации представлен аналитический обзор литературы, в котором проведен исчерпывающий анализ области исследований, по которой проведена работа. В заключении к главе формулируется мотивация решения конкретных научных проблем, проводится постановка задачи.

Во второй главе описаны экспериментальные и аналитические методики, оптоэлектронные и электрофизические свойства материалов, используемых в работе.

В третьей главе диссертации Удаловой Н.Н. ведётся представление результатов работы, их обсуждение и анализ. В первом разделе главы представлены результаты исследований стабильности металлических электродов и зарядо-транспортных слоев под воздействием продуктов распада гибридных галогенидных перовскитов. Выявлены и определены механизмы формирования йодокупратов и йодоауратов метил аммония, представлены и проанализированы трехкомпонентные фазовые диаграммы изученных систем, а также определены наиболее химически стабильные органические материалы р-типа для формирования стабильного гетероперехода с галогеноплюмбатами. Во втором разделе 3-й главы представлены результаты определения продуктов деградации йодоплюмбатов методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Автором показаны методические преимущества использования ИК-лазера (1064 нм) для определения колебательных мод, соответствующим решеточным колебаниям связей Pb-I, и использования зеленого лазера для идентификации колебаний полийодид-аниона I₃⁻ и молекулы I₂ в составе высших полийодидов. Разработанная методика применялась для определения динамики формирования PbO, жидких полийодидов и молекулярного йода в

тонких пленках и порошках для одно и мультикатионных гибридных перовскитов в присутствии кислорода, а также при воздействии внешних факторов. Анализ применения методики также продемонстрировал практическую пользу для применения лазерного скрайбирования. В работе Удаловой Н.Н. показаны преимущества лазерной обработки в потоке инертного газа, что позволяет избежать образования PbO и способствует удалению других продуктов деградации (I_2 , MAI_x , CH_3NH_2 и др.) посредством их испарения или фотолиза. На основе полученных результатов спектроскопии КР были сформулированы механизмы окислительно-восстановительных реакций, локализация и лимитирующие стадии при фотохимической деградации гибридных йодоплюмбатов, что является первой работой по системному анализу процессов деградации, объединяющим воздействие внешних факторов и собственных заряженных дефектов.

В третьем разделе представлена уникальная методика *in-situ* фотометрического определения продуктов фотохимической деградации перовскита по изменению интенсивности фотолюминесценции материала со временем. Разработанный метод позволил в реальном времени фиксировать скорости генерации йода для различных химических составов перовскитов и определить наиболее стабильный - $FA_{0.85}Cs_{0.15}PbI_3$. Комплексный анализ данных фотометрии позволил найти соответствие к изменениям структурных и поверхностных свойств тонких пленок гибридных перовскитов и сформулировать принципы фотохимической деградации гибридных йодоплюмбатов.

На основе полученных результатов Удалова Н.Н. сформулировала стратегию по поиску новых подходов для пассивации поверхности микрокристаллических пленок гибридных галогенидных перовскитов с применением слоистых йодоплюмбатов на основе катионов бутиламмония, 1,4-бутандиаммония и полифункциональных цвиттер-ионов (мельдоний и L-карнитин). Результатом апробации новых подходов стало выявление критических проблем использования слоистых перовскитов: снижение

фотопроводимости, подавление динамики роста зерен при кристаллизации, и как следствие, потеря шунтирующих свойств и повышение контактного сопротивления при измерении приборных характеристик ПСЭ в стандартных условиях. Использование полифункциональных цвиттер-ионов (мельдония и L-карнитина) позволило замедлить формирование продукта распада перовскита (в случае MAPI это Pb, в случае MAFAPI – PbI₂) при более высокой концентрации пассиватора. В результате фотоэлементы с пассивацией поверхности продемонстрировали достаточно высокую устойчивость в течение 500 ч

Поэтому, стоит заключить, что основные положения работы по определению связи составов продуктов разложения перовскитов к парциальному давлению кислорода, стабильности различных конфигураций слоистых галогеноплюмбатов, механизмов коррозии контакта перовскит/металл, а также разработанные методики пассивации поверхности, тестирования термической стабильности и формулирование обобщённой модели фотохимической деградации полностью обоснованы в соответствии с полученными результатами.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием широкого комплекса современных физико-химических методов анализа материалов, подтвержденной эффективностью новых разработанных методик (фотометрии динамики образования продуктов распада перовскитов), а также сопоставлением некоторых полученных в работе данных с опубликованными результатами работ других авторов, выполненных для аналогичных систем.

Новизна данной работы подтверждается детальным описанием механизмов химической или фотохимической деградации перовскитов, в каждом из этапов работ, как для упрощённых структур металл/полупроводник, полупроводник/ЗТМ, так и для n-i-p фотоэлементов. Системный анализ, выполненный на таком высоком уровне, является первой подобной работой в области. Новые предложенные методики пассивации

поверхности являются уникальным, и демонстрируют высокий потенциал для прототипирования перовскитных солнечных элементов и модулей. Все это стоит отнести к несомненным достоинствам работы. Публикации Удаловой Н.Н., представленные в 11 научных статьях (4 статьи в зарубежных научных журналах, 7 тезисах докладов на всероссийских и международных научных конференциях), а также активное участие в международных конференциях не вызывает сомнений в выполнении исследований на самом высоком уровне.

Однако представленная работа также не лишена недостатков:

В разделе по исследованию динамики и природы коррозии зарядо-транспортных слоев при контакте с галогенидными перовскитами представлены данные для материалов p- и n- типа селективной проводимости. Для дырочно-транспортных слоев были определены стабильные материалы – РТАА, CuPc в то время, как после выявления процессов стремительной коррозии материала n-типа – РСВМ не было предложено альтернатив.

Сравнение стабильности приборных характеристик в разделе 3.5.3 для опорных конфигураций солнечных элементов с фотопоглощающим слоем МАРАPI и устройств, модифицированных мельдониом и L-карнитином, осложнено ввиду существенного статистического разброса. Не до конца ясной остается мотивация для выбора концентраций узкого диапазона 0,25 - 0,50 г/л для используемых пассиваторов (оптимальность величины концентрации определена по крайним точкам выбранного диапазона), что требует более детального обсуждения.

На рисунке 121 изображены графики стабильности значений КПД при постоянном насыщении для устройств на основе МАРАPI. Существенный рост КПД для опорных образцов от ~10 % до более 16 % спустя 60 часов после фото насыщения требует более развернутых комментариев.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.

Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.21 – «Химия твёрдого тела» (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Удалова Наталья Николаевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – «Химия твёрдого тела».

Официальный оппонент:

Кандидат технических наук,

старший научный сотрудник лаборатории перспективной солнечной энергетики Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»)

САРАНИН Данила Сергеевич



03 декабря 2021 г.

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

05.27.06 – Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники

Адрес места работы:

119049, Москва, Ленинский проспект, д. 4

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»), лаборатория перспективной солнечной энергетики