

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке «Федерального государственного бюджетного учреждения высшего образования и науки «Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж.И. Алфёрова Российской академии наук»

Д.ф.-м.н., чл.-корр. РАН

А.Ю. Егоров



М.п.

2022 г.

Отзыв ведущей организации

«Федерального государственного бюджетного учреждения высшего образования и науки «Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж.И. Алфёрова Российской академии наук»

о диссертационной работе **Гостищева Павла Андреевича «Сl-анионное легирование тонкопленочных галогенидных перовскитов для инвертированных p-i-n солнечных элементов и модулей с повышенной фотостабильностью»**, представляемой на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.2.3 — «Технология и оборудование для производства материалов и приборов электронной техники»

Недорогие, чистые и возобновляемые источники энергии необходимы для человечества в условиях сокращения полезных ископаемых и перехода от топливной энергетики к альтернативным источникам. Несмотря на тот факт, что практически все коммерчески доступные солнечные панели представлены кремниевой (Si) подложечной технологией (поликристаллической, монокристаллической, гетероструктурами) и тонкопленочными неорганическими структурами CIGS, CdTe, большое внимание ученых привлекает технология гибридных фотопреобразователей на основе метало-органических перовскитных полупроводников.

Значительный интерес к галогенидным перовскитным полупроводникам со стороны научного сообщества возрос в последнее десятилетие из-за быстрого роста эффективности преобразования энергии (КПД). С 2009 года по сегодняшний день, значение КПД увеличилось с 3,9% до 25,8 %. Увеличение выходной мощности перовскитных солнечных элементов было достигнуто благодаря уникальному сочетанию оптических и полупроводниковых свойств поглощающих пленок, таких как высокий коэффициент поглощения, перестраиваемость ширины запрещенной зоны от 1,3 до 2,7 эВ, относительно высокая диффузионная длина носителей заряда по сравнению с органическими полимерами. Жидкофазное нанесение и широкоформатная печать открывают перспективы для дешевого промышленного производства с низкими капитальными затратами. Несмотря на значительный прогресс в росте КПД перовскитных солнечных элементов, долгосрочная стабильность является критическим ограничивающим фактором для этого типа фотоэлектрических технологий.

Потери в мощности перовскитных солнечных элементов в основном связаны с процессами разложения молекул перовскита в фотопоглощающем слое и миграцией точечных дефектов. Несовершенства кристаллической структуры, такие как поверхностные состояния на границах зерен и точечные дефекты, действуют как триггеры для разложения перовскитных пленок и деградации интерфейсов в устройстве.

В диссертационной работе Гостищева П.А. представлена многоэтапная разработка технологий повышения мощности и стабильности р-і-n солнечных элементов, включающая в себя новый прекурсор для формирования слоя р-типа NiOx, оптимизацию транспортных слоев и металлических контактов для достижения высокой фотостабильности, исследование стабилизации солнечных элементов и модулей на основе двухкатионного перовскита CsFAPbI3 с помощью добавок на основе Cl. Определена эволюция энергетических уровней дефектов в р-і-n ПСЭ при условиях светового насыщения. Выявлено влияние заряженных дефектов на производительность и долгосрочную стабильность устройств на основе CsFAPbI3 с и без Cl-анионного замещения.

Важной особенностью работы является масштабирование технологии перовскитных солнечных элементов до широкоформатных модулей. Таким образом, автор учитывает важные аспекты технологии перовскитной фотовольтаики и специфику эксплуатации устройств. Тема диссертации полностью соответствует направлению из Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации, касающегося перехода к экологически чистой и ресурсосберегающей энергетике, повышения эффективности добычи и глубокой переработки

углеводородного сырья, формирования новых источников, способов транспортировки и хранения энергии.

Таким образом, исследования, изложенные в диссертации Гостищева П.А., несомненно, являются актуальными.

Целью представленной работы является повышение стабильности и эффективности планарных р-і-п перовскитных оленчных элементов и модулей с Cl-анионным легированием тонкопленочных галогенидных перовскитов и оптимизация конструкции солнечного элемента..

Работа отвечает критерию **новизны**, так как в ней:

1. применены новые органические комплексы трисэтилендиамина ацетата никеля в качестве слоя р-типа;
2. разработана технология хлор анионного замещения в составе перовскита для повышения приборных характеристик фотопреобразователей и стабильности фазового состава;
3. определены численные параметры точечных заряженных дефектов в структуре солнечного элемента и их изменение при хлор анионном замещении.
4. выявлена специфика химического взаимодействия фотопоглощающих слоев с органическими зарядо-транспортными материалами.

К наиболее значимым результатам, приведенным в диссертационной работе Гостищева П.А., можно отнести следующие:

1. Применен новый органический комплекс трисэтилендиамина ацетата никеля (TED-NiA) для селективно-транспортного слоя р-типа в ПСЭ, позволивший получать тонкопленочные гомогенные сплошные пленки NiOx жидкостными методами нанесения, обеспечивающих КПД фотопреобразователей >15 %.
2. Разработаны методы хлор анионного замещения в составе тонких пленок перовскита CsFAPbI3 для повышения приборных характеристик фотопреобразователей и фазового состава поглощающих слоев.
3. Определены типы точечных заряженных дефектов в р-і-п приборных структурах фотопреобразователей на основе перовскита CsFAPbI3 и изменение численных параметров глубоких рекомбинационных уровней (концентрация, энергия активации, сечение захвата) при хлор анионном замещении в химическом составе фотопоглощающих слоев.

4. Выявлена специфика химического взаимодействия фотопоглощающих слоев CsFAPbI₃ с органическими зарядо-транспортными материалами, а также влияние типа приборной гетероструктуры на динамику фазовой сегрегации при хлор-анионом замещении.

Достоверность полученных методологических и экспериментальных результатов является результатом широкого использования современных экспериментальных установок и методов физического эксперимента. Достоверность выводов и заключений подтверждается использованием современных методов диагностики свойств материалов и структур, служивших объектами проведённых исследований. Приведенные результаты хорошо согласуются с известными теоретическими и экспериментальными данными.

Практическая значимость работы заключается:

1. В разработке и исследовании нового металло-органического комплекса TED-NiA для жидкофазного нанесения тонких слоев NiOx с низкотемпературным отжигом (300 °C). Использование данных слоев позволило получить ПСЭ с КПД более 15 %.

2. Повышении размеров зерен тонкопленочных структур Cs_{0,2}FA_{0,8}PbI₃ со 120 до 190 нм при вводе CsCl в химический состав перовскита. Повышен уровень фотолюминесценции в пленках Cs_{0,2}FA_{0,8}PbI₃-xClx более чем в 2 раза. Выявлен синий сдвиг края спектров поглощения на ~0,015 эВ и уменьшении энергии Урбаха на 0,003 эВ для структур Cs_{0,2}FA_{0,8}PbI₃-xClx.

3. Повышена стабильность перовскитных солнечных элементов малой площади (0,14 см²) с 1128 ч до 2820 ч и с 587 ч до 1400 ч для модулей (6 см²), что увеличило стабильность в среднем более чем в 2,3 раза как для солнечных элементов малой площади, так и для модулей.

4. Разработана технология Cl-анионного замещения в двухкатионных перовскитах, которая позволила увеличить КПД устройств с малой площадью 0,14 см² с 18,06 % до 20,13 %, мини-модулей с площадью 6 см² с 15,34 % до 17,08 % и изготовить модуль с площадью 35 см², демонстрирующий КПД 13,98 %.

Вопросы и замечания по диссертации

1. В работе говорится о том, что введение анионов хлора позволяют увеличивать размер зерен из-за образования дополнительных межфазных комплексов, что замедляет процесс нуклеации, однако детально данный процесс не был изучен.

2. На рисунке 24 представлены исследования морфологии пленок и показано увеличение размеров зерен при введении анионов хлора, однако исследовалась только поверхность пленок и отсутствуют данные по исследованию зерен в объеме.

3. Отсутствие (частичное) погрешностей на экспериментальных графиках, а также аналитических расчетов по полученным данным.

4. В достаточной мере не объяснены причины существенного снижения КПД при масштабировании модулей.

5. В работе периодически встречаются формулировки неакадемической терминологии такие как «лучшие устройства» и англицизмы, а также опечатки.

Сделанные замечания носят частный характер и не ставят под сомнения основные результаты и выводы диссертации, не снижают научной и практической значимости диссертации.

Рекомендации по использованию

Результаты диссертационной работы могут быть рекомендованы для ознакомления и использования специалистами в области тонкопленочных оптоэлектроники ведущих научно-исследовательских организаций и промышленных предприятий: ГК «Хевел», АО «НПП «КВАНТ», ООО «НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике», Холдинг «Росэлектроника», Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе РАН, Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН, Национальный исследовательский университет ИТМО, Институт синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова РАН, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова.

Помимо этого, полученные результаты и разработанные методы следует рекомендовать для использования в учебном процессе при подготовке магистров и аспирантов в области электроники, нанoeлектроники и альтернативной энергетике.

Общая оценка диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, заключения и списка используемых источников из 162 наименований. Работа изложена на 103 страницах

машинописного текста, содержит 44 рисунка, 5 таблиц, 6 формул. В заключении приведено обобщение полученных результатов и выводы, отражающие результаты исследований.

Структура и содержание работы свидетельствуют о том, что в целом диссертация представляет собой завершённое научное исследование, в котором продемонстрирована актуальность, новизна и перспективность подходов. Выводы и заключения обоснованы и имеют научную и практическую ценность для разработок в области создания новых функциональных материалов.

Апробация работы выполнена публикацией 4 статей в базах цитирования SCOPUS и WoS, тезисов 3 докладов по теме диссертации. Основные результаты работы были представлены и обсуждались на международной конференции «Physics of light-matter coupling in nanostructures - 2019», МИСиС (Москва-Суздаль); международной конференции PERENHAR nanoGe и международной конференции MAPPIC (Москва).

Публикации в авторитетных изданиях и выступления на международных конференциях свидетельствуют о том, что полученные автором диссертации результаты соответствуют уровню современной науки.

Заключение

Диссертационная работа Гостищева Павла Андреевича является завершённой научно-исследовательской работой, выполненной автором на высоком научном и техническом уровне. Результаты и выводы диссертации являются достоверными и научно-обоснованными. Автореферат и публикации полно и правильно отражают содержание диссертации и её основные положения и выводы. По своей актуальности, научной новизне, практической значимости, достоверности, а также объёму выполненных исследований и личному вкладу соискателя диссертационная работа Гостищева Павла Андреевича «Cl-анионное легирование тонкоплёночных галогенидных перовскитов для инвертированных p-i-n солнечных элементов и модулей с повышенной фотостабильностью» полностью отвечает требованиям, предъявляемым к диссертациям в соответствии с пп.9-14 «Положения о порядке присвоения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г., а её автор Гостищев Павел Андреевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.2.3 — «Технология и оборудование для производства материалов и приборов электронной техники».

Диссертационная работа, автореферат, публикации и доклад соискателя и настоящий отзыв рассмотрены и утверждены на научном семинаре лаборатории Возобновляемых источников энергии «Федерального государственного бюджетного учреждения высшего образования и науки «Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет Российской академии наук» (Протокол №1 от 12 декабря 2022 г.).

Отзыв составил:

Заведующий лабораторией ВИЭ

СПбАУ РАН им. Ж.И. Алфёрова

д.ф.-м.н., профессор

Тел.: +7 (812) 297-21-45

e-mail: imukhin@spbau.ru

И.С. Мухин

ПОДПИСЬ ЗАВЕРЯЮ



Специалист по кадрам

Рекалова Л.М.

« 12 » 12 2022