

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации

Саранина Даниила Сергеевича

«Технология жидкофазного получения и легирования тонкоплёночных перовскитов для повышения эксплуатационных характеристик солнечных батарей на их основе»,

представленной на соискание учёной степени

доктора технических наук по специальности

2.2.3 Технология и оборудование для производства материалов

и приборов электронной техники

При разработке высокоэффективных фотопреобразователей (ФЭП) одним из ключевых физико-технологических факторов, обеспечивающим срок службы и эффективность преобразования излучения является способность контролировать концентрацию и распределение посторонних примесей и собственных дефектов внутри кристаллической решётки кристалла ФЭП. В последние несколько лет гибридные перовскиты класса $APbX_3$ (где А – органический или неорганический катион, Х – галоген) завоевывают всё больший интерес благодаря уникальному сочетанию оптических и электрических свойств, а также потенциальной низкой себестоимости изготовления. Однако проблемы с высоким уровнем дефектности, подвижностью галогенид-ионов и нестабильностью структуры в отличие от других полупроводниковых материалов часто приводят к быстропротекающим деградационным процессам. В представленной диссертационной работе автор использует подходы, характерные для исследований особо чистых полупроводников, то есть основное внимание уделяется тщательному управлению процессами легирования и внесения пассивирующих агентов, а также детальному контролю фазового состава на стадии синтеза.

Актуальность темы определяется глобальным стремлением к созданию высокоэффективных и долговечных тонкоплёночных солнечных модулей, которые смогли бы конкурировать с коммерческими фотоэлементами на базе кремния, $CdTe$, $CIGS$. Несмотря на значительные успехи в лабораторных условиях (КПД свыше 25% на малых площадях), перовскитные ФЭП пока ограничены стабильностью к влаге, к высоким температурам и к комплексным эксплуатационным факторам. В диссертации предложены подходы, которые позволяют решить часть этих проблем путём внедрения целевых легирующих агентов (Ti_3C_2 , хлорид-содержащие добавки) и настройки технологического процесса, что подтверждено аналитическими методами и практическими испытаниями относительно крупных модулей.

Из автореферата следует, что диссертация содержит введение, пять глав и заключение, а также включает развернутый список литературы, отражающий современное состояние мировой научной базы по теме исследования.

Во введении сформулированы постановка задачи и цели работы, где подчёркивается необходимость обеспечения высокой степени чистоты в процессе создания перовскитных слоёв с целью снижения рекомбинационных потерь и

повышения устойчивости к внешним воздействиям. Даны чёткие формулировки научной новизны и значимости, исходя из понимания подвижности примесей в гибридных системах и уязвимостей межфазных границ.

Первая глава посвящена обзору современных исследований в сфере тонкоплёночных перовскитов, описывает их кристаллохимические особенности и кратко сравнивает с традиционными полупроводниковыми материалами. Автор, опираясь на опыт материаловедения особо чистых полупроводников (кремний, GaAs), акцентирует внимание на том, что хоть в гибридных перовскитах многие процессы (например, миграция ионов) развиваются быстрее, базовые принципы управления дефектностью (снижение ловушек, оптимизация зонной структуры, контроль химического состава) остаются критично важными.

Во второй главе детально рассмотрены способы жидкофазного осаждения и кристаллизации. Описывается методология слот-матричной (slot-die) печати, позволяющей добиться равномерного формообразования плёнки на больших площадях, а также вакуумная обработка мокрых плёнок (ОМПВ), способствующая вытеснению остаточных растворителей и нежелательных молекулярных примесей. Приводятся причины выбора определённых прекурсоров, излагаются технические условия и параметры (температура, скорость нанесения, формула растворителей), при которых достигается минимизация примесного фона и максимальная кристаллическая однородность.

Третья глава сфокусирована на примесных и дефектных состояниях в перовскитных поглощающих плёнках и детальном анализе их влияния на КПД и долговечность. Автор демонстрирует, что контролируемое легирование хлоридными ионами (Cl^-) и использование 2D-максенов Ti_3C_2 в качестве модификаторов межфазных границ позволяет целенаправленно изменять уровни дефектности, управлять энергетическими барьерами и снижать миграцию подвижных ионов к электродам. Исследования с помощью адмиттансной спектроскопии, DLTS, обратной R-DLTS раскрывают механизмы рекомбинации на ловушках и подтверждают эффект подавления глубинных состояний в условиях внесения конкретных легирующих агентов.

В четвёртой главе подробно описаны технологические этапы формирования модулей и особенности структурирования слоёв методами лазерной абляции (P1, P2, P3) на длине волны 355 нм. Уделено особое внимание электродным покрытиям и их совместимости с перовскитной плёнкой. Показано, что корректные параметры скрайбирования позволяют добиться требуемой геометрии ячеек при минимальном уровне дефектов по краям реза, что существенно для надёжной межъячеечной коммутации. Подчёркивается, что такие мероприятия особенно критичны, когда речь идёт о высокочистых технологиях, так как любая механическая или химическая неоднородность многократно усиливает коррозионные и рекомбинационные процессы.

Пятая глава содержит основные результаты апробации созданных солнечных модулей и батарей: оцениваются стабильность, мощностные показатели (4,7–6,4 Вт для элементов 100×100 мм и раскладываемых панелей), а также ресурсные испытания до

3000 часов в условиях фотонасыщения и термической нагрузки. Примечательно, что разработанные подходы позволяют модифицировать межзеренные границы так, чтобы минимизировать вклад подвижных примесей и сохранив при этом высокий КПД даже в масштабированных конфигурациях.

Научная новизна данной работы, в контексте высокочистого материаловедения, заключается прежде всего в том, что автор успешно адаптирует принципы селективного легирования и глубокой пассивации, традиционно применяемые для кремниевых и арсенид-галлиевых систем, к быстроразвивающейся области перовскитных плёнок. Автор показывает, что внедрение хлорид-содержащих агентов может эффективно воздействовать на формирование собственных точечных дефектов, при этом повышается термическая и химическая стабильность кристаллита. Также впервые предлагается использовать в жидкофазном цикле нанесения сверхтонкие слои Ti_3C_2 , выполняющие роль барьерного покрытия для ингибирования миграции йодид-ионов к электродам.

Достоверность достигается широким спектром экспериментов. Упоминается серия патентов и актов внедрения, что подтверждает применимость результатов в реальной технологической среде. Широта аналитических методов (рентгенофазовый анализ, спектроскопия глубоких уровней, профилирование дефектов) соответствует профессиональному уровню исследований в области физических свойств полупроводников.

С практической точки зрения высокочистые перовскитные плёнки позволяют достичь стабильно высоких значений КПД и долговечности. В работе изложены технологические карты, описывающие, как именно нужно подбирать концентрацию Cl^- , каким образом интегрировать Ti_3C_2 в межфазные слои и в какие моменты производить вакуумную постобработку. Описан процесс целевого экструзии (slot-die) и вакуумной сушки, который потенциально совместим с промышленными конвейерными линиями изготовления солнечных модулей. Эксперименты демонстрируют, что при правильном контроле состава можно уменьшить уровень перехвата фотоносителей рекомбинационными центрами и, таким образом, увеличить ресурс устройства (T80, 2000–3000 часов и более), что является весомым подтверждением оптимальной «чистоты» плёнки.

В качестве замечаний по работе следует отметить следующее. Интересно было бы рассмотреть поведение синтезированных перовскитов при циклической температурной нагрузке (например, более 100–200 циклов от -40 до $+85$ °C), чтобы подтвердить отсутствие или замедление «расползания» примесей или существенного изменения границ раздела за счёт механических напряжений. Перспективным может стать перенос предложенной методики на системы Sn–Pb, где свинец частично заменяется менее токсичным оловом. Было бы полезно понять, сохраняют ли Cl^- и Ti_3C_2 такие же барьерные и стабилизирующие функции в случаях иных валентных состояний и химических взаимодействий. Данные замечания не умаляют высокого уровня работы и полученных результатов.

Отдельное внимание в работе уделено сопряжению перовскитных плёнок с металлизированными контактами, поскольку именно на границах «перовскит–металл» часто зарождаются коррозионные процессы и внезапные деградации. Разработанный способ многоступенчатого лазерного скрайбирования (P1, P2, P3) минимизирует дополнительные дефекты по краям отреза, сохраняя ровную топографию и требуемую чистоту границы, что существенно упрощает герметизацию и повышает производственный выход годных модулей.

Содержание автореферата полностью соответствует содержанию заявленной темы, цели и задачам диссертационной работы, а её результаты однозначно свидетельствуют о полном соответствии требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям по специальности 2.2.3 – «Технология и оборудование для производства материалов и приборов электронной техники».

Рекомендую положительно оценить представленную работу и считаю, что её автор, Саранин Д.С., заслуживает присуждения искомой учёной степени доктора технических наук. Диссертационная работа заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 2.2.3 – «Технология и оборудование для производства материалов и приборов электронной техники».

Содержание автореферата диссертации «Технология жидкофазного получения и легирования тонкопленочных перовскитов для повышения эксплуатационных характеристик солнечных батарей на их основе» и выводы в полной мере соответствуют требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в НИТУ МИСИС П 710.05-24, предъявляемым на соискание степени доктора технических наук, а её автор, Саранин Данила Сергеевич, заслуживает присуждения ему степени доктора технических наук по специальности 2.2.3 – «Технология и оборудование для производства материалов и приборов электронной техники».

Отзыв составил: Лагов Петр Борисович
Начальник отдела научного центра
сертификации элементов и оборудования
АО «Российские космические системы»

(д.т.н., специальность 05.27.01 «Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и нано-электроника, приборы на квантовых эффектах»), доцент
Телефон (495) 673-94-30

Адрес: Авиамоторная ул., д. 53
г. Москва, Россия, 111250



10.02.2025

ДИРЕКТОР ПО ПЕРСОНАЛУ
А. И. Орлов