

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Козодаева Максима Геннадьевича

на диссертационную работу Амасева Дмитрия Валерьевича  
«Фотоэлектрические явления в тонких пленках гибридных металлоорганических  
перовскитов на основе  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ »,  
представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук  
по специальности 1.3.8 – «Физика конденсированного состояния»

Актуальность работы: диссертация Д.В. Амасева посвящена изучению фундаментальных свойств тонких пленок гибридных металлоорганических перовскитов на основе  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , полученных одноступенчатым методом, а также их модификации под действием длительного освещения, температуры или воздушной среды. Поиск новых материалов для задач фотовольтаики и оптоэлектроники является востребованным направлением исследований в физике полупроводников. Среди перспективных материалов за последнее десятилетие особое место занимают гибридные металлоорганические перовскиты на основе  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . Несмотря на большое количество публикаций, посвященных данному материалу, физика процессов в неупорядоченных полупроводниках остается малоизученной. В частности, анализ характера поведения фотопроводимости материала при различных температурах и в различных участках видимого спектра, может позволить описать протекающие электронные процессы, что может повысить эффективность его использования в оптоэлектронных устройствах.

Структура и содержание работы: текст диссертации содержит введение, три главы, заключение и список литературы. Во введении представлено обоснование актуальности темы диссертации, выдвинута цель и поставлены задачи работы, отмечена научная новизна работы и её практическая значимость, перечислены выносимые на защиту научные положения. Первая глава является вводной и посвящена анализу литературы по выбранному направлению исследований. В частности, приведено описание структурных, электронных, и оптических свойств перовскита  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . Показано, что в имеющейся литературе остается неизученным вопрос фотоэлектрических свойствам данного материала, на основании чего были сформулированы задачи диссертации. Во второй главе диссертации описан способ получения исследуемых образцов, а также набор экспериментальных методик, использованных для исследования структурных, электрических и фотоэлектрических свойств синтезированных пленок перовскитов  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . Третья глава является основной и в полной мере отражает результаты диссертации, а именно результаты исследований структурных и фотоэлектрических свойств пленок  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . Приведены результаты рентгеноструктурного анализа плёнок, атомно-силовой микроскопии поверхности и сканирующей электронной микроскопии, после чего описаны результаты изучения электрических и фотоэлектрических свойств перовскита. Проведен анализ температурной зависимости темновой проводимости и фотопроводимости, спектральных зависимостей фотопроводимости при различных температурах. Обнаружено необычное поведение фотопроводимости при низких температурах (160 К), что объясняется изменением структуры вблизи температуры фазового перехода. Показано, что длительное освещение белым светом приводит к

метастабильному увеличению фотопроводимости в ограниченной области спектра. Продемонстрировано, что атмосфера воздуха приводит к увеличению проводимости и фотопроводимости перовскита  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , что объясняется ролью кислорода в качестве легирующей примеси. Также продемонстрировано, что температурный отжиг пленок  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  приводит к формированию двухфазной структуры, причем вклад в фотопроводимость от каждой из фаз отражается на спектральной зависимости фотопроводимости и может быть контролироваться данным параметром. В заключении представлены результаты работы.

Результаты работы достаточно полно отражены в 8 печатных работах, входящих в список рекомендованных ВАК изданий. Часть результатов опубликована в рецензируемых международных изданиях, индексируемых Scopus, и успела получить положительную оценку научного сообщества. Результаты работы прошли квалифицированную апробацию на 8 конференциях.

Научная новизна работы заключается в том, что автором были получены новые экспериментальные данные, описывающие электрические и фотоэлектрические свойства пленок гибридного металлорганического перовскита MAPbI<sub>3</sub>, а также обнаружено аномальное поведение его фотопроводимости вблизи температуры фазового перехода. Данные результаты могут найти практическое применение при создании тонкопленочных фотодетекторов и солнечных элементов.

Замечания по диссертационной работе: несмотря на общий высокий уровень работы считаю необходимым отметить ряд замечаний:

- Стоит пояснить смысл используемого термина «метастабильное изменение» (стр. 6);
- На стр. 15 фигурирует речевой оборот «качество материала». Не совсем понятно идёт ли речь об упорядоченности кристаллических зёрен, их распределении по размеру и ориентации, наличии посторонних примесей или о чём-то другом;
- В качестве метода создания плёнок MAPbI<sub>3</sub> выбрано центрифугирование раствора. Однако, детали процесса описаны недостаточно подробно. В частности, не совсем понятно действительно ли кристаллизация плёнки происходит именно на этапе сушки при температуре всего 100°C. Также не обозначены границы применимости метода, а именно возможность контроля размера кристаллического зерна или фазового состава получаемых плёнок. Исследовался ли химический состав получаемых образцов или для данной задачи химическая чистота не играет принципиальной роли? На стр. 50 фигурирует утверждение «...наблюдались особенности в поведении фотопроводимости некоторых перовскитных образцов». Однако, в описании процесса синтеза не были обозначены варьируемые параметры. Чем примечательны именно эти образцы?
- На рисунке 3.11 (стр. 56) наблюдается гистерезис зависимости проводимости перовскита от температуры: «..при температурах выше 70°C происходит удаление в результате нагрева влаги и (или) кислорода с поверхности или из объема образца перовскита». Однако, эффективного удаления влаги из объёма следовало бы ожидать при температурах более 100°C. Успевало ли в данных условиях наступать тепловое равновесие перед снятием экспериментальной точки? Если гистерезис действительно обусловлен наличием влаги, то при повторной развертке по температуре он должен исчезнуть. Проводился ли такой эксперимент?

- На стр. 57-58 предприняты попытки разделить прыжковый и активационный механизмы транспорта. В обоих случаях экспериментальные точки достаточно хорошо аппроксимируются по обеим моделям. Однако, предпочтение отдано активационному механизму. Полагаю, что для выяснения механизма транспорта недостаточно одних лишь температурных зависимостей - нужны также зависимости от электрического поля, снятые при нескольких температурах (например, формула Шкловского);
- На рисунках 3.11 и 3.17 температурной зависимости проводимости образца перовскита от температуры есть разногласия: в одном случае ветвь нагрева идёт выше ветви охлаждения, в другом случае наоборот. Как это объяснить?

Указанные замечания имеют характер научной дискуссии, ни в коей мере не ставят под сомнение квалификацию диссертанта и не снижают общую положительную оценку работы.

Заключение: Диссертация Амасева Дмитрия Валерьевича «Фотоэлектрические явления в тонких плёнках гибридных металлоорганических перовскитов на основе  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ » является завершённой научно-квалификационной работой, результаты которой вносят существенный вклад в область исследования фотоэлектрических свойств тонких плёнок гибридного металлоорганического перовскита MAPI. По объёму результатов, достоверности, научной и практической значимости выводов она удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 - Физика конденсированного состояния.

#### Автор отзыва

ФИО: Козодаев Максим Геннадьевич

Ученая степень: кандидат физико-математических наук

Год присуждения ученой степени и научная специальность, по которой присуждена

ученая степень: 2022 год, специальность 01.04.07 - Физика конденсированного состояния

Ученое звание: нет

Место работы: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)»

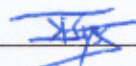
Структурное подразделение: Центр коллективного пользования уникальным научным оборудованием в области нанотехнологий

Почтовый адрес: МО, г. Долгопрудный, Институтский пер., д. 9

Должность: старший научный сотрудник

Контактная информация: [kozodaev.mg@mipt.ru](mailto:kozodaev.mg@mipt.ru) ([kozodaev@phystech.edu](mailto:kozodaev@phystech.edu)), тел. +7(929)677-5467


Дата 18 декабря 2023

 /Козодаев М. Г.

Подпись Козодаева М.Г. удостоверяю

Ученый секретарь МФТИ, к. ф.-м. н.



 /Евсеев Е. Г.