

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Гладышева Павла Павловича

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»

В виду своих замечательных оптических и электрофизических свойств перовскиты являются чрезвычайно перспективными материалами для фотовольтаики, фотоники и других технических систем. Однако для их широкого применения необходимо еще проведение углубленных исследований для понимания их функционирования и достижения их устойчивости. Диссертационная работа Амасева Д.В. посвящена исследованиям фотоэлектрических свойств тонких пленок гибридных перовскитов  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . Основные исследования были направлены на изучение фотопроводимости этого нового и перспективного материала. Полученные результаты представляют интерес как с фундаментальной точки зрения – описаны электронные процессы, происходящие в тонких пленках, так и с прикладной точки зрения – рассмотрено влияние воздействия внешней среды на фотоэлектрические параметры исследуемого материала.

### **Актуальность**

Диссертация Амасева Д.В. посвящена актуальной теме – исследованию фотоэлектрических свойств тонких пленок  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , а также влиянию внешней среды на электрические и фотоэлектрические свойства.

Тонкие пленки на основе  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  относятся к классу неупорядоченных полупроводников и привлекают особое внимание исследователей. Исследуемый материал демонстрирует высокую эффективность преобразования солнечного света. По этой причине понимание электронных процессов, происходящих в  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , позволит повысить эффективность работы оптоэлектронных устройств, солнечных элементов и других устройств, в которых может использоваться исследуемый материал.

### **Новизна и достоверность**

В диссертационной работе Амасева Д.В. представлены результаты исследований фотоэлектрических свойств тонких пленок перовскитов  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . Автором впервые были получены спектральные зависимости фотопроводимости материала, температурные зависимости фотопроводимости. Обнаружено необычное поведение фотопроводимости в

области низкотемпературного (160 К) фазового перехода: при уменьшении температуры фотопроводимость уменьшается, а затем резко увеличивается. Это связано с изменением ширины запрещенной зоны в результате перестройки кристаллической структуры.

В работе также представлены новые результаты влияния внешнего воздействия – термического отжига, длительного освещения и атмосферы воздуха. Показано, что длительное освещение приводит к обратимому изменению формы спектральной зависимости фотопроводимости пленок  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . В результате такого воздействия в запрещенной зоне формируются локализованные состояния, которые приводят к увеличению фотопроводимости в соответствующей области спектра.

Атмосфера воздуха приводит к увеличению фотопроводимости материала. Кислород, находящийся в воздухе, играет роль легирующей примеси, что приводит к уменьшению концентрации рекомбинационных центров и увеличению времени жизни носителей заряда и, как следствие, увеличению фотопроводимости.

Показано, что термический отжиг приводит к изменению формы спектральной зависимости фотопроводимости пленок  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  вследствие образования фазы  $\text{PbI}_2$ . При этом соотношение фаз влияет на вклад различных факторов на фотопроводимость и может контролироваться спектральными методами.

Достоверность полученных результатов определяется применением современного оборудования и оригинальных методик исследования, а также хорошей воспроизводимостью результатов. Результаты работы опубликованы в 13 работах, в том числе 2 статьи в журналах из Перечня ВАК, 6 статей в журналах, индексируемых в Web of Science, Scopus, а также в 5 сборниках трудов конференций. Также результаты прошли апробацию на российских и международных конференциях.

### **Общая характеристика работы**

Диссертационная работа Амесева Д.В. изложена на 113 страницах и состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы, содержащего 116 источников, и приложения, содержащего список опубликованных автором работ по теме диссертации.

Во введении обоснована актуальность работы, обозначены цели. Сформированы научная новизна, практическая значимость, положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен литературный обзор, в котором описаны основные имеющиеся сведения по теме диссертации. Также указаны пробелы в имеющихся в литературе сведениях, что позволило аргументированно сформулировать задачи диссертационной работы.

Во второй главе описаны экспериментальные методики, используемые для проведения исследований. Представлены описания методов структурного анализа, а также приведено

описание основной экспериментальной установки для исследования фотоэлектрических свойств тонких пленок полупроводников.

В третьей главе представлены основные результаты исследования и их обсуждение. Приведено описание исследуемых образцов, результаты структурного анализа. Приведены результаты исследования электрических и фотоэлектрических свойств тонких пленок  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . Представлены результаты воздействия воздуха, длительного освещения и термического отжига на электрические и фотоэлектрические свойства исследуемых образцов пленок перовскитов. Представлены результаты возможного использования исследуемого материала в качестве фотодетектора фоторезистивного типа.

В заключении сформулированы основные результаты работы.

Автореферат адекватно и в полной мере отражает содержание диссертационной работы. Содержание диссертации соответствует заявленной научной специальности.

Важными с позиции оппонента результатами работы Амасева Д.В. являются:

1. Представление глубокого литературного обзора современных научных данных по фотоэлектрическим свойствам перовскитов  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ;
2. Эффективное использование спектральных методов исследования перовскитов  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  для выявления их фазового состава, определяющего электрофизические свойства перовскитов;
3. Подтверждение активационного характера проводимости металлорганических перовскитов, исходя из исследования влияния температуры отжига пленок перовскита на их проводимость;
4. Получение важной информации при изучении зависимости фотопроводимости металлорганических перовскитов, в ходе которого был выявлен гистерезис при нагреве и охлаждении пленок перовскита. Это логично объяснено ограниченными скоростями фазовых переходов между тетрагональной и орторомбической структурами перовскитов. Важно, что результаты этих исследований хорошо согласуются зависимостью спектров фотолюминесценции от температуры, которые также доказывают постепенный фазовый переход при измерении температуры перовскитных пленок

#### **Замечания**

Хотя по сути выполненной работы серьезных замечаний нет, следует отметить несколько дискуссионных моментов и замечаний по оформлению диссертации и автореферата.

Вопросы дискуссионного порядка прежде всего возникают при обсуждении влияния атмосферного воздуха на оптические и электрофизические свойства исследуемых

перовскитов. В работе автор фиксирует эти влияния, что достаточно важно. Однако при этом не полностью раскрывается химия взаимодействия воды и кислорода с перовскитом на структурном уровне. Непонятно почему при обсуждении влияния атмосферного воздуха речь идет о допировании кислородом и глубоко не обсуждается роль воды в изменении структуры (деградации) перовскита, т.е. химическое связывание с водой (гидратация ионов водой). Так, в частности, в работе практически не обсуждается роль воды в нарушении структуры перовскита, в то время как вода может приводить к гидратации прежде всего катионов, вызывая нарушение исходной кристаллической структуры металлоорганического перовскита.

Автором приводятся результаты исследования о влиянии атмосферы воздуха на фотоэлектрические параметры материала. При этом при многокомпонентном составе воздуха акцентируется внимание лишь на кислороде. В то же время молекулы воды также оказывают влияние. Поэтому в будущем необходимо провести исследования влияния чистых газов на характеристики  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ;

Причины влияния воздушной среды на спектральные и электрофизические характеристики гибридных металлоорганических перовскитов требует также дополнительного изучения, что может вылиться в важное самостоятельное исследование. Это рассмотрение, по-видимому, следует проводить исходя из структуры и поведения двойных солей, которыми являются кристаллические металлоорганические перовскиты.

Не понятен излагаемый на стр. 32 механизм деградации перовскита за счет превращения катиона метиламина в молекулу метиламина и молекулярный водород. Из литературного обзора не понятно за счет чего может происходить восстановление катионов водорода до молекулярного водорода.

На стр.83 диссертации говорится о формировании перовскита из атомов свинца, иода и органической молекулы метиламмония ( $\text{CH}_3\text{NH}_3$ ). Следует говорить о формировании перовскита из катионов свинца и метиламмония анионов иода, учитывая, что данный перовскит является прежде всего ионным кристаллом и в терминах химии двойной солью.

На стр.78 речь идет об адсорбции (при протекании процесса и в объеме кристалла лучше говорить об абсорбции) перовскитом атомов кислорода. Вероятнее всего происходит сорбция молекулярного кислорода. В ином случае необходимо указать, что вызывает атомизацию кислорода.

При обсуждении результатов экспериментальных исследований формально используются теоретические представления о дефектах кристаллов, ловушках зарядов и т.д. При этом не рассматриваются возможные химические структуры дефектов и ловушек, структура комплексов с легирующими примесями (например, с кислородом) и т.д.

По тексту диссертации также имеется ряд технических замечаний:

1. На стр. 21-23 в формулах и далее по тексту для обозначения напряжения, электрического пол, тока, плотности тока, проводимости, удельной проводимости, светового потока и т.д. используются разные или порою одни те же обозначения, используемые авторами оригинальных публикаций. На стр. используется не точный термин непрерывный свет. Если бы в работе был приведен список используемых терминов, символов и обозначений, то удалось бы выявить и устранить данные недостатки;
2. В работе не подробно описана методика получения используемых в исследовании перовскитных пленок, а дается ссылка на оригинальную статью других авторов. Между тем тонкости методики формирования тонких перовскитов определяют их свойства и сопоставимость результатов различных авторов.
3. В работе исследуются микрокристаллические тонкие пленки  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  с размером микрокристаллов от 0,1 до 1 мкм. При этом не показано, как влияет размер зерен на результаты исследований;
4. В подписях к рис. 3.10 и 3.29 термин спектральная зависимость не уместен. Лучше в этом случае использовать термин спектр.
5. В подписи к рис. 3.8 и 3.32 при обозначении кривых указывается цвет, в то время как сами рисунки одноцветны.

Изложенные замечания в основном носят дискуссионный характер и не влияют на основные результаты диссертационной работы и не снижают общей высокой оценки диссертации Амасева Д.В.

### **Заключение**

Диссертационная работа Амасева Д.В. представляет собой законченную научную работу, в которой описаны фотоэлектрические явления, происходящие в тонких пленках гибридных металлоорганических перовскитов на основе  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . Основной материал работы изложен хорошим научным языком, последовательно и аргументировано. Результаты исследований обладают научной новизной. Работа Амасева Д.В. представляет важное глубокое систематическое исследование фотоэлектрические явления в тонких пленках гибридных металлоорганических перовскитов, которое проведено по крайней мере в России впервые.

Сформированные выводы и положения являются обоснованными. Результаты работы прошли апробацию на международных и российских конференциях, опубликованы в высокорейтинговых российских и зарубежных журналах (6 статей), индексируемых в Web of Science, Scopus, и журналах из Перечня ВАК (2 статьи).

Считаю, что диссертационная работа Амасева Д.В. «Фотоэлектрические явления в тонких пленках гибридных металлоорганических перовскитов на основе  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ » удовлетворяют требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением правительства РФ № 842 от 24.09.2013, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Амасев Дмитрий Валерьевич, несомненно заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – «Физика конденсированного состояния».

Официальный оппонент:  
Гладышев Павел Павлович  
Доктор химических наук (02.00.04 – Физическая химия)  
Профессор  
Профессор кафедры химии, новых технологий и материалов  
Государственный университет «Дубна»  
141980, г. Дубна Московской обл., ул. Университетская, 17  
Интернет сайт организации: <https://uni-dubna.ru/>  
e-mail: [pglad@yandex.ru](mailto:pglad@yandex.ru)  
телефон: 8-926-84-71-557

«17» января 2024 г.

Гладышев Павел Павлович

Я, Гладышев Павел Павлович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

«17» января 2024 г..

М.П.

  
(подпись)

Подпись автора отзыва Гладышева Павла Павловича заверяю  
ученый секретарь Государственного университета «Дубна»,  
кандидат биологических наук, доцент

17.01.2024



И. З. Каманина