

“У Т В Е Р Ж Д АЮ“

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина Российской академии наук,

член-корреспондент РАН

А.К. Буряк

2022 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Шона Ле Тхая «SLOT – DIE печатные перовскитные солнечные элементы с p-i-n архитектурой», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.2.3 – Технология и оборудование для производства материалов и приборов электронной техники.

Актуальность диссертационной работы

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. 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 металло-органических перовскитных полупроводников. В настоящее время коэффициент полезного действия (КПД) солнечных элементов на основе перовскитов вырос до показателя 25.8 %, благодаря уникальным полупроводниковым свойствам – больших длин пробега носителей заряда (порядка 1 мкм), низких темпов поверхностной рекомбинации, высокой подвижности электронов и дырок для микрокристаллического материала (более $10 \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$) и сильного оптического поглощения в видимом диапазоне солнечного спектра. Ключевым преимуществом новой технологии фотопреобразователей является возможность использования дешевых процессов жидкостной печати, которые потенциально должны кратно снизить капитальные затраты на запуск производства

(CAPEX) и себестоимость самой солнечной панели. Наращивание производственных мощностей и роботизация технологических процессов позволила существенно снизить себестоимость изготовления кремниевых солнечных панелей до величины 35 – 40 долларов США (USD) за 1 м². Это позволило снизить стоимость выработки 1 кВт·ч электроэнергии до 0.4 USD за счет солнечной генерации. Тем не менее, данный показатель не позволяет считать солнечные панели полностью рентабельной заменой топливным источникам, для которых стоимость выработки 1кВт·ч составляет менее 0.1 USD. В этой связи разработка технологии полного цикла перовскитных солнечных элементов при относительно низких температуре является весьма востребованной для индустрии солнечной энергетики. В диссертационной работе автор показывает многоэтапную разработку технологии печати методом slot die применительно как к фотоактивным слоям на основе галогенидных перовскитов, так и к зарядо- транспортным слоям на основе нестехиометрических оксидов металла NiO_x (р-тип проводимости), и низкомолекулярных органических полупроводников (C60, батокупроин). Важной особенностью работы Шона Ле Тхая является разработка полного цикла печати в обычной атмосфере воздуха, а также исследование характеристик перовскитных солнечных элементов при разной интенсивности светового потока. Таким образом, автор учитывает важные аспекты технологии перовскитной фотовольтаики и специфику эксплуатации устройств. Все это, по нашему мнению, определяет **актуальность** диссертационной работы Шона Ле Тхая, посвященной перовскитным солнечным элементам с p-i-n архитектурой, полученным методом SLOT – DIE печати.

Новизна исследования и полученных результатов

Основная новизна исследований заключается в том, что впервые продемонстрирован полный цикл slot die печати перовскитных солнечных элементов и модулей в атмосфере воздуха для четырёх функциональных слоев инвертированной архитектуры. Также стоит выделить следующие новые результаты.

1. Определено влияние хлорсодержащих катионных добавок (CH₃NH₃Cl; HC(NH₂)₂Cl) в растворе перовскита, используемых в slot die методе нанесения слоев, на повышение выходных параметров устройств. Установлено, что оптимальным содержанием хлорсодержащих прекурсоров является 10 %, при котором плотность тока короткого замыкания и, следовательно, КПД повышаются на 5 %.
2. Разработана оптимальная архитектура перовскитного солнечного элемента для фотопреобразования рассеянного света, позволяющая получать КПД устройства более 30 % при интенсивности света от 100 до 1000 люкс.
3. В перовскитном солнечном элементе на основе Cs_x(MA_{0.17}FA_{0.83})_(1-x)Pb(I_{0.83}Br_{0.17})₃ определены глубокие уровни ловушек с энергией 0,57 эВ для дырок и 0,74 эВ для электронов.

Значимость научных и практических результатов диссертации

В результате проведенных исследований были получены результаты, имеющие большую научную и несомненную практическую значимость. В работе разработаны

подходы по оптимизации стехиометрических составов растворов прекурсоров хлорсодержащими катионными добавками ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$; $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{Cl}$) для слот-матричной печати перовскитных слоев, позволяющие повысить приборные характеристики солнечных элементов; масштабирование технологии слот-матричной печати ПСЭ на основе $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ и $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ с р-i-n архитектурой площадью от $0,14 \text{ см}^2$ до более 2 см^2 .

Несомненное практическое значение имеет разработанная технология полного цикла слот-матричной печати перовскитного солнечного элемента с р-i-n архитектурой с КПД более 17 % для перовскитов гибридных составов. Помимо этого, представлены важные результаты по высокоэффективной работы ПСЭ (КПД от 24 до 30 %) в условиях света низкой интенсивности. Фактически, в данной работе представлен полный комплекс технологий перовскитных солнечных элементов и модулей.

Оформление диссертации, публикации и апробация работы

Диссертационная работа состоит из введения, 4-х глав, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации 126 с., 83 рисунка, 18 таблиц, 11 формул и списка литературы из 171 наименований. По теме диссертации опубликованы 3 статьи в базах цитирования SCOPUS и WoS, тезисы 4 докладов.

Основные результаты исследования докладывались и обсуждались на международной конференции «Physics of light-matter coupling in nanostructures - 2019», МИСиС (Москва- Сузdalь); международной конференции HOPE-PV, СКОЛТЕХ (Москва); международной конференции «Perovskites for Energy Harvesting: From Fundamentals to Devices» (Индия) и международной конференции MAPPIC-2021, МГУ (Москва).

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

Рекомендации по использованию результатов диссертации

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. Ениколова РАН и 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, наноэлектроники и альтернативной энергетики.

Замечания по диссертационной работе

1. Во Введении автор указывает, что перспективы промышленных способов получения перовскитных солнечных батарей имеют струйная, скальпельная и slot die методы печати. В связи с этим автору следовало обосновать свой выбор метода печати, использованного в работе.
2. На рисунке 32 представлены спектры с тушением основного пика фотолюминесценции перовскитных пленок, кристаллизованных на поверхности слоя нанокристаллического NiO_x . Требуются развернутые комментарии по интерпретации данного эффекта и выбора данного метода исследований.
3. На рисунке 47 представлена зависимость оптического поглощения перовскитных пленок к концентрации растворов, использованных для нанесения. Причины существенного усиления поглощения требуют дополнительного анализа.
4. Важным фактором, влияющим на КПД солнечных элементов, является шунтирующее напряжение. Автором не представлено объяснение очевидного снижение данного параметра при масштабировании площади устройств от 1 см² до более высоких значений.
5. В разделе по анализу характеристик устройств представлены высокие значения КПД (>30 %) при интенсивности освещения 1000 Лк. В работе не указано, как соотносятся эти данные с теоретическим пределом эффективности Шокли-Квайссера для однопереходных фотопреобразователей.
6. В работе периодически встречаются формулировки неакадемической терминологии и англоязычные аббревиатуры, такие как «Лучшие кривые ВАХ устройств», «продемонстрировали наивысший ток короткого замыкания», «EQE» (Вместо внешней квантовой эффективности).

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

Заключение

Диссертационная работа Шона Ле Тхая 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 объему выполненных исследований и личному вкладу соискателя диссертационная работа Ле Тхая Ш. «SLOT – DIE печатные перовскитные солнечные элементы с p-i-n архитектурой» полностью отвечает требованиям, предъявляемым к диссертациями в соответствии с пп.9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г., а её автор Ле Тхая Шон заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.2.3 – Технология и оборудование для производства материалов и приборов электронной техники.

Отзыв, составленный на основании ознакомления с текстом диссертации, автореферата с публикациями и доклада Ш. Ле Тхая, обсужден и одобрен на заседании

расширенного научного семинара лаборатории «Электронные и фотонные процессы в полимерных наноматериалах» ФГБУН ИФХЭ РАН 19 мая 2022 г., протокол 3.

Доктор физико-математических наук,
главный научный сотрудник



Тамеев Алексей Раисович

Доктор химических наук,
заведующий лаборатории



Некрасов Александр Александрович

Подписи руки А.Р. Тамеева и А.А. Некрасова заверяю.
Ученый секретарь ИФХЭ РАН
К.Х.Н.



Н.А. Гладких

Сведения об организации

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук
119071 г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп.4
тел.: 8 495 9554601
e-mail: dir@phyche.ac.ru
интернет-адрес: www.phyche.ac.ru