

ВІДГУК

офіційного опонента доктора технічних наук, доцента Татарчука Дмитра Дмитровича на дисертацію Дзундзи Богдана Степановича «Твердотільні термо- і фотоелектричні перетворювачі енергії та сенсорні елементи на основі модифікованих структур телуридів», яка подана на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.27.01 - Твердотільна електроніка.

Актуальність роботи не викликає сумніву і зумовлена широким спектром застосувань сполук телуридів як матеріалів для виготовлення термоелектричних та фотоелектричних перетворювачів енергії. Іншим застосуванням цих матеріалів є виготовлення детекторів інфрачервоного випромінювання, фоточутливих та термоелектричних сенсорів. Термоелектричні перетворювачі в деяких випадках є єдиним доступним джерелом електричної енергії. Вони можуть застосовуватися не лише для перетворення сонячного тепла в електричну енергію, але і тепла від багатьох інших джерел, наприклад, термальних вод, відпрацьованого тепла двигунів внутрішнього згорання та інших технологічних процесів та агрегатів.

Уже багато років ведеться пошук матеріалів з покращеними термоелектричними властивостями і розроблена велика кількість як матеріалів, так методів дослідження. Однак незважаючи на значну кількість публікації, досі існує потреба, як в підвищенні термоелектричної ефективності перетворювачів енергії так і в отриманні матеріалу з наперед заданими властивостями. Особливо це стосується тонкоплівкових структур, властивості яких значно відрізняються завдяки впливу поверхні, міжзеренних меж та розмірних ефектів. Отже проблема, що вирішується дисертації є актуальною.

Дисертація виконана згідно з науковою тематикою кафедр де вона виконувалася, що підтверджується зареєстрованими належним чином НДР.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків та рекомендацій, їхня достовірність.

Наукові положення, висновки та рекомендації, сформульовані в дисертації Дзундзи Б.С., повною мірою обґрунтовані та достовірні з огляду на те, що:

- постановка проблеми ґрунтується на сучасних знаннях щодо особливостей термоелектричних та фотоелектричних властивостей напівпровідникових матеріалів на основі сполук телуридів;
- експериментальні дослідження ґрунтуються як на традиційних методах (атомно-силова мікроскопія, оптична мікроскопія, рентгеноструктурний аналіз,

холлівські вимірювання, імпедансна спектроскопія) так і на вдосконалених автором методах і розроблених засобах термоелектричних вимірювань, що захищені патентами, які доповнюються математичним моделюванням та обробкою результатів експерименту;

- здобуті результати не суперечать сучасним науковим знанням, опубліковані у міжнародних та вітчизняних рецензованих виданнях та широко обговорювалися на профільних наукових конференціях.

Наукова новизна результатів дисертації полягає в наступному.

Вперше встановлено, що у тонких полікристалічних плівках PbTe товщиною до 2500 нм, отриманих на поліамідних підкладках, для яких поверхнева рухливість носіїв становить $\mu_{s(\text{PbTe})} = 7,5 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, домінуючим механізмом розсіювання є дифузне розсіювання на поверхні, яке впливає на середню довжину вільного пробігу носіїв $\lambda \approx 260 \text{ нм}$, що враховано під час отримання плівок різної товщини.

Вперше показано, що для плівок SnTe з концентрацією носіїв заряду до $3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ та розмірами кристалітів порядку 100 нм, для яких міжбар'єрна рухливість становить $\mu_{s(\text{SnTe})} = 56,4 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, вплив міжзеренного розсіювання є домінуючим завдяки досить малим (менше 25 нм) розмірам кристалітів у латеральному напрямку та високій концентрації носіїв заряду, що дає можливість отримувати тонкі плівки з наперед заданими властивостями.

Вперше виявлено, що легування домішками Ві та Іп модифікованих структур телуридів призводить до значного збільшення коефіцієнта термоелектричної потужності порядку $44 \text{ мкВт}/\text{см}\cdot\text{К}^2$ для сполук на основі SnTe в широкому діапазоні температур, що спричинено ефектом формування резонансного рівня поблизу енергії Фермі внаслідок придушення біполярної провідності при високій температурі і, як наслідок, зменшення енергетичного розділення між валентними зонами легких і важких дірок.

Набули подальшого розвитку основні підходи одержання багат шарових термоелементів на основі низькотемпературних (до 600 К) сполук Bi_2Te_3 та середньотемпературних (до 900 К) термоелектричних матеріалів на основі легованого PbTe (n-тип) та GeTe (p-тип), що суттєво підвищило до 14 % ККД розроблених термоелектричних пристроїв з максимумами добротності ZT у багат шаровій структурі.

Вперше встановлено, що для полікристалічних шарів CdTe міжзеренні межі мають домінуючий вплив на перенесення носіїв заряду та фотоелектричні

властивості цих плівок. Так, за частот вище 100 Гц, електропровідність зростає за законом $\sigma \sim \omega^{0,54}$, що вказує на стрибкову провідність і свідчить про наявність локалізованих станів в тонких плівках CdTe, які спричинені протяжними дефектами на границях зерен. Показано, що зменшення товщини плівки CdTe та вибору підкладки дає можливість збільшити фотопровідність, що важливо для керування фоточутливістю створених пристроїв на основі полікристалічних плівок.

Набула подальшого розвитку концепція побудови ІЧ-сенсорів на основі PbTe:In для діапазону довжин хвиль до 4,2 мкм, які функціонують за температур до 150 К, що забезпечується розробленим багатостадійним криогенним термоелектричним охолоджувачем. Перевагою такого сенсорного елемента є його функціонування за температур, вищих за температуру рідкого азоту.

Вперше запропоновано архітектуру гібридної сенсорної мікросистеми для визначення біомедичних показників людини, в основу якої покладено розроблений інтегральний перетворювач сигналів від діодних фоточутливих сенсорних елементів, які працюють в діапазоні довжин хвиль від 400 до 1040 нм. Перевагою цього перетворювача є можливість усунення постійної складової, амплітуда якої на порядки перевищує низькочастотний корисний сигнал, з динамічною зміною рівня компенсації, фільтрування сигналу та приведення його до діапазону АЦП.

Практичне значення отриманих результатів полягає в тому, що проведені дослідження дали можливість встановити закономірності зміни фото- та термоелектричних властивостей модифікованих структур телуридів від хімічного складу, структури та технологічних факторів отримання та створити високоефективні первинні перетворювачі енергії разом з високочутливими сенсорами на їх основі з характеристиками на рівні кращих світових зразків.

Результати дисертації впроваджено в наукових дослідженнях та навчальному процесі у Прикарпатському національному університету імені Василя Стефаника на фізико-технічному факультету, а також розроблені підходи, методи та засоби, зокрема, система керування прецизійним термоелектричним охолоджувачем використовується Приватним науково-виробничим підприємством "КОМЕЛ".

Оцінка змісту дисертації, її завершеність та дотримання принципів академічної доброчесності.

За своїм змістом дисертаційна робота здобувача Дзундзи Богдана Степановича «Твердотільні термо- і фотоелектричні перетворювачі енергії та

сенсорні елементи на основі модифікованих структур телуридів» є завершеною науковою працею і відповідає паспорту спеціальності 05.27.01 - Твердотільна електроніка.

Розглянувши звіт подібності за результатами перевірки дисертаційної роботи на текстові співпадіння, можна зробити висновок, що дисертаційна робота Дзундзи Богдана Степановича є результатом самостійних досліджень здобувача і не містить елементів фальсифікації, компіляції, фабрикації, плагіату та запозичень, а 5,79% текстових збігів є результатом використання усталеної термінології та дотримання правил оформлення дисертаційних робіт. Використані ідеї, результати і тексти інших авторів мають належні посилання на відповідне джерело.

Дисертаційна робота написана українською мовою. Матеріал викладено послідовно, доступно та логічно з дотриманням сучасного наукового стилю та загальноприйнятої наукової термінології.

У першому розділі проведено аналіз літературних джерел, за результатами якого визначено властивості напівпровідникових структур, шляхи підвищення їх ефективності та особливості дослідження термоелектричних і фотоелектричних властивостей. Визначено переваги та недоліки існуючих методів і засобів дослідження щодо їх практичного застосування. Відзначено, що структура і властивості напівпровідникових плівок суттєво залежать від технологічних умов їх отримання, зокрема, температури і роду підкладок.

Аналіз літератури також показав, що для побудови високоефективних термоелектричних і фотоелектричних перетворювачів енергії та сенсорних систем на їх основі потрібні додаткові дослідження залежності властивостей матеріалів від їх хімічного складу, структури та технологічних факторів отримання.

В цілому перший розділ переконливо обґрунтовує низку складових роботи виконання яких, зрештою, дозволяє вирішити проблему, що в ній ставиться.

Другий розділ деталізує технологічні аспекти отримання та методи дослідження структури і властивостей напівпровідникових структур. У цьому розділі розглянуто особливості і методологію дослідження гальваномагнітних та термоелектричних параметрів напівпровідникових структур, розроблено концепцію, структурну схему, модулі та підсистеми вимірювальної системи, яка реалізує як процес вимірювання, так і попередню обробку експериментальних даних. Окремо розглянуто проблеми дослідження електричних властивостей високоімпедансних тонкопліткових структур, зокрема, на основі телуриду кадмію, які мають широке

застосування у тонкоплівкових перетворювачах сонячної енергії в електричну. Проведено аналіз та мінімізацію похибок вимірювання.

В третьому розділі дисертації проведено дослідження термоелектричних властивостей тонкоплівкових напівпровідникових структур, розглянуто математичні моделі, які дають змогу визначити електрофізичні параметри досліджуваних матеріалів, які важко або взагалі не піддаються прямим експериментальним вимірюванням. Зокрема, визначення концентрації та рухливості носіїв заряду у приповерхневій області та на межах міжкристалічних зерен, визначення питомої електропровідності міжкристалічних меж, розмірів зерен.

Встановлено залежності термоелектричних властивостей від хімічного складу, структури і технологічних факторів отримання та отримано тонкоплівкові структури з покращеними термоелектричними властивостями.

Розроблено методику отримання гнучкого тонкоплівкового термоелектричного генератора енергії.

Четвертий розділ присвячено розгляду фотовольтаїчних властивості напівпровідникових структур на основі телуриду кадмію. Досліджено залежності фотовольтаїчних та електричних властивостей плівок CdTe, отриманих парофазними методами на підкладках з полірованого скла та свіжих сколах слюди, від технологічних факторів. Досліджено також тонкі приповерхневі плівки р-типу, отримані шляхом хімічного легування поверхні кристалів телуриду кадмію, зокрема, літієм або кальцієм.

Показано, що для полікристалічних плівок телуриду кадмію фотопровідність, в основному, визначається процесами на міжзеренних межах. Структура плівки залежить від вибору матеріалу підкладки. Зокрема, для зразків, отриманих на підкладках із полірованого скла, фоточутливість значно вища, ніж для плівок, осаджених на свіжих сколах (111) слюди-мусковіт, і збільшується зі зменшенням товщини плівки.

П'ятий розділ присвячено вдосконаленню методів дослідженню термоелектричних параметрів на основі методу Хармана і його модифікацій, а також імпедансної спектроскопії, які дають можливість отримати всі основні характеристики на одному зразку, не руйнуючи його та не викликаючи деградацію досліджуваного матеріалу. Проведено математичне моделювання та розроблено програмно-апаратні засоби для дослідження параметрів напівпровідникових структур, які дають можливість неруйнівними методами в одному технологічному

циклі отримати всі необхідні параметри досліджуваного зразка, зокрема, коефіцієнт Зеєбека, питому електропровідність, коефіцієнт теплопровідності, сталу часу та термоелектричну добротність, а також в автоматизованому режимі проводити експрес-контроль якості готових термоелектричних модулів за визначеними параметрами.

Шостий розділ добре відображає практичне значення роботи яке полягає у розробленні як високоефективних температурних термоелектричних сенсорів, так і фотоелектричних сенсорів, зокрема, сенсора ІЧ-діапазону з термоелектричним охолодженням та гібридної сенсорної мікросистеми для біомедичних застосувань.

Розроблено конструкцію багатошарової структури термоелектричного елемента, яка поєднує високоефективні при кімнатних температурах матеріали на холодній стороні та середньотемпературні матеріали (300-600°C) на гарячій стороні, що дало можливість досягнути коефіцієнта корисної дії 10-14%.

Повнота викладу в опублікованих працях.

Результати дисертації опубліковані в провідних вітчизняних та зарубіжних виданнях. В цілому 52 наукових праці (чотири з яких одноосібні) – 35 статей у фахових виданнях (23 з яких входять до міжнародної наукометричної бази Scopus), 11 матеріалів наукових конференцій, отримано 4 патенти України на винахід та 2 патенти України на корисну модель. Реферат повністю відображає зміст дисертаційної роботи.

Разом з тим до роботи є наступні зауваження:

1. Декілька разів згадується про єдиний технологічний цикл. Проте не зовсім зрозуміло місце операцій вимірювання досліджуваних параметрів у “єдиному технологічному циклі” - тобто маршруті (технології) виготовлення зразків.

2. Відсутня мікроелектронна універсальна топологія описаного у розділі 2 тестового елемента “Холотрона”. Немає його структури і маршруту - як виготовлено, літографією і травленням чи напиленням через механічні маски? Мікроелектронний Холотрон розширив би інформацію.

Також наведено Холотрон мм розмірів. Варто було б розробити та дослідити топологію аналогічного тестового елемента мкм розмірів.

3. При аналізі похибок у другому розділі не завжди зрозуміло, що автор має на увазі теоретичну оцінку похибки вимірювання чи різницю між розрахованим і експериментальним значенням.

4. Чи порівнювали схему використання МОН чи біполярних транзисторів,

замість схеми на операційних підсилювачах в інтегральному перетворювачі сигналів для біомедичних застосувань. При інтегральному виконанні такі схеми могли б забезпечити менший рівень шумів.

5. На Ст. 294. "...Апроксимуючи дані формулою 4.20...", але у роботі такої формули немає.

6. По тексту роботи трапляються невдалі вислови та описки, наприклад, ст. 150 "високому вакуумним" замість "високому вакуумі", Рис. 3.1. "Модель полікристалічної плівки" замість "...плівки", ст. 138 "...легуючої добавки..." замість "домішки".

Разом з тим зауваження не зменшують позитивного враження від роботи.

Висновок.

В роботі вирішено науково-технічну проблему розроблення напівпровідникових структур для високоефективних термоелектричних і фотоелектричних перетворювачів енергії та сенсорних елементів на основі модифікованих структур телуридів. Дисертація «Твердотільні термо- і фотоелектричні перетворювачі енергії та сенсорні елементи на основі модифікованих структур телуридів» відповідає вимогам МОН України, які висуваються до робіт на здобуття ступеня доктора наук, зокрема п. 7 та 9 Порядку присудження та позбавлення наукового ступеня доктор наук, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 17 листопада 2021 року №1197, а її автор, *Дзундза Богдан Степанович*, заслуговує на присудження йому наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.27.01 - Твердотільна електроніка.

Офіційний опонент,
завідувача кафедри мікроелектроніки
Національного технічного університету
України «Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського», д.т.н., доц.

 Татарчук Д.Д.

Підпис  *заст. доц.*  *заст. доц.* 
