

67-72-76/3

30.08.2024

## ВІДГУК

офіційного опонента

доктора технічних наук, доцента

Сльотова Олексія Михайловича

на дисертацію Дзундзи Богдана Степановича

"Твердотільні термо- і фотоелектричні перетворювачі енергії та сенсорні елементи на основі модифікованих структур телуридів",

представленої на здобуття наукового ступеня

доктора технічних наук за спеціальністю

05.27.01 - твердотільна електроніка.

### **Актуальність теми дисертації.**

Важливою науковою проблемою твердотільної електроніки є підвищення ефективності фотоелектричних та термоелектричних перетворювачів енергії. Особливо варто відзначити сполуки телуру, які зараз активно досліджуються і займають провідну роль серед всіх термоелектричних матеріалів завдяки поєднанню відносно високих термоелектричних характеристик, відносній простоті отримання та достатній механічній міцності. За їх участю вирішується низка важливих завдань, зокрема в альтернативній енергетиці. Сполуки на основі телуриду кадмію перспективні для створення на їх основі тонкоплівкових сонячних елементів другого покоління. Однак досі існує потреба в підвищенні ефективності термоелектричних та фотоелектричних перетворювачів енергії. Особливо це стосується тонкоплівкових структур, властивості яких значно відрізняються завдяки впливу поверхні, кристалічної структури та розмірних ефектів.

Відповідно актуальним постає пошук методів і технологічних режимів отримання тонкоплівкових матеріалів, встановлення впливу легуючих домішок, що забезпечують покращення термоелектричних та фотоелектричних властивостей отриманих перетворювачів енергії та сенсорних елементів, чому і присвячено дану роботу.

**Достовірність та обґрунтованість наукових результатів, отриманих в дисертаційній роботі базується на:**

- використанні відомих технологічних методів синтезу вихідних матеріалів, формування умов проведення легування домішками, отримання тонкоплівкових структур, створення омичних контактів та контролю властивостей;
- залученні сучасних експериментальних методів досліджень структури, електрофізичних та фотоелектричних властивостей;
- проведенні досліджень з використанням вдосконалених методів та засобів

які доповнюються математичним моделюванням та обробкою результатів експерименту;

- узгодженості результатів досліджень, одержаних незалежними і взаємодоповнюючими методами;

Сформульовані висновки викладені у логічній послідовності і відповідно до результатів проведених досліджень з їх теоретичним підтвердженням та не суперечать сучасним науковим знанням.

### **Наукові положення, розроблені особисто автором.**

Основні наукові результати, які становлять суть дисертації, отримано та сформульовано автором особисто, академічного плагіату у дисертації не виявлено.

До найважливіших результатів дисертаційної роботи можна віднести наступні:

- удосконалення методів та засобів дослідження термоелектричних та фотоелектричних властивостей напівпровідників;

- встановлення впливу хімічного складу, технологічних факторів отримання, структури поверхні та міжфазних меж на розсіювання носіїв струму, термоелектричні і фотоелектричні властивості у плівках на основі сполук телуру;

- розробка високоефективного напівпровідникового тонкоплівкового матеріалу для термоелектричних перетворювачів енергії та високочутливих теплових сенсорів на його основі;

- розроблена концепція ІЧ-сенсора, конструкція високоефективного термоелектричного охолоджувача та програмно-апаратна система керування багатоступеневим кріогенним термоелектричним охолоджувачем, необхідним для роботи ІЧ-сенсора.

- розроблений термоелектричний охолоджувач та електрична схема і конструкція системи керування прецизійним термоелектричним термостатом з можливістю автономної роботи, безперервного моніторингу та ведення журналу температур.

### **Повнота опублікування основних результатів дисертації.**

Новизна та актуальність роботи підтверджуються 52 науковими працями (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.

Результати досліджень опубліковані у наступних головних рейтингових виданнях: Sensors (Switzerland), Journal of Power Sources, Energies, Physica B: Condensed Matter, Materials Today Energy, Термоелектрика, Physics and Chemistry of

Solid State, Journal of Nano- and Electronic Physics, Eastern-European Journal of Enterprise Technologies.

Дисертаційна робота складається зі вступу, шести розділів, висновків, списку використаної літератури та додатків. Робота містить 352 сторінки загального обсягу, з яких 271 сторінка основного змісту, включає 134 рисунки, 13 таблиць, список літератури зі 376 найменувань та додатки на 11 сторінках.

### **Цінність одержаних результатів для науки і практики.**

Наукова новизна одержаних результатів полягає в тому, що встановлено взаємозв'язок між електрофізичними властивостями напівпровідникових матеріалів на основі модифікованих плівок телуридів та визначено основні закономірності зміни їх характеристик від хімічного складу, структури та технологічних факторів отримання, що дало змогу прогнозувати параметри сучасних термо- та фотоелектричних пристроїв твердотільної електроніки:

1. 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.

2. 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.

3. Вперше виявлено, що легування домішками Bi та In 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.

4. Набули подальшого розвитку основні підходи одержання багатошарових термоелементів на основі низькотемпературних (до 600 К) сполук  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  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



багатошаровій структурі.

5. Вперше встановлено, що для полікристалічних шарів CdTe міжзеренні межі володіють домінуючим впливом 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.

6. 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.

7. 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.

### **Практична цінність дисертаційної роботи.**

Розроблено багатошаровий високоефективний термоелектричний модуль перетворення енергії для широкого робочого діапазону температур (300-900 К), який поєднує матеріали на основі твердих розчинів  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , середньотемпературні (на основі легovanого PbTe), нові матеріали р-типу (на основі напівпровідникових сполук GeTe), легovanих до 5 атомних % Bi, що дозволило суттєво знизити концентрацію дірок, рівень яких забезпечує оптимальне значення термоелектричної ефективності  $ZT$  при збереженні задовільних механічних властивостей, на відміну від високоефективного PbTe р-типу.

Розроблено термоелектричний перетворювач енергії на основі плівкових матеріалів р-типу  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$  і n-типу  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  на тонкій поліамідній підкладці з безрозмірною термоелектричною добротністю  $ZT = 0,6$  і ККД  $\sim 3,6\%$  при різниці температур 100 К, що є вище у порівнянні з існуючими аналогами промислових мікроперетворювачів.

Удосконалено методику непрямих вимірювань та розроблено засоби, що вперше дало змогу в одному технологічному циклі неруйнівними методами

проводити повний цикл дослідження термоелектричних властивостей та значно зменшило затрати часу на проведення і обробку експериментальних даних.

Створено систему керування термоелектричними охолоджувачами ІЧ-давачів на основі плівок PbTe, працездатних в діапазоні довжин хвиль 4,2 мкм за температур 150 К.

Розроблено гібридну сенсорну мікросистему для біомедичних застосувань, яка дає змогу визначати індекс перфузії і забезпечує безперервний моніторинг роботи серця, дихання, параметрів крові людини.

Частина отриманих результатів мають впровадження, що підтверджуються відповідними актами.

Таким чином, робота Дзундзи Б.С. є завершеним і цілісним науковим дослідженням, матеріал викладений логічно і чітко структурований. Наукові положення, які сформульовані в роботі, повністю обґрунтовані. Вірогідність і новизна висновків і рекомендацій сприймаються без заперечень. Викладання результатів теоретичних та експериментальних досліджень, моделювання та фізичних експериментів відповідає вимогам до наукових публікацій. Зміст реферату повністю відповідає тексту дисертації, а їх основні положення ідентичні.

Основні теоретичні положення роботи, висновки та рекомендації опубліковані в наукових журналах, доповідалися на міжнародних та вітчизняних наукових конференціях.

Оформлення дисертації в цілому відповідає встановленим вимогам, а стиль викладу матеріалів досліджень, наукових положень, висновків і рекомендацій забезпечує доступність їх сприйняття.

#### **Зауваження до роботи.**

Дисертація не позбавлена певних недоліків. Серед них можливо зазначити наступні:

1. Загалом, огляд літератури виконаний на належному рівні. Проте необхідно було б більше уваги приділити впливу поверхневих явищ та структури на властивості досліджуваних напівпровідникових плівок.

2. Витримка на повітрі це не технологічний і не контрольований режим, після формування плівок потрібно захищати поверхню для стабільності в часі їх електрофізичних параметрів.

3. Важливим є детальний розгляд режимів технології виготовлення омичних контактів. Не розглядаються методи вимірювання поверхневого опору плівок. Не наведено структур контактів, хоча є їх текстовий опис.

4. В дисертації є інформація про можливість підвищення ККД перетворення



сонячної енергії в електричну, за допомогою комбінованої системи сонячної енергетики, яка поєднує як фотоелектричні, так і термоелектричні перетворювачі. В рефераті про це не згадується.

5. Використовуються несистемні одиниці вимірювань, зокрема, температура вказана як в градусах Кельвіна, так, подекуди, і в градусах шкали Цельсія.

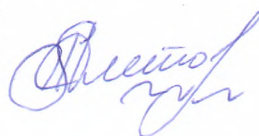
6. У дисертаційній роботі є також орфографічні та стилістичні огріхи. Наприклад, ст. 206 "водяна систему" замість "водяна система", ст. 294. "мачку вуха" замість "мочку вуха", ст.81. "досить велику вимоги" замість "досить великі вимоги".

### **Висновок**

Вважаю, що за актуальністю теми, ступеню наукової новизни, обґрунтованості і достовірності результатів, практичному значенню дисертація «Твердотільні термо- і фотоелектричні перетворювачі енергії та сенсорні елементи на основі модифікованих структур телуридів» є завершеною самостійною науковою працею, яка 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 присудження наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.27.01 - твердотільна електроніка.

Офіційний опонент

доктор технічних наук, доцент,  
асистент кафедри електроніки і енергетики  
Чернівецького національного університету  
імені Юрія Федьковича



Олексій СЛЮТОВ

