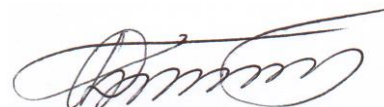


**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”**

ДЗУНДЗА Богдан Степанович



УДК 621.362; 621.383

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

05.27.01 – Твердотільна електроніка

РЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

ЛЬВІВ – 2024

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Національному університеті «Львівська політехніка» та Прикарпатському національному університеті імені Василя Стефаника Міністерства освіти і науки України

Науковий консультант: доктор технічних наук, професор
ДУНЕЦЬ Роман Богданович,
Національний університет «Львівська
політехніка», завідувач кафедри електронних
обчислювальних машин.

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, доцент
Татарчук Дмитро Дмитрович,
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря
Сікорського», завідувач кафедри мікроелектроніки;

доктор технічних наук, професор
Вісьтак Марія Володимирівна,
Львівський національний медичний університет
імені Данила Галицького, професор кафедри
біофізики;

доктор технічних наук, доцент
Сльотов Олексій Михайлович,
Чернівецький національний університет імені Юрія
Федьковича, асистент кафедри електроніки і
енергетики.

Захист відбудеться 19 вересня 2024 р. о 14⁰⁰ год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.13 у Національному університеті «Львівська політехніка» за адресою: 79013, Львів-13, вул. С. Бандери, 12, ауд. 226 головного корпусу.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного університету «Львівська політехніка» за адресою: 79013, м. Львів, вул. Професорська, 1.

Реферат розісланий «12» серпня 2024 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 35.052.13,
д.т.н., проф.



Галина КЛИМ

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. У зв'язку із загостренням екологічних проблем постійно зростає інтерес до альтернативної енергетики. З кожним роком частина енергії, яка виробляється з відновлюваних джерел, постійно зростає, як і кількість досліджень у даній сфері. Зокрема, активно розвивається використання аморфних тонкоплівкових сонячних елементів з великою площею (II-покоління). Також актуальною науковою проблемою є дослідження термоелектричних перетворювачів як альтернативних джерел енергії, охолоджувачів та високочутливих температурних сенсорів. Термоелектричні перетворювачі є одним із перспективних, а в деяких випадках 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. Активно досліджуються сполуки типу A^4B^6 завдяки перспективі їх використання як термоелектричних перетворювачів енергії (ТПЕ), так і для створення детекторів ІЧ-діапазону оптичного спектру, а сполуки типу A^2B^6 – для створення на їх основі сонячних елементів другого покоління. Уже багато років ведеться пошук матеріалів з покращеними термоелектричними властивостями і розроблена велика кількість як матеріалів, так методів дослідження. 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. Однак досі існує потреба в підвищенні термоелектричної ефективності перетворювачів енергії. Особливо це стосується тонкоплівкових структур, властивості яких значно відрізняються завдяки впливу поверхні та розмірних ефектів. Також відчувається нестача простих та ефективних методів дослідження комплексних характеристик термоелектричних матеріалів на одному зразку. Для розробки ефективних термоелектричних та фотоелектричних напівпровідникових перетворювачів енергії необхідна велика кількість експериментальних вимірювань, зокрема, коефіцієнта Зеєбека, холлівської концентрації носіїв, питомої електропровідності, фотопровідності, часу релаксації носіїв заряду та їх залежностей від технологічних режимів, температури, магнітного поля, що є достатньо трудомістким завданням.

При розробці термо- та фотоелектричних перетворювачів та сенсорів на їх основі потрібно враховувати, з одного боку, їх специфічність та різноманітний характер завдань сучасної фото- та термоелектрики, а з іншого – особливості залежностей експлуатаційних параметрів тонких плівок телуридів від структури та технологічних факторів отримання. З погляду практичного застосування, існує потреба як в уніфікації та оптимізації методів вимірювання для можливості дослідження всіх термоелектричних параметрів на одному зразку типової конфігурації для підвищення точності та надійності отриманих результатів, так і в розробці термоелектричних матеріалів підвищеної ефективності та перетворювачів енергії і високочутливих сенсорів на їх основі.

Тому дисертація присвячена розв'язанню *актуальної* науково-технічної проблеми з розроблення напівпровідникових структур для високоефективних термоелектричних і фотоелектричних перетворювачів енергії та сенсорних елементів на основі модифікованих структур телуридів шляхом дослідження залежностей термоелектричних властивостей від хімічного складу, структури та технологічних факторів отримання.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами забезпечений тим, що дисертаційна робота виконана в наукових лабораторіях кафедри спеціалізованих комп'ютерних систем Національного університету "Львівська політехніка" та кафедр комп'ютерної інженерії та електроніки і фізики і хімії твердого тіла Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника та є складовою частиною проектів: грант "Thermoelectric Materials and Devices for Energy Saving and Security Increase" (This research is sponsored by NATO's Public Diplomacy Division in the framework of "Science for Peace". 2014-2016 p.p., SFP#984536); "Нові композитні та тонкоплівкові термоелектричні матеріали на основі багатокомпонентних сполук Ag-Pb-Sb-Te (LAST): технологія, властивості, використання" (2015-2016 p.p., державний реєстраційний номер 0115U002303, МОН України); "Отримання і властивості термоелектричних матеріалів на основі плюмбум телуриду з нановключеннями" (2017-2018 p.p., державний реєстраційний номер 0117U002407, МОН України); "Розробка і оптимізація технології отримання масивних, тонкоплівкових та наноструктурованих матеріалів на основі сполук систем Pb-Bi(Sb)-Te для термоелектричних перетворювачів енергії" (2013 p., державний реєстраційний номер 0113U000185, МОН України); "Термоелектричні матеріали на основі нанорозмірних структур сполук IV-VI" (2011 p., державний реєстраційний номер 0111U001766, МОН України); "Технологія, спектральні та термоелектричні властивості багаточарових низькорозмірних гетероструктур на основі халькогенідів свинцю" (2012 p., державний реєстраційний номер 0112U003693, МОН України); "Елементи гібридних сенсорних мікросистем для біомедичних застосувань" (2022-2023 p.p., державний реєстраційний номер 0122U000858, МОН України).

У зазначених науково-дослідних роботах автор був виконавцем, займався постановкою завдань досліджень, розробкою та вдосконаленням методики їх вирішень, а також обробкою та обговоренням отриманих результатів, підготовкою звітів.

Мета і завдання дослідження. Метою дослідження є створення термоелектричних і фотоелектричних твердотільних перетворювачів та сенсорних елементів, що володіють підвищеними параметрами ефективності на основі модифікованих структур телуридів та встановлення закономірностей зміни їх характеристик для різних робочих температур експлуатації виготовлених пристроїв.

Для досягнення поставленої мети були сформульовані та вирішені наступні **завдання**:

- проаналізувати переваги та недоліки існуючих методів вимірювання, адаптувати існуючі методи та розробити ефективні засоби з можливістю

дослідження всіх термоелектричних параметрів на одному зразку базової конфігурації;

- встановити залежності термоелектричних параметрів напівпровідникових структур від їх хімічного складу та технологічних факторів отримання, з метою розроблення високоефективних матеріалів для ТПЕ та сенсорних елементів;
- розробити методику отримання тонкоплівкових напівпровідникових матеріалів на основі сполук телуридів з наперед заданими властивостями, необхідними для створення на їх основі високочутливих термоелектричних сенсорів теплового випромінювання.
- отримати високоефективні термоелектричні матеріали для середньотемпературних (до 900 К) перетворювачів енергії;
- на основі отриманих матеріалів розробити високочутливі температурні і фотодіодні сенсорні елементи та високоефективні термоелектричні модулі перетворення енергії.

Об'єктом дослідження є – напівпровідникові структури фото- і термоелектричних перетворювачів енергії та сенсорних елементів, а також засоби дослідження їх електрофізичних параметрів.

Предмет дослідження – електрофізичні параметри напівпровідникових модифікованих структур телуридів для фото- та термоелектричних перетворювачів енергії.

Методи дослідження. Для вирішення наукових завдань, поставлених у дисертації, були використані: методи аналізу та синтезу, теоретичні основи метрології, математичне та комп'ютерне моделювання фізичних процесів, експериментальні методи дослідження властивостей напівпровідників, зокрема, синтез твердих розчинів проводили методом сплавлення компонентів високої чистоти у вакуумованих кварцових ампулах, зразки отримували металокерамічними методами та методами осадження з парової фази у вакуумі, фазовий склад і структурний стан контролювали методами X-променевої дифрактометрії, дослідження поверхні – методами атомно-силової мікроскопії (АСМ), товщину плівок вимірювали інтерференційним методом та профілометром Bruker Dektak XT, електричні параметри вимірювали холлівськими методами, методами імпедансної спектроскопії. Для проектування приладів застосовували методи автоматизованого проектування, тривимірного моделювання, вимірювання та оптимізації електричних характеристик.

Наукова новизна одержаних результатів полягає у тому, що вперше 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 $\lambda \approx 260$ нм, що враховано під час отримання плівок різної товщини.

2. Вперше показано, що для плівок SnTe з концентрацією носіїв заряду до $3 \cdot 10^{21}$ см⁻³ та розмірами кристалітів порядку 100 нм, для яких міжбар'єрна рухливість становить $\mu_{s(\text{SnTe})} = 56,4$ см²/В·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 Ві та Іп модифікованих структур телуридів призводить до значного збільшення коефіцієнта термоелектричної потужності порядку 44 мкВт/см·К² 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 багат шарових термоелементів на основі низькотемпературних (до 600 К) сполук Ві₂Те₃ та середньотемпературних (до 900 К) термоелектричних матеріалів на основі легуваного PbTe (n-тип) та GeTe (p-тип), що суттєво підвищило до 14 % ККД розроблених термоелектричних пристроїв з максимумами добротності ZT у багат шаровій 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:Іп для діапазону довжин хвиль до 4,2 мкм, які функціонують за температур до 150 К, що забезпечується розробленим багатостадійним кріогенним 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.

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, а розроблені методи та засоби дозволили автоматизувати трудомісткі дослідження як термоелектричних, так і фотоелектричних характеристик напівпровідникових матеріалів та виготовлених перетворювачів енергії.

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.

Розроблено багатощаровий високоефективний термоелектричний модуль перетворення енергії для широкого робочого діапазону температур (300-900 K), який поєднує матеріали на основі твердих розчинів Bi_2Te_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 K, що є вище у порівнянні з існуючими аналогами промислових мікроперетворювачів.

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

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

Результати дисертації впроваджено в наукових дослідженнях та навчальному процесі у Прикарпатському національному університеті імені Василя Стефаника на фізико-технічному факультеті, а також розроблені підходи, методи та засоби, зокрема, система керування прецизійним термоелектричним охолоджувачем використовується Приватним науково-виробничим підприємством "КОМЕЛ" при розробці систем термостатування. Вказані впровадження підтверджуються відповідними актами.

Особистий внесок здобувача. Основні наукові результати, які становлять суть дисертації, отримано та сформульовано автором особисто.

Роботи [13, 26] – це одноосібні статті здобувача, де автору належить ідея та оптимізація методів дослідження термоелектричних властивостей напівпровідників, підготовка та проведення та аналіз експериментальних

досліджень зі встановлення впливу міжфазних меж на розсіювання носіїв струму у плівках телуриду свинцю та олова.

У роботах, опублікованих у співавторстві, автору належать:

- проведення експериментальних досліджень та встановлення впливу технологічних факторів, поверхні, міжзеренних меж та розмірних ефектів на термоелектричні властивості тонкоплівкових напівпровідникових структур [7,19,20]. Із співавторами проводились окремі вимірювання, теоретичні розрахунки та обговорення результатів;

- проведення досліджень термоелектричних властивостей напівпровідникових структур та розробка високоефективного напівпровідникового тонкоплівкового матеріалу для термоелектричних перетворювачів енергії [1,5,21-24,34,35]. Співавторам належить розробка і синтез об'ємних матеріалів, окремі ідеї та вимірювання, а також обговорення результатів;

- удосконалення методики та проведення дослідження параметрів термоелектричного гнучкого тонкоплівкового сенсора теплового випромінювання [12]. Зі співавторами проводилися розробка та синтез матеріалів, дослідження їх термоелектричних властивостей та обговорення отриманих результатів;

- запропонована ідея та здійснено удосконалення методів дослідження термоелектричних властивостей напівпровідників, що дало можливість проводити дослідження на зразку однієї конфігурації, розроблена структурна та електрична схема програмно-апаратного комплексу для дослідження термоелектричних властивостей напівпровідникових матеріалів, які дають можливість в одному технологічному циклі, на зразку однієї конфігурації, неруйнівними методами отримати всі необхідні параметри досліджуваного зразка [6, 11, 32, 33]. З співавторами даних робіт проводились окремі вимірювання та обговорення результатів;

- розроблена концепція ІЧ-сенсора, конструкція термоелектричного охолоджувача та програмно-апаратна система керування багатоступеневим криогенним термоелектричним охолоджувачем, необхідним для роботи ІЧ-сенсора. [2-3]. Співавторам належить проведення синтезу та дослідження матеріалу для сенсора, виготовлення сенсора, а також обговорення отриманих результатів;

- розроблений високоефективний термоелектричний охолоджувач та електрична схема і конструкція системи керування прецизійним термоелектричним термостатом з можливістю автономної роботи, безперервного моніторингу та ведення журналу температур [7]. Із співавторами даних робіт проведено синтез та дослідження термоелектричного матеріалу для охолоджувача, а також обговорення отриманих результатів;

- запропонована ідея, методика, виконана реалізація, а також практичне застосування розроблених засобів, проведені експериментальні дослідження електропровідності, фотопровідності високоомних напівпровідникових плівок, встановлено вплив хімічного складу та факторів отримання на фотоелектричні властивості [25,30]. Експериментально досліджено залежності електричних

властивостей плівок кадмій телуриду, легованого Li та Ca. Визначено провідність легованого шару, швидкість та глибину дифузії [28,29]. Із співавторами даних робіт проводились підготовка зразків та обговорення результатів;

- розроблені способи обробки сигналів, концепція, схемотехніка та програмна складова системи для дослідження та діагностики термоелектричних перетворювачів методами імпедансної спектроскопії [27]. Із співавторами даної роботи проводилося моделювання та обговорення результатів.

- розроблений тестовий елемент та адаптована методика і засоби для вимірювання електричних параметрів напівпровідникових GaAs структур та проведення електрофізичного діагностування їх надійності ще на етапі виготовлення кристалу [14-16]. Співавторами розроблена методика отримання структур, проводились окремі вимірювання, теоретичні розрахунки та обговорення результатів.

- розроблена комплексна система генерування електричної енергії з покращеними термоелектричними перетворювачами енергії на основі легованого стибієм n-PbTe:Bi та сполуки p-PbSnTe [31]. Разом зі співавторами проведено експериментальні дослідження та обговорення результатів.

- розроблено прецизійну установку та досліджено термоелектричні властивості напівпровідникових матеріалів, проведено дослідження, аналіз джерел, тривимірне моделювання та технічна графіка [4, 17, 19]. Разом зі співавторами проведено деякі експериментальні дослідження, моделювання та обговорення результатів.

- запропонована концепція сенсорної мікросистеми для біомедичних застосувань. Запропонована функціонально-електрична схема інтегрального перетворювача сигналів від фоточутливих елементів на основі КМОН-операційних підсилювачів, що призначений для побудови елементної бази гібридних сенсорних мікросистем для біомедичних застосувань. Проведено моделювання та визначено їх експлуатаційні характеристики [8, 9]. Разом із співавторами проведено деякі експериментальні дослідження, моделювання та обговорення результатів.

Автор висловлює щиру вдячність проф. Дашевському З.М. (Ben-Gurion University of the Negev, Beer-Sheva, Israel) та іншим співавторам за цінні ідеї, допомогу у дослідженні та обговоренні одержаних результатів.

Апробація результатів досліджень. Основні результати роботи доповідалися і обговорювалися на профільних конференціях:

- V міжнародна науково-практична конференція “Прикладні науково-технічні дослідження” (Івано-Франківськ, Україна, 2021);
- Приладобудування та метрологія: сучасні проблеми, тенденції розвитку: матеріали IV Всеукраїнської науково-практичної конференції (Луцьк, Україна, 2020);
- 15th International Conference on Advanced Trends in Radioelectronics, Telecommunications and Computer Engineering (TCSET - 2020) (Lviv-Slavske, Ukraine, 2020, 2018);

- 39th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO) (Kiev, Ukraine, 2019);
- IV International Scientific-Technical Conference, Actual Problems of Renewable Power Engineering, Construction and Environmental Engineering (Kielce, Poland, 2020);
- Всеукраїнська наукова конференція “Актуальні проблеми теоретичної, експериментальної та прикладної фізики” АПТЕПФ 2012 (Тернопіль, Україна, 2012);
- XVII international Freik conference on physics and technology of thin films and nanosystems (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2015, 2017, 2019);
- Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (УНКФН) (Ужгород, Україна, 2023, 2018);
- 8-а Міжнародна науково-технічна конференція “Сенсорна електроніка та мікросистемні технології” (СЕМСТ-8) (Одеса Україна, 2018);
- IV Міжнародна науково-практична конференція “Матеріали електронної техніки та сучасні інформаційні технології” (Кременчук, Україна, 2010).

Публікації. Основні матеріали дисертації опубліковано у 52 наукових роботах (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 на корисну модель.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із 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.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** подано загальну характеристику роботи, обґрунтовано актуальність теми, поставлено мету і задачі дисертаційного дослідження, відображено наукову новизну і практичну цінність роботи. Розкрито особистий внесок дисертанта та апробацію результатів дослідження на профільних наукових конференціях, висвітлено структуру дисертації.

У першому розділі **“Сучасний стан розвитку термоелектричних та фотоелектричних перетворювачів на основі напівпровідникових структур”** 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.

Проведений аналіз також показав, що, незважаючи на наявні численні методи вимірювання, при спробі їх практичного застосування виникають суттєві труднощі. По перше, кожний метод вимагає певної конфігурації зразка, і не

завжди вдається отримати ідентичні зразки різної конфігурації. По друге, існуючі універсальні та спеціалізовані вимірювальні засоби, які дають можливість реалізувати ту чи іншу методику вимірювання окремо, але не дають повної характеристики матеріалу чи перетворювача енергії.

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. Показано перспективи використання для мікроперетворювачів енергії тонкоплівкового і наноструктурованого напівпровідникового матеріалу.

Сформульовано проблему та визначено основні завдання дисертаційного дослідження щодо розроблення напівпровідникових структур для високоефективних термоелектричних і фотоелектричних перетворювачів енергії та сенсорних елементів на основі модифікованих структур телуридів, а також дослідження термоелектричних властивостей від хімічного складу, структури та технологічних факторів отримання.

У другому розділі **“Методи та засоби дослідження термоелектричних властивостей тонкоплівкових напівпровідникових структур”** деталізовано технологічні аспекти отримання та методи дослідження структури і властивостей напівпровідникових структур. Розглянуто особливості і методологію дослідження гальваноманітних 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 (рис. 1). Показано, що сфера застосування розробленої системи не обмежується тільки дослідженням термоелектричних матеріалів, а завдяки розробленому тестовому елементу – холлотрону, дає можливість вимірювати концентрацію та рухливість носіїв заряду в технологічному циклі формування напівпровідникових структур на основі GaAs та проводити електрофізичне діагностування їх надійності.

Контроль властивостей виготовлених контактів проводився шляхом аналізу ВАХ зразків. Інтервал температур у робочій зоні становив 77-500 К. Похибка вимірювання температур складала 0,1-0,2 К, а магнітних полів ± 3 %. Розроблена спеціальна конструкція вакуумного кріостату для азотних та гелієвих температур. Проміжні температури між азотною і кімнатною досягались підігрівом за допомогою ніхромової спіралі, біфілярно намотаної на трубчастий циліндр який герметично встановлювався на тримача зразка, що дало змогу проводити вимірювання у високому вакуумі.

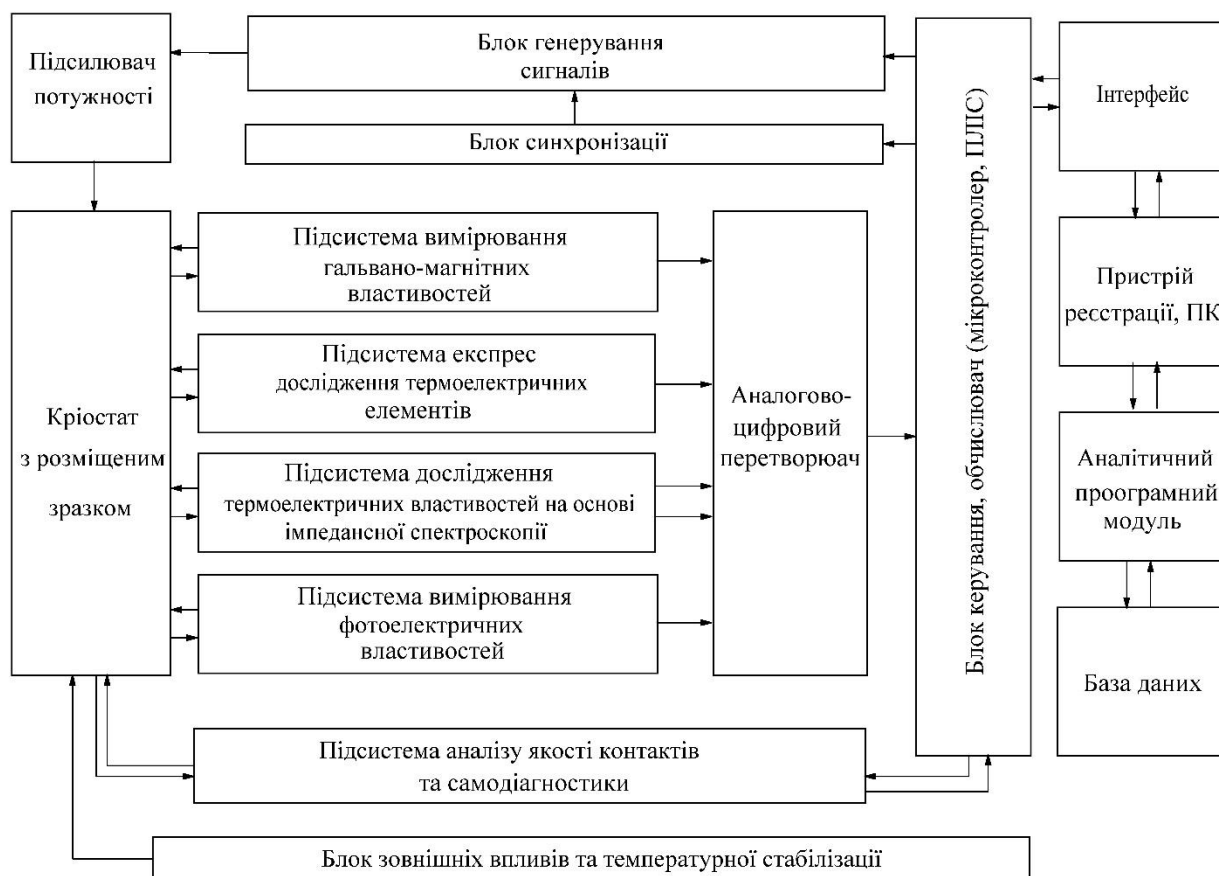


Рис. 1. Загальна структурна схема універсального вимірювального комплексу для дослідження термоелектричних і фотоелектричних властивостей напівпровідникових матеріалів.

Загальний вигляд діючого прототипу вимірювальної системи показано на рис. 2. Комп'ютерна програма забезпечує автоматизоване керування процесом вимірювання, реєстрацію даних з цифрового вольтметра, попередню обробку та візуалізацію даних.



Рис. 2. Загальний вигляд діючого прототипу вимірювальної системи.

В автоматизованому режимі програма дозволяє проводити як одиночні вимірювання електричних параметрів з автоматичним розрахунком коефіцієнта Зеєбека, питомої провідності, концентрації та рухливості носіїв, так і серії вимірювань від часу, температури чи магнітного поля з побудовою температурно-часової діаграми запланованих вимірювань. У процесі вимірювань можлива візуалізація вибраних параметрів у вигляді графічних залежностей. Для серії зразків різних товщин реалізується можливість автоматичного фільтрування даних та побудови профілів термоелектричних параметрів. Результати вимірювання кожного зразка зберігаються в базі з можливістю подальшого продовження експерименту.

Удосконалено класичну методику дослідження термоелектричних параметрів напівпровідникових структур на основі розробленої конструкції вимірювальної комірки у поєднанні з рідинними термостатами, що дозволило підвищити точність контролю за градієнтами температур та вимірювати коефіцієнт Зеєбека з похибкою менше 1%.

Окремо розглянуто проблеми дослідження фотоелектричних властивостей високоімпедансних тонкоплівкових структур, зокрема, на основі телуриду кадмію, які мають широке застосування у тонкоплівкових перетворювачах сонячної енергії в електричну. Запропоновано методику вимірювання фотопровідності та електропровідності напівпровідникових плівок з високим електричним опором до 10^{12} Ом. Розроблена вимірювальна система для дослідження електропровідності, фотопровідності напівпровідникових плівок, вольт-амперних та навантажувальних характеристик фотовольтаїчних комірок при різній освітленості в діапазоні температур 77-500 К. Похибка вимірювання не перевищувала 2-5 %.

Проведено аналіз та мінімізацію похибок вимірювання. Для оцінки похибок проводили вимірювання зразків різного типу провідності з відомими параметрами. Максимальна похибка визначення питомої електропровідності σ не перевищувала 3 %, коефіцієнта Холла R_H – 5 %, а коефіцієнта Зеєбека α – 1 %. При тривалій регулярній експлуатації вимірювальний комплекс показав високу надійність і стабільність результатів.

У третьому розділі **“Термоелектричні властивості модифікованих напівпровідникових структур на основі тонких плівок телуридів”** досліджено термоелектричні властивості тонкоплівкових напівпровідникових структур, розглянуто математичні та фізичні 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 тонкоплівкового термоелектричного генератора енергії.

Вибір моделей, факторів та методів обробки експериментальних даних базувався на врахуванні фізичних процесів перенесення носіїв заряду в тонких плівках, які визначають експлуатаційні властивості напівпровідникового тонкоплівкового матеріалу. Для подальшого аналізу накопичених експериментальних даних вибрано основні фізичні моделі, які описують основні електричні властивості напівпровідників і дають можливість визначити параметри, що не підлягають прямим вимірюванням, та оцінити механізми провідності і розсіювання носіїв заряду.

У тонких плівках параметри приповерхневого шару суттєво відрізняються від об'ємного. Тому для оцінки електричних властивостей приповерхневого шару у плівках доцільно використовувати двошарову модель Петріца. Для визначення поверхневих коефіцієнтів використовувався метод найменших квадратів. При апроксимації провідності отримуємо функцію двох змінних d_s і σ_s , мінімізацію якої реалізували з застосуванням алгоритму мінімізації функцій багатьох змінних методом деформованого багатогранника (за Нелдером і Мидом).

Точнішою моделлю, яка описує кінетичні процеси в тонких плівках, є модель Фукса-Зондгеймера. Дана модель добре описує товщинні залежності електричних параметрів тонких плівок, дає можливість визначити домінуючі механізми розсіювання носіїв заряду, враховуючи розмірні ефекти, пов'язані саме з розсіюванням на зовнішніх поверхнях плівки. Електропровідність плівки σ визначається з кінетичного рівняння Больцмана і для граничного випадку $k \gg 1$ (товсті плівки) рівна:

$$\sigma = \sigma_b \left(1 + \frac{3}{8k} (1-p) \right)^{-1}, \quad k \gg 1. \quad (1)$$

Для досить тонких плівок ($k \ll 1$)

$$\sigma = \sigma_b \frac{3}{4} \frac{1+p}{1-p} k \ln \frac{1}{k}, \quad R_H = R_{Hb} \frac{4}{3} \frac{1-p}{1+p} \frac{1}{k (\ln k^{-1})^2}, \quad k \ll 1. \quad (2)$$

де σ_b – електропровідність масивного зразка, безрозмірна товщина $k=d/l$, l – довжина середнього пробігу електронів, R_{Hb} – холлівський коефіцієнт масивного зразка, p – коефіцієнт дзеркальності (імовірність дзеркального відбивання, $0 \leq p \leq 1$). При $p = 0$ маємо дифузне розсіювання, а при $p = 1$ – чисто дзеркальне відбивання.

Також реалізовані розрахунки за моделями, які добре описують властивості полікристалічних зразків, зокрема, бар'єрна і електротехнічна моделі. Вибрані моделі враховують основні фізичні процеси, які впливають на експлуатаційні властивості напівпровідникового матеріалу і дозволяють вибрати необхідні для аналізу експериментальні параметри, враховуючи товщину і структуру досліджуваного матеріалу, а розроблені програмно-апаратні засоби, які дозволяють визначити переважаючий механізм розсіювання носіїв, оцінити параметри поверхневих шарів, міжзеренних меж, які не піддаються прямим вимірюванням. Для реалізації всіх вибраних моделей необхідно здійснювати апроксимацію даних різними залежностями, з різною кількістю параметрів.

Враховуючи це, процедуру, яка реалізує метод найменших квадратів із застосуванням алгоритму мінімізації функцій багатьох змінних методом деформованого багатогранника, зроблено параметризованою. Реалізовано можливість вибору як виду функції, так і кількості змінних, а також налаштування параметрів апроксимації.

Було проведено велику кількість досліджень електричних параметрів для зразків різних хімічних складів та різної товщини. Найбільш ефективними термоелектричними матеріалами є сполуки на основі Bi_2Te_3 та PbTe . Плівки для дослідження були отримані вакуумними методами, зокрема, методом відкритого випаровування у вакуумі, флеш-випаровування, молекулярно-променевої епітаксії, гарячої стінки. Дослідження транспортних та термоелектричних властивостей проводилися на розробленому автоматизованому вимірювальному комплексі. Точність вимірювання температури становила 0,1 - 0,2 К, а магнітного поля $\pm 3\%$. Похибка вимірювання коефіцієнта Зеебека та електропровідності становила 1%.

На рис. 3 наведено експериментальні дані для питомої електропровідності і коефіцієнта Холла для отриманої серії плівок, отриманих на підкладках із свіжих сколів (0001) слюди-мусковіт, а також співставленні результати розрахунків за моделлю Петріца та моделлю Фукса-Зонгеймера. Тут враховані тільки експериментальні дані, які відповідають вказаній умові (1)-(2). Як видно з даного рисунка, обидві моделі добре описують експеримент.

Слід звернути увагу, що отриманий коефіцієнт дзеркальності 0,4 та довжина вільного пробігу 260 нм добре співпадають із даними аналогічних досліджень. Отриманий результат пояснюється тим, що для плівок, отриманих на слюді, характерною є мозаїчна структура, що забезпечує отримання тонкоплівкового матеріалу з достатньо високою структурною досконалістю.

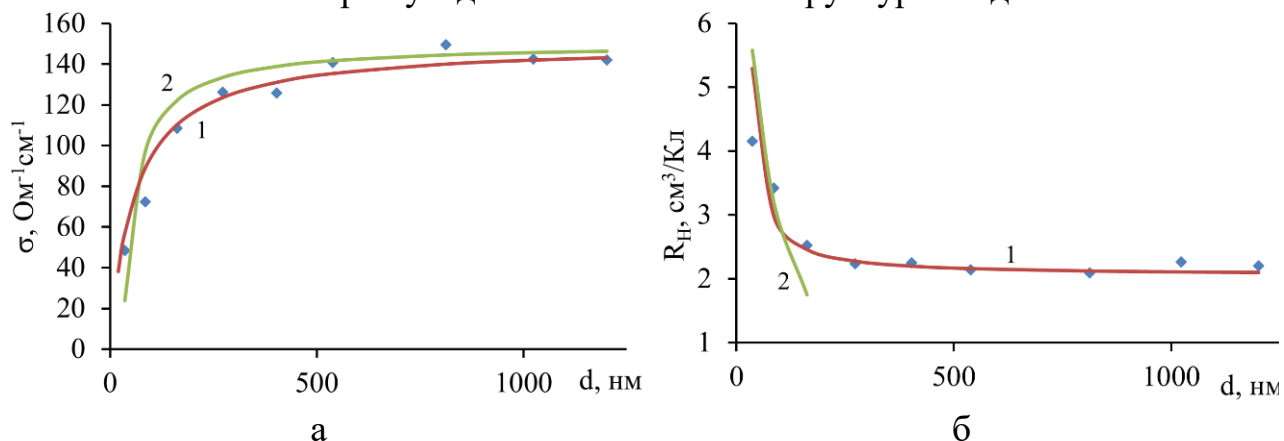


Рис. 3. Товщинні залежності електричних параметрів для зразків PbTe : а – питомої електропровідності, б – коефіцієнта Холла (♦ – експеримент, крива 1 – розрахунок згідно моделі Петріца, 2 – розрахунок згідно моделі Фукса-Зонгеймера).

Для створення високоефективних термоелектричних мікроперетворювачів енергії та сенсорів на їх основі проведено дослідження впливу технологічних факторів отримання: часу та температур осадження,

роду підкладки на морфологію поверхні та термоелектричні властивості тонких плівок на основі чистого і легovanого бісмутом пюмбум телуриду PbTe:Bi , твердих розчинів PbAgTe . Синтез вихідних компонентів проводили прямим плавленням компонентів в запаяних та відкачаних кварцових ампулах. Тонкі плівки отримували за допомогою технології термічного випаровування у вакуумі.

Аналіз результатів АСМ-досліджень (рис. 4) дає можливість встановити певні закономірності у формуванні епітаксійних наноструктур залежно від температури підкладки та їх товщини. Так, зокрема, низькі температури осадження $T_{\text{п}} = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ сприяють формуванню нанокристалів із переважанням швидкості росту у тангенціальному напрямку до поверхні підкладки. На це вказує те, що їх лінійні розміри у площині підкладки по азимуту значно переважають розміри у нормальному до поверхні напрямку. Підвищення температури росту до $T_{\text{п}} = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ призводить до формування більш однорідних нанокристалів як за формою, так і за лінійними розмірами в латеральному та нормальному напрямках до поверхні підкладки.

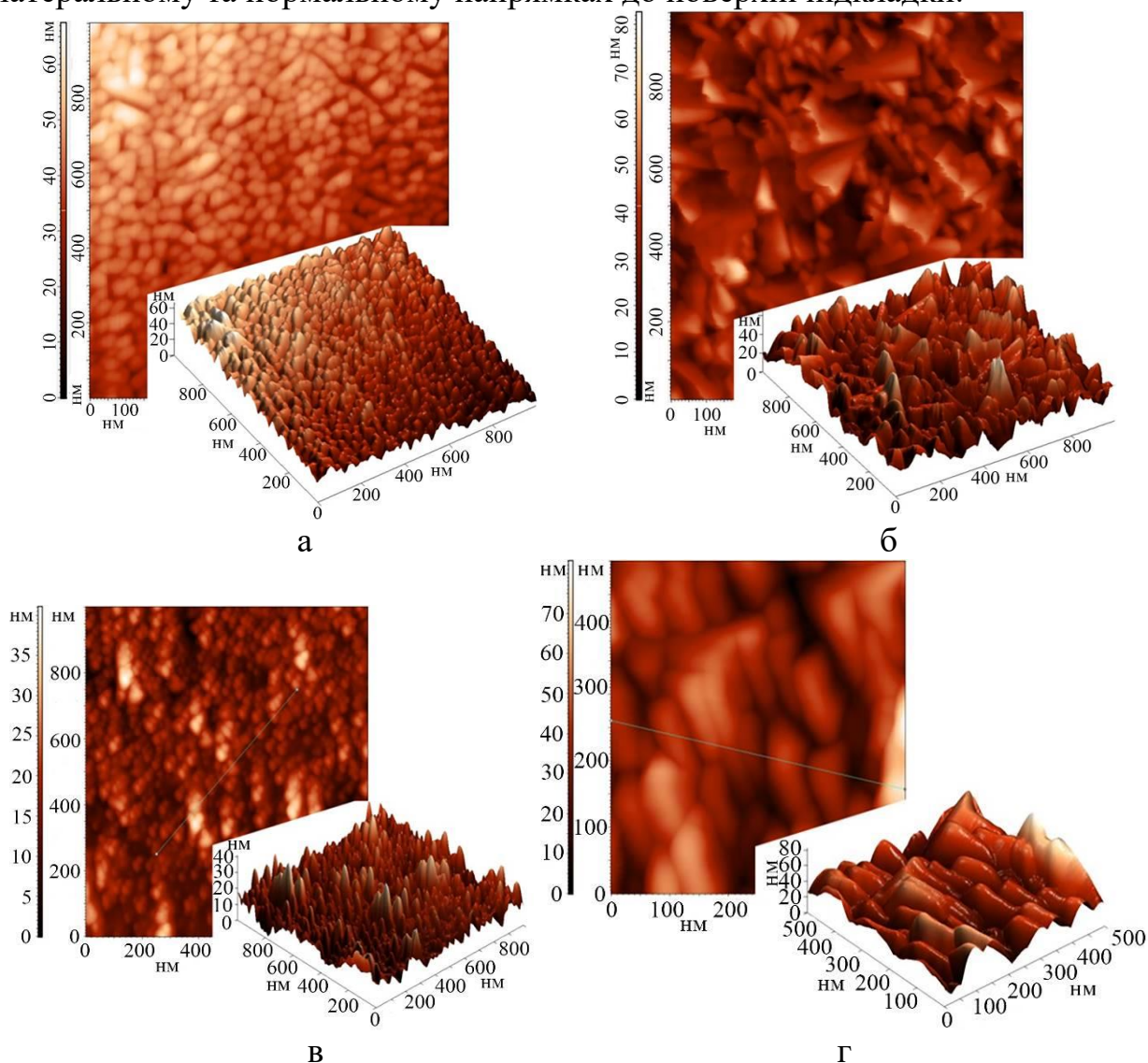


Рис. 4. АСМ-зображення поверхні плівок PbTe (а, б) та PbTe:Bi (в, г) на сколах (0001) слюди-мусковіт. Товщина d : нм – 320 (а, в), 1620 (б, г).

Так для плівок на основі чистого телуриду свинцю розміри кристалітів в латеральному та нормальному напрямках є співмірними, для легованих Ві плівок зберігається переважання латеральних розмірів, хоча і значно менш виражене. Для плівок PbAgTe спостерігається велика кількість крупних зерен з пологими вершинами.

Цікавою є залежність морфології епітаксійних структур від їх товщини. Для тонких плівок на основі чистого PbTe характерним є формування наноструктур із округленими гранями та без чіткої огранки (рис. 4,а). Із збільшенням часу осадження і, відповідно, товщини конденсату до ~ 1 мкм, має місце ріст добре сформованих нанокристалів різної висоти 20-80 нм (рис. 4,б) з лінійними розмірами в основі до 100 нм. Для PbTe:Vi одержані тонкоплівкові структури складаються з нанорозмірних кристалітів пірамідальної форми, з середніми розмірами кристалітів у нормальному до поверхні напрямку ~ 50 нм, а у латеральному ~ 100 нм (рис. 4,в,г).

Температура осадження досить суттєво впливає на термоелектричні параметри досліджуваного матеріалу (рис. 5). Для плівок на основі чистого телуриду свинцю питома електропровідність, холлівська концентрація носіїв заряду та фактор потужності зростають з підвищенням температури осадження, а термоЕРС має чіткий максимум при температурі осадження 200°C . За подальшого підвищення температури підкладки швидкість росту зростає більш ніж удвічі до $2,25$ нм/с, а термоелектричні параметри матеріалу дещо погіршуються. Фактор потужності плівок на основі чистого телуриду свинцю є відносно невисоким і досягає максимуму в $6,2$ мкВт/ $\text{K}^2\cdot\text{см}$ при товщинах близько 400 нм. Для підвищення фактору потужності в плюмбум телурид вводили 1 ат. % легуючої домішки бісмуту. Враховуючи досить високі термоелектричні параметри плівки на основі телуриду свинцю, легованого вісмутом, є перспективними для використання як p-вітки середньотемпературних термоелектричних перетворювачів енергії, а плівки на основі сполук PbAgTe – як p-вітки відповідно. Температура підкладки яка забезпечує максимальну термоелектричну потужність, складає близько 200°C .

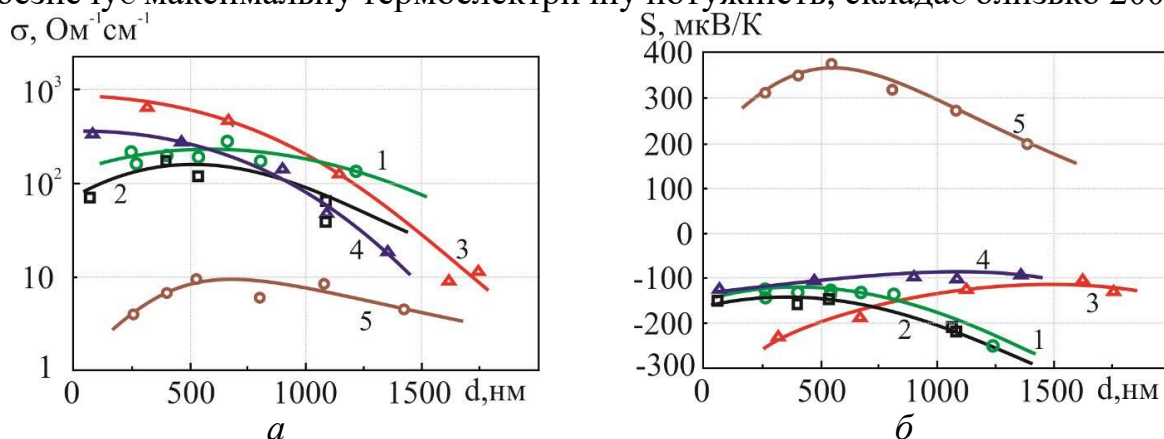


Рис. 5. Залежності питомої провідності (а) та коефіцієнта Зеебека (б) від товщини плівок, отриманих на свіжих сколах слюди. 1, \circ – плівки PbTe, отримані при $T_{\text{п}} = 200^\circ\text{C}$; 2, \square – плівки PbTe, отримані при $T_{\text{п}} = 250^\circ\text{C}$; 3, \triangle – плівки PbTe:Bi, отримані при $T_{\text{п}} = 200^\circ\text{C}$; 4, Δ – плівки PbTe:Bi, отримані при $T_{\text{п}} = 150^\circ\text{C}$; 5, \circ – плівки $\text{Pb}_{17}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$, отримані при $T_{\text{п}} = 200^\circ\text{C}$.

Легування донорними домішками основної матриці дає можливість отримати стабільний у часі матеріал n-типу провідності на основі телуриду свинцю. Зокрема, легування бісмутом призводить до зростання холлівської концентрації носіїв заряду більш ніж на порядок, збільшення питомої електропровідності більш ніж в 3 рази, що дало можливість досягнути термоелектричної потужності більше 30-40 мкВт/К². Збільшення фактору потужності пов'язане з покращенням структурної досконалості конденсатів, що в свою чергу призводить до зменшення впливу розсіювання на міжзеренних межах, і значного підвищення питомої електропровідності.

Встановлено, що легування плюмбум та станум телуриду призводить до покращення термоелектричних характеристик в широкому діапазоні температур, що пояснюється ефектом формування резонансного рівня поблизу енергії Фермі. Зокрема, це призводить до збільшення коефіцієнта термоелектричної потужності до 30-35 мкВт/смК², що є одним найвищих для сполук на основі SnTe.

Для створення високоефективних термоелектричних мікроперетворювачів енергії та сенсорів на їх основі проведено дослідження плівок на основі сплавів $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ і $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$. Температура підкладки для отримання плівок $T_s = 523$ К; швидкість випаровування складала $v_e = 0,1$ мкм/хв. Після процесу випаровування всі плівки відпалювали при $T_t = 623$ К протягом 0,5 год в атмосфері чистого аргону при тиску $p = 9,1 \cdot 10^4$ Па. Різкі піки відбиття на X-променевих дифрактограмах вказують на полікристалічний характер досліджуваних плівок (рис. 6).

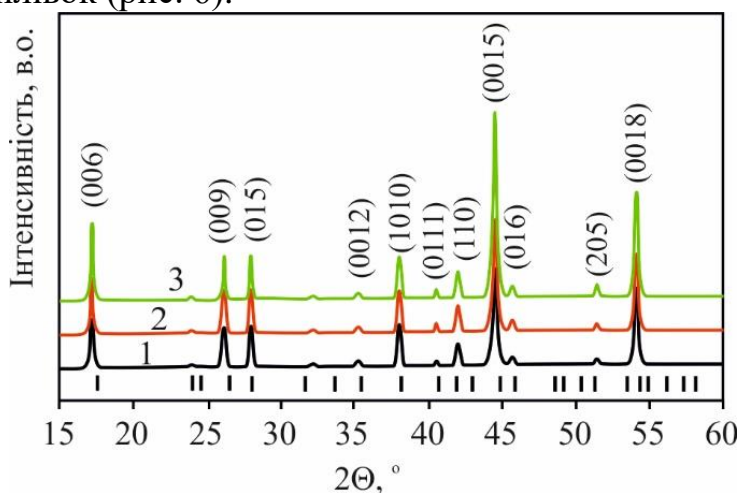


Рис. 6. X-променеві дифрактограми плівок $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ на поліамідній підкладці. 1 – $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$; 2 – $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3 + 0,5$ м. % Te; 3 – $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3 + 1$ м. % Te; | – Bi_2Te_3 (R3m).

Проведені дослідження показали, що при товщинах плівки більше 5 мкм в ній після осадження та термічного відпалу утворюються мікротріщини через різні температурні коефіцієнти лінійного розширення між нанесеною плівкою та поліамідною підкладкою. Тому оптимальною товщиною є ~ 5 мкм на надтонкій підкладці товщиною ~ 10 мкм. Така товщина плівки та підкладки також забезпечує достатню гнучкість.

На рис. 7,а представлено температурну залежність коефіцієнта Зеебека S для плівок $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ та $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ у діапазоні температур 300-600 К. Коефіцієнт Зеебека для цієї серії плівок демонструє позитивні значення в заданому діапазоні температур, що вказує на провідність р-типу. Значення коефіцієнта Зеебека при 300 К зменшується від ~ 190 до ~ 170 мкВ/К зі збільшенням номінальної концентрації Sb у плівках $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ від $x = 1,5$ до $x = 1,6$. Температурні залежності коефіцієнта Зеебека мають максимальне значення, а потім спадають за рахунок впливу власних носіїв, що характерно для вузькосмугових напівпровідників. Максимальне значення $S^2\sigma \sim 50$ мкВт/см \cdot К 2 і ~ 40 мкВт/см \cdot К 2 при $T = 300$ К для плівок р і n-типу відповідно, що практично дорівнює коефіцієнту потужності для найкращих об'ємних зразків даного хімічного складу. Електропровідність досліджуваних плівок зменшується в досліджуваному діапазоні температур, що вказує на металевий характер провідності (рис. 7, б).

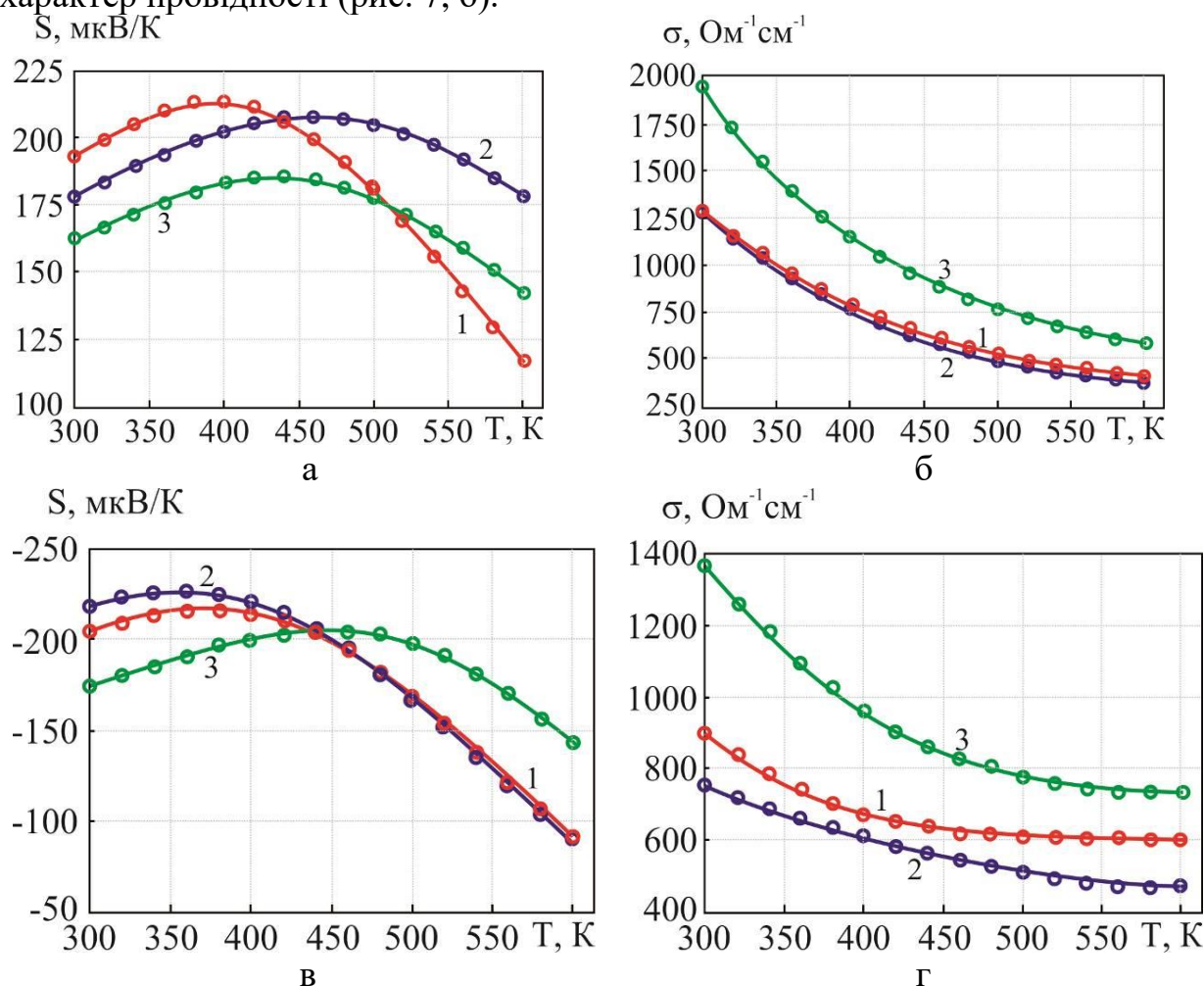


Рис. 7. Коефіцієнт Зеебека S (а і в) та електропровідність σ (б і г) як функція температури для термоелектричних плівок р-типу $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ (а,б; 1 – $x = 1,5$; 2 – $x = 1,55$; 3 – $x = 1,6$) і n-типу $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ (в,г; 1 – $y = 0,8$; 2 – $y = 0,9$; 3 – $y = 0,6$) відповідно.

На основі проведених досліджень розроблено високоефективні тонкоплівкові мікроперетворювачі енергії. Раніше такі системи генерації вважалися недостатніми для живлення невеликих пристроїв через недостатню

генерацію електроенергії. Однак завдяки різкому зниженню енергоспоживання електронних компонентів у результаті досягнень у галузі електроніки застосування таких мікрогенераторів стало можливим. Крім того, вони можуть виробляти електроенергію з низькотемпературних джерел тепла, наприклад, від різниці температури тіла людини та навколишнього середовища.

Однак для побудови гнучкого термоелектричного перетворювача з високою вихідною електричною потужністю необхідна велика кількість термоелектричних елементів. У цьому випадку, окрім високої термоелектричної ефективності для віток n- та p-типу, має бути забезпечений мінімальний контактний опір. Завдяки великій кількості послідовно з'єднаних термоелектричних віток спостерігається різке збільшення електричного опору (зниження ККД).

Запропоновано конструкцію плівкового термоелектричного генератора з високим ККД, технологічна послідовність виготовлення якого наступна:

1. Осадження плівок p-типу $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ товщиною ~ 5 мкм з обох сторін поліамідної підкладки товщиною ~ 10 мкм.

2. Осадження плівок $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,9}\text{Se}_{0,1}$ n-типу товщиною ~ 5 мкм з обох боків поліамідної підкладки.

3. Виконання лазерної перфорації між плівками p- і n-типу, що забезпечить необхідне електричне з'єднання. Довжина надрізу $\sim 0,25$ мм, а відстань між надрізами ~ 1 мм. Виготовлення електричного з'єднання (металізація, наприклад, Au товщиною $\sim 0,1$ мкм) між плівками p- і n-типу з обох боків поліамідної підкладки та всередині перфораційних розрізів. Така структура багат шарового електрода забезпечує термостабільність і хороший електричний зв'язок пристрою.

Схематичний вигляд гнучкого ТЕП наведено на рис. 8.

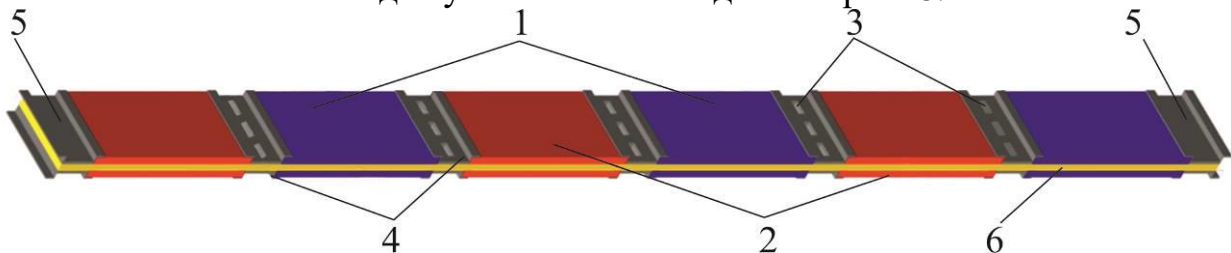


Рис. 8. Схематична конструкція тонкоплівкового термоелемента: - 1 - p-вітки, 2 - n-вітки, 3 – перфорація, 4 - металеві сполучні шари, 5 - вихідні електричні контакти, 6 – гнучка підкладка.

Гнучка поліамідна підкладка та перфораційні розрізи між p- і n-вітками дозволяють згинати підкладку вздовж перфорації та створювати компактну конструкцію тонкоплівкового генератора енергій. Такий гнучкий термоелемент може мати товщину в кілька міліметрів і потрібну форму, наприклад у вигляді браслета для живлення годинника чи монітора пульсу.

У четвертому розділі **“Фотовольтаїчні властивості напівпровідникових плівок на основі кадмій телуриду”** досліджено залежності фотовольтаїчних та електричних властивості плівок CdTe, отриманих парофазними методами на підкладках з полірованого скла та свіжих сколах слюди, від технологічних факторів. Досліджено також тонкі приповерхневі плівки p-типу, отримані

шляхом хімічного легування поверхні кристалів телуриду кадмію, зокрема, літієм або кальцієм.

Температура випаровування складала 920 К, температура підкладки при осадженні 473 К. Вихідні компоненти для синтезу матеріалу були чистотою 99,999 %. Тип провідності визначався за знаком коефіцієнта Зеєбека. Товщину плівок визначали оптичним методом за допомогою мікроінтерферометра МП-4 з точністю $\sim 0,02$ мкм. Поверхню плівки досліджували методами атомно-силової мікроскопії.

Вимірювання електричних параметрів для низькоомних зразків проводили за методикою, коли до зразка прикладається достатньо низька напруга і вимірюється струм, який протікає через зразок. Напруга генерувалася за допомогою цифро-аналогового перетворювача в межах 0,3-3 В, що забезпечило можливість проводити вимірювання як на постійному, так і на змінному струмі різної частоти. Вимірювання електричних параметрів високоомних зразків проводили за класичною методикою, коли до зразка прикладається достатньо висока напруга і вимірюється струм який протікає через зразок. Для створення омичних контактів до плівок з дірковою провідністю використовували срібло, срібну пасту, а до плівок з електронною провідністю – індій. Для зменшення загального електричного опору плівкового матеріалу контакти напилювали у вигляді прямокутників на невеликій відстані один від одного. Також проводилися дослідження на зразках конденсаторного типу, де спочатку напилювали тонкий шар срібла, потім напівпровідникову плівку і знову шар срібла. Металеві шари служили обкладками конденсатора, а невелика товщина і порівняно велика площа давали можливість проводити вимірювання дуже високоомних зразків. Контроль властивостей виготовлених контактів проводився шляхом аналізу ВАХ зразків. Тип провідності визначався за знаком термо-е.р.с. ВАХ плівок, виміряні в темряві і при освітленні, вказують на те, що контакти є омичними аж до напруги 600 В. Темнова питома провідність мало залежить від товщини плівки і роду підкладки і складає близько 10^{-6} Ом $^{-1}$ м $^{-1}$.

Технологічні параметри осадження та вид підкладки визначають основні процеси зародження, формування окремих кристалітів та росту плівки і суттєво впливають на структуру конденсатів та його електричні властивості.

На рис. 9 представлено АСМ-зображення поверхні плівок телуриду кадмію, отриманих на скляних підкладках.

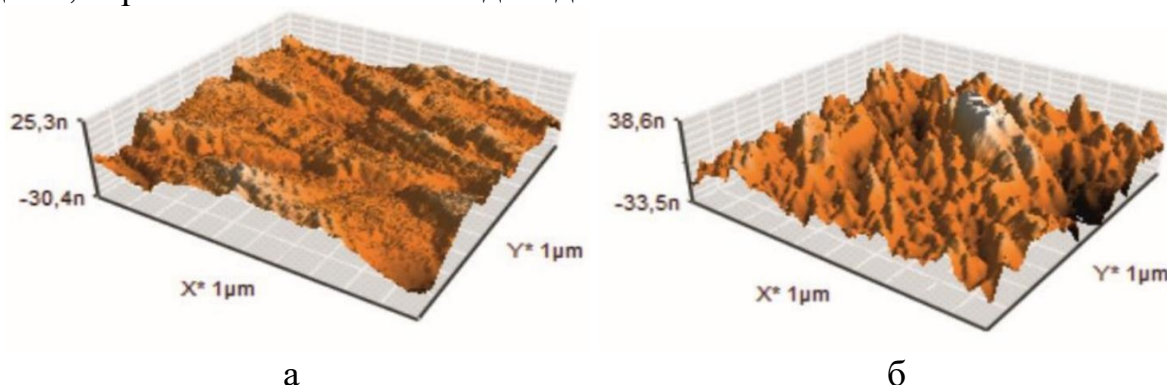


Рис. 9. АСМ-зображення поверхні плівок телуриду кадмію товщиною 320 нм (а) і 1500 нм (б).

Середні розміри кристалітів в нормальному до поверхні напрямку незначно збільшуються з ростом товщини плівки з 15-17 нм для плівок товщиною 320 нм до 21-25 нм для плівок товщиною 540 нм і відповідно 22-28 нм для плівки товщиною 1500 нм. Поступово відбувається перехід від лускоподібної до пірамідальної форми. Одночасно спостерігається загострення вершин кристалітів з утворенням видимої куполоподібної форми. Це характерно для механізму росту Странскі-Крастанова, при якому спочатку на підкладці утворюється тонкий шар телуриду кадмію з подальшим утворенням на конденсованій плівці острівців і формуванням рівномірно розподілених зерен.

Із результатів вимірювання фотопровідності, поданих на рис. 10, видно, що для всіх зразків провідність при освітленні суттєво зростає, причому чим тонша плівка, тим ця залежність сильніша.

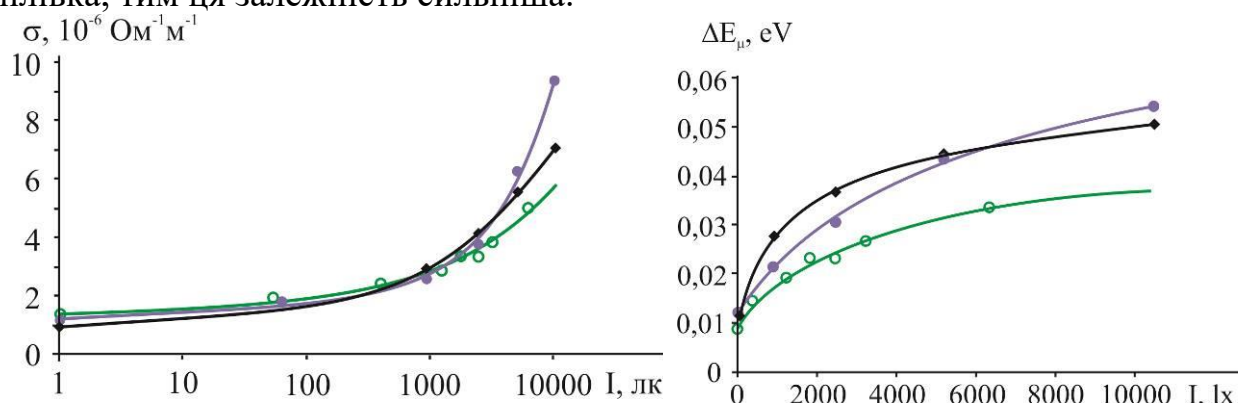


Рис. 10. Залежність питомої електропровідності (а) та розрахованих енергій активації рухливості (б) від освітленості для тонких плівок CdTe різної товщини: ● – товщина 200 нм, підкладка – слюда; ◆ – товщина 320 нм, підкладка – поліроване скло; ○ – товщина 540 нм, підкладка – слюда.

Енергія активації рухливості ΔE_{μ} залежить від часу життя носіїв заряду, що, в свою чергу, залежить від інтенсивності світла, а також від температури. Взаємозв'язок між фотопровідністю і енергією активації рухливості визначається рівнянням:

$$\frac{\sigma_L}{\sigma_D} = e^{\Delta E_{\mu}/kT}, \quad (3)$$

Фоточутливість S визначається як $S = (\sigma_L - \sigma_D) / \sigma_D$, де σ_D і σ_L – питома електропровідність, темнова і при освітленні, відповідно. Використовуючи (3), фоточутливість може бути виражена як функція енергії активації рухливості

$$S = e^{\Delta E_{\mu}/kT} - 1. \quad (4)$$

На рис. 10, б. наведено залежності розрахованих енергій активації рухливості від освітленості. Слід звернути увагу, що для плівок, отриманих на підкладках полірованого скла, отримані енергії є близькими і змінюються в межах 0,012-0,05 еВ, а для плівок, отриманих на свіжих сколах слюди, отримано значно менші значення енергій активації рухливості 0,009-0,03 еВ.

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 слюди-мусковіт і зростає зі зменшенням товщини плівки.

П'ятий розділ “Математичні моделі та програмно-апаратні засоби для дослідження термоелектричних матеріалів і перетворювачів енергії”.

На даний час для дослідження термоелектричних матеріалів найчастіше використовуються прямі методи вимірювань, які потребують градієнтного нагрівника, точного підтримування і вимірювання невеликого градієнту температури та врахування теплових потоків, що вносить значну похибку у оцінку термоелектричної добротності. При похибці вимірювань окремих термоелектричних параметрів близько 5% середня похибка вимірювання добротності складає 20%. Перспективними є дослідження термоелектричних параметрів на основі методу Хармана і його модифікацій, які дозволяють отримати всі основні характеристики на одному зразку та не викликають деградацію досліджуваного матеріалу. Другим потужним методом, який використовується для дослідження широкого спектру електричних властивостей матеріалів, є імпедансна спектроскопія.

Враховуючи переваги і недоліки вище описаних методів, розроблені програмно-апаратні засоби, які дозволяють в одному технологічному циклі неруйнівними методами отримати всі необхідні параметри досліджуваного зразка, зокрема, питому електропровідність, коефіцієнт Зеєбека, коефіцієнт теплопровідності, сталу часу та термоелектричну добротність, а також проводити експрес-контроль якості готових термоелектричних модулів за вказаними параметрами.

Для вимірювання всіх основних термоелектричних параметрів за основу було взято метод Хармана та його модифікації. При пропусканні струму I через зразок створюється різниця температур між його кінцями ΔT . При пропусканні через зразок змінного струму достатньої частоти перенесення тепла, викликаного ефектом Пельтьє, не відбувається і різниця температур не виникає. Питому електропровідність вимірюють на змінному струмі, як

$$\sigma = \frac{I_{\sim}}{U_{\sim}} \cdot \frac{l}{S}, \quad (5)$$

де I_{\sim} , U_{\sim} - сила струму і напруга при вимірюваннях на змінному струмі.

Якщо сили постійного і змінного струму рівні і досить малі, щоб можна було знехтувати виділенням джоулевого тепла, і обмін теплом з навколишнім середовищем також досить малий, то коефіцієнт Зеєбека та коефіцієнт теплопровідності визначаються формулами:

$$\alpha = \frac{U_{-} - U_{\sim}}{\Delta T}, \quad \kappa = \frac{\alpha I l}{\Delta T S}. \quad (6)$$

Даний метод дає можливість визначати безпосередньо безрозмірну добротність матеріалу $ZT = (U_{-} - U_{\sim}) / U_{\sim}$.

З метою врахування тепловтрат через електроди, а також у випадку аналізу поперечних властивостей тонких плівок і експрес контролю якості готових термоелектричних модулів, доцільно досліджувати часову залежність напруги,

викликаній ефектом Пельтьє U_{α} , при сталому струмі через зразок, яка апроксимується виразом:

$$U_{\alpha}(t) = U_{\alpha st} (1 - e^{-t/\tau}), \quad (7)$$

де $U_{\alpha st} = U - U_{\sim}$ – напруга, викликана ефектом Пельтьє в стаціонарному режимі, τ – стала часу, яка визначається теплопровідністю і теплоємністю елементів термоелектричного модуля. Для однокаскадного термоелектричного модуля, холодний і гарячий теплопереходи якого знаходяться в теплообміні з навколишнім середовищем, константа часу може бути представлена як:

$$\tau = \frac{Cl}{2\kappa NS_{\Pi}}, \quad (8)$$

де C – теплоємність елементів на холодному і гарячому теплопереходах, відповідно, N – число гілок в модулі, S_{Π} – площа поперечного перерізу гілки, l – довжина.

Параметр часу визначає теплові характеристики модуля і поряд з електропровідністю і термоелектричною добротністю дає можливість швидко діагностувати відхилення параметрів якості термоелементів.

Важливою властивістю термоелектричного перетворювача енергії є можливість працювати як генератор електричної енергії при прикладанні градієнта температури та можливість переносити тепло, створюючи градієнт температури при протіканні електричного струму. При протіканні змінного струму термоелемент поводить себе як конденсатор, накопичуючи частину енергії в теплову і навпаки, що при розшифруванні імпедансних спектрів може бути представлено еквівалентною RC-схемою (рис. 11).

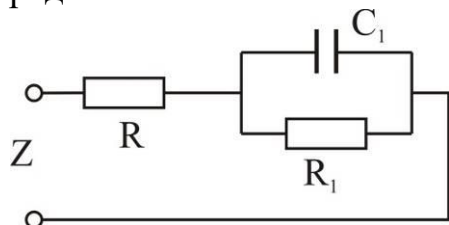


Рис. 11. Еквівалентна електрична схема термоелемента.

Повний імпеданс визначається рівнянням:

$$Z(s) = \text{Re}[Z] + j \text{Im}[Z] = \frac{(R_1 C_1)^2 R \omega^2 + R_1 + R}{(R_1 C_1)^2 \omega^2 + 1} + j \frac{-R_1^2 C_1 \omega}{(R_1 C_1)^2 \omega^2 + 1}, \quad (9)$$

де $\omega = 2\pi f$, $s = j\omega$, f – частота.

В межах електротермічної моделі повний імпеданс термоелемента Z складається з внутрішнього електричного опору R та імпедансу $Z_T = S\Delta T/i$ (S – коефіцієнт Зеєбека, ΔT – різниця температур, i – струм), викликаного термоелектричним перенесенням тепла. Імпеданс Z_T повинен дорівнювати опору джерела напруги викликаного термоелектричними ефектами, і визначається теплоємністю C_T і тепловим опором R_T , які, в свою чергу, пов'язані з R_1 і C_1 як:

$$C_T = S^2 T C_1, \quad R_T = \frac{R_1}{S^2 T}, \quad (10)$$

де S – коефіцієнт Зеєбека, T – температура.

Термоелектричну добротність можна знайти без необхідності проведення теплових вимірювань, тільки аналізуючи нулі $\omega_z = (R_1 + R)/(R_1 C_1 R)$ і полюси

$\omega_p = 1/(R_1 C_1)$ функції $Z(s)$ як $ZT = (\omega_z/\omega_p) - 1$. Знаючи геометричні розміри l , s та кількість елементів n в термоелектричному модулі, можна визначити його теплопровідність $\kappa = l/(nsR_T)$ та питому електропровідність $\sigma = n/(sR)$. Отже маючи залежність дійсної та уявної складової імпедансу або фази від частоти, можна оцінити основні термоелектричні параметри модуля, які визначають його експлуатаційні характеристики.

Процес дослідження термоелектричних параметрів включає одночасне виконання декількох процедур, а саме: читання, накопичення, фільтрування та опрацювання даних з АЦП; керування процесом вимірювання (підтримання температури взірців, вибір зразків); забезпечення обміну інформацією з персональним комп'ютером.

На рис. 12 наведено отримані спектри імпедансу для отриманої парофазними методами тонкої плівки $PbTe:In$ на підкладці слюди. Товщина плівки складала 0,5 мкм.

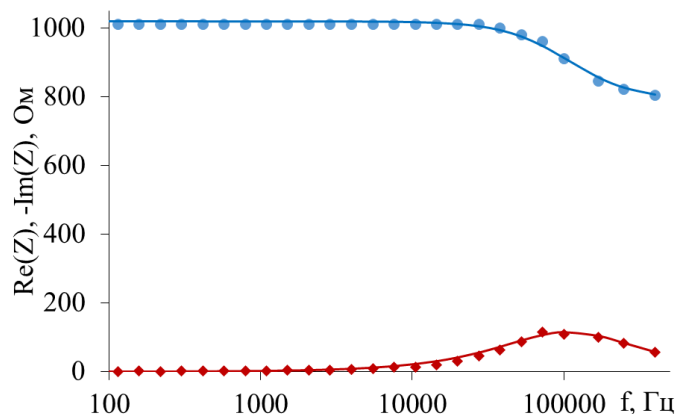


Рис. 12. Спектри комплексного імпедансу для тонкої плівки на основі $PbTe:In$ ● – дійсна частина, ◆ – уявна частина.

При програмному аналізі даних залежностей спочатку за частотною залежністю уявної частини комплексного імпедансу згідно виразу (9) знаходили значення параметрів C_1 , R_1 , а з дійсної частини – значення параметра R . Результати апроксимації представлені на рис. 12 суцільною лінією.

Для плівкового зразка отримано досить малу термоелектричну добротність $ZT=0,29$, що пов'язане з великим впливом теплопровідності достатньо товстої підкладки слюди, питома електропровідність складала $74 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, теплоємність – $0,22 \text{ Вт/К}$. Отримані результати добре співпадають з попередніми дослідженнями методом прямих вимірювань на зразках, отриманих з того ж матеріалу при ідентичних умовах наплення, розбіжності не перевищували 3-5 %.

Розроблений алгоритм реалізації швидкої діагностики термоелектричних модулів на основі часових вимірювань забезпечує як діагностику надійності контактів, так і повну діагностику термоелектричного елемента. Питома електропровідність і внутрішній опір розраховуються з виразу (5). Стала τ визначається з апроксимації часової залежності напруги $U\alpha(t)$ (7), яка в програмі здійснюється за методом найменших квадратів із застосуванням алгоритму мінімізації функцій багатьох змінних методом деформованого багатогранника (за Нелдером і Мидом).

На рис. 13, а приведено отриману часову діаграму напруги при виході на стаціонарний режим для промислового термоелектричного модуля SP1848-27145 на основі Bi_2Te_3 . На рис. 13, б приведена аналогічна залежність для отриманої методом відкритого випаровування у вакуумі тонкої плівки PbTe на підкладці слюди. Товщина плівки складала 1215 нм.

Попередню обробку масиву отриманих даних реалізовує програма в мікроконтролері і передає на комп'ютер. При програмному аналізі даних залежностей спочатку за першим виміром, поки на зразку не виникла різниця температур, визначали напругу $U = 33$ мВ, яку віднімали з отриманих даних, для їх апроксимації виразом (7). Результати апроксимації представлені на рис. 13 суцільною лінією.

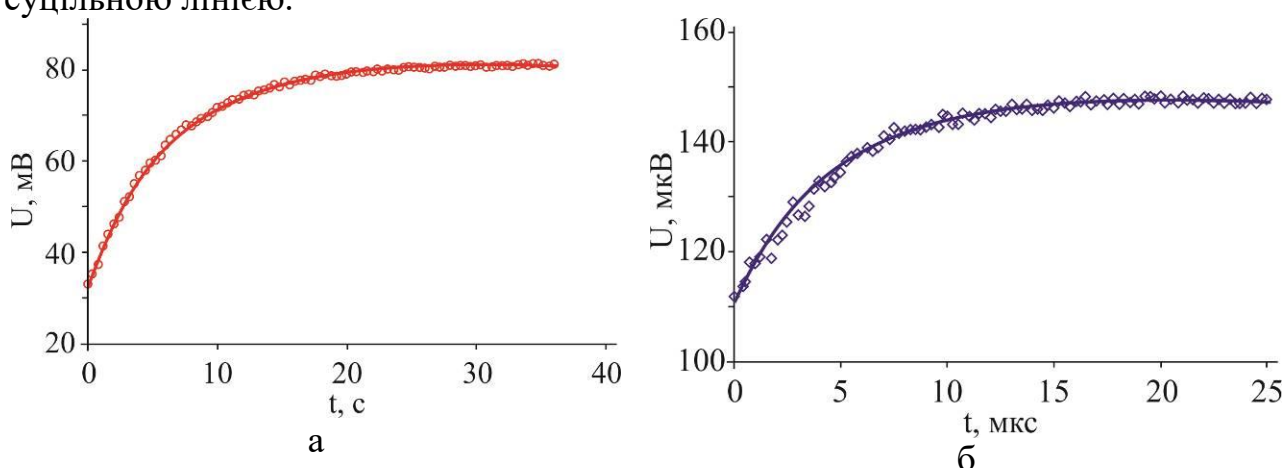


Рис. 13. Часові залежності напруги на постійному струмі: а – для термоелектричного модуля SP1848; б – для тонкої плівки PbTe на підкладці слюди.

Для термоелектричного модуля SP1848 отримано значення $U_{\alpha st} = 48,2$ мВ, $\tau = 6,3$ с, звідки можна знайти внутрішній опір модуля $R = 0,33$ Ом та його термоелектричну добротність, яка при 300 К складає $ZT = 0,46$.

Отримані результати досить точно відповідають даним, вказаним в документації на модуль. Розбіжності не перевищували 3–5 %. Для плівкового зразка отримано $U_- = 112$ мкВ, $U_{\alpha st} = 35,8$ мкВ, $\tau = 4,3$ мкс, звідки знаходимо питому електропровідність $134,4$ Ом $^{-1}$ см $^{-1}$, коефіцієнт Зеебека, 249,3 мкВ/К, коефіцієнт теплопровідності $7,5 \cdot 10^{-3}$ Вт/см·К, термоелектрична добротність $ZT = 0,32$.

Вибрані методи, моделі та розроблена програмно-апаратна система дали можливість в одному технологічному циклі реалізувати весь комплекс досліджень на зразку однієї конфігурації, що значно зменшило трудомісткість та час на підготовку експерименту у порівнянні з класичними методами. Описані методи та засоби дослідження є неруйнівними. Завдяки тому, що дані методи не потребують вимірювання теплових потоків через зразок, усувається одне з найбільших джерел похибки класичних методів.

У шостому розділі “**Реалізація та апробація перетворювачів енергії та сенсорних систем на основі термоелектричних та фотоелектричних напівпровідникових структур**” розроблено як високоефективні температурні термоелектричні сенсори, так і фотоелектричні сенсори, зокрема, сенсор

інфрачервоного діапазону з термоелектричним охолодженням та гібридну сенсорну мікросистему для біомедичних застосувань.

На основі залежностей термоелектричних властивостей від хімічного складу, структури та факторів отримання розроблено тепловий детектор на основі компактного гнучкого плівкового ТПЕ, який містить три елементи: поглинач, сенсорний і охолоджувальний елементи для розсіювання тепла холодної сторони.

Схематично конструкцію гнучкого термоелектричного сенсора, який виконаний на основі термоелектричних матеріалів $p\text{-Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ та $n\text{-PbTe}$, наведено на рис. 14.

На відміну від сполук на основі BiTeSe , які мають високу електропровідність і термоелектричну добротність, що є оптимально для плівкових термоелектричних генераторів, матеріали на основі PbTe , легованого In або I , мають вищу чутливість. Висока чутливість приладів досягається в результаті високого коефіцієнта Зеєбека і низького значення теплопровідності для тонких термоелектричних плівок. Висока продуктивність забезпечує швидке та чутливе виявлення низьких рівнів теплової потужності та інфрачервоного випромінювання. Гнучка поліамідна підкладка та перфораційні розрізи між p - і n -вітками дозволяють згинати підкладку вздовж перфорації та створювати компактну конструкцію термоелектричного сенсора. Детектор складається з трьох елементів: поглинача, сенсорного елемента і охолоджувального тіла для відведення тепла від холодних спаїв. Вихідна напруга прямо пропорційна потужності вхідного випромінювання.

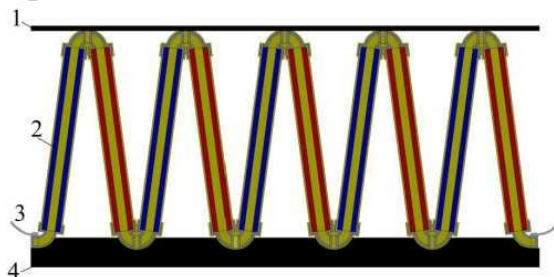


Рис. 14. Схематичний вигляд плівкового термоелектричного детектора: 1- абсорбційний шар, 2- плівкові термоелементи на гнучкій (поліамідній) підкладці, 3 - електричні контакти, 4 - тепловідвід (чорне тіло).

Були виготовлені плівки p -типу ($\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te} + 0,5 \text{ мас. \% Te}$ та $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te} + 1,0 \text{ мас. \% Te}$) та n -типу ($\text{Pb}_{0,999}\text{In}_{0,001}\text{Te}$ та $\text{PbTe}_{0,9996}\text{I}_{0,0004}$) на тонкій гнучкій поліамідній підкладці товщиною $\sim 5 \text{ мкм}$.

На рис. 15 представлено температурні залежності коефіцієнта Зеєбека S та електропровідності σ плівок. Температурна залежність коефіцієнта Зеєбека для плівок p -типу має максимум, а потім знижується через вплив власних носіїв, що характерно для вузькосмугових напівпровідників.

Електропровідність досліджуваних плівок зменшується в досліджуваному діапазоні температур, що вказує на металевий хід температурної залежності (рис. 15, б). Висока термоелектрична ефективність виготовлених плівок була підтверджена оцінкою коефіцієнта потужності $P = S^2\sigma$, максимальне значення якої складає близько $\sim 50 \text{ мкВт/см}\cdot\text{K}^2$ при $T = 300 \text{ K}$ для плівок p -типу, що

практично дорівнює коефіцієнту потужності для найкращих об'ємних зразків даного хімічного складу.

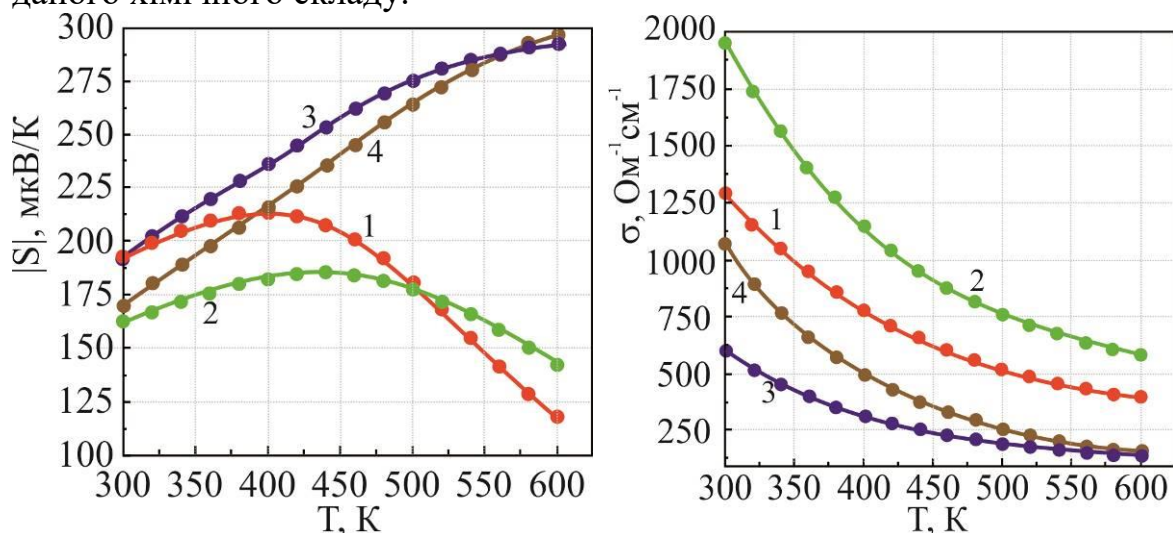


Рис. 15. Температурна залежність коефіцієнта Зеебека S та електропровідності σ для термоелектричних плівок р- і n-типу. 1. $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}$ р-типу + 1,0 мас. % Te . 2. - $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}$ р-типу + 0,5 мас. % Te . 3. - $\text{Pb}_{0,9995}\text{In}_{0,0005}\text{Te}$ n-типу. 4 - $\text{PbTe}_{0,9996}\text{I}_{0,0004}$.

Залежність основних параметрів – часу наростання та чутливості теплового детектора від геометричних розмірів наведено на рис. 16.

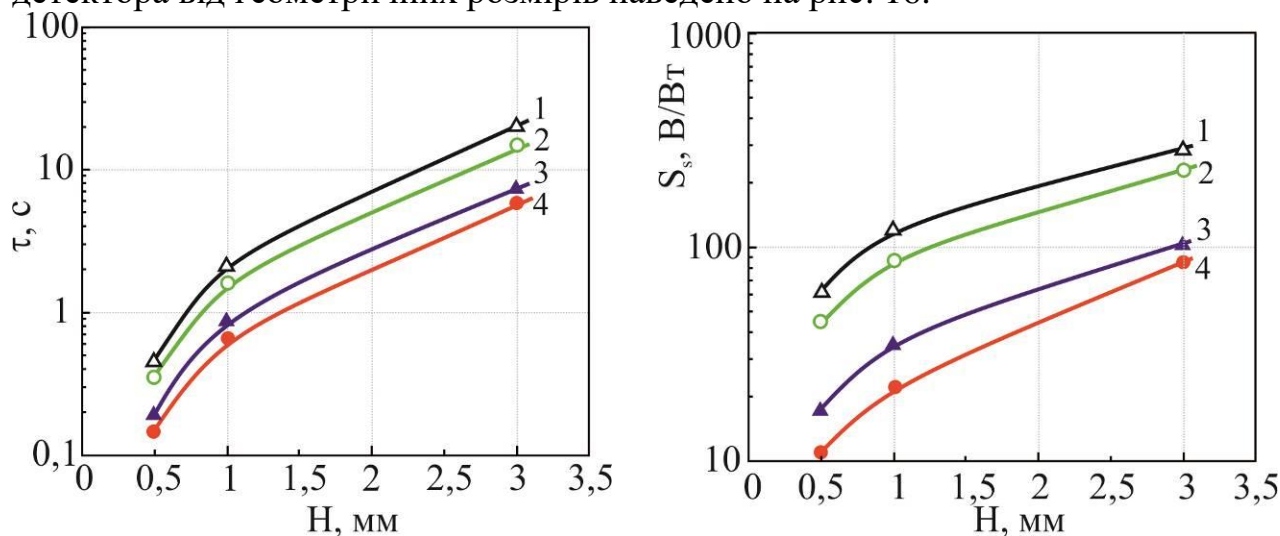


Рис. 16. Залежність часу наростання та чутливості термодетектора від висоти термоелектричної вітки H . 1- товщина ніжки плівки $d = 0,1$ μm , 2 – $d = 1$ μm , 3 – $d = 5$ μm , 4 – $d = 10$ μm .

Отримані характеристики для оптимальної конструкції термодетектора з максимальною товщиною плівки і мінімальною висотою вітки знаходяться на рівні кращих термоелектричних детекторів.

Також розроблено фотоелектричні сенсори, зокрема, ІЧ-випромінювання на основі легovanого індієм р-n-переходу у монокристалічному PbTe (рис. 17). Розрахункові параметри ІЧ-сенсора демонструють його високу фотоєфективність: $D = 1,5 \cdot 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{Гц}^{1/2} / \text{Вт}$ при температурі $T = 150 \text{ K}$ і довжині хвилі випромінювання $\lambda = 4,2 \text{ мкм}$.

Традиційно, як детектори в середньому ІЧ-діапазоні використовують фотодіоди на основі сполук InSb через ширину їх забороненої зони, близької до 200 меВ при робочій температурі $T = 77$ К (охолюється рідким азотом). На відміну від класичних напівпровідників, таких як Si або GaAs, ширина забороненої зони E_g PbTe збільшується зі зміною температури від 190 меВ при 0 К до 306 меВ при 300 К.

Для формування р-n-переходу одну грань монокристалу PbTe р-типу полірували, а потім електрохімічно вирощували оксидний шар. Потім проводили дифузію легуючої домішки In з газової фази In_4Te_3 у кристал PbTe. Час дифузії становив 10 год при температурі 800 К. У результаті були отримані р-n-переходи з відповідною концентрацією дірок і електронів близько 10^{18} см^{-3} ($T = 77$ К).

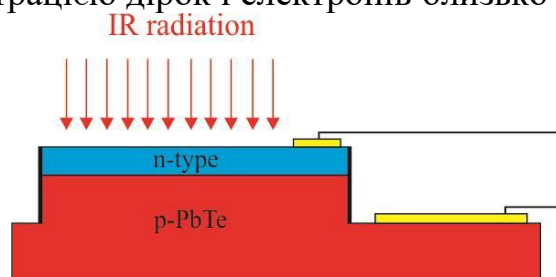


Рис. 17. Схематичне зображення рn-фотодіода PbTe, легованого In.

Експериментальні ВАХ рn-структури PbTe представлені на рис. 18.

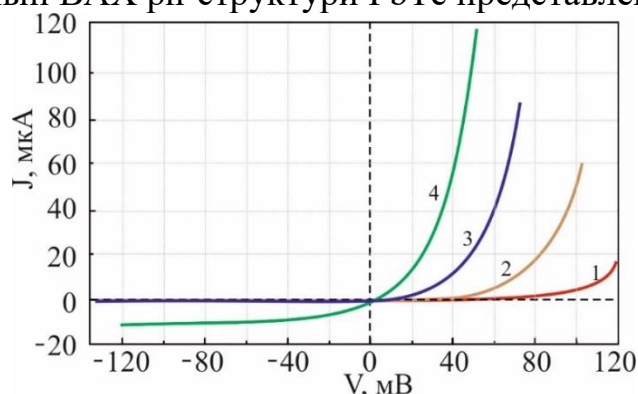


Рис. 18. ВАХ легованого In PbTe фотодіода при різних температурах: 1 – 80 К; 2 – 100 К; 3–120 К; 4–150 К.

Ці криві були апроксимовані рівнянням Шоклі:

$$I = I_0 \left[\exp(eV / nkT) - 1 \right],$$

де I_0 – струм насичення, n – коефіцієнт ідеальності. Таким чином, коефіцієнт ідеальності був оцінений рівним 1,7, 1,6, 1,7 і 1,8 при температурах 80, 100, 120 і 150 К відповідно.

Видно, що величина фотоструму зростає при нижчих температурах. Чутливість датчика на випромінювання на довжині хвилі 4,2 мкм становила 10^{-6} А/Вт при температурі 150 К. Типовий час релаксації імпульсу фотоструму становив приблизно $6 \cdot 10^{-7}$ с і не залежав від температури в заданому діапазоні.

Для досягнення низьких температур найчастіше використовують кріостати на основі рідкого азоту, які забезпечують високу точність і стабільність підтримування температури. Але оскільки сенсор може працювати при відносно високих температурах, для його охолодження розроблено кріогенний

багатоступінчатий термоелектричний охолоджувач. Термоелектричні теплові насоси мають ряд важливих переваг для побудови на їх основі компактних прецизійних термостатів та при каскадному використанні дають можливість досягнути достатньо низьких температур. Основними перевагами систем на основі ТЕП є їх компактний розмір, висока надійність та тривалий термін експлуатації без сервісного обслуговування. Також слід відзначити мінімальну інертність і можливість дуже швидко перемикатися між режимом поглинання та виділення тепла. Кріогенні температури приводять до виникнення внутрішніх напружень через зміну лінійних розмірів при зміні температури. Також не рекомендується прямо використовувати широтно-імпульсну модуляцію (ШІМ) для керування потужністю термоелемента, так як термоударні навантаження значно скорочують термін експлуатації термоелемента. Розробка кріогенного охолоджувача потребує відповідних конструктивних, схемотехнічних та ефективних програмних рішень. Загальний вигляд ПЧ-сенсора з термоелектричним кріогенним охолоджувачем представлено на рис. 19.

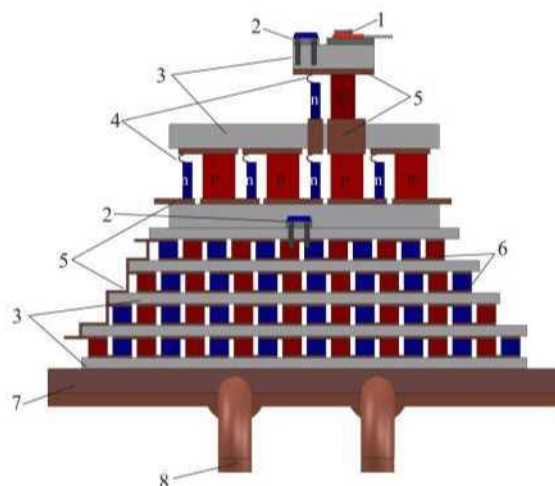


Рис. 19. Схематичний вигляд багатоступінчастого термоелектричного охолоджувача. 1 – ПЧ-детектор з рп-переходом PbTe, легованим In; 2 – платинові терморезистори; 3 – кераміка BeO_2 ; 4 – стрічка з мідної фольги; 5 – мідні шини; 6 – термопари багатоступінчастого термоелектричного модуля; 7 – тепловідвід; 8 – теплова трубка.

Перша частина охолоджувача являє собою стандартний чотириступінчастий модуль на основі BiTe і працює в діапазоні температур 300-180 К. Друга – спеціально розроблений кріогенний мініатюрний модуль на основі розробленого високоефективного термоелектричного матеріалу $n\text{-BiSb}$ з вмістом Sb 7–15 ат. % і $p\text{-Bi}_{0,6}\text{Sb}_{1,4}\text{Te}_3$ або $p\text{-Bi}_{0,57}\text{Sb}_{1,43}\text{Te}_{2,9}\text{Se}_{0,1}$ працює в діапазоні температур 180-150 К. При створенні двоступеневого термоелектричного охолоджувача враховувалася велика різниця в температурному коефіцієнті розширення віток р - і n-типів провідності, завдяки чому можливе руйнування охолоджувача при жорсткій конструкції. Великі механічні напруження n-віток були усунені завдяки їх гнучкому з'єднанню з р-вітками. Вітки термопар мають різну довжину і переріз, значення яких оптимізовані для досягнення максимальної термоелектричної ефективності кожної стадії. Відгалуження обох типів провідності жорстко припаяні до гарячої сторони кожного каскаду батареї,

до холодної сторони відгалуження n-типу припаяні через механічний демпфер у вигляді гнучкої шини, виготовленої з відпаленої міді.

З огляду на зазначені особливості була розроблена структурна схема системи керування криогенним термоелектричним охолоджувачем для підтримання температури зразка в діапазоні 150-350 К (рис. 20). Модуль плавного керування потужністю чотирикаскадного термоелектричного охолоджувача реалізований за схемою DC-DC перетворювача напруги. Мікроконтролер за допомогою ШІМ-сигналу через транзистор і силовий дросель дає можливість плавно змінювати напругу на термоелементі в діапазоні практично від нуля до напруги живлення. Напруга через подільник і струм через шунт вимірюються внутрішнім АЦП контролера, таким чином реалізуючи зворотний зв'язок.

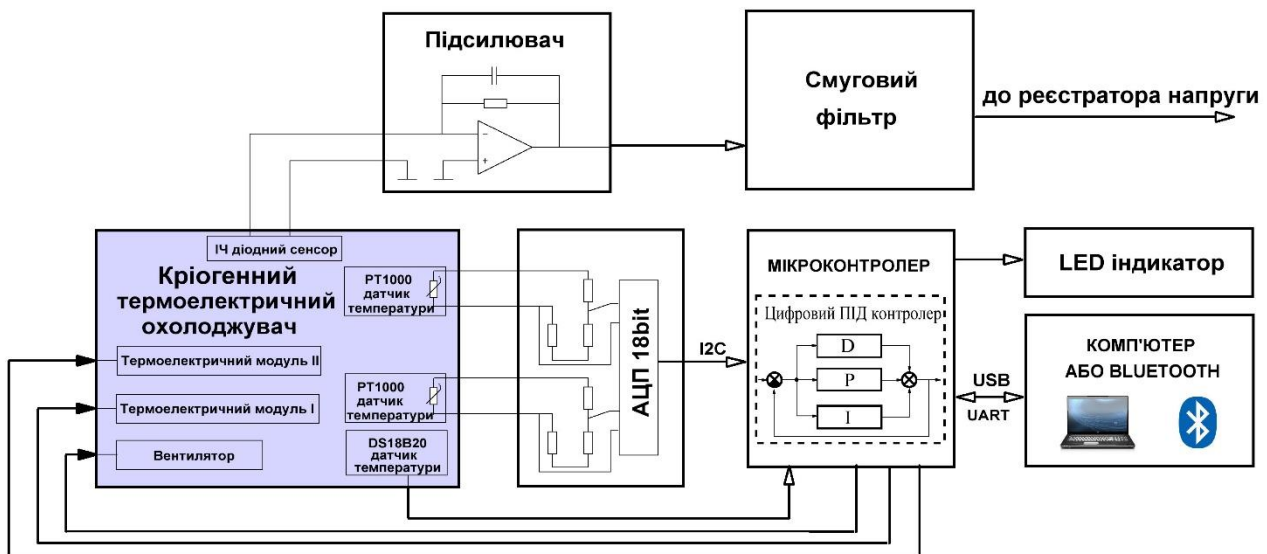


Рис. 20. Структурна схема системи керування криогенним термоелектричним охолоджувачем.

Така реалізація, по перше, забезпечує широкий діапазон напруг і високий ККД перетворювача, що дозволяє в сталому режимі подавати на термоелемент невелику потужність з мінімальними втратами на силових елементах схеми, а по-друге, забезпечує безударний режим роботи термоелемента для максимального його терміну експлуатації. Модуль плавного керування потужністю двоступінчастим криогенним модулем реалізований за схемою стабілізатора струму на польовому транзисторі і операційному підсилювачі, що дає можливість плавно змінювати потужність. Відведення тепла здійснюється високоефективним радіатором на теплових трубках, оскільки проектна потужність становить близько 100 Вт ($I = 5,1-6,4$ А, $U = 12-14$ В, електрична потужність $P = 60-90$ Вт). Такі радіатори досить легкі завдяки дуже тонким ребрам, а теплові трубки дозволяють розмістити датчик в зручному місці.

Розроблена вище система керування криогенним охолоджувачем з незначними змінами адаптована для керування системи термостабілізації прецизійного термоелектричного термостата. Термоелектричні елементи розробленого прецизійного термостата зібрані за класичною схемою і містять 254 елементи висотою 2 мм та розмірами 1,5 x 1,5 мм. Застосування

розробленого високоефективного термоелектричного матеріалу на основі $n\text{-Bi}_{2.7}\text{Se}_{0.3}\text{Te}_3$ та $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ дало можливість розширити робочий діапазон температур до 260 – 500 К у порівнянні з промисловими елементами на основі Bi_2Te_3 . Безрозмірна термоелектрична добротність даних матеріалів в діапазоні температур 260 – 500 К складає не менше $\sim 0,8$ і демонструє максимум 1,1 при 380-400 К. Основними перевагами систем на основі термоелектричних перетворювачів є їх компактний розмір та висока надійність та тривалий термін експлуатації без сервісного обслуговування. Також слід відзначити мінімальну інертність і можливість дуже швидко перемикатися між режимом поглинання та виділення тепла. Точність підтримання температури $\pm 0,02$ °С.

Окремо варто відзначити розроблену гібридну сенсорну мікросистему для біомедичних застосувань, зокрема, для неінвазивного неперервного моніторингу роботи серця та рівня сатурації і глюкози крові. Розроблена система базується на методі фотоплетизмографії, яка полягає у реєстрації змін інтенсивності світла, що виникають при наповненні дрібних судин кров'ю залежно від фази кардіоциклу, шляхом просвічування ділянки тканини, наприклад пальця. Фотоплетизмограма отримується після підсилення та обробки сигналу фотоприймача і характеризує стан кровотоку у місці розташування давача. Перший пік кривої відповідає анакротичному періоду пульсової хвилі, тобто фазі найбільшого скорочення серцевих м'язів. Другий пік пульсової хвилі, що відповідає дикротичному періоду пульсової хвилі, утворюється за рахунок того, що при викиді крові серцем під дією підвищеного тиску аорта і великі магістральні артерії пружно розтягуються, а коли систолічний тиск йде на спад, то повертаються в початковий стан, викидаючи при цьому накопичений обсяг крові. Часові характеристики пульсової хвилі надають інформацію про тривалість серцевого циклу, співвідношення та тривалості систоли і діастоли. Ці параметри мають абсолютні значення та можуть порівнюватися з існуючими нормативними показниками.

Метод фотоплетизмографії є основою для багатьох спектральних методів неінвазивного аналізу крові, які базуються на залежності поглинаючої здатності певних компонентів крові від довжини світлової хвилі. Для визначення сатурації чи рівня глюкози в крові виконують нормування сигналів поглинання світла, для чого визначається постійна складова в моменти діастоли A_{DC} і знаходиться відношення амплітуд пульсуючої A_{AC} та постійної складових A_{DC} : $A_n = \ln(A_{AC}/A_{DC})$. Процедура нормування виконується для кожної характерної довжини хвилі. Для отримання значень сатурації чи рівня глюкози в крові розраховують відношення нормованих величин поглинання світла для двох вибраних довжин хвиль: $R = A_{n1}/A_{n2}$. Для визначення рівня сатурації можливе використання довжин хвиль 570 та 940 нм, а для глюкози характерні комбінації довжин хвиль 840, 940, 1045 нм. Величина R емпірично пов'язана зі значеннями вимірювальної величини калібрувальною залежністю.

Для реалізації прототипу фотоплетизмографа вибрано методіку з використанням декількох вузькосмугових джерел світла та одного широкосмугового фотоприймача.

Загальну структурну схему розробленої гібридної сенсорної мікросистеми для біомедичних застосувань показано на рис. 21.

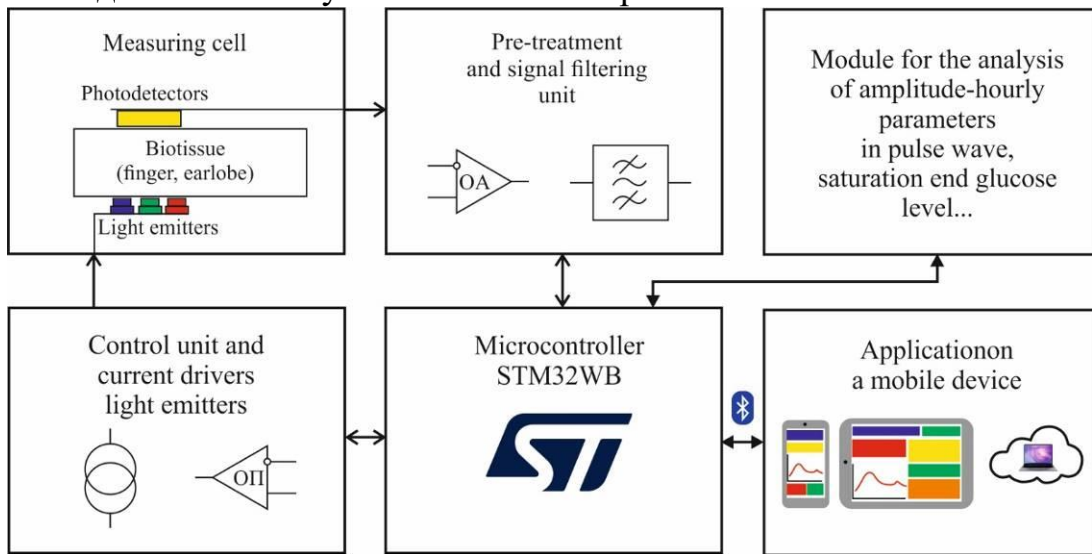


Рис. 21. Структурна схема фотоплетизмографа.

Сигнал пульсації крові від фотодіода, отриманий через перетворювач струм-напруга на операційному підсилювачі, є достатньо слабким і сильно зашумленим, а також містить велику постійну складову (рис. 22) і не придатний для прямого цифро-аналогового перетворення з достатньою роздільною здатністю.

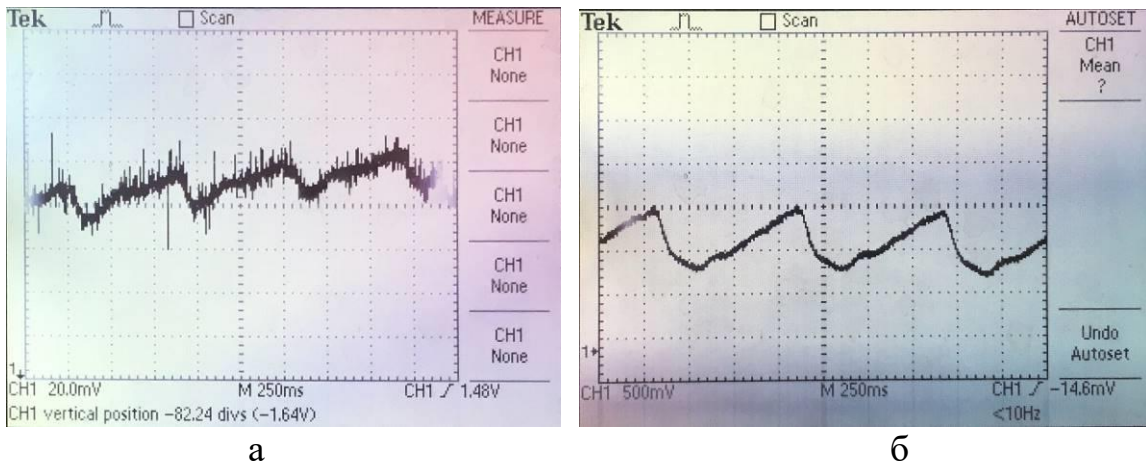


Рис. 22. Осцилограма сигналу, отриманого з оптичного давача (а) та після обробки і фільтрації (б).

Амплітуда сигналу досить мала, менше 2% від постійної складової, також присутні високочастотні шуми. Також величина постійної складової наперед не відома і залежить від багатьох факторів, як от товщина і прозорість просвічуваної тканини, і може суттєво змінюватися в процесі вимірювання через рух людини. Для усунення постійної складової, запропоновано диференціальну схему на операційному підсилювачі (рис. 23) з можливістю динамічно змінювати рівень компенсації за допомогою цифро-аналогового перетворювача мікроконтролера (DAC). Такий підхід дає можливість компенсувати постійну складову будь якої величини, а корисний сигнал попередньо підсилити для розширення на весь динамічний діапазон ADC.

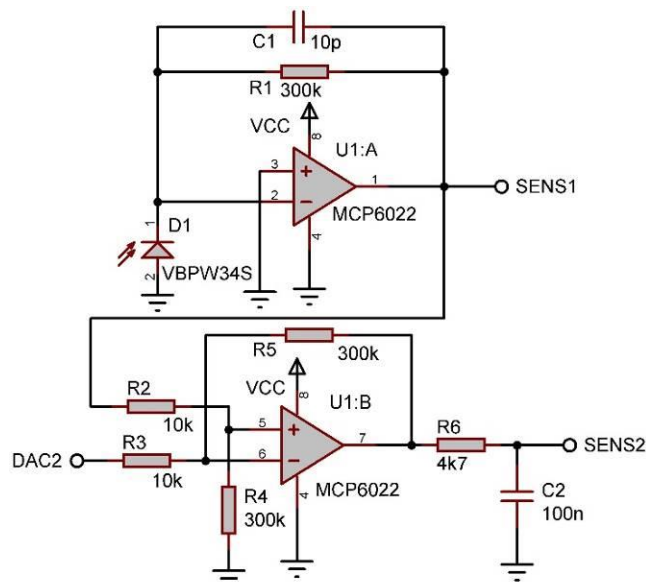


Рис. 23. Електрична схема обробки сигналу фотоприймача.

Після усунення постійної складової сигнал проходить через RC-фільтр для очищення від високочастотних завад та наведень. Вихід SENS1 також заведено на канал ADC, що дозволяє регулюючи струм світлодіоду, отримати сигнал у всьому діапазоні ADC незалежно від товщини та пропускну здатності тканин. Осцилограму сигналу з виходу SENS2 наведено на рис. 22, б, з якого бачимо що він уже може бути оцифрований з достатньою точністю для подальшої математичної обробки. Даний сигнал оцифровується з частотою 200 Гц, та зберігається в масив. Пульсову хвилю досліджують на довжині хвилі світлового випромінювання 570 нм, на якій поглинаюча здатність крові найбільша. Для інших частот аналізують тільки нормовану амплітуду для визначення сатурації та інших компонентів крові.

Запропоновано електричну схему інтегрального перетворювача сигналів (ІПС) від світлочутливих елементів на основі КМОН-операційних підсилювачів, яка може бути використана для побудови елементної бази гібридних сенсорних мікросистем для фотоплетизмографії та інших застосувань. Особливістю розробленої схеми ІПС є можливість фільтрації та регулювання амплітуди постійної складової у підсиленому інформаційному сигналі від діодного фотосенсора в діапазоні хвиль 400 – 1040 нм.

Розроблена апаратна реалізація схеми попередньої обробки і фільтрації сигналу з оптичного фотоприймача з можливістю динамічної компенсації постійної складової, яка є зручною для її подальшої інтегральної реалізації. Показано, що така схемотехніка забезпечує якісний сигнал для подальшої математичної обробки та інтерпретації, що дало можливість реалізувати прототип фотоплетизмографа для моніторингу серцевої діяльності та параметрів крові людини. Така реалізація у поєднанні з розробленим плівковим джерелом живлення на основі BiSbTe і BiTeSe дасть можливість його тривалої автономної роботи.

Ідея, над якою проводяться подальші дослідження, є розробка інтегрального приймача світлового випромінювання, який на одному кристалі міститиме

декілька світлочутливих сенсорів, а необхідна частота виділятиметься вузькосмуговими плівковими оптичними інтерференційними фільтрами, нанесеними на поверхню сенсорів, або застосуванням вузькосмугових джерел випромінювання.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено важливу та актуальну науково-технічну проблему у галузі твердотільної електроніки, а саме, розроблення напівпровідникових структур для високоефективних термоелектричних і фотоелектричних перетворювачів енергії та сенсорних елементів на основі модифікованих структур телуридів.

1. Проведено аналіз та вдосконалено методи дослідження термоелектричних властивостей напівпровідників, розроблена структурна схема та сконструйовано діючий вимірювальний комплекс для визначення коефіцієнта Зеєбека, холлівської концентрації носіїв, питомої електропровідності, що дало можливість проводити дослідження на зразку однієї конфігурації в одному технологічному циклі з підвищеною точністю контролю за градієнтами температур та похибкою вимірювати коефіцієнт Зеєбека менше 1%, а похибка вимірювання інших параметрів не перевищувала 2-5 %.

2. Досліджено вплив технологічних факторів, зокрема температури випаровування, температури та часу осадження, роду підкладки на термоелектричні властивості, структуру та морфологію поверхні парофазних тонких плівок отриманих на основі чистого і легovanого бісмутом плюмбум телуриду PbTe:Bi та сполук $\text{Pb}_{17}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$. Встановлено, що максимальну термоелектричну потужність, яка досягає 30-40 мкВт/К²см, мають зразки PbTe:Bi при вмісті Bi 1 ат. % товщиною близько 320 – 400 нм отримані на підкладках слюди, що є значно більше ніж у чистому плюмбум телуриді. Для плівок р типу на основі $\text{Pb}_{17}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ максимум термоелектричної потужності спостерігається при дещо більшій товщині – близько 500 нм.

3. Встановлено, що легування плюмбум та станум телуриду призводить до покращення термоелектричних характеристик в широкому діапазоні температури, що пояснюється ефектом формування резонансного рівня поблизу енергії Фермі. Зокрема, це призводить до збільшення коефіцієнта термоелектричної потужності до 30-35 мкВт/см·К², що є одним з найвищих для сполук на основі SnTe.

4. Досліджено термоелектричні властивості плівок р- $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ та n- $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$. Оптимізовано технологічні умови отримання і подальшого відпалу, що дало змогу отримати матеріал з термоелектричною добротністю $2,8 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ для плівок n-типу та $3,1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ для р- типу при 300 К, що є співмірним з найкращими масовими зразками подібного складу. На основі отриманого плівкового матеріалу розроблено конструкції гнучкого термоелектричного перетворювача енергії, на тонкій поліамідній підкладці з безрозмірною добротністю ZT з урахуванням усіх тепловтрат, рівною 0,6, і ККД 3,6% при різниці температур 100 К, що перевищує більшість сучасних термоелектричних мікроперетворювачів.

5. Розроблено високоефективний багат шаровий середньотемпературний модуль перетворення енергії ефективність якого досягає значення до 10-14 % при температурі гарячого спаю 900 К, а холодного 320 К, електрична напруга при цьому складає 4 В, струм 10 А, електрична потужність 80 Вт. Шар з холодної сторони виготовляють з низькотемпературних матеріалів на основі матеріалів Bi_2Te_3 n- та p-типу, виготовлених методом гарячого пресування, наступні шари для вітки n-типу виготовляють з матеріалу на основі PbTe легovanого йодом, а для вітки p-типу з $\text{Ge}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Te}$.

6. Вперше продемонстровано концепцію ІЧ-сенсора на основі діода PbTe з довжиною хвилі зрізу $\lambda = 4,2$ мкм, що працює при температурах до 150 К, яка забезпечується розробленим кріогенним термоелектричним охолоджувачем. Оцінені параметри ІЧ-сенсора демонструють його високу ефективність фотодетектування: $J_0 = 3 \cdot 10^{-3}$ А/см² і $D = 10^{10}$ см·Гц^{1/2}/Вт при температурі $T = 150$ К і довжині хвилі $\lambda = 4,2$ мкм. Перевагою нового діода є його успішна робота при температурах, вищих за кріогенні, що відкриває перспективу його застосування з розробленим твердотільним термоелектричним охолоджувачем.

7. Запропоновано програмно-апаратну методику фільтрації та обробки сигналів фотоплетизмографії для обчислення амплітудно-часових параметрів пульсової хвилі, моніторингу частоти серцевих скорочень, рівня насичення крові киснем. Розроблено інтегральний перетворювач сигналів від діодних фоточутливих сенсорних елементів в діапазоні довжин хвиль від 400 до 1040 нм, перевагою якого є можливість усунення постійної складової, яка на порядки перевищує низькочастотний корисний сигнал з динамічною зміною рівня компенсації, фільтрування сигналу та приведення його до діапазону АЦП.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковано основні наукові результати дисертації

Статті у періодичних виданнях, проіндексованих у базах даних Scopus та/або Web of Science:

1. Maksymuk M., Dzundza B., Matkivsky O., Horichok I., Shneck R., Dashevsky Z. Development of the high performance thermoelectric uncouple based on Bi_2Te_3 compounds. *Journal of Power Sources*. 2022. Vol. 530. P. 231301. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231301> (Scopus, Q1).
2. Gradauskas J., Dzundza B.S., Chernyak L., Dashevsky Z.M. Two-Color Infrared Sensor on the PbTe : In p-n Junction. *Sensors (Switzerland)*. 2021. Vol. 21. P 1195. <https://doi.org/10.3390/s21041195> (Scopus, Q1).
3. Gradauskas J., Dzundza B.S., Chernyak L., Dashevsky Z.M. Detection of 9.5 μm CO_2 laser pulses in indium doped PbTe p-n junction. *Physica B: Condensed Matter*. 2021. No. 607. P. 412855. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2021.412855> (Scopus, Q2).
4. Dashevsky Z., Mamykin S., Dzundza B., Auslender M., Shneck, R.Z. A Review of Nanocrystalline Film Thermoelectrics on Lead Chalcogenide Semiconductors: Progress and Application. *Energies*. 2023. Vol. 16. P. 3774. <https://doi.org/10.3390/en16093774> (Scopus, Q1).

5. Maksymuk M., Parashchuk T., Dzundza B., Chernyak L., Dashevsky Z. Highly efficient bismuth telluride-based thermoelectric microconverters. *Materials Today Energy*. 2021. Vol. 21. P. 100753. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2021.100753> (Scopus, Q1).
6. Dzundza B.S., Kostyuk O.B., Pysklynets U.M., Dashevsky Z.M. Development of high-precision hardware and software tools for automated determination of the characteristics of thermoelectric devices. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2023. V. 24, No. 2. P. 278-283. <https://doi.org/10.15330/pcss.24.2.278-283> (Web of Science, Scopus, Q4).
7. Dunets R.B., Dzundza B.S., Deichakivskyi M.V., Mandzyuk V.I, Terletsky A., Poplavskyi O.P. Methods of computer tools development for measuring and analysis of electrical properties of semiconductor films. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2020. Vol. 1/9, No. 103. P. 32–38 <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2020.195253> (Scopus, Q3).
8. Когут І.Т., Дзундза Б.С., Голота В.І., Никируй Л.І. Моделювання інтегральних перетворювачів сигналів для біомедичних сенсорних мікросистем. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2023. Т. 24, № 3. С. С. Р. 515-519. <https://doi.org/10.15330/pcss.24.3.515-519> (Web of Science, Scopus, Q4).
9. Дзундза Б.С., Когут І.Т., Голота В.І., Туровська Л.В. Принципи побудови гібридних мікросистем для біомедичних застосувань. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2022. Т. 23, № 4. С. 776-784. <https://doi.org/10.15330/pcss.23.4.776-784> (Web of Science, Scopus, Q4).
10. Dzundza B.S., Kostyuk O.B., Dashevsky Z.M. Features of computer control systems designing for precision thermoelectric coolers. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2021. Vol. 22, No 2. P. 278–283. <https://doi.org/10.15330/pcss.22.2.278-283>.
11. Дунець Р.Б., Дзундза Б.С., Туровська Л.В., Павлюк М.Ф., Поплавський О.П. Особливості розробки спеціалізованої інформаційно-вимірювальної системи для дослідження термоелектричних властивостей напівпровідників. *Східно-Європейський журнал передових технологій*. 2021. Т. 2, №5 (110). С. 23–31. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2021.227135> (Scopus, Q4).
12. Kostyuk O.B., Yavorsky Ya.S., Dzundza B.S., Dashevsky Z.M. Development of thermal detector based on flexible film thermoelectric module. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2021. Vol. 22, No. 1. P. 45–52. <https://doi.org/10.15330/pcss.22.1.45-52> (Web of Science, Scopus, Q4).
13. Дзундза Б.С. Автоматизований програмно-апаратний комплекс для вимірювання термоелектричних параметрів напівпровідникових матеріалів. *Термоелектрика*. 2018. №5. С. 5–12. http://jt.inst.cv.ua/wp-content/uploads/2021/12/jt_2018_05_ru.pdf (Scopus, Q4).
14. Novosiadlyi S.P., Gryga V.M., Dzundza B.S., Novosiadlyi S., Mandzyuk V.I, Klym H., Poplavskyi O.P. Features of formation of microwave GaAs structures on homo and hetero-transitions for the submicron LSIC structures. *Eastern European Journal of Enterprise Technologies*. 2019. Vol. 1, No. 5 (97). P. 13–19. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.157212> (Scopus, Q3).

15. Novosyadlyj S., Kotyk M., Dzundza B., Gryga V., Mandzyuk V. Development of technology of superconducting multilevel wiring in speed GaAs structures of LSI/VLSI. *Eastern European Journal of Enterprise Technologies*. 2018. V 1, N 5 (91). P. 53-62. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.123143> (Scopus, Q3).
16. Novosyadlyj S.P., Dzundza B.S., Gryga V.M., Novosyadlyj S., Kotyk M.V., Mandzyuk V.M. Research into constructive and technological features of epitaxial gallium-arsenide structures formation on silicon substrates. *Eastern European Journal of Enterprise Technologies*. 2017. Vol. 3, No. 5 (87). P. 54–61. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.104563> (Scopus, Q3)
17. Mamykin S., Shneck R.Z., Dzundza B., Gao F., Dashevsky Z. A Novel Solar System of Electricity and Heat. *Energies*. 2023. Vol. 16. P. 3036. <https://doi.org/10.3390/en16073036> (Scopus, Q1)
18. Dashevsky Z., Jarashneli A., Unigovski Y., Dzundza B., Gao F., Shneck R.Z. Development of a High Performance Gas Thermoelectric Generator (TEG) with Possible Use of Waste Heat. *Energies*. 2022. Vol. 156 No 11. P. 3960-3976 <https://doi.org/10.3390/en15113960> (Scopus, Q1)
19. Ruvinskii M.A., Kostyuk O.B., Dzundza B.S., Makovyshyn V.I. The influence of surface on scattering of carriers and kinetic effects in n-PbTe films. *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*. 2017. Vol. 15, No. 2. P. 277–288. https://www.imp.kiev.ua/nanosys/en/articles/2017/2/nano_vol15_iss2_p0277p0288_2017_abstract.html (Scopus, Q4)
20. Ruvinskii M.A., Kostyuk O.B., Dzundza B.S., Yaremiy I.P., Mokhnatskyi M.L., Yavorsky Ya.S. Kinetic phenomena and thermoelectric properties of polycrystalline thin films based on PbSnAgTe compounds. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2017. Vol. 9, No. 5. P. 05004-1–05004-6. https://jnep.sumdu.edu.ua/en/component/content/full_article/2340 (Scopus, Q4)
21. Kostyuk O.B., Dzundza B.S., Maksymuk M., Chernyak L., Dashevsky Z.M. Development of spark plasma sintering (SPS) for preparation of nanocrystalline p-type Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ thermoelectric material. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2020. Vol. 21, No. 4. P. 628–634. <https://doi.org/10.15330/pcss.21.4.628-634> (Scopus, Q4).
22. Рувінський М.А., Костюк О.Б., Дзундза Б.С. Вплив ефектів розмірності на термоелектричні властивості тонких плівок РbTe. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2016. Vol. 8, No. 2. P. 02051-1–02051-6. [https://doi.org/10.21272/jnep.8\(2\).02051](https://doi.org/10.21272/jnep.8(2).02051) (Scopus, Q4)
23. Салій Я.П., Дзундза Б.С., Біліна І.С., Костюк О.Б. Вплив технологічних факторів отримання на морфологію поверхні та електричні властивості плівок РbTe легованих Ві. *Нано- і електронна фізика*. 2016. Т. 8, №2. С. 02045-1 – 02045-6. [https://doi.org/10.21272/jnep.8\(2\).02045](https://doi.org/10.21272/jnep.8(2).02045) (Scopus, Q4).

Статті у періодичних виданнях інших держав:

24. Mamykin S., Mamontova I., Dzundza B., Gao F., Shneck R., Dashevsky Z. Development of a solar energy systems based on the high perfection bulk and film thermoelectric modules. *Journal of Solar Energy Research Updates*. 2022. Vol. 9. P. 38-51. <https://doi.org/10.31875/2410-2199.2022.09.05>.

25. Dzundza B.S., Prokopiv V.V., Mazur T.M. Method of study of photoelectric parameters of high impedance semiconductor films. *Journal of New Technologies in Environmental Science*. 2019. No. 1. P. 30–35. <https://jntes.tu.kielce.pl/2019/03/19/number-1-volume-3/>

Статті у фахових наукових виданнях України:

26. Дзундза Б.С. Вплив міжфазних меж на розсіювання носіїв струму у плівках телуриду свинцю та олова. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2012. Т. 13, № 2. С. 384–388. https://dev.pnu.edu.ua/inst/phys_che/start/pcss/vol13/!1302-14.pdf (Категорія А).
27. Dunets R.V., Dzundza B.S., Kostyuk O.B. Specialized software and hardware for impedance spectroscopy of thermoelectric energy converters. *ISTCMTM. (Measuring Equipment and Metrology)*. 2020. Vol. 81, No. 4. P. 18–24 <https://doi.org/10.23939/istcmtm2020.04.018> (Категорія Б).
28. Prokopiv V.V., Dzundza B.S., Sharyn S.V., Turovska L.V., Matkivskyi O.M. Electrical properties of cadmium telluride thin films doped with calcium and lithium. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2020. Vol. 21, No 2. P. 232-237 <https://doi.org/10.15330/pcss.21.2.232-237>, (Категорія А).
29. Прокопів В.В., Костюк О.Б., Дзундза Б.С., Мазур Т.М., Туровська Л.В., Матківський О.М., Дейчаківський М.В. Електричні властивості тонких шарів CdTe <Ca>. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2019. Т. 20, № 4. С. 372–375. <https://doi.org/10.15330/pcss.20.4.372-375>, (Категорія А).
30. Дзундза Б.С., Прокопів В.В., Мазур Т.М., Юрчишин Л.Д. Автоматизація вимірювань фотоелектричних параметрів високоімпедансних напівпровідникових плівок. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2018. Т. 19, № 4. С. 363–367. <https://doi.org/10.15330/pcss.19.4.363-367>, (Категорія А).
31. Prokopiv V.V., Nykyruy L.I., Voznyak O.M., Dzundza B.S., Horichok I.V., Yavorskyi Ya.S., Matkivskyi O.M., Mazur T.M. The thermoelectric solar generator. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2017. Vol. 18, No. 3. С. 372–375. <https://doi.org/10.15330/pcss.18.3.372-375>, (Категорія А).
32. Галушак М.О., Дзундза Б.С., Ткачук А.І., Фреїк Д.М. Автоматизований комплекс для вимірювань термоелектричних параметрів напівпровідників. *Методи та прилади контролю якості*. 2013. № 1 (30). с. 79–83. <https://mpky.nung.edu.ua/index.php/mpky/article/download/161/165/645> (Категорія Б).
33. Фреїк Д.М., Дзундза Б.С., Ткачук А.І., Кушнір Т.П. Автоматизація вимірювань електричних параметрів напівпровідникових плівок. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2012. Т. 13, № 3. С. 816–820. https://dev.pnu.edu.ua/inst/phys_che/start/pcss/vol13/!1303-42.pdf (Категорія А).
34. Дзундза Б.С., Костюк О.Б., Маковишин В.І., Перегінчук М.Ю. Термоелектричні властивості тонких плівок на основі чистого і легованого плюмбум телуриду. *Термоелектрика*. 2016. № 6. С. 55-61. http://jt.inst.cv.ua/jt/jt_2016_06_uk.pdf
35. Дзундза Б.С., Костюк О.Б., Маковишин В.І. Товщинні залежності термоелектричних параметрів тонких плівок на основі сполук LAST. *Фізика*

і хімія твердого тіла. 2016. Т. 17, №3. С 368–371.
https://dev.pnu.edu.ua/inst/phys_che/start/pcss/vol17/1703-09.pdf (Категорія А).

Патенти:

36. Патент на винахід №. 127861 Україна. Спосіб дослідження фотоелектричних властивостей високоімпедансних напівпровідникових матеріалів. Дунець Р.Б., Дзундза Б.С., Дейчаківський М.В.; ДВНЗ “Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”. – а201910765; заявл. 31.10.2019; опубл. 31.01.2024, бюл. № 5/2024.
<https://sis.nipo.gov.ua/uk/search/detail/1782247/>
37. Патент на винахід №. 126766 Україна. Програмно-апаратний комплекс для досліджень термоелектричних властивостей напівпровідникових структур / Дзундза Б.С.; ДВНЗ “Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”. – а201910764; заявл. 31.10.2019; опубл. 01.02.2023, бюл. № 5. <https://sis.nipo.gov.ua/uk/search/detail/1720647/>
38. Патент на винахід № 125141. Україна. Спосіб Електрофізичного Діагностування Субмікронних Структур ВІС / Новосядлий С.П., Дзундза Б.С., Грига В.М., Новосядлий С.В., Мандзюк В.І.; ДВНЗ “Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”. – а201907077; заявл. 25.11.2020; опубл. 19.01.2022, бюл. № 3.
<https://sis.nipo.gov.ua/uk/search/detail/1674070/>
39. Патент на винахід №120899. Україна. Спосіб формування надпровідної металізації в субмікронних арсенідгалієвих структурах ВІС / Новосядлий С.П., Котик М.В., Дзундза Б.С., Грига В.М., Новосядлий С.В., Мандзюк В.І.; ДВНЗ “Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”. – а201810997; заявл. 07.11.2018; опубл. 25.02.2020, бюл. № 4.
<https://sis.nipo.gov.ua/uk/search/detail/1416793/>
40. Патент на корисну модель №126261. Україна. Спосіб отримання термоелектричного тонко плівкового матеріалу на основі багатокомпонентних сполук Ag-Pb-Sn-Te/ Дзундза Б.С., Костюк О.Б., Горічок І.В., Яворський Я.С.; Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника. – u 2018 00323; заявл. 11.01.2018; опубл. 11.06.2018. бюл. № 4. <https://sis.nipo.gov.ua/uk/search/detail/238914/>
41. Патент на корисну модель № 93185. Україна. Спосіб покращення термоелектричних властивостей наноструктурованого станум телуриду р-типу / Фреїк Д.М., Дзундза Б.С., Чавяк І.І., Ткачук А.І.; ДВНЗ “Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”. – u201402813; заявл. 20.03.2014; опубл. 25.09.2014, бюл. № 18/2014.
<https://sis.nipo.gov.ua/uk/search/detail/548181/>

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

42. Dashevsky Z., Mamykin S., Shneck R., Dzundza B. Solar Hybrid System Using High Performance Thermoelectric Generator. IX Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (УНКФН–9). Ужгород, Україна 22 - 26 травня 2023. С. 7-8.

43. Dunets R., Dzundza B., Turovska L., Senkiv N. Features of the implementation of methods for a comprehensive study of properties of thermoelectric materials. *International scientific and practical conference «Intellectual systems and information technologies»*. Odesa, Ukraine, 2021. – P.71-76.
44. Kostyuk O.B., Dzundza B.S., Yavorskyi Ya.S., Naidych B.P., Dzumedzey R.O., Makovyshyn V.I. Features of the fabrication and properties of thin-film energy converters based on doped PbTe. *XVII international Freik conference on physics and technology of thin films and nanosystems*. Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2021. P. 178.
45. Дзундза Б.С. Особливості проектування комп'ютерної системи для дослідження термоелектричних властивостей напівпровідників. *V міжнародна науково-практична конференція “Прикладні науково-технічні дослідження”*. Івано-Франківськ, Україна, 5-7 квітня 2021. – с. 220–221.
46. Дунець Р.Б., Дзундза Б.С., Дейчаківський М.В., Павлюк М.Ф. Комп'ютерна система для імпедансної спектроскопії термоелектричних перетворювачів енергії. *Приладобудування та метрологія: сучасні проблеми, тенденції розвитку: матеріали IV Всеукраїнської науково-практичної конференції Луцьк, Україна, 29-30 жовтня 2020*. – с. 25–26.
47. Dzundza B.S., Dunets R.B., Kostyuk O.B. Specialized hardware and software for the study of thermoelectric properties of semiconductor. *15th International Conference on Advanced Trends in Radioelectronics, Telecommunications and Computer Engineering (TCSET - 2020)*, Lviv-Slavske, Ukraine, February 25-29, 2020. – p. 6.
48. Dzundza B.S. Kostyuk O.B., Mazur T. Software and Hardware Complex for Study of Photoelectric Properties of Semiconductor Structures. *39th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*. Kyiv, Ukraine, April 16-18, 2019. – с. 635–639.
49. Prokopiv V.V., Mazur T.M., Dzundza B.S., Matkivskyi O.M. Electrical Properties of Thin Layers of CdTe Obtained by Chemical Obtained Alloying with Calcium Ions. *IV International Scientific-Technical Conference, Actual Problems of Renewable Power Engineering, Construction and Environmental Engineering*. Kielce, Poland, 6-8 February, 2020. – p. 141.
50. Hologata O.B., Dzundza B.S. Thermoelectric Properties of Thin Film Microgenerators Based on Lead Telluride *XIX International Freik Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems*. Ivano-Frankivsk, Ukraine, October 09-14, 2023 – с. 150.
51. Dzundza B.S., Prokopiv V.V., Mazur T.M., Turovska L.V. , Yavorskyi Ya.S. Photosensitivity of Polycrystalline Films of Cadmium Telluride. *XVII international Freik conference on physics and technology of thin films and nanosystems*. Ivano-Frankivsk, Ukraine, May 20-25, 2019. – p. 241.
52. Прокопів В.В., Мазур Т.М., Гасюк І.М., Дзундза Б.С., Костюк О.Б., Яворський Я.С. Електричні властивості полікристалічних плівок CdTe. *VIII українська наукова конференція з фізики напівпровідників УНКФН–8*, Ужгород, Україна, 2 - 4 жовтня, 2018. – с 412–413.

АНОТАЦІЇ

Дзундза Б.С. Твердотільні термо- і фотоелектричні перетворювачі енергії та сенсорні елементи на основі модифікованих структур телуридів – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.27.01 — твердотільна електроніка. – Національний університет «Львівська політехніка», Львів, 2024.

Дисертація присвячена розв'язанню актуальних науково-технічних проблем модифікації напівпровідникових структур телуридів для створення високоефективних перетворювачів енергії та сенсорів на їх основі, а також побудові спеціалізованих засобів для дослідження їх властивостей. У роботі розглянуто особливості і методи дослідження термоелектричних властивостей напівпровідникових структур, встановлено закономірності термоелектричних властивостей від хімічного складу, структури і технологічних факторів отримання та розроблено високоефективні термоелектричні і фотоелектричні перетворювачі енергії, а також високочутливі сенсори на їх основі.

Розроблено технологію виготовлення багаточарових високоефективних (ККД 10-14%) термоелементів, в яких поєднуються низькотемпературні (300–600 К) шари на основі сполук Bi_2Te_3 та середньотемпературні (600-900 К) термоелектричні матеріали на основі легованого PbTe (n-тип) та GeTe (p-тип).

Розроблено ефективні термоелектричні матеріали та конструкцію ТПЕ на основі плівкових матеріалів p- $\text{B}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ і n- $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ на тонкій поліамідній підкладці з безрозмірною термоелектричною добротністю $ZT = 0,6$ і ККД $\sim 3,6\%$ при різниці температур 100 К, що є вище, ніж у існуючих аналогів промислових мікроперетворювачів.

Вперше продемонстровано концепцію ІЧ-сенсора на основі $\text{PbTe}:\text{In}$ рп переході з довжиною хвилі 4 мкм, який працює при температурах до 150 К, що відкриває перспективу його застосування з розробленим криогенним твердотільним термоелектричним охолоджувачем.

Набули подальшого розвитку методи дослідження термоелектричних властивостей напівпровідникових матеріалів, що дало змогу встановити закономірності термоелектричних властивостей від хімічного складу, структури та технологічних факторів отримання. Встановлено технологічні режими отримання плівок, які дають можливість досягти суттєвого покращення термоелектричних властивостей розроблених плівок в порівнянні з масивними матеріалами.

Розроблена архітектура та елементна бази гібридної сенсорної мікросистеми на основі як КМОН-приладних структур, так і дискретних схемотехнічних рішень, проведено моделювання та дослідження електричних, часових і температурних характеристик та створено прототип системи для біомедичних застосувань.

Запропоновано модульну концепцію вимірювальної системи для термоелектричних та фотоелектричних досліджень, яку реалізовано у вигляді програмно-апаратного комплексу, що базується на ефективному поєднанні

адаптованих неруйнівних методів вимірювання електрофізичних величин, оригінальної схемотехніки, швидкому опрацюванні сигналів з подальшим програмним опрацюванням отриманих даних на основі математичних моделей.

Ключові слова: термоелектричні властивості, напівпровідникові структури, сенсори, вимірювальна система, електропровідність, розсіювання, імпедансна спектроскопія, фотоелектрика, телуриди.

Dzundza B.S. Solid-state thermo- and photoelectric energy converters and sensor elements based on modified telluride structures – Manuscript.

Thesis for a Doctoral Degree in Technical Sciences, Specialty 05.27.01 – Solid-State Electronics. – National University "Lviv Polytechnic", Lviv, 2024.

The dissertation is devoted to solving the current scientific and technical problem of modifying of telluride semiconductor structures to create highly efficient energy converters and sensors based on them, as well as building specialized tools for researching their properties. The work examines the peculiarities and methods of researching the thermoelectric properties of semiconductor structures, the regularities of thermoelectric properties from the chemical composition, structure and technological factors of production, highly efficient thermoelectric and photoelectric energy converters, as well as highly sensitive thermoelectric energy converters and sensors based on them.

The methods of studying the thermoelectric properties of semiconductor materials gained further development, which made it possible to establish the regularities of thermoelectric properties from the chemical composition, structure and technological factors of production. The technological regimes of obtaining films have been established, which allow to achieve a significant improvement in the thermoelectric properties of the developed films compared to bulk materials.

Effective thermoelectric materials were obtained and the design of a thin-film thermoelectric converter was developed based on film materials of p-type $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ and n-type $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ on a thin polyamide substrate with a dimensionless thermoelectric coefficient $ZT = 0.6$ and an efficiency of $\sim 3.6\%$ at a temperature difference of 100 K, which is higher than existing analogs of industrial microconverters.

The architecture and element base of the hybrid sensor microsystem was developed both on the basis of instrumental CMOS-structures and discrete circuit solutions, simulations and research of electrical, time and temperature characteristics were carried out, and a prototype of the system for biomedical applications was created.

Keywords: thermoelectric properties, semiconductor structures, sensors, measuring system, electrical conductivity, scattering, impedance spectroscopy, photoelectricity, tellurides.