



СТАНОВИЩЕ

върху дисертационен труд за придобиване
на образователната и научна степен „доктор”

Автор на дисертационния труд: маг. инж. Цветозар Дамянов Цанев

Тема на дисертационния труд: „Изследване на оксидни и хибридни оксид-полимерни пиезоелектрични елементи с приложение в нано-електромеханични системи (НЕМС)“
по професионално направление 5.2 „Електротехника, електроника, автоматика“, научна специалност „Технология на електронното производство“.

Член на научното жури: проф. дн Анелия Владимирова Манукова-Маринова, катедра „Електроника“, Русенски университет „Ангел Кънчев“, съгласно заповед № ОЖ-5.2-62 от 16.10.2023 г. на Ректора на Технически университет – София.

1. Актуалност на разработвания в дисертационния труд проблем в научно и научно-приложно отношение

Концепцията за развитие за зелената енергия определя разширено използване на природна възобновяема енергия с цел намаляване на замърсяването на планетата и повишаване качеството на живот. От голяма значимост е енергоконсумацията на съвременните устройства и тяхната оптимизация по отношение на миниатюризация, енергийна ефективност и автономни енергоносители.

Предложената дисертация изследва нови материали иnanoструктури от пиезоелектричен тип за преобразуване на механично натоварване в електрически сигнал, подходящ за захранване на маломощни консуматори, като основната цел е постигане на повищено пиезоелектрично напрежение и в резултат – електрическа мощност в неизследвани безоловни тънкослойни материали, получени по технология съвместима с технологията на производство на интегралните схеми.

Следвайки основната цел на дисертацията са поставени четири основни задачи, свързани с (1) разработване на технология за получаване на нанопокрития от нови безоловни материали с контролирани и възпроизведими параметри върху различни видове подложки – силициеви и полимерни; (2) получаване на пиезоелектрични оксиди с вградени атоми в кристалната решетка с различно предназначение – за засилване на асиметрията на решетката и усилване на диполния момент и за увеличаване на електрическата проводимост на слоя и усилване на тока в пиезоелектрика; (3) създаване на концентратори на механично напрежение с подходяща геометрия и разпределение върху гъвкавата подложка, за усилване на механичното натоварване и увеличаване на добива на пиезоелектричен заряд от единица площ; (4) nanoструктуриране на безоловните пиезоелектрични оксиди и полимери, за създаване на множество матрично организирани нанонишкови структури, чието пиезоелектрично напрежение се сумира.

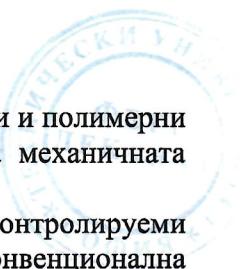
2. Степен на познаване състоянието на проблема и творческа интерпретация на литературния материал

В дисертацията са използвани 187 литературни източници – 173 на латиница, 2 на кирилица и 12 интернет адреса, което показва, че докторантът е запознат с публикациите в областта на тънкослойни материали и технологиите за получаването им.

В разработката проличава коректното цитиране на литературните източници, научното навлизане в изследваната проблематика и творческото интерпретиране на използваната литература, както и много доброто визуално представяне на разглежданите технологии и постигнати резултати. Литературните източници са цитирани по реда на появяването им в текста.

3. Съответствие на избраната методика на изследване и поставените цел и задачи на дисертационния труд с постигнатите приноси

Обект на изследването са тънкослойни пиезоелектрични елементи от безоловни материали за приложение като алтернативни източници на енергия в МЕМС и НЕМС. Предметът на



изследване е пиеzoелектричното напрежение в безоловни пиеzoелектрични оксидни и полимерни слоеве като компонент за повишаване на ефективността на преобразуване на механичната енергия в електрическа.

В дисертацията е доказано, че тънки слоеве от калиев ниобат (KNbO_3) с контролирами свойства, се получават успешно върху гъвкава подложка с помощта на конвенционална микроелектронна технология за отлагане. Ефективният подход за подобряване на пиеzoелектричното поведение на гъвкави устройства за събиране на енергия е постигнато чрез фина настройка на морфологията и микроструктурата на слоевете посредством параметрите на технологичния процес. Произведените пиеzoелектричен елемент за събиране на енергия е в състояние да захранва специализирани интегрални схеми и да служи като реален източник на енергия за маломощни устройства. Успешно са получени и оптимизирани тънки слоеве от цинков оксид, легиран с галий, които проявяват подобрена проводимост спрямо калиевия ниобат. Постигнато повишаване на чувствителността на елемента към слаби механични натоварвания, получената високата чувствителност и отличната линейна зависимост на предавателната характеристика правят създадените слоеве подходящи за вграждане в генераторни елементи и в MEMS и NEMS сензори на натиск на основата на силициева мембра.

В дисертацията е изследвано и доказано използването на анодния алуминиев оксид (AAO) като шаблон заnanoструктуриране на пиеzoелектрични материали за приложения за събиране на енергия. Получените резултати доказват, че nanoструктурирането чрез анодизиране на алуминий и разпращаване на пиеzoелектричния материал в нанотръбичките от AAO е успешно по отношение на увеличаването на пиеzoелектричното напрежение – изградени са нановлакна от калиев ниобат с диаметър около 200nm и дължина до 10 μm .

Докторантът методически правилно е структурирал дисертацията. Съставните части на изследването в дисертацията са взаимно свързани. Поставените цел и задачи са постигнати в пълна степен. Прилагането и усъвършенстването на предложените методики развива знанията и опита на докторанта и допринасят за неговото образователно и научно развитие.

4. Научно-приложни и приложни приноси на дисертационния труд

Подкрепям формулираните от докторанта приноси, оценявам ги като научно-приложни и приложни и ги свързвам със създаване на нови методики, методи и модели. Приносите съдържат елементи на новост, имат характер на обогатяване на научното познание и практика и носят своята значимост. Приемам, че приносите са лично дело на докторанта.

Резултатите от проведените, в съответствие с целта и задачите на дисертацията, теоретични и експериментални изследвания са сведени до следните приноси: (1) Разработена е технология за контролирамо получаване на нанопокрития от новосинтезиран пиеzoелектричен материал калиев ниобат (KNbO_3) чрез вакуумно разпращаване. Изследвано е за първи път поведението на тънкослойни преобразуватели от безоловен материал KNbO_3 и е показано, че те могат да работят в режим на алтернативен източник на енергия (наногенератор) като доставят енергия около 7,8mW/N (780 $\mu\text{W/kg}$); (2) Разработена е методика за тестване на пиеzoелектричната реакция на тънкослойни пиеzoелектрични генератори от KNbO_3 и е направен, теоретичен анализ на поведението им, като на база на теоретичните изчисления и експерименталните данни е получена информация за фундаментални процеси, развиващи се в структурите; (3) Разработена е технология за контролирамо получаване на нанопокрития от новосинтезиран пиеzoелектричен материал цинково-галиев оксид (GZO) и са получени нови взаимовръзки между пиеzoелектричните коефициенти, морфологията на слоевете и технологичните условия на получаване на слоевете, които са използвани при изграждането на сензорна структура от мембрани тип с подобрена чувствителност от 5mV/g.mm²; (4) За първи път е изследван тънкослоен пиеzoелектричен генератор, съдържащ кръгови концентратори на механично напрежение, като е предложена топология за структуриране на наноразмерни слоеве в генераторната структура, водеща до повишен добив на електрическа енергия при резонансна честота в нискочестотния диапазон; (5) Разработена е технология за производство на тънкослойни пиеzoелектрични генератори с подобрена ефективност на преобразуване; (6) Създадена е технология за nanoструктуриране на пиеzoелектрични оксиди и полимери под

формата на нановлакна чрез матрично-асистирано израстване в нанопорест аноден алюминиев оксид, като са реализирани и изследвани генераторни елементи с повишена ефективност на преобразуване на механични въздействия в електрическа енергия спрямо елементи с неструктурirани слоеве или със структурирани концентраторни електроди.

Значим приложен принос е създадената лабораторна установка за анодиране на алюминий при повищено напрежение за разширяване на диаметъра на нанопорите с поддържане на ниска постоянна температура, спомагащо за регулярността на размера и разпределението на нановлакната в диелектричната матрица.

На базата на постигнатите резултати в дисертационната разработка са разработени лабораторни упражнения по дисциплините „Микроелектронни технологии за алтернативни източници на енергия“ и „Наноматериали“ от магистърски програми във ФЕТТ на ТУ – София.

5. Преценка на публикациите по дисертационния труд

Запознах се с научните трудове по дисертацията. Те отразяват в пълна степен разработката. Нямам общи публикации с докторанта и не съм свързано лице с него по смисъла на параграф 1, т. 5 от Допълнителните разпоредби на ЗРАСРБ.

Основните резултати от работата на докторанта са предмет на общо седем публикации. Пет от публикациите са в списания, индексирани в Scopus и Web of Science: *Energy* (Elsevier, IF 2020 - 7.147, квартил Q1), *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (SJR 2019 - 0,198), *ELECTRONICA 2019 – Proceedings, International Journal on Technical and Physical Problems of Engineering* (Q3, SJR 0.19), *Materials* (MDPI, IF 2020 - 3.623, квартил Q2). Една публикация е в рефирирано списание *Advanced Materials Letters* и една в сборник с доклади от научен форум – *31st International Conference on Microelectronics, MIEL 2019 - Proceedings*.

На три (от седем) публикации Цветозар Цанев е първи съавтор, на три е втори съавтор и има една самостоятелна публикация в рефирирано списание. Всичко това подчертава ролята му в създаването и презентирането на резултатите от дисертацията.

Представени са 12 цитирания на три от публикациите по дисертацията, което показва разпознаваемостта на докторанта сред научната общност и значимостта на научната му продукция.

Разработените технологии, създадените методики и доказаната ефективност могат да намерят приложение в бъдещи практически инженерни и изследователски проекти.

6. Мнения, препоръки и бележки:

В дисертацията са допуснати стилистични и грешки от редакционен характер, които не са определящи за качеството на разработката.

Получените резултати и полезнотта на разработката ми позволяват да дам положителна оценка и становище за дисертацията на маг. инж. Цветозар Цанев.

7. Заключение

Дисертацията на маг. инж. Цветозар Цанев е завършена научна разработка с научна и практическа приложимост и отговаря на изискванията на ЗРАСРБ, ПП на ЗРАСРБ и ПУРПНС в Технически университет – София, за присъждане на образователната и научна степен „доктор“.

Оценявам положително актуалния характер и постигнатите резултати от разработката на дисертацията на маг. инж. Цветозар Дамянов Цанев „Изследване на оксидни и хибридни оксид-полимерни пиезоелектрични елементи с приложение в наноелектромеханични системи (НЕМС)“ по професионално направление 5.2. „Електротехника, електроника, автоматика“, научна специалност „Технология на електронното производство“ и предлагам на членовете на научното жури, определено със заповед № ОЖ-5.2-62 от 16.10.2023 г. на Ректора на Технически университет – София, да гласуват присъждане на образователната и научна степен „доктор“ на маг. инж. Цветозар Дамянов Цанев.

Рецензент:

(н)

проф. дн Анелия Манукова-Маринова

22.12.2023 г.





OPINION

on a dissertation for the acquisition
of the educational and scientific degree of "Doctor of philosophy PhD"

Author of the dissertation: MSc. Eng. Tsvetozar Damyanov Tsanev

Title of the dissertation: "Study of oxide and hybrid oxide-polymer piezoelectric elements for application in nanoelectromechanical systems (NEMS)"

in professional field 5.2 "Electrical Engineering, Electronics, Automation," scientific specialty "Technology of Electronic Manufacturing".

Member of the scientific jury: Prof. DSc Aneliya Vladimirova Manukova-Marinova, Department of Electronics, University of Ruse "Angel Kanchev", in accordance with order No. ОЖ-5.2-62 of October 16, 2023, by the Rector of the Technical University of Sofia.

1. Relevance of the developed problems in the dissertation work in scientific and scientific-applied aspect

The concept for green energy development defines the expanded use of natural renewable energy with the aim of reducing pollution of the planet and improving the quality of life. The energy consumption of modern devices and their optimization in terms of miniaturization, energy efficiency, and autonomous energy sources is of great importance.

The proposed dissertation examines new materials and nanostructures of the piezoelectric type for converting mechanical loading into an electrical signal suitable for power supply of low-power consumers. The main goal is to achieve increased piezoelectric voltage and consequently electrical power in unexplored lead-free thin-film materials obtained by a technology compatible with the technology for integrated circuits manufacturing.

Following the main goal of the dissertation, four main tasks are set related to (1) development of a technology for obtaining nanocoatings of new lead-free materials with controlled and reproducible parameters on various types of substrates - silicon and polymeric; (2) obtaining piezoelectric oxides with incorporated atoms in the crystal lattice for different purposes - to enhance lattice asymmetry and increase the dipole moment and to increase the electrical conductivity of the layer and enhance the current in the piezoelectric; (3) creating concentrators of mechanical stress with suitable geometry and distribution on the flexible substrate to amplify the mechanical load and increase the gain of piezoelectric charge per unit area; (4) nanostructuring of lead-free piezoelectric oxides and polymers to create multiple template-assisted array nanowire structures with accumulated piezoelectric voltage.

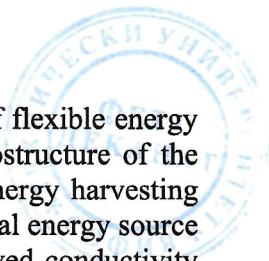
2. Degree of understanding of the problem's state-of-the-art and analytical interpretation of the references

The dissertation uses 187 references – 173 in Latin, 2 in Cyrillic, and 12 websites, which shows that the PhD candidate is familiar with the publications in the field of thin-film materials and their fabrication technologies. The work demonstrates correct citation of references, scientific awareness into the explored topic, and analytical interpretation of the references used, as well as the very good visual presentation of the considered technologies and achieved results. The references are cited in the order of their appearance in the text.

3. Correspondence of the chosen research methodology and the objectives and tasks of the dissertation work with the achieved contributions

The object of the research is thin-film lead-free piezoelectric elements for application as alternative energy sources in MEMS and NEMS. The subject of the study is the piezoelectric voltage in lead-free piezoelectric oxide and polymer layers as a component to enhance the efficiency of converting mechanical energy into electrical energy.

The dissertation has demonstrated that thin films of potassium niobate (KNbO_3) with controlled properties are successfully obtained on a flexible substrate using conventional microelectronic



deposition technology. The effective approach to improve the piezoelectric behavior of flexible energy harvesting devices has been achieved through fine-tuning the morphology and microstructure of the films with the parameters of the technological process. The produced piezoelectric energy harvesting element is capable of power supplying specialized integrated circuits and serving as a real energy source for low-power devices. Thin films of gallium-doped zinc oxide, which exhibit improved conductivity compared to potassium niobate, have been successfully obtained and optimized. The achieved increase in the element's sensitivity to weak mechanical loads, the obtained high sensitivity, and the excellent linear dependence of the transmittance characteristics make the films suitable for implementing in generator elements and in MEMS and NEMS pressure sensors based on a silicon membrane. The dissertation has also investigated and demonstrated the applicability of anodic aluminum oxide (AAO) as a template for nanostructuring piezoelectric materials for energy harvesting. The obtained results prove that nanostructuring through anodization of aluminum and filling the piezoelectric material into the nanotubes of AAO is successful for increasing the piezoelectric voltage – nanowires of potassium niobate with a diameter of around 200nm and a length of up to 10 μ m have been achieved.

The PhD student has structured the dissertation methodically correct. The components of the research in the dissertation are interrelated. The set objectives and tasks have been fully achieved. The application and improvement of the proposed methodologies advance the knowledge and experience of the doctoral candidate and contribute to his educational and scientific development.

4. Scientific and Applied Contributions of the Dissertation

I support the contributions formulated by the doctoral candidate, valuing them as scientifically applied, and I associate them with the development of new methodologies, methods, and models. The contributions contain elements of novelty, enrich scientific knowledge and practice, and have their significance. I accept that the contributions are personal work of the PhD student.

The results of the theoretical and experimental research conducted in accordance with the objectives and tasks of the dissertation have led to the following contributions: (1) A technology has been developed for the controlled deposition of nano-coatings of the newly synthesized piezoelectric material potassium niobate (KNbO_3) through vacuum deposition. For the first time, the behavior of thin-film transducers made from lead-free material KNbO_3 has been studied, demonstrating their ability to operate as an alternative energy source (nanogenerator) delivering approximately 7.8mW/N (780 μ W/kg); (2) A methodology has been developed to test the piezoelectric response of thin-film piezoelectric generators made from KNbO_3 . A theoretical analysis of their behavior has been conducted, and based on theoretical calculations and experimental data, information about fundamental processes revealing in the structures has been obtained; (3) A technology has been developed for the controlled deposition of nano-coatings of the newly synthesized piezoelectric material gallium-doped zinc oxide (GZO). New correlations between piezoelectric coefficients, film morphology, and the technological conditions for film deposition have been established, which were utilized in the construction of a membrane-type sensor structure with improved sensitivity of 5 mV/g.mm²; (4) For the first time, a thin-film piezoelectric generator containing circular concentrators of mechanical stress has been studied. A topology for patterning nanosized films in the generator structure has been proposed, leading to increased electrical energy harvesting at the resonant frequency in the low-frequency range; (5) A technology has been developed for the fabrication of thin-film piezoelectric generators with improved conversion efficiency; (6) A technology has been developed for nanopatterning piezoelectric oxides and polymers in the form of nanowires through template-assisted growth in nanoporous array of anodic aluminum oxide. Generator elements with enhanced mechanical-to-electrical energy conversion efficiency compared to elements with non-patterned films or concentrators patterned films have been realized and investigated.

A significant applied contribution is the development of a laboratory setup for anodizing aluminum at elevated voltage to expand the diameter of the nanopores while maintaining a low constant temperature, assisting in the regularity of the size and distribution of the nanofibers in the dielectric array.

Based on the achieved results in the dissertation, laboratory exercises have been developed for the subjects "Microelectronic Technologies for Alternative Energy Sources" and "Nanomaterials" in the



master's programs at the Faculty of Electronic Engineering and Technologies at the Technical University of Sofia.

5. Evaluation of Publications on the Dissertation Work

I have reviewed the scientific publications related to the dissertation. They fully reflect the development. I have no joint publications with the doctoral candidate and I am not associated with them according to the provisions of Paragraph 1, Article 5 of the Additional Provisions of the Law for the Development of the Academic Staff of the Republic of Bulgaria.

The main results of the doctoral candidate's work have been the subject of a total of seven publications. Five of these publications are in journals indexed in Scopus and Web of Science: Energy (Elsevier, IF 2020 - 7.147, Q1 quartile), IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (SJR 2019 - 0.198), ELECTRONICA 2019 – Proceedings, International Journal on Technical and Physical Problems of Engineering (Q3, SJR 0.19), Materials (MDPI, IF 2020 - 3.623, Q2 quartile). One publication is in the refereed journal Advanced Materials Letters and one in the proceedings of a scientific forum – 31st International Conference on Microelectronics, MIEL 2019 - Proceedings.

In three (out of seven) publications, Tsvetozar Tsanev is listed as the first co-author, in three he is the second co-author, and he has one single authored publication in a refereed journal. All of these highlight his role in creating and presenting the results of the dissertation.

A total of 12 citations have been received for three of the dissertation publications, demonstrating the recognition of the doctoral candidate within the scientific community and the significance of his scientific output.

The developed technologies, methodologies, and proven effectiveness could potentially find application in future practical engineering and research projects.

6. Opinions, Recommendations, and Notes:

The dissertation contains stylistic and editorial errors that are not determinative of the overall quality of the development.

The obtained results and the usefulness of the development allow me to give a positive assessment and opinion of the dissertation of MSc. Eng. Tsvetozar Tsanev.

7. Conclusion:

The dissertation of MSc. Eng. Tsvetozar Tsanev represents a completed scientific development with scientific and practical applicability and meets the requirements of the Law for the Development of the Academic Staff of the Republic of Bulgaria, regulation for the implementation of the Law for the Development of the Academic Staff of the Republic of Bulgaria and the internal rules of Technical University of Sofia for awarding the educational and scientific degree of "doctor of philosophy (PhD)" (Regulation on the Conditions and Procedures for Acquiring Academic Degrees at the Technical University of Sofia).

I positively evaluate the novelty and the achieved results of the development of the dissertation of MSc. Eng. Tsvetozar Damyanov Tsanev on the topic "Study of oxide and hybrid oxide-polymer piezoelectric elements for application in nanoelectromechanical systems (NEMS)" in the professional field 5.2 "Electrical Engineering, Electronics, Automation," scientific specialty "Technology of Electronic Manufacturing" and propose to the members of the jury, appointed by order No. ОЖ-5.2-62 of 16.10.2023 by the Rector of the Technical University of Sofia, to vote for awarding the educational and scientific degree of "doctor of philosophy (PhD)" to MSc. Eng. Tsvetozar Damyanov Tsanev.

Reviewer:

(н)

Prof. DSc Aneliya Manukova-Marinova

22.12.2023

