

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Иванова Александра Сергеевна

**Влияние легирования и модификации структуры на термоэлектрические
свойства скуттерудитов и галогенидных перовскитов**

1.3.11. Физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2025

Работа выполнена на кафедре функциональных наносистем и высокотемпературных материалов Национального исследовательского технологического университета «МИСИС»

Научный руководитель: **Ховайло Владимир Васильевич,**
доктор физико-математических наук, доцент

Официальные оппоненты: **Дорохин Михаил Владимирович,**
доктор физико-математических наук, доцент
Национальный исследовательский Нижегородский
государственный университет имени
Н.И. Лобачевского, ведущий научный сотрудник
научно-исследовательского физико-технического
института, отдел твердотельной электроники и
оптоэлектроники, лаборатория спиновой и
оптической электроники

Кульбачинский Владимир Анатольевич,
доктор физико-математических наук, профессор,
профессор кафедры физики низких температур и
сверхпроводимости физического факультета МГУ
имени М.В. Ломоносова

Штерн Максим Юрьевич,
доктор технических наук, доцент, профессор
Института перспективных материалов и технологий
Национального исследовательского университета
«Московский институт электронной техники»

Защита диссертации состоится «18» декабря 2025 г. в 15 часов 20 минут на заседании диссертационного совета МГУ.013.5 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 8, криогенный корпус, конференц зал.

E-mail: perov@magn.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3615>

Автореферат разослан « » ноября 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук

Т.Б. Шапаева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Проблематика эффективного использования и рекуперации энергии является одной из наиболее важных для современного общества. Это обуславливает существенный интерес научного сообщества к исследованию и разработке материалов и устройств для использования альтернативных источников энергии, в частности для преобразования тепловой энергии в электрическую.

Термоэлектрические устройства обладают широким спектром практических применений, таких как обеспечение электрическим питанием удаленных приборов (аппараты для исследования дальнего космоса, навигационные маяки Северного морского пути и т.д.), рекуперация «бросовой» тепловой энергии в электроэнергию, охлаждение и терморегуляция приборов и устройств электроники. Однако их повсеместное использование ограничено низким коэффициентом полезного действия (КПД), что снижает их конкурентоспособность по сравнению с другими преобразователями энергии. Эффективность работы термоэлектрических преобразователей зависит как от разности температур между горячей и холодной стороной устройства, так и от безразмерного коэффициента термоэлектрической эффективности материала – параметра zT , который характеризует свойства материала, используемого в качестве рабочего тела термоэлектрических генераторов или охладителей [1]:

$$zT = \frac{\alpha^2 \sigma T}{\kappa_{el} + \kappa_{lat}}, \quad (1)$$

где α – коэффициент Зеебека, В/К;

σ – электропроводность, Ом⁻¹см⁻¹;

κ_{el} – электронная составляющая теплопроводности, Вт/мК;

κ_{lat} – решеточная составляющая теплопроводности, Вт/мК;

T – абсолютная температура, К.

Таким образом, максимальных значений эффективности достигают материалы с низкими значениями теплопроводности и высокими значениями фактора мощности $PF = \alpha^2 \sigma$. В 1995 году Г. Слэк предложил оригинальную концепцию, согласно которой наилучшие термоэлектрические материалы должны совмещать низкую теплопроводность, характерную для аморфных тел, с высокой электрической проводимостью, присущей идеальным кристаллическим полупроводникам. Этот подход получил название «фононное стекло – электронный кристалл» (ФСЭК) [2]. Данным критериям соответствуют материалы с большой

элементарной ячейкой и со сложной архитектурой кристаллической решетки, в октаэдрические пустоты которой можно внедрить примесные атомы, как правило тяжелых химических элементов. Такие атомы слабо связаны с остовом решеткой и ведут себя как локальные осцилляторы – раттлеры. Их колебания способствуют интенсификации фононного рассеяния, снижая теплопроводность без существенного влияния на перенос заряда. Более того, они могут увеличивать концентрацию носителей заряда, тем самым повышая электропроводность. Яркими примерами таких материалов являются скуттерудитные соединения на основе $\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ и галогенидные перовскиты ABX_3 , где $A = \text{Cs}^+, \text{MA}^+$; $B = \text{Sn}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$; $X = \text{I}^-, \text{Br}^-, \text{Cl}^-$.

В последнее время наблюдается растущий интерес к исследованию скуттерудитов как n -, так и p -типа, что обусловлено возможностью их практического применения в термоэлектрических генераторах. Существенное улучшение их термоэлектрических характеристик было достигнуто благодаря заполнению кристаллической решетки скуттерудитов атомами нескольких химических элементов (так называемые мультизаполненные скуттерудиты). Подобное заполнение способствует эффективному рассеянию фононов в широком диапазоне энергий [3–8]. Большое внимание также уделяется скуттерудитам, в которых можно реализовать несколько механизмов рассеяния фононов, что приведет к максимально возможному снижению решеточной теплопроводности. Одним из примеров таких систем являются скуттерудиты, заполненных In. Установлено, что при превышении предела заполнения индием октаэдрических пустот кристаллической решетки снижение теплопроводности происходит не только за счет осцилляций атомов In, но также из-за формирования вторичной фазы InSb [9–11]. Данная фаза формируется преимущественно на границах зерен скуттерудита, что приводит к еще большему снижению теплопроводности за счет рассеяния фононов на межфазных границах. Таким образом, совокупность двух механизмов рассеяния фононов в In-заполненных скуттерудитах ведет к сильному снижению решеточной теплопроводности, что в свою очередь приводит к росту термоэлектрической эффективности до $zT = 1.4 - 1.5$ при 700 К [6,11–13].

Для мультизаполненных скуттерудитов были достигнуты очень высокие значения термоэлектрической эффективности ($zT = 1.6$ для p -типа и $zT = 2.1$ для n -типа) в лабораторных условиях [14,15]. Также сообщалось о высоких значениях zT скуттерудитов и при их крупномасштабном производстве: $zT = 1.3$ для $\text{DD}_{0.59}\text{Fe}_{2.7}\text{Co}_{1.3}\text{Sb}_{11.8}\text{Sn}_{0.2}$ p -типа с КПД $\eta = 14.3\%$ и $zT = 1.8$ для композита $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Yb})_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12} + 9.1$ масс. % $\text{In}_{0.4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ n -типа $\eta = 17.5\%$ [16,17]. Эти свойства делают скуттерудиты идеальными кандидатами для применений в высокотехнологичных приложениях, таких как радиоизотопные термоэлектрические генераторы, используемые в космических миссиях [18–20].

Галогенидные перовскиты ABX_3 представляют собой новый класс термоэлектриков, обладающий «мягкой» ионной решёткой и врождённо низкой теплопроводностью ($< 0,5 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$) [21]. Эта особенность делает их естественными кандидатами на роль «фононного стекла». Одновременно, благодаря упорядоченной кристаллической структуре и возможностям тонкой химической настройки (замещение катиона A , металла B или галогена X), перовскиты сохраняют хорошие электронные свойства, близкие к «электронному кристаллу». Особый интерес представляют гибридные Sn-содержащие соединения $\text{Cs}_{1-x}\text{MA}_x\text{SnI}_3$, в которых варьирование состава позволяет управлять стабильностью структуры и оптимизировать концентрацию носителей [22]. Несмотря на пока невысокие значения zT , применение стратегий мультитегирования и наноструктурирования галогенидных перовскитов открывает путь к созданию низкотемпературных термоэлектрических материалов нового поколения [22–24].

Таким образом, оба рассматриваемых класса соединений – скуттерудиты и перовскиты – являются перспективными представителями ФСЭК-систем: первые эффективны в средне- и высокотемпературной области термоэлектрических применений, вторые – в низкотемпературном диапазоне и в приложениях, связанных с гибкой электроникой. Их комплексное исследование позволяет не только глубже понять механизмы оптимизации теплового и электрического транспорта, но и приблизиться к реализации универсальных стратегий проектирования новых термоэлектриков. Актуальность и научная значимость диссертационного исследования подтверждается участием в следующих научных проектах:

- гранты РНФ № 19-79-10282 (2019–2022 гг.) и № 19-79-10282П (2022–2024 гг.) «Физико-химические основы сверхбыстрого получения термоэлектрических материалов»;
- грант РНФ № 22-79-10326 «Новый класс термоэлектрических материалов на основе гибридных галогенидных перовскитов для низкотемпературных применений» (2022–2025 гг.);
- Государственное задание Министерства науки и высшего образования РФ (тема FZUU-2023-0001).

Целью работы является исследование влияния условий синтеза, микроструктуры и легирования на термоэлектрические свойства скуттерудитов и гибридных галогенидных перовскитов, в которых реализуется концепция «фононное стекло – электронный кристалл». Для реализации поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

- провести синтез и комплексные структурные исследования скуттерудитов $\text{In}_1\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$;
- установить влияние методов синтеза, условий термообработки и легирования на фазовый и элементный состав, микроструктуру и распределение включений вторичных фаз (InSb и др.) в скуттерудитной матрице;

- исследовать температурные зависимости электропроводности, коэффициента Зеебека, теплопроводности и коэффициента Холла синтезированных скуттерудитов и установить влияние методов синтеза и мультитегирования на термоэлектрическую эффективность;
- исследовать механизмы деградации и окисления безсвинцовых перовскитов CsSnI_3 , установить взаимосвязь между изменением фазового и элементного состава, морфологии поверхности и транспортными свойствами при воздействии кислорода и влаги воздуха;
- разработать и реализовать низкотемпературный метод синтеза гибридных Sn-содержащих перовскитов $\text{Cs}_{1-x}\text{MA}_x\text{SnI}_3$ с сохранением валентного состояния Sn^{2+} и стабильной перовскитной структурой;
- изучить фазовую стабильность, микроструктурные особенности и транспортные свойства гибридных перовскитов в зависимости от состава;
- сопоставить механизмы оптимизации теплового и электрического транспорта в скуттерудитах и перовскитах в контексте концепции «фононное стекло – электронный кристалл».

Научная новизна. В данной диссертационной работе показано, что использование различных способов синтеза позволяет получать скуттерудиты с различной микроструктурой и включениями InSb разного размера, формы и распределения в скуттерудитной матрице, что, в свою очередь, существенно влияет на термоэлектрические свойства образцов. Показана возможность получения скуттерудитов методом реакционного плазменного спекания без использования длительной термообработки. Данный подход позволяет сократить время синтеза скуттерудитов в ~ 14 раз по сравнению с традиционным твердофазным синтезом.

Комплексное исследование структурной стабильности, механизмов деградации и окисления безсвинцового перовскита CsSnI_3 показало, что под воздействием воздуха происходят многостадийные фазовые превращения, включающие переход чёрной орторомбической фазы CsSnI_3 (Pnam) в жёлтую орторомбическую фазу (Pnma), сопровождаемый окислением ионов Sn^{2+} до Sn^{4+} и образованием вторичных фаз Cs_2SnI_6 , SnI_4 и $\text{Sn}(\text{OH})_4$. С использованием рентгеновской дифракции, рамановской спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что процессы окисления начинаются уже при кратковременном (менее 1 часа) воздействии воздуха и приводят к изменению элементного состава и морфологии поверхности. Несмотря на снижение электропроводности при длительной (до 96 часов) выдержке на воздухе, коэффициент Зеебека сохраняет положительные значения, что свидетельствует о сохранении p -типа проводимости и формировании пассивирующего слоя на поверхности перовскита. Выявленные закономерности позволяют предложить пути повышения стабильности CsSnI_3 , в частности, за

счёт создания защитных и пассивирующих покрытий методом химического осаждения из паровой фазы или ионно-лучевого осаждения.

Разработан и апробирован низкотемпературный метод синтеза гибридных Sn-перовскитов $\text{Cs}_{1-x}\text{MA}_x\text{SnI}_3$, позволяющий сохранять валентное состояние Sn^{2+} и предотвратить полиморфное превращение перовскитную орторомбическую фазу в кубическую модификацию. Впервые охарактеризованы термоэлектрические свойства поликристаллических образцов MASnI_3 и достигнуто значение $zT \approx 0.10$ при 423 К.

Теоретическая и практическая значимость. В рамках настоящего исследования проведен детальный анализ методов синтеза скуттерудитов, изучено влияние состава и структурных особенностей на их термоэлектрические свойства. Результаты работы могут быть использованы для дальнейшей оптимизации структуры и свойств скуттерудитов, что важно для повышения их эффективности и расширения областей применения. Установленная термическая стабильность скуттерудитов (до 773 К) свидетельствует о возможности их практического применения для преобразования «бросового» тепла в электроэнергию на промышленных предприятиях, тепловых электростанциях или в двигателях внутреннего сгорания. Разработка быстрого способа синтеза скуттерудитов методом реакционного плазменного спекания позволяет значительно снизить временные и энергетические затраты на их производство. Это особенно важно для масштабного выпуска термоэлектрических материалов, применяемых в автомобильной, авиационной и космической технике, а также в стационарных системах для преобразования тепла в электроэнергию.

Разработанный низкотемпературный метод синтеза Sn-содержащих перовскитов $\text{Cs}_{1-x}\text{MA}_x\text{SnI}_3$ обеспечивает получение стабильных фаз без необходимости высокотемпературной обработки, что упрощает технологический процесс и снижает энергозатраты. Проведённые теоретические исследования позволяют прогнозировать структурные и электронные свойства перовскитов CsSnI_3 и MASnI_3 .

Положения, выносимые на защиту.

1. Метод синтеза скуттерудитов позволяет эффективно управлять их микроструктурой и фазовым составом образцов, что сильно влияет на их термоэлектрические свойства. Для образцов одного и того же номинального состава $\text{In}_1\text{Co}_4\text{Sb}_{12+\delta}$ значение термоэлектрической эффективности zT отличается в два раза, что обусловлено влиянием особенностей микроструктуры, фазового состава, удельного содержания и распределения вторичных фаз на тепловые и электрические свойства образцов. Максимальное значение $zT = 1.3$, которое является одним из самых высоких для однозаполненных скуттерудитов, достигается в образце $\text{In}_1\text{Co}_4\text{Sb}_{12+\delta}$, синтезированного методом индукционной плавки с последующим отжигом, спиннингованием и искровым плазменным спеканием (ИПС).

2. Использование метода спиннингования с последующим ИПС позволяет сократить время синтеза скуттерудитов $\text{In}_1\text{Co}_4\text{Sb}_{12+\delta}$ более чем на порядок (в ~ 14 раз) по сравнению с традиционным твердофазным синтезом.

3. При выдержке перовскита CsSnI_3 на воздухе изменение фазового состава образца происходит поэтапно и находится в прямой зависимости от длительности воздействия воздушной атмосферы: при выдержке в течении 24 часов чёрная орторомбическая фаза CsSnI_3 (Pnam) переходит в жёлтую орторомбическую фазу Cs_2SnI_6 (Pnma) в поверхностном слое объёмного образца, при этом объёмная доля желтой фазы возрастает от 9.1 % (после 24-часовой выдержки) до 23.5 % (после 120-часовой выдержки). Это фазовое превращение сопровождается окислительными процессами, связанными с изменением валентного состояния ионов Sn^{2+} на Sn^{4+} , и приводит к образованию фазы Cs_2SnI_6 , оксидных и гидроксидных соединений SnI_4 и $\text{Sn}(\text{OH})_4$.

4. Низкотемпературный (при $T = 433$ K) метод синтеза гибридных перовскитов $\text{Cs}_{1-x}\text{MA}_x\text{SnI}_3$ позволяет сохранить валентное состояние Sn^{2+} , обеспечивая таким образом стабильность перовскитной фазы, которая претерпевает полиморфное превращение при нагреве выше 443 K.

5. Рекордное для поликристаллических образцов значение термоэлектрической эффективности ($zT \approx 0.10$ при 423 K) гибридного перовскита MASnI_3 достигается за счет быстрого роста коэффициента Зеебека при $T > 400$ K, который обусловлен отсутствием деградации орторомбической перовскитной структуры до 443 K.

Достоверность результатов. Надежность и воспроизводимость результатов подтверждаются повторными измерениями, использованием современного научного оборудования и соблюдением методологических стандартов. Образцы были синтезированы и охарактеризованы при участии ведущих научных центров: НОЦ Энергоэффективности НИТУ «МИСИС» (Москва, Россия), Университета Тохоку (Сендай, Япония), Национального института материаловедения NIMS (Цукуба, Япония) и Харбинского политехнического университета (Китай). Результаты исследований в полной мере опубликованы в рецензируемых научных журналах.

Личный вклад автора. Постановка задач была выполнена автором совместно с научным руководителем. Получение материалов и основного объема экспериментальных данных проводилось лично автором или с его участием. Автором проведена обработка результатов исследований и их подготовка для представления на научных конференциях и в публикациях.

Апробация результатов исследования. Основные положения и результаты работы докладывались автором на следующих международных конференциях:

- XXIV Ежегодная молодежная конференция с международным участием ИБХФ РАН-ВУЗы “БИОХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА” (постерный доклад, 18-20 ноября 2024, Москва);
- Международная научно-практическая конференция по энергетической науке и технологиям ICEST 2024 (устный доклад, 13-14 ноября 2024, Москва);
- XXIII Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества СПФКС-23 (устный и постерный доклад, 23-30 ноября 2023, Екатеринбург);
- XVIII Interstate Conference «Thermoelectric and Their Applications» ISCTA-2023 (устный и постерный доклад; устный доклад признан лучшим докладом в молодежной секции, 11-14 сентября 2023, Санкт-Петербург);
- XVII Interstate Conference «Thermoelectric and Their Applications» ISCTA-2021 (устный доклад, 13-16 сентября 2021, Санкт-Петербург);
- Virtual Conference on Thermoelectrics – 2021 (устный доклад, 20-22 июля 2021, онлайн);
- XXVIII International Scientific Conference of students, postgraduates and young scientists “Lomonosov 2021” (устный доклад, признан лучшим на секции физики, 12-23 апреля 2021, Москва);
- 2021 #RSCPoster Twitter Conference (постерный доклад, 2-3 марта 2021, онлайн);
- Early Career Researcher Meeting (2020 RSC Solid State Chemistry) (постерный доклад, 22-23 сентября 2020, онлайн);
- Virtual Conference on Thermoelectrics 2020 (постерный доклад, 21-23 июля 2020, онлайн).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 5 статей в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности и отрасли наук.

Структура и объем диссертации. Кандидатская диссертация изложена на 148 машинописных страницах, включает введение, 5 глав, заключение и библиографию из 257 наименований; содержит 12 таблиц и 61 рисунок.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной научной темы, сформулированы цели и задачи исследования, представлена новизна и практическая значимость работы, охарактеризована степень достоверности результатов, проведена апробация, а также описан личный вклад автора.

Первая глава посвящена аналитическому обзору научной литературы, в рамках которого рассмотрены ключевые аспекты физики термоэлектрических явлений, особенности различных классов термоэлектрических материалов, а также современные подходы к повышению их эффективности. Описана история развития термоэлектрических технологий, начиная с первых открытий и теоретических обоснований до современных достижений в области термоэлектрических материалов и устройств. В частности, уделено внимание основным термоэлектрическим эффектам — эффекту Зеебека, Пельтье и Томсона — а также различным стратегиям повышения термоэлектрической эффективности, включая мультилегирование, наноструктурирование и поиск новых классов соединений.

Обзор охватывает разнообразие современных термоэлектрических материалов, включая как традиционные, так и новые перспективные системы, исследуемые для применения в термоэлектрических генераторах и холодильниках. Особое внимание уделено двум классам материалов, являющимся объектами данной диссертационной работы — скуттерудитам и гибридным галогенидным перовскитам.

Для скуттерудитов рассмотрены этапы их открытия, значение для термоэлектрических технологий, а также уникальная кристаллическая структура, позволяющая достигать высоких значений коэффициента добротности zT за счёт заполнения пустот атомами-«раттлерами». Отдельно проанализированы методы синтеза скуттерудитов, включая как традиционные, так и современные подходы, и показано влияние гостевых атомов на электрофизические и тепловые свойства.

В обзоре также проанализированы исследования галогенидных перовскитов, которые изначально привлекли внимание как материалы для фотогальваники, но в последние годы стали активно изучаться как перспективные термоэлектрики. Рассмотрены их особенности – мягкая ионная решётка, врождённо низкая теплопроводность, возможности химической модификации катионной и анионной подрешёток. Особый акцент сделан на Sn-содержащих системах CsSnI_3 и MASnI_3 , а также их гибридных модификациях $\text{Cs}_{1-x}\text{MA}_x\text{SnI}_3$, в которых варьирование состава позволяет управлять фазовой стабильностью и транспортными свойствами [A1].

Вторая глава диссертационной работы посвящена детальному описанию методов получения образцов и исследования их структурных и транспортных свойств. В первом

разделе подробно рассмотрены основные методы, примененные для синтеза скуттерудитов, такие как индукционная плавка, механический помол, спиннингование расплава и искровое плазменное спекание, включая как традиционное, так и реакционное спекание.

Для структурного анализа синтезированных материалов использовались современные экспериментальные методы. Среди них рентгенофазовый анализ для определения фазового состава, метод энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) для изучения элементного состава, а также метод дифракции отраженных электронов, который позволил уточнить кристаллическую структуру и выявить особенности ориентации зерен. Микроструктурные исследования проводились с использованием сканирующего (СЭМ) и просвечивающего (ПЭМ) электронных микроскопов, что позволило получить подробные данные о морфологии и размере зерен объемных материалов.

Для анализа транспортных характеристик исследуемых соединений был применён комплекс высокоточных методик. Электрические свойства, включая удельное сопротивление и коэффициент термоэдс, определялись с использованием четырёхзондового и дифференциального методов, соответственно. Тип проводимости, концентрация и подвижность носителей заряда определялись по результатам измерений коэффициента Холла. Общая теплопроводность рассчитывалась на основе измерений температуропроводности методом лазерной вспышки, а теплоемкость определялась с использованием теоретической модели Дебая. Плотность образцов измерялась методом гидростатического взвешивания.

В первом разделе **третьей главы** подробно описано влияние включений вторичной фазы InSb , которая способствует улучшению термоэлектрических свойств скуттерудитов $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$. Во втором разделе третьей главы описано получение образцов. Исходный слиток номинального состава $\text{In}_1\text{Co}_4\text{Sb}_{12+\delta}$ был синтезирован методом индукционной плавки. После этого часть слитка отжигалась в атмосфере аргона при температуре 973 К в течение 5 часов. Обе части слитка (и отожженная, и не отожженная) делились на две равные доли, которые подвергались либо механическому размолу, либо спиннингованию из расплава. Конечный этап синтеза образцов заключался в их консолидации методом искрового плазменного спекания. Обозначение образцов выбиралось с учетом процедуры их получения: BMG – индукционная плавка + механический помол + искровое плазменное спекание; BMAG – индукционная плавка + отжиг + механический помол + искровое плазменное спекание; MS – индукционная плавка + спиннингование расплава + искровое плазменное спекание; MSA – индукционная плавка + отжиг + спиннингование расплава + искровое плазменное спекание.

В третьем разделе третьей главы описываются структурные исследования скуттерудитов, полученных разными методами синтеза. Было показано, что при использовании различных условий обработки можно получить совершенно разные

микроструктуры (рисунок 1). Например, отсутствие отжига после индукционной плавки позволяет получить мелкозернистый образец (рисунок 1а) того же химического состава, что и в случае, когда включена стадия отжига (рисунок 1б). Использование спиннингования после индукционной плавки привело к значительному изменению размера, формы и распределения включений InSb (рисунок 1г, д) [A2].

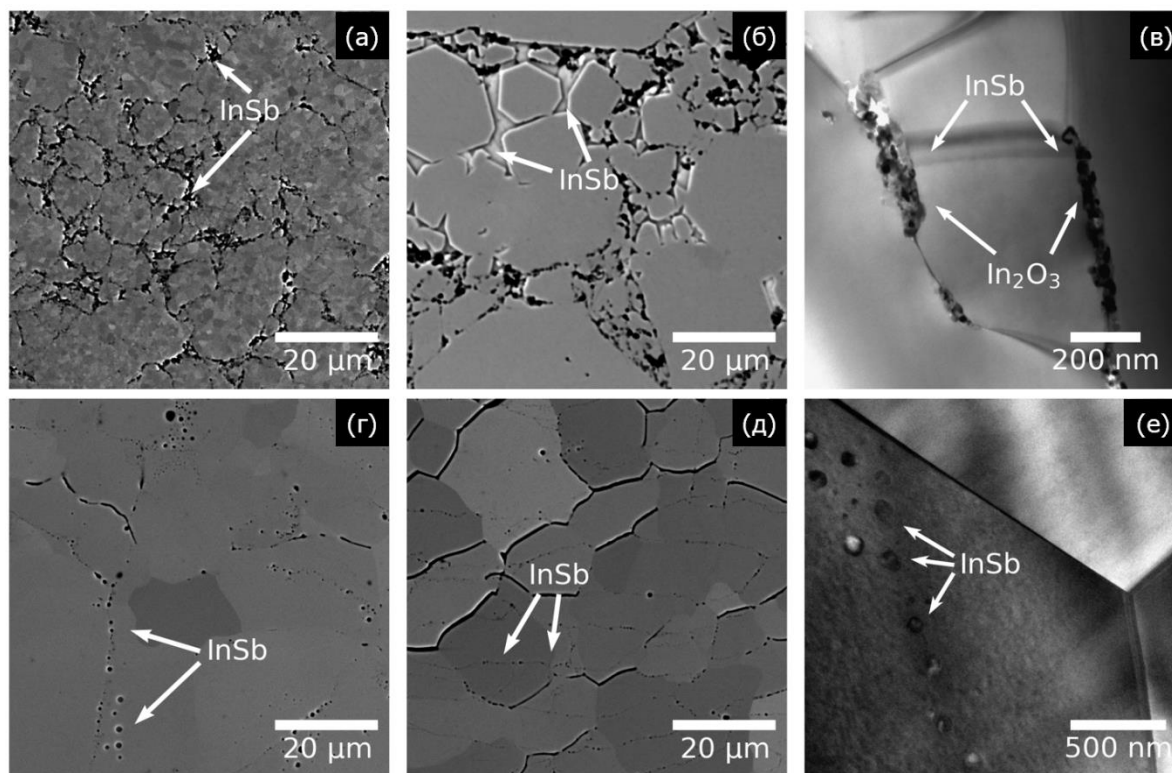


Рисунок 1 - СЭМ-микрофотографии полированных поверхностей образцов (а) BMG, (б) BMAG, (г) MS и (д) MSA в режиме контрастирования. ПЭМ-изображения образцов (в) BMAG и (е) MSA [A2]

Если для образца BMG включения InSb охватывают группы плотно уложенных зерен основной фазы скуттерудита, как показано на рисунке 1а, то в образце BMAG фазы InSb и In_2O_3 обволакивают зерна основной фазы (рисунки 1б, в). Для серии MS распределение включений InSb совершенно иное (рисунки 1г – е). Прежде всего, важно отметить, что фаза InSb не обволакивает зерна, а располагается вдоль их границ в виде небольших точечных включений (рисунки 1г, д). Это может быть связано со значительно более высокой скоростью затвердевания во время спиннингования по сравнению с индукционной плавкой. Более того, некоторые точечные включения расположены не только на границах зерен, но и в теле зерен. Судя по наблюдениям, СЭМ и ПЭМ, это, скорее всего, результат миграции границ зерен во время спекания образцов (рисунки 1д, ж).

В четвертом разделе третьей главы представлены результаты исследований транспортных свойств. Абсолютные значения электрофизических свойств сильно

варьируются от способа получения (рисунок 2а, б). Разница в электропроводности σ между образцами может быть объяснена с учетом нескольких факторов: (1) разным числом атомов In на позициях раттлера, что влияет на концентрацию носителей заряда, поскольку один атом In на этой позиции приносит в систему один дополнительный электрон [25,26]; (2) различием в микроструктуре, в частности, в размере зерен, что приводит к разным значениям подвижности носителей заряда μ_n , поскольку $\mu_n \sim L_g$, где L_g - размер зерна; (3) размер и распределение включений InSb также влияют на перенос электронов за счет рассеяния носителей заряда. Значения коэффициента Зеебека продемонстрировали обратную тенденцию, а именно, образцы с самыми высокими значениями электропроводности обладают самыми низкими значениями коэффициента Зеебека (рисунок 2б).

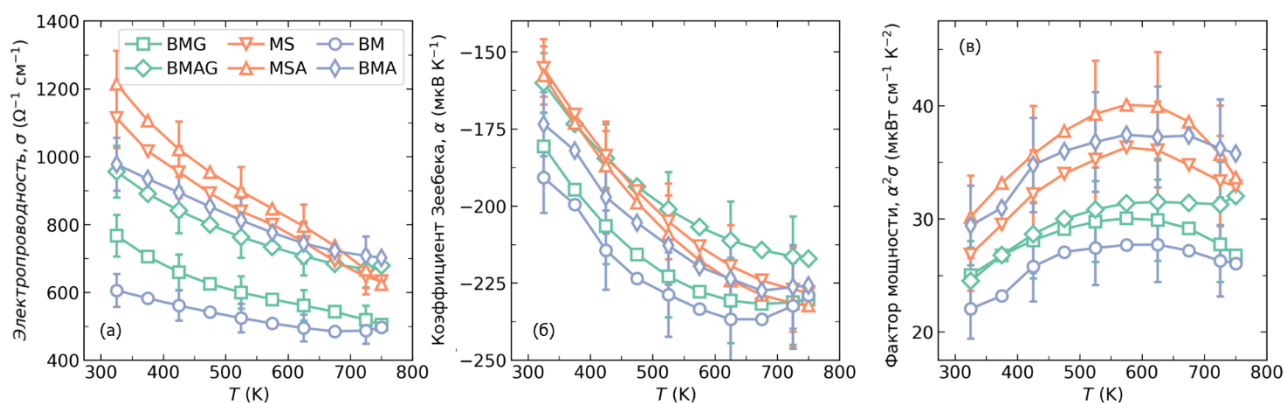


Рисунок 2 – Зависимость (а) электропроводности σ , (б) коэффициента Зеебека α и (в) коэффициента мощности $\alpha^2\sigma$ для образцов $\text{In}_1\text{Co}_4\text{Sb}_{12+\delta}$, полученных различными методами, от температуры [A2]

В образцах MS, MSA и BMA термоэлектрический коэффициент мощности PF достигает значений $35 - 40 \mu\text{Вт см}^{-1}\text{К}^{-2}$ при 600 К (рисунок 2с), что является одним из наилучших значений для заполненных скуттерудитов [6,10,12].

Низкая теплопроводность образцов (рисунок 3а) объясняется рассеянием высокочастотных фононов атомами индия на позициях раттлеров [25]. Кроме того, как сообщалось ранее, включения InSb играют значительную роль в рассеянии средне- и низкочастотных фононов [27,28]. Существенное отличие в значениях теплопроводности исследуемых образцов возникает из-за других механизмов рассеяния фононов, связанных с микроструктурой (числом и распределением включений вторичной фазы, границами зерен и порами), которая обуславливается условиями обработки.

Максимальное значение $zT \sim 1.3$ было получено при температуре 673 К для образца MSA, полученного с использованием индукционной плавки с последующим отжигом, спиннингованием и ИПС (рисунок 3в).

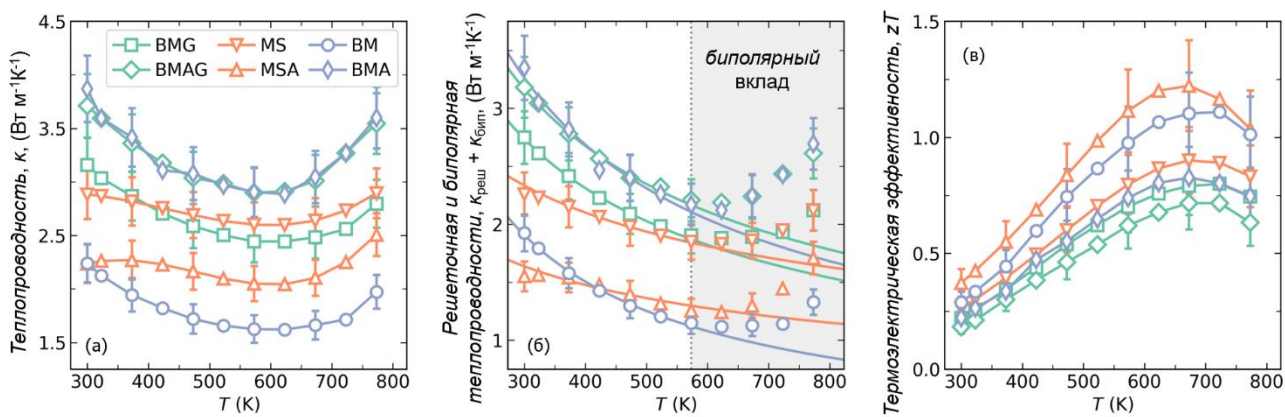


Рисунок 3 – Зависимость (а) общей теплопроводности κ , (б) решеточной и биполярной теплопроводностей ($\kappa_{\text{реш}} + \kappa_{\text{бип}}$) и (в) термоэлектрической эффективности zT для образцов $\text{In}_1\text{Co}_4\text{Sb}_{12+\delta}$, полученных различными методами от температуры.

Сплошные линии в (б) представляют вклад решетки в теплопроводность, соответствующий степенному закону $\kappa_{\text{реш}} = T^{-\tau}$ [A2]

В **четвертой** главе представлены результаты исследования структурных, химических и транспортных свойств объёмных безсвинцовых перовскитов CsSnI_3 , синтезированных методом искрового плазменного спекания после саморасплава. Целью работы являлось установление закономерностей фазовых переходов, деградации и окисления перовскитов CsSnI_3 при воздействии кислорода и влаги воздуха, а также определение влияния этих процессов на электротранспортные характеристики материала. Во втором разделе четвертой главы описан синтез образцов, он проводился с использованием высокочистых исходных веществ CsI и SnI_2 , которые в стехиометрическом соотношении смешивались в инертной атмосфере аргона, герметично запаивались в кварцевые ампулы и подвергались вакуумной плавке при 923 К. Полученные слитки измельчались в порошок и уплотнялись методом искрового плазменного спекания при 573 К и давлении 30 МПа. Контакт образцов с воздухом сводился к минимуму на всех стадиях синтеза и переноса, что позволило сохранить исходную чёрную фазу CsSnI_3 .

В третьем разделе четвертой главы описаны структурные исследования перовскита. Исследования методом рентгеновской дифракции и рамановской спектроскопии показали, что при воздействии воздуха происходит многостадийная трансформация перовскитной структуры (рисунок 4). Уже при кратковременной экспозиции (менее 1 часа) на поверхности образцов фиксируются продукты окисления и гидролиза, такие как SnI_4 и $\text{Sn}(\text{OH})_4$. При дальнейшем воздействии (24–120 часов) наблюдается постепенное превращение исходной чёрной орторомбической фазы CsSnI_3 (Pnam) в жёлтую орторомбическую фазу (Pnma) и образование двойного перовскита Cs_2SnI_6 . Этот процесс сопровождается окислением олова с переходом из состояния Sn^{2+} в Sn^{4+} и приводит к формированию оксидно-йодидных слоёв на поверхности материала.

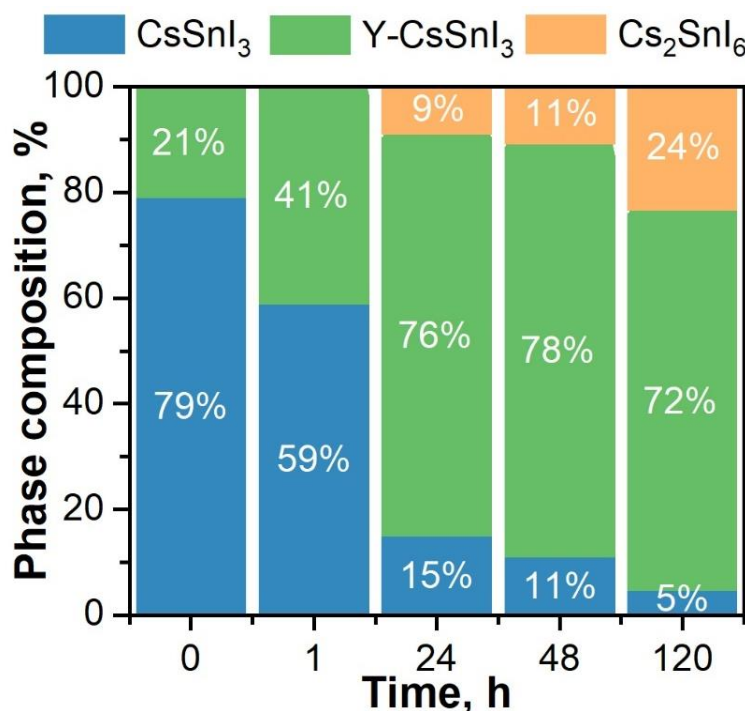


Рисунок 4 - Фазовый состав объёмного образца CsSnI₃, определённый методом рентгеновской дифракции после выдержки в атмосфере воздуха в течение различных промежутков времени [A3]

Рентгенофотоэлектронная спектроскопия подтвердила изменение химического состояния олова и рост кислородсодержащих компонентов на поверхности при увеличении времени выдержки в атмосфере воздуха. Анализ по модифицированному параметру Оже показал, что состояние олова после окисления соответствует промежуточной степени окисления между SnO и SnO₂, что свидетельствует о неполном протекании реакции окисления (рисунок 5). Энергодисперсионный анализ (ЭДС) выявил увеличение содержания кислорода на поверхности и образование участков, обогащённых оловом, что согласуется с результатами рентгеноспектральных исследований. Морфологический анализ методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показал, что в процессе выдержки на воздухе происходит охрупчивание и растрескивание поверхности образцов, которое усиливается с увеличением времени экспозиции. Эти структурные изменения отрицательно влияют на электротранспортные свойства материала.

В четвертом разделе четвертой главы подробно рассматриваются результаты исследований электротранспортных свойств (рисунок 6). Измерения электропроводности и коэффициента Зеебека в режиме нагрева–охлаждения показали, что в исходном состоянии CsSnI₃ обладает металлическим типом проводимости. После кратковременного воздействия воздуха наблюдается увеличение электропроводности, что связано с самодопированием вследствие окисления Sn²⁺ до Sn⁴⁺ и ростом концентрации носителей заряда. При дальнейшем увеличении времени выдержки электропроводность резко снижается из-за уменьшения

подвижности носителей заряда и появления областей рассеяния на поверхности, связанных с продуктами деградации (SnI_4 и Cs_2SnI_6).

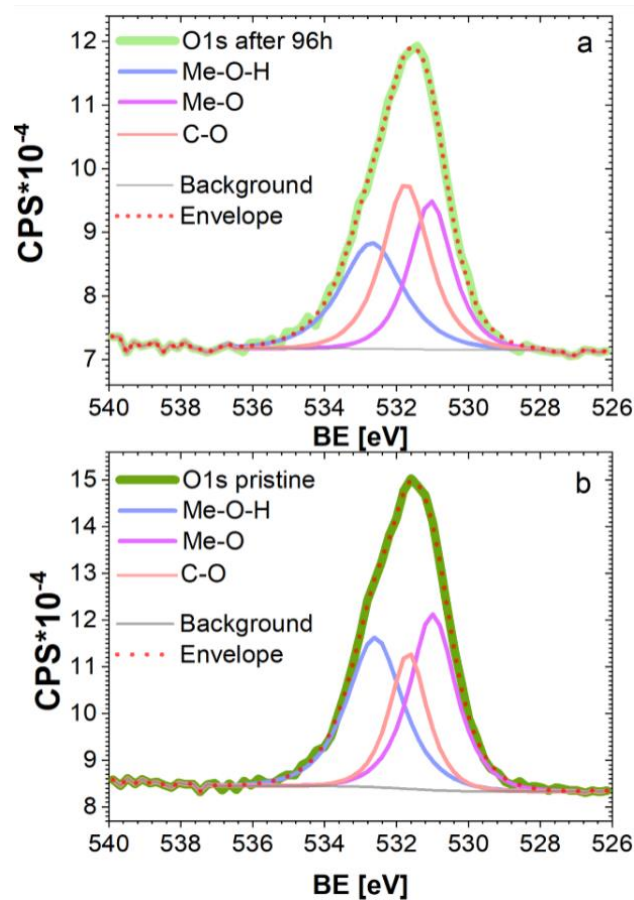


Рисунок 5 – Спектры O 1s, зарегистрированные для (a) выдержанного и (b) исходного объёмных образцов CsSnI_3 [A3]

При этом коэффициент Зеебека сохраняет положительные значения даже после длительного воздействия воздуха, что указывает на сохранение *p*-типа проводимости и образование пассивирующего слоя, стабилизирующего поверхность. Таким образом, процессы деградации и окисления Sn-перовскитов оказывают значительное влияние на транспортные свойства, однако частичное пассивирование поверхности может способствовать временной стабилизации структуры и проводимости.

Таким образом, установлены основные закономерности деградации и окисления перовскита CsSnI_3 , а также их влияние на структурные и электротранспортные характеристики. Результаты работы демонстрируют возможность направленного повышения стабильности и функциональных свойств Sn-перовскитов при разработке термоэлектрических и оптоэлектронных устройств нового поколения [A3].

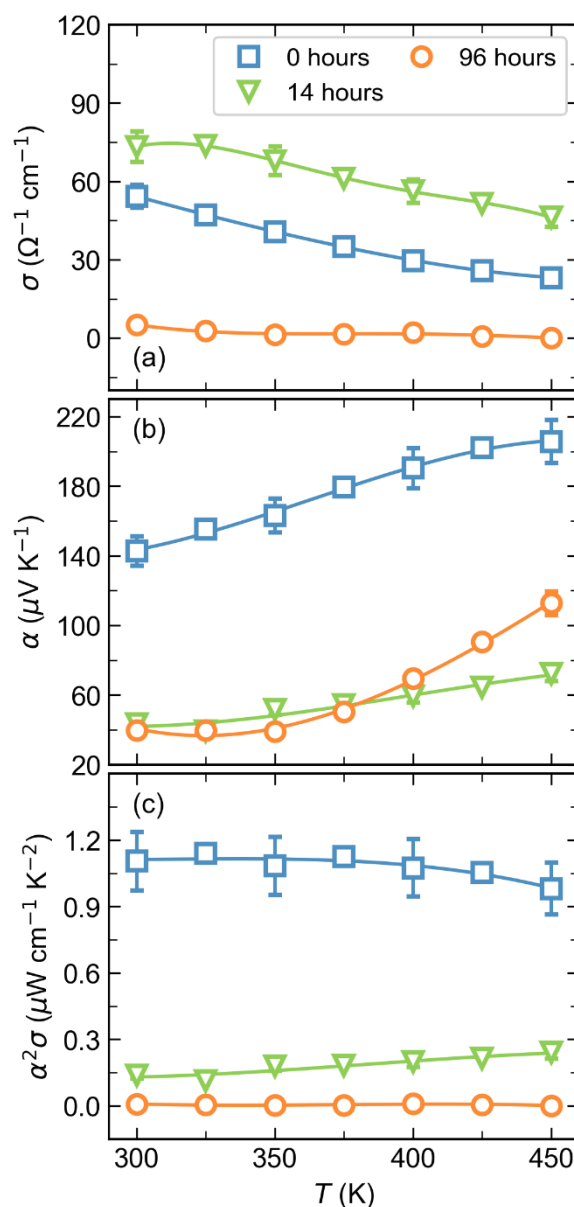


Рисунок 6 – Температурная зависимость (а) электрической проводимости (σ), (b) коэффициента Зеебека (α) и (c) фактора мощности ($\alpha^2\sigma$) для перовскита CsSnI₃ [A3]

В развитие проведённых исследований предложен подход к повышению стабильности безсвинцовых перовскитов CsSnI₃ путём введения низкоразмерных сульфидных добавок. В частности, включение нанолент TiS₃ приводит к формированию пассивирующего сульфидного слоя, подавляющего окисление Sn²⁺ и переход в фазу Cs₂SnI₆. Полученные композиты CsSnI₃–TiS₃ сохраняют стабильность структуры и термоэлектрических параметров в течение длительного воздействия воздуха, что подтверждает эффективность предложенной стратегии пассивации [A4].

В пятой главе диссертации представлены результаты исследования термоэлектрических свойств поликристаллических перовскитов MA_xCs_{1-x}SnI₃, полученных методом механохимического синтеза с последующим низкотемпературным спеканием,

которое проводилось при температуре 433 К, что позволяет избежать полиморфного превращения, происходящего при нагреве выше 443 К [A3, A5].

Во втором разделе главы описана методика синтеза перовскитов $\text{MA}_x\text{Cs}_{1-x}\text{SnI}_3$. Для получения исходных смесей использовались высокочистые реагенты — иодид цезия (CsI), иодид олова (SnI_2) и иодид метиламмония (MAI). Навески реагентов в стехиометрических соотношениях тщательно перемешивались и подвергались механохимической активации в планетарной мельнице при 400 об/мин в течение 1 часа в инертной атмосфере аргона для предотвращения окисления Sn^{2+} . Полученные порошки прессовались в таблетки и подвергались низкотемпературному спеканию при 433 К в течение 5 часов под вакуумом. Такой температурный режим позволяет избежать полиморфного превращения перовскитной структуры, происходящего при нагреве выше 443 К [A3, A5], и сохранить стабильное валентное состояние олова Sn^{2+} . Контакт образцов с воздухом на всех стадиях синтеза был минимизирован для предотвращения деградации.

В третьем разделе пятой главы описаны морфологические особенности полученных материалов. Наиболее выраженная структура зерен наблюдалась в образцах с $x = 0.2, 0.5$ и 1 (рисунок 7) [A5]. СЭМ-анализ показал наличие областей с различной степенью упорядоченности, а также неоднородное распределение контраста, что может свидетельствовать о микроструктурных вариациях, хотя границы зёрен чётко различимы лишь в отдельных случаях. ЭДС-анализ подтвердил локальную химическую однородность в пределах чувствительности метода.

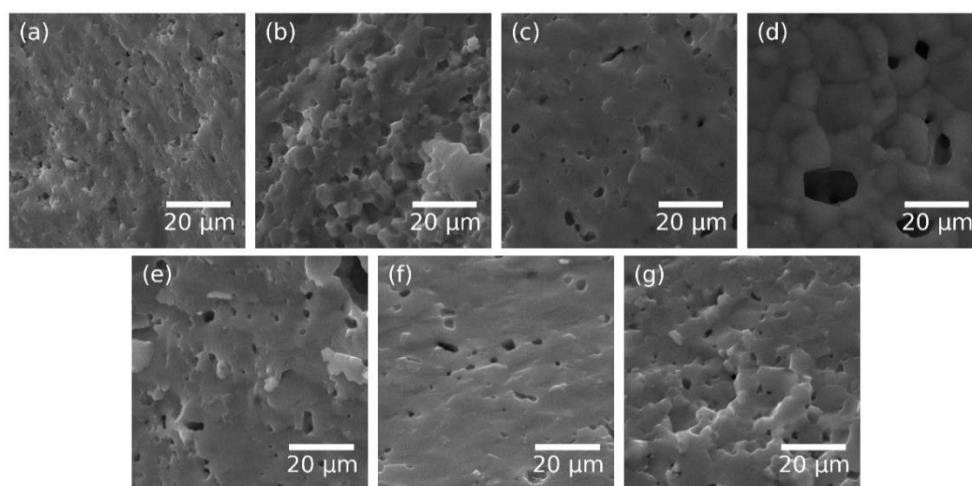


Рисунок 7 – СЭМ-изображения образцов $\text{MA}_x\text{Cs}_{1-x}\text{SnI}_3$ (a) $x = 0$, (b) $x = 0.2$, (c) $x = 0.4$, (d) $x = 0.5$, (e) $x = 0.6$, (f) $x = 0.8$ и (g) $x = 1$ после BM+PLS [A5]

В третьем разделе пятой главы представлены температурные зависимости термоэлектрических свойств. Отмечено, что при замещении Cs^+ на MA^+ в ряду $\text{MA}_x\text{Cs}_{1-x}\text{SnI}_3$

наблюдается резкое увеличение коэффициента Зеебека для MASnI_3 ($x = 1$) при повышении температуры, в то время как электропроводность понижается с ростом температуры монотонным образом у всех образцов (рисунок 8).

Изменение теплопроводности в зависимости от состава (рисунок 9) объясняется возможным вкладом микроструктурных неоднородностей и границ зёрен. При этом измеренные значения теплопроводности MASnI_3 хорошо согласуются с литературными данными, полученными ранее для монокристаллов, тогда как данное исследование впервые предоставляет данные по объёмному поликристаллическому материалу.

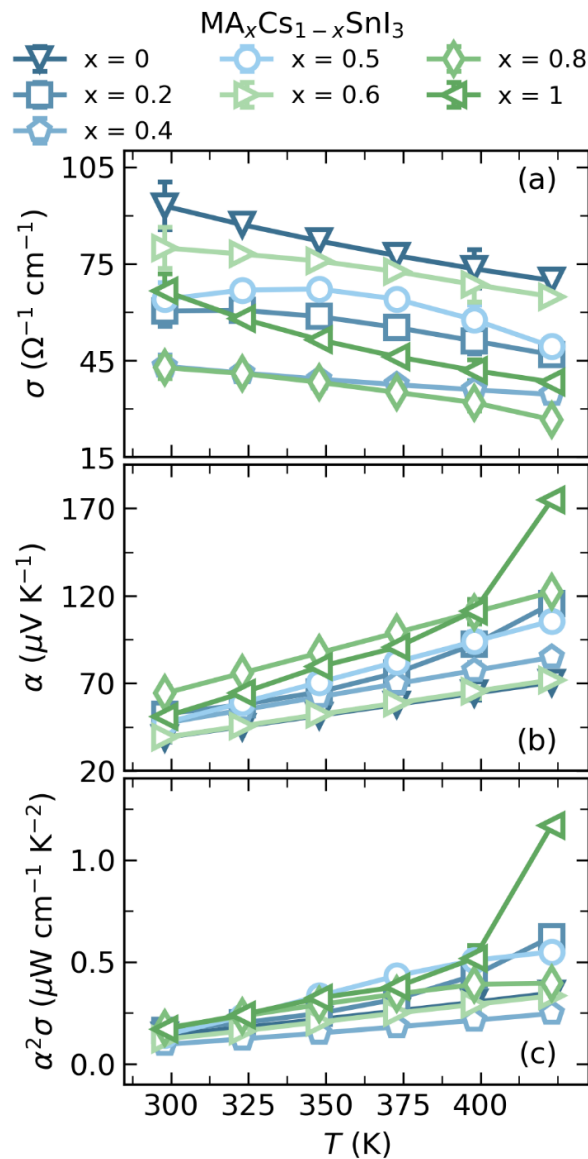


Рисунок 8 – Температурная зависимость (а) электропроводности σ , (б) коэффициента Зеебека α и (с) фактора мощности $\alpha^2\sigma$ для образцов $\text{MA}_x\text{Cs}_{1-x}\text{SnI}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) после BM+PLS [A5]

Максимальное значение термоэлектрической эффективности $zT = 0.10$ было получено для образца MASnI_3 ($x = 1$) при 423 K (рисунок 9с). При этом образец CsSnI_3 демонстрирует

более низкие значения zT по сравнению с литературными данными. Это расхождение связано, вероятно, с отсутствием кубической фазы в нашем образце, а также с влиянием микроструктурных дефектов.

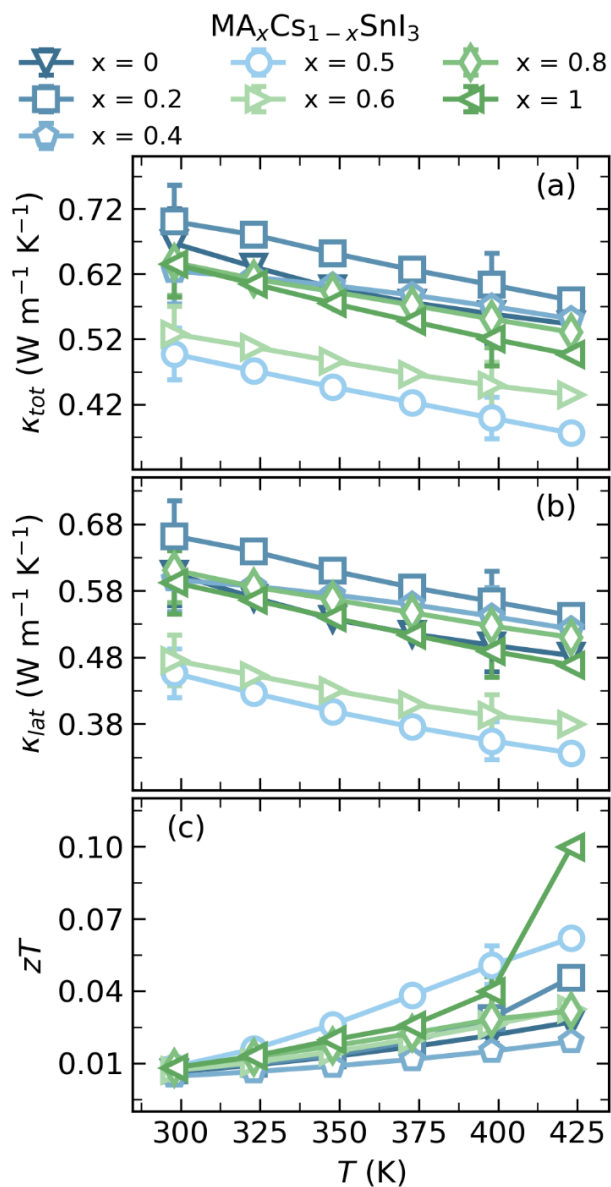


Рисунок 9 – Температурная зависимость (а) общей теплопроводности κ_{tot} , (б) решеточной теплопроводности κ_{lat} и (в) термоэлектрической эффективности zT для образцов $MA_xCs_{1-x}SnI_3$ ($0 \leq x \leq 1$) после BM+PLS [A5]

В заключении пятой главы обоснована применимость низкотемпературного механохимического подхода для синтеза термоэлектрически активных объемных галогенидных перовскитов $MA_xCs_{1-x}SnI_3$. Показано, что изменение катионного состава оказывает значительное влияние на транспортные свойства: с увеличением содержания MA^+ наблюдается рост коэффициента Зеебека и снижение теплопроводности, что приводит к повышению термоэлектрической эффективности. Максимальное значение $zT = 0.10$ при 423 К

достигнуто для состава MASnI_3 . Особенности микроструктуры, выявленные методами сканирующей электронной микроскопии, а также стабильность валентного состояния Sn^{2+} , достигаемая за счет низкотемпературного синтеза, подтверждают эффективность выбранного подхода для создания перспективных термоэлектрических материалов на основе галогенидных перовскитов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Использование различных условий обработки позволяет получать скуттерудиты $\text{In}_1\text{Co}_4\text{Sb}_{12+\delta}$ с различными микроструктурами и включениями InSb различного размера, формы и распределения, что, в свою очередь, влияет на электрические и тепловые транспортные свойства. Максимальное значение $zT \sim 1.3$ было получено при 673 К для образца, изготовленного с использованием индуктивного плавления, последующего отжига, спиннингования и искрового плазменного спекания.

2. Использование метода спиннингования расплава с последующим искровым плазменным спеканием позволяет сократить время синтеза скуттерудитов $\text{In}_1\text{Co}_4\text{Sb}_{12+\delta}$ более чем на порядок (в ~ 14 раз) по сравнению с традиционным твердофазным синтезом.

3. Проведено комплексное исследование процессов деградации и окисления безсвинцового перовскита CsSnI_3 . Установлено, что при воздействии воздуха происходят многостадийные фазовые переходы – от чёрной орторомбической фазы CsSnI_3 (Pnam) к жёлтой фазе (Pnma) с последующим образованием вторичных соединений Cs_2SnI_6 , SnI_4 и $\text{Sn}(\text{OH})_4$. Показано, что эти процессы сопровождаются окислением ионов Sn^{2+} до Sn^{4+} , изменением морфологии поверхности и снижением электропроводности. При этом коэффициент Зеебека сохраняет положительные значения, что свидетельствует о сохранении p -типа проводимости и формировании пассивирующего слоя на поверхности материала.

4. Разработан и апробирован низкотемпературный метод синтеза поликристаллических образцов $\text{Cs}_{1-x}\text{MA}_x\text{SnI}_3$, обеспечивающий сохранение валентного состояния Sn^{2+} и стабильной перовскитной фазы без перехода в высокотемпературную кубическую модификацию.

5. Показано, что варьирование катионного состава (замещение Cs^+ на MA^+) влияет на фазовую стабильность и электротранспортные характеристики материала. Установлено, что с органическим катионом коэффициент Зеебека быстро растет в области температур $T > 400$ К, за счет чего достигается рекордное для поликристаллических образцов значение $zT \approx 0.10$ при 423 К.

Список публикаций по теме диссертации

Статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности и отрасли наук:

[A1] Ivanova A.S., Khanina A.S., Gostishchev P.A., Saranin D.S. Halide perovskites: New materials for thermoelectric application // *Nanobiotechnology Reports*. – 2024. – V. 19. – P. S1-S11 (Импакт-фактор 0,5 (JIF). Объем 1,2 п.л. Вклад автора: 0,6. DOI: 10.1134/S2635167624602754).

[A2] Ivanova A., Novitskii A., Serhiienko I., Guelou G., Sviridova T., Novikov S., Gorshenkov M., Bogach A., Korotitskiy A., Voronin A., Burkov A., Mori T., Khovaylo V. Thermoelectric properties of $\text{In}_1\text{Co}_4\text{Sb}_{12+\delta}$: role of in situ formed InSb precipitates, Sb overstoichiometry, and processing conditions // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2023. – V. 11. – №. 5. – P. 2334-2342 (Импакт-фактор 9,5 (JIF). Объем 0,9 п.л. Вклад автора: 0,3. EDN: STSJLL).

[A3] Ivanova A., Golikova M., Luchnikov L., Gostishchev P., Shetinin I., Voronov V., Saranin D., Khovaylo V. Phase transitions and degradation/oxidation mechanisms in lead-free CsSnI_3 halide perovskites // *Clean Energy*. – 2024. – V. 8. - №. 3. – P. 109-115 (Импакт-фактор 3.7 (JIF), Объем 0.7 п.л. Вклад автора: 0,5. EDN: QGPRSI).

[A4] Ivanova A., Luchnikov L., Muratov D.S., Golikova M., Saranin D., Khanina A., Gostishchev P., Khovaylo V. Stabilization of lead-free bulk CsSnI_3 perovskite thermoelectrics *via* incorporation of TiS_3 nanoribbon clusters // *Dalton Transactions*. – 2025. – V. 54. – P. 7325-7332 (Импакт-фактор 3.3 (JIF), Объем 0.8 п.л. Вклад автора: 0,5. DOI: 10.1039/D5DT00326A).

[A5] Ivanova A., Kutsemako O., Khanina A., Gorbachev P., Golikova M., Shamova I., Volkova O., Luchnikov L., Gostishchev P., Saranin D., Khovaylo V. Composition-dependent thermoelectric properties of hybrid tin perovskites $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_x\text{Cs}_{1-x}\text{SnI}_3$: insights into electrical and thermal transport performance // *Dalton Transactions*. – 2025. – V. 54. – P. 11444-11450 (Импакт-фактор 3.3 (JIF), Объем 0.7 п.л. Вклад автора: 0,5. DOI: 10.1039/D5DT00891C).

Список цитируемой литературы

1. Ioffe A.F., Stil'bans L.S., Iordanishvili E.K., Stavitskaya T.S., Gelbtuch A., Vineyard G. Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling // *Physics Today*. – 1959. – Т. 12. – С. 42.
2. Slack G. A. Thermoelectric Cooling // *CRC Handbook of Thermoelectrics*. – 1995. – С. 407.

3. Rogl G., Grytsiv A., Rogl P., Bauer E., Kerber M.B., Zehetbauer M., Puchegger S. Multifilled nanocrystalline p-type didymium – Skutterudites with $ZT > 1.2$ // *Intermetallics*. – 2010. – T. 18. – №. 12. – C. 2435–2444.
4. Geng H., Ochi T., Suzuki S., Kikuchi M., Ito S., Guo J. Thermoelectric Properties of Multifilled Skutterudites with La as the Main Filler // *J. Electron. Mater.* – 2013. – T. 42. – №. 7. – C. 1999–2005.
5. Rogl G., Grytsiv A., Rogl P., Peranio N., Bauer E., Zehetbauer M., Eibl O. n-Type skutterudites $(R, Ba, Yb)_y Co_4 Sb_{12}$ ($R = Sr, La, Mm, DD, SrMm, SrDD$) approaching $ZT \approx 2.0$ // *Acta Materialia*. – 2015. – T. 95. – C. 201–211.
6. Rogl G., Grytsiv A., Yubuta K., Puchegger S., Bauer E., Raju C., Mallik R.C., Rogl P. In-doped multifilled n-type skutterudites with $ZT = 1.8$ // *Acta Materialia*. 2015. T. 95. C. 201–211.
7. Qin D., Cui B., Meng X., Qin P., Xie L., Zhang Q., Liu W., Cao J., Cai W., Sui J. High thermoelectric performance from high carrier mobility and reduced lattice thermal conductivity in Ba, Yb double-filled Skutterudites // *Materials Today Physics*. – 2019. – T. 8. – C. 128–137.
8. Liu Z., Yang T., Wang Y., Ruan X., Jin C., Xia A. High-performance n-type $CoSb_3$ -based thermoelectric material with vortex and strip-shaped grain structures // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2023. – T. 43. – №. 5. – C. 1985–1991.
9. Li H., Tang X., Zhang Q., Uher C. High performance $In_x Ce_y Co_4 Sb_{12}$ thermoelectric materials with in situ forming nanostructured InSb phase // *Applied Physics Letters*. – 2009. – T. 94. – №. 10. – C. 102114.
10. Visnow E., Heinrich C.P., Schmitz A., de Boor J., Leidich P., Klobes B., Hermann R.P., Müller W.E., Tremel W. On the True Indium Content of In-Filled Skutterudites // *Inorg. Chem. American Chemical Society*. – 2015. – T. 54. – №. 16. – C. 7818–7827.
11. Li H., Su X., Tang X., Zhang Q., Uher C., Snyder G.J., Aydemir U. Grain boundary engineering with nano-scale InSb producing high performance $In_x Ce_y Co_4 Sb_{12+z}$ skutterudite thermoelectrics // *Journal of Materiomics*. – 2017. – T. 3. – №. 4. – C. 273–279.
12. Benyahia M., Ohorodniichuk V., Leroy E., Dauscher A., Lenoir B., Alleno E. High thermoelectric figure of merit in mesostructured $In_{0.25} Co_4 Sb_{12}$ n-type skutterudite // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – T. 735. – C. 1096–1104.
13. Lei Y., Qiu J., Liu R., Li Y., Gao F., Yong C., Wan R., Hu H. Enhanced thermoelectric figure of merit in indium and ytterbium double-filled skutterudite bulk materials through simultaneously optimising power factor and reducing thermal conductivity // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2023. – T. 43. – №. 8. – C. 3370–3375.

14. Rogl G., Grytsiv A., Rogl P., Bauer E., Hohenhofer M., Anbalagan R., Mallik R.C., Schafler E. Nanostructuring of p- and n-type skutterudites reaching figures of merit of approximately 1.3 and 1.6, respectively // *Acta Materialia*. – 2014. – T. 76. – C. 434–448.
15. Rogl G., Ghosh S., Renk O., Yubuta K., Grytsiv A., Schafler E., Zehetbauer M., Mallik R.C., Bauer E., Rogl P. Influence of shear strain on HPT-processed n-type skutterudites yielding $ZT=2.1$ // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – T. 855. – C. 157409.
16. Rogl G., Grytsiv A., Heinrich P., Bauer E., Kumar P., Peranio N., Eibl O., Horky J., Zehetbauer M., Rogl P. New bulk p-type skutterudites $DD0.7Fe2.7Co1.3Sb12-xXx$ ($X=Ge, Sn$) reaching $ZT>1.3$ // *Acta Materialia*. – 2015. – T. 91. – C. 227–238.
17. Ballikaya S., Uzar N., Yildirim S., Salvador J.R., Uher C. High thermoelectric performance of In, Yb, Ce multiple filled $CoSb_3$ based skutterudite compounds // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2012. – T. 193. – C. 31–35.
18. Enhancement of the Multi-Mission Radioisotope Thermoelectric Generator with Efficient Skutterudite Thermoelectric Couples: Current Status of the Skutterudite Technology Maturation Program | AIAA Propulsion and Energy Forum [Электронный ресурс]. URL: <https://arc.aiaa.org/doi/abs/10.2514/6.2016-4817> (дата обращения: 15.01.2025).
19. Holgate T.C., Bennett R., Renomeron L., Keyser S., Chi I., Ni J., Yu K., Caillat T., Pinkowski S. Analysis of Raw Materials Sourcing and the Implications for the Performance of Skutterudite Couples in Multi-Mission Radioisotope Thermoelectric Generators // *J. Electron. Mater.* – 2019. – T. 48. – № 11. – C. 7526–7532.
20. The Technology of Discovery | Wiley Online Books [Электронный ресурс]. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9781119811398#page=277> (дата обращения: 15.01.2025).
21. Lee W., Li H., Wong A.B., Zhang D., Lai M., Yu Y., Kong Q., Lin E., Urban J.J., Grossman J.C., Yang P. Ultralow thermal conductivity in all-inorganic halide perovskites // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2014. – T. 7. – № 2. – C. 812–819.
22. Ivanova A.S., Khanina A.S., Gostishchev P.A., Saranin D.S. Halide Perovskites: New Materials for Thermoelectric Application // *Nanotechnol Russia*. – 2024. – T. 19. – № 1. – C. S1–S11.
23. Haque M.A., Hernandez L.H., Davaasuren B., Villalva D.R., Troughton J., Baran D. Tuning the Thermoelectric Performance of Hybrid Tin Perovskites by Air Treatment // *Advanced Energy and Sustainability Research*. – 2020. – T. 1. – № 2. – C. 2000033.
24. Saini S. и др. Hybrid-Halide Perovskite Thin Film Growth for Thermoelectric Applications // *Journal of Electronic Materials*. – 2020. – T. 49. – № 5. – C. 2890–2894.

25. Tang Y., Qiu Y., Xi L., Shi X., Zhang W., Chen L., Tseng S.-M., Chen S., Snyder G.J. Phase diagram of In–Co–Sb system and thermoelectric properties of In-containing skutterudites // *Energy Environ. Sci. The Royal Society of Chemistry*. – 2014. – T. 7. – № 2. – C. 812–819.
26. Ghosh S., Meledath Valiyaveetil S., Shankar G., Maity T., Chen K.-H., Biswas K., Suwas S., Mallik R.C. Enhanced Thermoelectric Properties of In-Filled $\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ with InSb Nanoinclusions // *ACS Appl. Energy Mater. American Chemical Society*. – 2020. – T. 3. – №. 1. – C. 635–646.
27. V. Khovaylo V., A. Korolkov T., I. Voronin A., V. Gorshenkov M., T. Burkov A. Rapid preparation of $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ with a record-breaking $ZT = 1.5$: the role of the In overfilling fraction limit and Sb overstoichiometry // *Journal of Materials Chemistry A. Royal Society of Chemistry*. – 2017. – T. 5. – №. 7. – C. 3541–3546.
28. Gharleghi A., Hung P.-C., Lin F.-H., Liu C.-J. Enhanced ZT of $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ –InSb Nanocomposites Fabricated by Hydrothermal Synthesis Combined with Solid–Vapor Reaction: A Signature of Phonon-Glass and Electron-Crystal Materials // *ACS Appl. Mater. Interfaces. American Chemical Society*. – 2016. – T. 8. – №. 51. – C. 35123–35131.