

Отзыв официального оппонента
на диссертацию Ивановой Александры Сергеевны
«Влияние легирования и модификации структуры на термоэлектрические свойства скуттерудитов и галогенидных перовскитов», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.11.

Физика полупроводников

Диссертационная работа Ивановой А.С. посвящена исследованию термоэлектрических свойств новых материалов на основе заполненных скуттерудитов и галогенидных перовскитов на основе олова. Эти группы соединений представляют значительный интерес как с фундаментальной точки зрения, так и в контексте разработки высокоэффективных термоэлектрических материалов нового поколения. Оба класса относятся к системам, в которых реализуются механизмы снижения решёточной теплопроводности, характерные для концепции «фононное стекло – электронный кристалл», что открывает возможность достижения повышенных значений термоэлектрической добротности. Данная тематика лежит в русле современных тенденций развития физики и технологии термоэлектричества, направленных на поиск стабильных материалов, кристаллическое строение которых обеспечит принципиальное повышение КПД генераторов на их основе. Число статей по данному направлению, опубликованных в последнее время, очень велико, при этом большинство из разработок сделаны зарубежными авторами. В России количество групп, занимающихся синтезом термоэлектрических халькогенидов или перовскитов, ограничено, поэтому диссертационная работа Ивановой А.С., несомненно, является актуальной.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав и заключения. Работа содержит 148 страниц, включая 61 рисунок, 12 таблиц и список литературы из 257 наименований.

Во введении диссертации последовательно изложены постановка исследовательской задачи, сформулированы цель работы и основные направления исследования. Автор обоснованно подчёркивает актуальность изучения термоэлектрических свойств In-заполненных скуттерудитов и Sn-содержащих галогенидных перовскитов в контексте современных подходов к разработке энергетических материалов. Определены положения, выносимые на защиту, отражающие ключевые экспериментальные результаты, связанные с микроструктурными особенностями, фазовыми переходами и транспортными свойствами исследуемых систем. Представлены данные, подтверждающие достоверность полученных

результатов, указаны личный вклад автора в выполнение работы, формы апробации и публикационная активность.

Первая глава представляет собой обзор современного состояния исследований в области технологии термоэлектрических материалов. Описание 1 главы включает сведения о структурных, электронных и тепловых свойствах скуттерудитов и Sn-содержащих перовскитов. Рассматриваются особенности кристаллической структуры CoSb_3 , механизмы рассеяния фононов и влияние атомов-заполнителей на теплопроводность и транспорт носителей заряда. Приведены данные о фазовых модификациях CsSnI_3 , дефектной химии системы $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ и об основных факторах, влияющих на стабильность Sn-перовскитов. Обсуждаются современные методы синтеза гибридных соединений $\text{Cs}_{1-x}\text{MA}_x\text{SnI}_3$ и особенности их электронного транспорта. Завершает главу систематизация нерешённых вопросов, послуживших основанием для формулировки исследовательских задач диссертационной работы.

Вторая глава посвящена методам синтеза исследуемых материалов и использованным экспериментальным подходам. Описаны методические подходы к получению скуттерудитов, включающие индукционную плавку, спиннингование расплава и искровое плазменное спекание, с указанием ключевых технологических параметров, определяющих формирование микроструктуры и фазового состава. Подробно изложены условия синтеза CsSnI_3 и гибридных $\text{Cs}_{1-x}\text{MA}_x\text{SnI}_3$ включая температурный контроль и меры по предотвращению окисления. Во второй части главы представлены основные исследовательские методики, использованные автором: для структурного анализа применялись методы рентгеновской дифракции, рамановской спектроскопии, электронной микроскопии (включая энергедисперсионную спектроскопию для локального анализа состава). Также подробно описаны методики измерения термоэлектрических характеристик. Дан анализ обоснованности выбора использованных методик и их соответствия задачам диссертационного исследования.

Третья глава содержит результаты исследования скуттерудитов $\text{In}_1\text{Co}_4\text{Sb}_{12+\delta}$. Автор последовательно рассматривает влияние режимов синтеза на формирование микроструктуры, включая распределение и размеры включений InSb . На основе комплекса структурных и транспортных измерений показано, что различия в морфологии существенно отражаются на механизмах как теплового, так и электронного транспорта и приводят к изменению значений термоэлектрической добротности zT . Представлены температурные зависимости электропроводности, коэффициента Зеебека и теплопроводности, а также проведено обсуждение взаимосвязи микроструктурных особенностей с транспортными характеристиками исследуемых образцов.

Четвёртая глава посвящена анализу фазовых превращений и деградации перовскита CsSnI_3 при воздействии воздуха. Представлены результаты рентгеновской дифракции, рамановской спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, позволяющие проследить последовательность фазовых переходов и изменения валентного состояния Sn. Показано, что фазовая нестабильность реализуется уже на начальных этапах синтеза и сопровождается формированием вторичных фаз Cs_2SnI_6 и оксидных/гидроксидных соединений. Обсуждается влияние выявленных структурных изменений на электрические свойства материала.

Пятая глава рассматривает синтез и свойства гибридных перовскитов $\text{Cs}_{1-x}\text{MA}_x\text{SnI}_3$. Автор демонстрирует, что выбор условий низкотемпературного синтеза влияет на стабильность валентного состояния Sn^{2+} и, в частности, предотвращает переход в высокотемпературную модификацию. Приведены результаты экспериментальных исследований температурной зависимости электропроводности, коэффициента Зеебека и коэффициента теплопроводности, выполнено сопоставление с данными литературы. Показано, что материал может достигать значений zT , сопоставимых с лучшими результатами для Sn-содержащих объёмных термоэлектриков.

В заключении кратко сформулированы основные итоги исследования, отражающие вклад автора в изучение микроструктурных и фазовых эффектов в скуттерудитах и Sn-перовскитах, и обозначены направления возможного дальнейшего развития темы.

В рамках выполнения исследований Ивановой А.С. был получен ряд интересных с фундаментальной и с практической точек зрения результатов.

Так, установлено, что условия синтеза и последующей обработки скуттерудитов существенно влияют на распределение включений InSb в матрице CoSb_3 , что определяет различия в механизмах теплового транспорта и, как следствие, в величине термоэлектрической добротности zT . Для поликристаллических скуттерудитов было установлено наличие дополнительного механизма рассеяния фононов на межфазных границах, действующего совместно с механизмами рассеяния на наноструктурных и атомарных неоднородностях. Наличие этого механизма обуславливает снижение коэффициента теплопроводности.

Также автором проведено детальное исследование процессов деградации перовскита CsSnI_3 при контакте с воздухом, что позволило проследить последовательность фазовых превращений и закономерности изменения валентного состояния олова.

Наконец, показана возможность синтеза гибридных перовскитов $\text{Cs}_{1-x}\text{MA}_x\text{SnI}_3$ при низких температурах, а также изучены их термоэлектрические характеристики, в результате

чего было продемонстрировано достижение $zT = 0,1$ при 423 К, что является одним из наиболее высоких для данного класса материалов значений.

Несмотря на положительную общую оценку, ряд моментов требует уточнения и обсуждения.

1. В литературном обзоре совершенно избыточным представляется рассмотрение истории термоэлектричества, выполненное автором в разделе 1.1. Сведения, представленные в данном разделе, являются общеизвестными и не имеют прямого отношения к работам, выполненным в диссертационном исследовании.

2. Некоторые термины или фразы, использующиеся в литературном обзоре, неудачно либо неверно переведены из англоязычных источников. Например, «способны принимать широкий спектр структур» (видимо, от английского «host»), «твёрдорастворные искажения», «концентрации носителя», «атомов индия, **дребезжащих** в больших икосаэдрических пустотах решетки» (видимо от «rattling»), «фактора качества» (судя по размерности, фактора мощности) и др.

3. В оригинальных главах 3-5 дополнительно перечислены экспериментальные методики, которые были использованы для экспериментального исследования отдельных структур, описанных в каждой из глав. Например, образцы, описанные в Главе 5, исследовались на дифрактометре TDM-20, тогда как в главе 2 заявляется, что для рентгенофазового анализа использовался дифрактометр ДРОН. Лучшим стилем представления было бы перенести все методические описания в главу 2, а в оригинальных главах оставить только краткие упоминания использованных методов.

4. В Главе 2 для нахождения плотности объёмного материала приведена формула (2.4). Однако, не указано, что речь идёт о приведённой плотности многокомпонентного материала. Это вносит неопределённость, поскольку похожими символами обозначается также и масса образцов, измеренная на воздухе и в воде.

5. Не расшифровывается и не обсуждается физический смысл параметра η , введённого формулой (1.5) на стр.17.

Указанные замечания, преимущественно, относятся к оформлению работы, и не умаляют в целом положительной её оценки. Диссертация является самостоятельным и завершённым исследованием, результаты которого обладают новизной и представляют интерес для дальнейшего развития экспериментальных исследований в области термоэлектрических материалов. Основные выводы опубликованы в рецензируемых научных журналах, отражены в автореферате и докладывались на научных конференциях. Изложение работы последовательное, аккуратное и выдержанное в академическом стиле. Диссертационная работа отвечает требованиям, установленным Московским

государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.3.11. Физика полупроводников (по физико-математическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, а также оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Иванова Александра Сергеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.11. Физика полупроводников.

Официальный оппонент:

Ведущий научный сотрудник научно-исследовательского физико-технического института, отдел твердотельной электроники и оптоэлектроники, лаборатория спиновой и оптической электроники Национального исследовательского Нижегородского государственного университета имени Н.И. Лобачевского,

10.12.2025

доктор физико-математических наук



Дорохин Михаил Владимирович

Контактные данные:

тел.: 8 (831) 262-31-20, e-mail: dorokhin@nifti.unn.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

01.04.10 – Физика полупроводников

Адрес официального оппонента:

603950, г. Нижний Новгород, просп. Гагарина, д.23, корп.3

Тел.: 8 (831) 262-31-20

эл. почта: dorokhin@nifti.unn.ru

