

Заключение диссертационного совета МГУ.013.5  
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

Решение диссертационного совета от «18» декабря 2025 г. № 1  
О присуждении Ивановой Александре Сергеевне, гражданке Республики Казахстан, ученой степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация «Влияние легирования и модификации структуры на термоэлектрические свойства скуттерудитов и галогенидных перовскитов» по специальности 1.3.11 Физика полупроводников принята к защите диссертационным советом МГУ.013.5, протокол № 44 от 30.10.2025.

Соискатель Иванова Александра Сергеевна 1998 года рождения, с 2021 по 2025 год осваивала программу подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре по направлению подготовки 22.06.01 «Технологии материалов» Института новых материалов Национального исследовательского технологического университета «МИСИС».

В настоящее время соискатель работает младшим научным сотрудником на кафедре судебной экспертизы и физического материаловедения Института приоритетных технологий Волгоградского государственного университета.

Диссертация выполнена на кафедре функциональных наносистем и высокотемпературных материалов Института новых материалов Национального исследовательского технологического университета «МИСИС».

Научный руководитель – доктор физико-математических наук, доцент, профессор кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов Института новых материалов Национального исследовательского технологического университета «МИСИС» Ховайло Владимир Васильевич.

Официальные оппоненты:

Дорохин Михаил Владимирович – доктор физико-математических наук, доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории спиновой и оптической электроники отдел твердотельной электроники и оптоэлектроники Научно-

исследовательского физико-технического института Национального исследовательского Нижегородского государственного университета имени Н.И. Лобачевского;

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

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

дали положительные отзывы на диссертацию.

Выбор официальных оппонентов обосновывался их компетентностью в области физики полупроводников, в том числе в области исследований электро- и теплофизических свойств полупроводниковых материалов, подтвержденной наличием публикаций в высокорейтинговых журналах и рядом выполненных научно-исследовательских работ по данной тематике. Официальные оппоненты не имеют совместных проектов и публикаций с соискателем.

Соискатель имеет 11 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 5 работ, из них 5 статей, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.3.11 Физика полупроводников (физико-математические науки).

Список наиболее важных авторских публикаций по теме диссертации:

1. **Ivanova A.S.**, Khanina A.S., Gostishchev P.A., Saranin D.S. Halide perovskites: New materials for thermoelectric application // Nanobiotechnology Reports. – 2024. – V. 19. – №. Suppl 1. – P. S1-S11 (Импакт-фактор 0,5 (JIF). Объем 1,2 п.л. Вклад автора: 0,6. EDN: NFQFXX).

2. **Ivanova A.**, Novitskii A., Serhienko 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).

3. **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  $\text{CsSnI}_3$  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).

4. **Ivanova A.**, Luchnikov L., Muratov D.S., Golikova M., Saranin D., Khanina A., Gostishchev P., Khovaylo V. Stabilization of lead-free bulk  $\text{CsSnI}_3$  perovskite thermoelectrics *via* incorporation of  $\text{TiS}_3$  nanoribbon clusters // Dalton Transactions. – 2025. – V. 54. – P. 7325-7332 (Импакт-фактор 3.3 (JIF), Объем 0.8 п.л. Вклад автора: 0,5. EDN: OAYYED).

5. **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. EDN: DRNKYD).

На диссертацию и автореферат поступило 5 дополнительных отзывов, все положительные.

Диссертационный совет отмечает, что представленная диссертация на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором комплексных исследований получены новые научно обоснованные результаты, имеющие существенное значение для развития физики и технологии термоэлектрических материалов. Работа отличается высокой степенью актуальности, обусловленной необходимостью разработки эффективных, экологичных и технологически доступных материалов для преобразования тепла в электрическую энергию.

Показано, что использование последовательности «индукционная плавка – спиннингование – искровое плазменное спекание» позволяет получать материалы с контролируемым распределением вторичной фазы InSb, формирующейся *in situ* и играющей ключевую роль в снижении решёточной теплопроводности. Установлено, что изменение удельного содержания и морфологии преципитатов InSb приводит к различию значений термоэлектрической эффективности  $zT$  образцов одинакового номинального состава более чем в два раза. Максимальная величина  $zT \approx 1,3$  при 700 К получена для скуттерудита, синтезированного с применением комбинированной обработки, и является одним из наивысших значений для однозаполненных систем данного класса. Показано, что метод реакционного искрового плазменного спекания обеспечивает сокращение времени получения скуттерудитов примерно в 14 раз по сравнению с традиционным твёрдофазным синтезом без ухудшения их эксплуатационных свойств.

Значительное внимание уделено исследованию фазовой стабильности и механизмов деградации перовскита CsSnI<sub>3</sub>. Автором выявлено, что при воздействии воздуха происходит многостадийная трансформация структуры: переход чёрной орторомбической фазы (Pnam) в жёлтую фазу Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> (Pnma) с одновременным окислением Sn<sup>2+</sup> до Sn<sup>4+</sup> и образованием вторичных соединений типа SnI<sub>4</sub> и Sn(OH)<sub>4</sub>. Показано, что процессы окисления и изменения морфологии поверхности начинаются уже в первые часы контакта с атмосферой, однако *p*-тип проводимости в образцах сохраняется благодаря формированию пассивирующего поверхностного слоя. Автором разработан низкотемпературный метод синтеза гибридных Sn-содержащих перовскитов Cs<sub>1-x</sub>MA<sub>x</sub>SnI<sub>3</sub> (T = 433 К), позволяющий стабилизировать валентное состояние Sn<sup>2+</sup> и избежать перехода в высокотемпературную кубическую модификацию. Установлено, что изменение содержания метиламмония позволяет управлять концентрацией носителей и особенностями теплопереноса. Впервые охарактеризованы термоэлектрические свойства поликристаллического MA<sub>x</sub>SnI<sub>3</sub>, для которого получено рекордное значение  $zT \approx 0,10$  при 423 К, обусловленное ростом коэффициента Зеебека при отсутствии структурной

деградации до 443 К. Показано, что оптимизация микроструктуры, контролируемое формирование вторичных фаз, мультилегирование и разработка низкотемпературных методов синтеза являются эффективными стратегиями повышения термоэлектрической эффективности. Полученные результаты имеют важное практическое значение для создания энергоэффективных генераторов средней и низкой температуры, включая гибкие термоэлектрические системы нового поколения.

Диссертация представляет собой самостоятельное законченное исследование, обладающее внутренним единством. Положения, выносимые на защиту, содержат новые научные результаты и свидетельствуют о личном вкладе автора в науку:

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  $\text{In}_1\text{Co}_4\text{Sb}_{12+\delta}$  значения термоэлектрической эффективности  $zT$  отличаются 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  $\text{In}_1\text{Co}_4\text{Sb}_{12+\delta}$ , синтезированном методом индукционной плавки с последующим отжигом, спиннингованием и искровым плазменным спеканием (ИПС).

2. При выдержке перовскита  $\text{CsSnI}_3$  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  $\text{CsSnI}_3$  (Pnam) переходит в жёлтую орторомбическую фазу  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  (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  $\text{Sn}^{2+}$  на  $\text{Sn}^{4+}$ , и приводит к

образованию фазы  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ , оксидных и гидроксидных соединений  $\text{SnI}_4$  и  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ .

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

4. Рекордное для поликристаллических образцов значение термоэлектрической эффективности ( $zT \approx 0.10$  при  $423 \text{ K}$ ) гибридного перовскита  $\text{MASnI}_3$  достигается за счет быстрого роста коэффициента Зеебека при  $T > 400 \text{ K}$ , который обусловлен отсутствием деградации орторомбической перовскитной структуры до  $443 \text{ K}$ .

На заседании 18.12.2025 диссертационный совет принял решение присудить Ивановой А.С. ученую степень кандидата физико-математических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 6 докторов наук по специальности 1.3.11. Физика полупроводников, участвовавших в заседании, из 22 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 16, против – нет, недействительных бюллетеней – 1.

Председатель диссертационного совета МГУ.013.5

Доктор физико-математических наук,  
профессор

Перов Николай Сергеевич

Ученый секретарь диссертационного совета МГУ.013.5

кандидат физико-математических наук

Шапаева Татьяна Борисовна

18.12.2025