

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

Диссертация Ивановой А.С. посвящена исследованию термоэлектрических свойств двух классов материалов, представляющих значительный интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения: заполненных скуттерудитов $\text{In}_1\text{Co}_4\text{Sb}_{12+\delta}$ и гибридных перовскитов $\text{CsSnI}_3\text{--Cs}_{1-x}\text{MA}_x\text{SnI}_3$. Обе системы относятся к группе материалов, в которых реализуется концепция «фононного стекла – электронного кристалла», позволяющая достичь больших значений термоэлектрической эффективности ZT . Большой интерес к исследованию подобных материалов обусловлен проблематикой разработки экологически безопасных термоэлектрических генераторов энергии, которые позволят решить современные задачи повышения эффективности преобразования так называемого бросового тепла в электроэнергию. Таким образом, диссертационная работа Ивановой А.С., в которой использован большой комплекс методов для синтеза материалов, выполнены детальные исследования структурных и термоэлектрических свойств и проведен анализ влияния микроструктуры на термоэлектрические свойства заполненных скуттерудитов и механизмов деградации структурных и термоэлектрических гибридных перовскитов, 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 сформулированы цель и основные задачи исследования, обоснована актуальность работы, вытекающая из необходимости создания высокоэффективных термоэлектрических материалов для низко- и высокотемпературных приложений. Приведены положения, выносимые на защиту, раскрывающие ключевые результаты, связанные с влиянием методов синтеза, легирования и фазовых превращений на термоэлектрические свойства скуттерудитов и Sn-содержащих галогенидных перовскитов.

В первой главе представлен развёрнутый обзор литературы, посвящённый современному состоянию исследований в области термоэлектрических материалов на основе CoSb_3 и Sn-содержащих галогенидных перовскитов. Рассмотрены структурные особенности и дефектная химия скуттерудитов, влияние атомов-заполнителей на процессы

фононного рассеяния и рост термоэлектрической эффективности, а также литературные данные об электронных и тепловых свойствах безсвинцовых перовскитов CsSnI_3 и гибридных соединений $\text{Cs}_{1-x}\text{MA}_x\text{SnI}_3$. Особое внимание уделено вопросам деградации Sn-перовскитов, механизмам окисления Sn^{2+} , особенностям фазовых превращений и факторам, определяющие стабильность органо-неорганических систем. На основании анализа литературы сформулированы основные проблемы, определяющие актуальность исследования, и задачи диссертационной работы.

Во второй главе приведено подробное описание методов синтеза исследуемых материалов, включая получение In-заполненных скуттерудитов различными технологическими маршрутами, а также особенности синтеза галогенидных перовскитов CsSnI_3 и гибридных соединений $\text{Cs}_{1-x}\text{MA}_x\text{SnI}_3$. Описаны экспериментальные методы, использованные в диссертационной работе: рентгеновская дифракция, спектроскопия комбинационного рассеяния, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, измерение электрической проводимости, коэффициента Зеебека, теплопроводности. Обоснован выбор методических подходов для анализа микроструктуры, фазовых превращений и дефектных состояний исследуемых систем.

В третьей главе представлены результаты исследования термоэлектрических свойств скуттерудитов $\text{In}_1\text{Co}_4\text{Sb}_{12+\delta}$ и влияния условий их синтеза на структурные и транспортные характеристики. Показано, что морфология и распределение включений вторичной фазы InSb существенно зависят от выбранного технологического маршрута и определяют многомасштабное фононное рассеяние, приводя к снижению теплопроводности и повышению термоэлектрической эффективности. Установлено, что различия в микроструктуре могут изменять величину ZT более чем в два раза, а для оптимизированных образцов достигаются значения $ZT \approx 1,3$ при температурах порядка 700 К. Выполнено сопоставление температурных зависимостей электрической проводимости, коэффициента Зеебека и теплопроводности, обсуждены механизмы электронного и теплового транспорта.

В четвёртой главе рассмотрены процессы деградации безсвинцового перовскита CsSnI_3 под воздействием атмосферных условий. На основе данных рентгеновской дифракции, спектроскопии комбинационного рассеяния и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлена последовательная цепочка фазовых превращений $\text{Pnam} \rightarrow \text{Pnma} \rightarrow \text{Cs}_2\text{SnI}_6$ с параллельным образованием SnI_4 и гидроксидных форм Sn при контакте с влагой. Показано, что деградация начинается на ранних временных масштабах и сопровождается изменением валентного состояния олова, что влияет на оптические и электрические характеристики материала. Проведён анализ влияния структурных

изменений на транспортные свойства и обсуждены механизмы поверхностных процессов, определяющих кинетику превращений.

В пятой главе представлены результаты исследования гибридных перовскитов $\text{Cs}_{1-x}\text{MA}_x\text{SnI}_3$, синтезированных при низких температурах. Показано, что введение органического катиона MA^+ стабилизирует перовскитную структуру, предотвращая переход в высокотемпературную кубическую фазу и обеспечивая сохранение Sn^{2+} . Изучены электрические и тепловые свойства полученных образцов, установлены особенности температурной зависимости коэффициента Зеебека и электропроводности, проведено сравнение с литературными данными. Для образца MASnI_3 получено значение $zT \approx 0.10$ при 423 К, что является одним из лучших результатов для объёмных Sn-перовскитов.

В заключении диссертационной работы приведены основные результаты и выводы.

Среди результатов, полученных автором в ходе выполнения диссертационной работы, можно отметить следующие:

1. Установлено влияние методов синтеза на формообразование и распределение включений вторичной фазы InSb в матрице In-заполненных скуттерудитов $\text{In}_1\text{Co}_4\text{Sb}_{12+\delta}$. Показано существенное влияние особенностей микроструктуры на тепловые и транспортные свойства образцов, что приводит к значительному (более чем в два раза) изменению термоэлектрической добротности ZT в образцах одного и того же номинального состава. Достигнутое значение $ZT \approx 1.3$ является одним из лучших для однозаполненных скуттерудитов.

2. Выполнено комплексное исследование деградации безсвинцового перовскита CsSnI_3 , включающее рентгеновскую дифракцию, спектроскопию комбинационного рассеяния и рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию. Показано, что при воздействии воздуха реализуется последовательная цепочка фазовых превращений $\text{Pnam} \rightarrow \text{Pnma} \rightarrow \text{Cs}_2\text{SnI}_6 + \text{SnI}_4 + \text{Sn}(\text{OH})_4$, сопровождающаяся окислением Sn^{2+} до Sn^{4+} .

3. Разработан низкотемпературный синтез гибридных перовскитов $\text{Cs}_{1-x}\text{MA}_x\text{SnI}_3$, позволяющий сохранить валентное состояние Sn^{2+} и предотвратить переход в кубическую модификацию при температурах до ≈ 443 К.

4. Впервые охарактеризованы термоэлектрические свойства поликристаллического MASnI_3 , для которого достигнуто $zT \approx 0.10$ при 423 К, что является одним из наиболее высоких значений для Sn-содержащих объёмных перовскитов.

В качестве замечаний по диссертационной работе А.С. Ивановой можно отметить следующие:

1. В главе 3 утверждается, что “микроструктурные особенности... определяют снижение теплопроводности”, но механизмы формирования этих особенностей не обсуждаются.

2. В главе 4 писаны фазовые переходы CsSnI_3 . В исходном образце обнаруживались две фазы: орторомбическая перовскитная фазы с пространственной группой $R\bar{4}2m$ и орторомбическая фаза Y-CsSnI_3 с пространственной группой $R\bar{4}ma$. После окисления возрастало количество фазы Y-CsSnI_3 и наблюдалось образование кубической фазы Cs_2SnI_6 , однако не приведена термодинамическая схема или диаграмма стабильности, что затрудняет обобщение результатов. Для этой цели было бы полезно предложить кинетическую модель деградации или хотя бы привести оценку скорости окисления при разных условиях (влажность, температура, инертная атмосфера).

3. В главе 5 говорится о “быстром росте коэффициента Зеебека при $T > 400 \text{ K}$ ”, но анализ механизмов, приводящих к этому росту, не приводится.


4. Принимая во внимание относительно быструю деградацию структурных свойств изученных в работе гибридных перовскитов, было бы целесообразно исследовать воспроизводимость термоэлектрических свойств (рис. 5.6, 5.7) при нескольких циклах нагрева-охлаждения.

Представленные замечания не снижают общей положительной оценки диссертационной работы, которая представляет собой самостоятельное и завершённое научное исследование. Полученные результаты являются актуальными, обладают новизной и представляют несомненный научный интерес. Актуальность темы, корректность используемых методов, достоверность экспериментальных данных и существенный личный вклад автора не вызывают сомнений. Основные результаты диссертационной работы отражены в публикациях в рецензируемых научных изданиях, докладывались на российских и международных конференциях. Материал изложен последовательно и ясно, а автореферат адекватно отражает содержание диссертации и её основные выводы.

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.

Соискатель Иванова Александра Сергеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.11. Физика полупроводников.

Официальный оппонент:

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

5.12.2025

Контактные данные:

тел.: 8 (495) 939-11-47, e-mail: kulb@mig.phys.msu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация: 01.04.07 – Физика твердого тела

Адрес официального оппонента:

119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, строение 8

Тел.: 8 (495) 939-11-47; эл. почта: kulb@mig.phys.msu.ru

Подпись В.А. Кульбачинского удостоверяю

и.о. декана физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова,
профессор,

доктор физико-математических наук



В.В. Белокуров