

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 Александры Сергеевны посвящена комплексному исследованию двух групп термоэлектрических материалов – In-заполненных скуттерудитов и галогенидных перовскитов, характеризующихся высокой чувствительностью к условиям получения, фазовым превращениям и изменению микроструктуры. Выбор объектов исследования является обоснованным, как с точки зрения фундаментальной науки, так и с позиции их потенциальной технологической применимости. Скуттерудиты и Sn-содержащие перовскиты рассматриваются как перспективные термоэлектрические материалы нового поколения благодаря возможности целенаправленного управления их структурой на микро- и наномасштабных уровнях, что напрямую влияет на параметры теплового и электронного транспорта. Следует отметить, что для обоих классов материалов характерна выраженная зависимость функциональных свойств от условий синтеза – температурных режимов, скорости охлаждения, чистоты исходных компонентов, степени гомогенизации, а также факторов, определяющих формирование дефектов и вторичных фаз. В этом контексте диссертационная работа отличается комплексностью подхода: автор не ограничивается использованием стандартных методик, а последовательно анализирует, каким образом изменения в методических подходах к получению образцов определяют конечную микроструктуру и её влияние на термоэлектрические характеристики исследуемых систем.

Работа выполнена на высоком научном уровне с применением комплекса аналитических методов, обеспечивающих достоверное определение фазового состава, морфологии и структурных характеристик полученных материалов, а также контроль их изменений в процессе синтеза, термической обработки и экспонирования на воздухе. Использование рентгеновской дифракции, рамановской спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в сочетании с измерениями параметров теплового и электронного транспорта обеспечивает методическую обоснованность исследования и согласованность полученных результатов. Междисциплинарный характер проведённого исследования позволяет последовательно рассматривать вопросы физики твёрдого тела, химии материалов и технологических

особенностей получения образцов. Такой подход обеспечивает установление взаимосвязи между условиями синтеза, структурным состоянием и функциональными характеристиками исследуемых систем, что повышает достоверность и корректность интерпретации полученных данных.

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* обозначена актуальность исследования, сформулированы цель и задачи работы, раскрыта методологическая основа, определены положения, выносимые на защиту, а также приведены сведения о достоверности и апробации результатов.

Первая глава содержит обзор литературных данных о скуттерудитах и перовскитах, включая особенности структуры, механизмы фононного рассеяния, влияние легирования на электронные свойства и основные подходы к контролю микроструктуры при синтезе. Особое внимание уделено вопросам стабильности галогенидных перовскитов и влиянию условий получения на их фазовое поведение.

Вторая глава посвящена методам получения исследуемых материалов и включает описание применяемых подходов у скуттерудитов – плавки, механического помола, спиннингования расплава и искрового плазменного спекания. Рассмотрены условия получения перовскитов CsSnI_3 и гибридных $\text{Cs}_{1-x}\text{MA}_x\text{SnI}_3$. Подробно представлены используемые методики структурного, микроскопического и спектроскопического анализа, методы измерения транспортных характеристик и процедуры контроля фазового состава образцов.

Третья глава содержит результаты исследования влияния технологических режимов на формирование микроструктуры скуттерудитов. Показано, что различия в условиях плавки, скорости охлаждения и параметрах последующего спекания приводят к изменению распределения и размеров InSb -включений. Эти микроструктурные особенности оказывают определяющее влияние на тепловой транспорт и величину параметра ZT , что подтверждается совокупностью структурных и транспортных измерений.

Четвёртая глава посвящена анализу стабильности перовскита CsSnI_3 при контакте с воздухом. На основе данных рентгеновской дифракции, рамановской спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии прослежена последовательность фазовых превращений и изменение валентного состояния олова, сопровождающееся формированием вторичных фаз. Установлено, что материал обладает высокой чувствительностью к воздействию воздуха, что приводит к заметным изменениям его структуры и свойств уже на ранних этапах экспонирования.

Пятая глава рассматривает особенности низкотемпературного синтеза гибридных перовскитов $Cs_{1-x}MA_xSnI_3$. Автор показывает, что выбор условий синтеза позволяет стабилизировать Sn^{2+} и сохранить перовскитную структуру. Представлены результаты транспортных измерений для серии образцов, демонстрирующие влияние органического компонента на электропроводность, коэффициент Зеебека и теплопроводность. Полученные данные подтверждают перспективность данного класса материалов для дальнейших исследований в области термоэлектричества.

В *заключении* отражены основные результаты и обозначены перспективы дальнейших исследований.

В результате проведённого исследования Ивановой А.С. получен комплекс новых данных о взаимосвязи методов получения, микроструктурных особенностей и термоэлектрических свойств двух классов материалов – In-заполненных скуттерудитов и Sn-содержащих галогенидных перовскитов. Основные результаты работы заключаются в следующем:

Установлены закономерности формирования микроструктуры In-заполненных скуттерудитов в зависимости от методов синтеза. Показано, что сформированные при различных режимах микроструктурные особенности определяют характер рассеяния фононов на разных структурных уровнях и обеспечивают достижение высоких значений термоэлектрической эффективности, достигающих $ZT \approx 1,3$ при температурах порядка 700 К.

Комплексное исследование деградации перовскита $CsSnI_3$ позволило проследить последовательность фазовых переходов при экспонировании материала на воздухе, установить изменение валентного состояния олова и появление вторичных фаз, существенно влияющих на электронные и оптические свойства.

Разработана низкотемпературная методика синтеза гибридных перовскитов $Cs_{1-x}MA_xSnI_3$, обеспечивающая стабилизацию Sn^{2+} и предотвращение перехода в высокотемпературную модификацию. Исследованы электрические и тепловые свойства полученных соединений, установлено влияние органического компонента на механизмы электронного и теплового транспорта. Впервые получены данные о термоэлектрических параметрах поликристаллического MA_3SnI_3 , для которого достигнуто значение $ZT \approx 0,10$ при 423 К.

При общей положительной оценке выполненного исследования следует отметить ряд вопросов, которые, на мой взгляд, нуждаются в дополнительном уточнении для усиления физической интерпретации результатов и повышения методической прозрачности представленных данных.

1. В работе недостаточно подробно рассмотрен вопрос термической стабильности исследуемых материалов. Для подтверждения устойчивости полученных характеристик целесообразно провести испытания, включающие несколько циклов нагрева и охлаждения, а также длительную выдержку образцов при рабочих температурах. Отсутствие данных о стабильности микроструктуры и возможных изменениях её состояния при термической нагрузке ограничивает полноту оценки эксплуатационной пригодности материалов и затрудняет выводы о долговременной сохранности их функциональных свойств.

2. В ряде представленных графиков температурных зависимостей и структурных характеристик отсутствуют сведения об экспериментальных погрешностях либо о разбросе значений, полученных для нескольких образцов, синтезированных при одинаковых условиях.

3. Описание методики низкотемпературного синтеза гибридных перовскитов в основном сосредоточено на выборе температурного режима, однако остаётся неясным, в какой степени варьирование газовой атмосферы, скорости нагрева и времени выдержки влияет на формирование конечной структуры материала. С учётом высокой чувствительности подобных соединений к условиям внешней среды целесообразно было бы привести оценку воспроизводимости получаемых свойств для разных партий образцов либо, по крайней мере, указать диапазон вариаций транспортных характеристик. Такая информация позволила бы более полно оценить надёжность методики и устойчивость полученных результатов.

Приведенные замечания не затрагивают сути защищаемых положений, выводов и не влияют на общую положительную оценку полученных результатов. Их учёт позволил бы сделать интерпретацию физических механизмов более полной, а методическую часть – более прозрачной. Вместе с тем диссертация представляет собой завершённое исследование, выполненное на современном экспериментальном уровне. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова. 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. Диссертационное исследование оформлено согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук 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 Института перспективных материалов и технологий федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники», доктор технических наук,

доктор технических наук

Штерн Максим Юрьевич

05.12.2025г.

Контактные данные

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

2.2.3. Технология и оборудование для производства материалов и приборов электронной техники.

Адрес официального оппонента:

124489, г. Москва, г. Зеленоград, площадь Шокина, дом 1

Тел.: 8 (499) 710-14-98

эл. почта: m.y.shtern@org.miet.ru

подпись Штерна Максима Юрьевича удосто

Ученый секретарь МИЭТ, к.т.н.

Козлов А.В.