

«УТВЕРЖДАЮ»
проректор по научной работе
А.И. Бирюков
«05» сентября 2025 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации – Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Челябинский государственный университет» на диссертационную работу Аргунова Ефима Владимировича на тему «Влияние легирования и внешнего магнитного поля на термоэлектрические свойства $PbSnS_2$ и $CuCrTiS_4$ » представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.11. - Физика полупроводников

Актуальность работы

В условиях современного перехода к устойчивым энергетическим системам и растущей роли возобновляемых источников энергии актуальность поиска новых эффективных технологий преобразования энергии становится особенно значимой. Термоэлектрические преобразователи энергии, способные преобразовывать избыточную тепловую энергию в электрическую без движущихся частей и выбросов, представляют собой многообещающую платформу для повышения энергоэффективности и снижения экологического воздействия. Тем не менее, существующие термоэлектрические генераторы (ТЭГ) характеризуются сравнительно низким коэффициентом полезного действия — порядка 10-12%, что существенно ограничивает их широкое применение. Основой повышения эффективности ТЭГ является разработка полупроводниковых материалов с высокой термоэлектрической добротностью (zT), достигаемой за счет оптимального сочетания больших значений коэффициента Зеебека, высокой электропроводности и низкой теплопроводности.

В связи с этим особый интерес вызывают халькогенидные соединения, в частности тройные халькогениды, которые демонстрируют перспективные термоэлектрические характеристики благодаря своим структурным и электронным

особенностям. Так, материал PbSnS_2 привлекает внимание исследователей из-за сочетания низкой теплопроводности и высокого коэффициента Зеебека, что обуславливает высокий потенциал его использования в термоэлектрических устройствах при высоких температурах. Однако низкая электропроводность остается ключевым барьером для реализации максимального потенциала материала. Легирование с применением подходящих донорных или акцепторных элементов (Bi, Cl, F, Br, P) рассматривается как эффективный способ увеличения концентрации носителей заряда с минимальным ущербом для других термоэлектрических параметров.

Помимо традиционных подходов, значительный научный интерес вызывает внедрение спиновых степеней свободы в процессы термоэлектрического преобразования. Спин-калоритронные эффекты и поперечные термоэлектрические явления открывают новые возможности для существенного улучшения эффективности за счет использования спинового транспорта и магнонных возбуждений в магнитных халькогенидах. Особенно перспективными представляются материалы с низкой теплопроводностью и магнитоактивными переходными металлами, такими как CuCrTiS_4 , демонстрирующие уникальные магнитотермоэлектрические эффекты и возможность управления термоэлектрическими свойствами внешним магнитным полем.

В совокупности, интеграция легирования и спиновых эффектов в термоэлектрические материалы халькогенидов является актуальным направлением, способным не только повысить эффективность преобразования энергии, но и расширить функциональные возможности современных термоэлектрических технологий.

Актуальность работы также подтверждается ее выполнением при поддержке Минобрнауки России в рамках гранта РФФИ (код проекта 25-79-20036).

В представленной диссертационной работе автором выполнен значительный объем экспериментальных и теоретических исследований, которые позволили получить ряд новых научных результатов. Среди основных результатов, заслуживающих отдельного внимания, следует выделить следующие:

- 1) Легирование висмутом поликристаллических образцов $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{SnS}_2$ привело к существенному увеличению электропроводности с 83.5 до 1588 См/м при температуре 750 К. При этом максимальное значение термоэлектрической

добротности достигло 0.55 для состава с концентрацией компонента замещения $x = 0.05$.

- 2) Введение хлора в состав $\text{PbSnS}_{(2-x)}\text{Cl}_x$ способствовало увеличению подвижности носителей с 9.54 до 931.12 $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ при 415 К. Электропроводность образцов выросла с 116 до 1646 $\text{См}/\text{м}$ в температурном диапазоне 550–750 К, что обеспечило коэффициент мощности 0.25 $\text{мВт}/(\text{м}\cdot\text{К}^2)$ при 750 К для состава $\text{PbSnS}_{1.94}\text{Cl}_{0.06}$.
- 3) Проведены теоретические расчёты влияния легирования бромом, фосфором и фтором на электрофизические свойства соединения $\text{PbSnS}_{(2-x)}\text{M}_x$. Установлено, что допирование фосфором при $x = 0.5$ вызывает значительное вырождение энергетических уровней, в то время как введение брома и фтора сохраняет зонную структуру, характерную для узкозонных полупроводников.
- 4) Кроме того, в работе разработана и уточнена модель, основанная на кинетическом уравнении Больцмана, для описания магнитотермоэлектрических эффектов в невырожденных полупроводниках с произвольной ориентацией магнитной индукции.
- 5) Отдельно следует отметить применение методов машинного обучения для анализа теоретических и экспериментальных данных. Использование данных методов позволило протестировать модели оценки средней эффективной массы материала, а также провести классификацию материалов по величине магнитосопротивления.

Диссертация изложена на 137 страницах и состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы, включающего 179 наименований. Работа иллюстрирована 8 таблицами и 69 рисунками.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертационной работы, определены цели и задачи исследования. Также выделены научная новизна и практическая ценность проведённого исследования, сформулированы ключевые положения, которые представлены на защиту.

Первая глава содержит краткое изложение основ теории термоэлектричества, включая описание основных характеристик и рассмотрение как классических, так и современных подходов к повышению эффективности термоэлектрического преобразования, которые будут использованы в дальнейшем. Кроме того, проведен анализ и обзор современной литературы, касающейся методов синтеза термоэлектрических материалов.

Во второй главе подробно изложены методы проведения экспериментов и используемые техники исследования образцов. Раздел включает описание процедур

расчёта электронной структуры и термоэлектрических параметров, а также представление основных алгоритмов машинного обучения, применённых в рамках диссертации.

В третьей главе проводится теоретический и экспериментальный анализ влияния легирования Bi на позиции Pb и Cl на позиции S в соединениях $Pb_{(1-x)}Bi_xSnS_2$ и $PbSnS_{(2-x)}Cl_x$ на их электронные и тепловые характеристики. Кроме того, здесь представлены расчеты электронного транспорта в системах $PbSnS_{(2-x)}M_x$, где M обозначает Br, P или F. В первых трех разделах данной главы рассматриваются процессы синтеза, а также изучаются структура, состав по элементам и фазовый состав, наряду с исследованием электро- и теплофизических свойств образцов $Pb_{(1-x)}Bi_xSnS_2$. В данной части было продемонстрировано успешная стратегия по замещению позиций Pb на Bi, вследствие чего ТЭ-добротность материала выросла с 0.001 до 0.55 при $T=750K$. Это подтверждается первопринципными расчетами, указывающими на изменения в электронной структуре и механизмах рассеяния. В следующих разделах было проведено исследование поликристаллических образцов $PbSnS_{(2-x)}Cl_x$, где была показано возможность увеличения коэффициента мощности за счет внедрения Cl на позиции S. Коэффициент мощности при температуре 750 K составил $PF = 0.25 \text{ мВт}/(\text{м}\cdot\text{К}^2)$ для уровня замещения $x = 0.06$. Дополнительно автор рассмотрел потенциальную возможность настройки ТЭ-свойств в системе $PbSnS_{(2-x)}M_x$, где M обозначает Br, P или F. Проведенные расчеты показывают потенциальную возможность применения данных составов в ТЭ-приложениях.

В четвертой главе были рассмотрены альтернативные подходы для повышения ТЭ свойств, основанные на использовании магнитных явлений. В данной части представлена усовершенствованная модель, основанная на кинетическом уравнении Больцмана, которая обеспечивает описание магнитотермоэлектрических явлений в невырожденных полупроводниковых системах, включая как анизотропные, так и изотропные структуры. Данная модель применима в диапазоне слабых магнитных полей. Также был проведен теоретический анализ магнитотермоэлектрических характеристик соединения $PbSnS_2$, реализованный через микроскопический подход к изотермическому магнито-термоЭДС, основанный на кинетическом уравнении Больцмана, дополненный феноменологическим учетом адиабатического вклада в рамках термодинамической теории Онсагера. Расчеты опирались на первопринципные методы для определения электронной структуры с последующим переходом к базису функций Ванье. Более того, комплекс теоретико-экспериментальных исследований

выявил существенную зависимость величины магнито-термоЭДС в поликристаллических образцах халькогенидов $PbSnS_2$ и $CuCrTiS_4$ от взаимного ориентационного соотношения градиента температуры и направленности магнитного поля. В частности, для поперечной конфигурации измерений при магнитном поле величиной $\mu_0 H = 9$ Тл в интервале низких температур наблюдалось достижение величины магнитотермоЭДС порядка 10% для $CuCrTiS_4$. В последней части главы представлено применение методов машинного обучения, построенные на базе теоретических и экспериментальных данных, предназначенные для оценки средней эффективной массы носителей заряда и классификации материалов в зависимости от их магнитосопротивления. Эффективность данных моделей подтверждена соответствующими количественными метриками.

Экспериментальные данные, полученные в данной работе, можно считать надежными благодаря применению коммерческого, сертифицированного научного оборудования, а также высокой степени совпадения количественных и качественных результатов расчетов с полученными экспериментальными показателями.

Замечания по диссертационной работе

Однако, работа не лишена *недостатков*, по которым можно сделать следующие замечания:

1. В пункте «**Личный вклад автора**» в тексте автореферата и диссертации было бы целесообразно указать вклад всех соавторов, участвующих в подготовке и измерении материалов.

2. Чем все-таки обусловлено воздействие внешнего магнитного поля на коэффициент Зеебека в термоэлектрических материалах? Это влияние только силы Лоренца на движение носителей заряда?

3. Автор не включил в исследование анализ распределения локальных магнитных моментов и их взаимосвязи с электронной структурой, а также с термоэлектрическими характеристиками изучаемых систем.

Отмеченные недостатки не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы Аргунова Е.В.

Представленные в диссертации результаты и выводы прошли апробацию на 6 научных конференциях. На основе проведенных исследований опубликовано три статьи в рецензируемых научных изданиях, входящих в международные базы данных Web of Science и Scopus.

Заключение

Диссертационная работа Аргунова Е.В. «Влияние легирования и внешнего магнитного поля на термоэлектрические свойства $PbSnS_2$ и $CuCrTiS_4$ » соответствует требованиям ВАК РФ «Положение о порядке присуждения ученых степеней», а также «Положения о порядке присуждения ученых степеней в НИТУ МИСИС». И ее автор, Аргунов Ефим Владимирович, заслуживает присуждение ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.11. - Физика полупроводников.

Содержание работы, автореферат и отзыв на диссертацию Аргунова Е.В. рассмотрены и одобрены на заседании кафедры физики конденсированного состояния физического факультета Челябинского государственного университета «1» сентября 2025 года, протокол № 2.

Доктор физико-математических наук,
профессор, заведующий кафедрой физики
конденсированного состояния ФГБОУ ВО
«Челябинский государственный университет»

В.Д. Бучельников

Данные о ведущей организации:
ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет»; 454001,
Челябинск, ул. Бр. Кашириных, 129; (351) 799-71-01; odou@csu.ru; www.csu.ru

Подпись Бучельникова В.Д. заверяю

Заведующий специалист
отдела кадров
АКУТИНА В.И.

