

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ЭКСПЕРТНОЙ КОМИССИИ

по защите диссертации Аргунова Ефима Владимировича на тему **«Влияние легирования и внешнего магнитного поля на термоэлектрические свойства PbSnS_2 и CuCrTiS_4 »** представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.11 - «Физика полупроводников» и состоявшейся в НИТУ МИСИС 02.10.2025г.

Диссертация принята к защите Диссертационным советом НИТУ МИСИС 23.06.2025, протокол № 30.

Диссертация выполнена на кафедре функциональных наносистем и высокотемпературных материалов НИТУ МИСИС.

Научный руководитель: доцент кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов НИТУ МИСИС к.ф.-м.н. Карпенков Дмитрий Юрьевич.

Экспертная комиссия утверждена Диссертационным советом НИТУ МИСИС (протокол № 30 от 23.06.2025) в составе:

1. Панина Лариса Владимировна - д.ф.-м.н., профессор кафедры технологии материалов электроники НИТУ МИСИС - председатель комиссии;

2. Мухин Сергей Иванович - д.ф.-м.н., заведующий кафедрой теоретической физики и квантовых технологий НИТУ МИСИС;

3. Калошкин Сергей Дмитриевич - д.ф.-м.н., директор Института новых материалов и нанотехнологий НИТУ МИСИС;

4. Грановский Александр Борисович - д.ф.-м.н., профессор кафедры магнетизма Физического факультета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»;

5. Штерн Максим Юрьевич - д.т.н., профессор Института перспективных материалов и технологий федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники».

В качестве ведущей организации утверждено федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Челябинский государственный университет», г. Челябинска.

Экспертная комиссия отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- Доказана перспективность легирования поликристаллических образцов $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{SnS}_2$ висмутом, что привело к кардинальному повышению электропроводности, увеличивая её значение с 83.5 до 1588 См/м при температуре 750 К.
- Выявлено, что существенное улучшение электропроводимости связано с фундаментальными изменениями в электронной структуре материала, что подтверждается результатами первопринципных расчетов, показывающих перераспределение плотности состояний и модификацию энергетических зон вблизи уровня Ферми.

- Показано, что улучшенные электрические характеристики обусловлены не только возрастанием концентрации носителей заряда, но и изменением механизмов их рассеяния, в частности снижением эффекта рассеяния на дефектах и фононах, что способствует более высокой подвижности носителей. Введение Вi служит активным допантом, улучшая проводимость через создание дополнительных состояний и оптимизируя баланс между концентрацией и подвижностью носителей.
- Вследствие этих изменений наблюдается значительное повышение термоэлектрической добротности (ZT) материала — от начального значения порядка 0.001 до 0.55 при 750 К. Такой эффект обусловлен комплексным воздействием легирования на энергетический спектр системы.
- Выполненные дополнительные исследования по легированию поликристаллического PbSnS_2 хлором также показывает перспективу использования данной настройки. Вследствие чего наблюдается рост электропроводности, связанный с термической активацией примеси, и как результат, существенно возрастает коэффициент мощности $PF = 0.25 \text{ мВт}/(\text{м} \cdot \text{К}^2)$.
- Были впервые проведены исследования электронной структуры и транспортных свойств для композиций $\text{PbSnS}_{(2-x)}\text{Br}_x$, $\text{PbSnS}_{(2-x)}\text{F}_x$ и $\text{PbSnS}_{(2-x)}\text{P}_x$ в диапазоне концентраций $x = 0, 0.1, 0.25$ с использованием теории функционала плотности, где была показана перспективность этих материалов для термоэлектрических технологий.
- В результате выполненных теоретических и экспериментальных подходов было установлено, что величина магнито-термоэлектродвижущей силы в поликристаллических халькогенидах PbSnS_2 и CuCrTiS_4 значительно варьируется в зависимости от взаимного расположения температурного градиента и внешнего магнитного поля. В частности, в условиях поперечной измерительной схемы при магнитной индукции $\mu_0 H = 9$ Тесла для CuCrTiS_4 в области низких температур наблюдается рост магнито-термоЭДС, достигающий примерно 10%.
- Предложена модификация модели для расчета коэффициента Зеебека в произвольном внешнем магнитном поле для невырожденных полупроводников, учитывающая рассеяние на акустических фононах. Модель работает в случае не квантующих магнитных полей как для изотропного, так и анизотропного закона дисперсии энергии. В качестве входных параметров для расчета времени релаксации модель использует фундаментальные свойства материала, включающие деформационный потенциал, тензоры эффективной массы и упругости, полученные с помощью методов первопринципных расчетов.
- Представлена возможность использования машинного обучения для анализа и установления взаимосвязи между характеристиками материалов и их электронным транспортом. В частности, предложенный метод позволяет оценивать среднюю эффективную массу материала и вклад магнетосопротивления. Обучение моделей проводится на совокупности теоретических и экспериментальных данных, а последующая валидация с применением специализированных метрик демонстрирует высокую эффективность и перспективность данного подхода для комплексного исследования и предсказания параметров материалов в будущем.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- Применительно к проблематике диссертации эффективно использованы методы моделирования на основе теории функционала плотности и классической кинетической

теории Больцмана: i) для объяснения механизма роста электропроводности и дальнейшего повышения термоэлектрических свойств в $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{SnS}_2$ ii) показана возможность настройки электронной структуры в $\text{PbSnS}_{(2-x)}\text{Br}_x$, $\text{PbSnS}_{(2-x)}\text{F}_x$ и $\text{PbSnS}_{(2-x)}\text{P}_x$.

- Проведена модернизация модели на основе кинетической теории Больцмана для расчета коэффициента Зеебека в произвольном магнитном поле для невырожденных полупроводников.
- По результатам проведенного машинного обучения была продемонстрирована возможность точного прогнозирования значений эффективной массы носителей заряда, а также оценки вклада магнитосопротивления в электронные свойства исследуемых материалов.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

- Представлен способ повышения термоэлектрических показателей поликристаллических PbSnS_2 за счёт классического легирования Bi, Cl и теоретического замещения серы на F, P, Br.
- Проведена корректировка модели для расчета коэффициента Зеебека в присутствии внешнего магнитного поля для невырожденных полупроводников, которая позволяет проводить расчеты термоэлектрических материалов и оценивать их поведение в условиях магнитного воздействия.
- Показано, что для наблюдения продольных магнито-термоэлектрических эффектов предпочтительно использовать материалы с комплексной изоэнергетической поверхностью. Для более точного исследования продольных эффектов целесообразно проводить анализ угловой зависимости магнитного поля и осуществлять специальную ориентацию образцов в процессе измерений.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

- Для экспериментальных работ было использовано сертифицированное коммерческое оборудование на базе кафедры ФНСиВТМ НИТУ МИСИС, а также оборудование НИЦ «Конструкционные керамические наноматериалы» НИТУ МИСИС, оборудование Национального исследовательского Нижегородского государственного университета имени Н.И. Лобачевского и ФИАН РАН – «Центра высокотемпературной сверхпроводимости и квантовых материалов имени В.Л. Гинзбурга»;
- Представленная корректировка модели, для расчета коэффициента Зеебека в произвольном магнитном поле для невырожденного полупроводника, построена на известной кинетической теории Больцмана;
- Для сравнения использованы теоретические и экспериментальные данные из авторитетных источников, что позволило установить качественное и количественное совпадение полученных автором результатов с данными независимых исследований;
- Применялись современные методы сбора и обработки исходной информации с использованием API-запросов для формирования базы данных, а также анализ и интерпретация экспериментальных данных с помощью специализированного научного программного обеспечения.

Личный вклад автора заключается в комплексном и непосредственном участии во всех ключевых этапах исследования. Автор провел системный аналитический обзор литературы по термоэлектрическим материалам, включая методы повышения их свойств с акцентом на использование спиновых степеней свободы. Экспериментальная часть работы включала самостоятельный синтез образцов, выполнение измерений по рентгеновской дифракции, измерение электронно-транспортных характеристик, а также тщательный анализ и интерпретацию полученных данных. Кроме того, автор лично выполнил ряд расчетов на основе методов DFT: расчет зонной структуры, плотности состояний и электронно-транспортных свойств исследуемых материалов. Итоговые научные результаты, включая формулировку выводов, написание статей и представление результатов на конференциях, также выполнена автором.

Соискатель представил 3 опубликованные работы в изданиях, индексируемых в наукометрических базах данных Web of Science, Scopus, 6 тезисов докладов трудов конференций.

Пункт 2.6 Положения присуждения ученой степени кандидата наук, ученой степени доктора наук НИТУ МИСИС соискателем ученой степени не нарушен.

Диссертация Аргунова Е.В. соответствует критериям п. 2 Положения о порядке присуждения ученых степеней в НИТУ МИСИС, так как в ней на основании выполненных автором исследований показана возможность повышения термоэлектрических характеристик как за счет классического легирования Bi поликристаллических PbSnS₂, что привело к увеличению добротности $zT = 0.55$ при $T=750K$, теоретических подходов, показывающих перспективу настройки свойств за счет замещения позиций серы на F, P, Br, так и применение теоретически альтернативных подходов, используя классическую кинетическую теорию Больцмана для получения уточненного выражения для коэффициента Зеебека с учетом внешнего магнитного поля. Данные научно обоснованные результаты и технические решения имеют существенное значение для развития науки и техники в области термоэлектричества и материаловедения, а также способствуют созданию новых преобразователей энергии с улучшенными характеристиками для инновационных технологий энергосбережения.

Экспертная комиссия приняла решение о возможности присуждения Аргунову Ефиму Владимировичу ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.11 - «Физика полупроводников».

Результаты голосования: при проведении тайного голосования экспертная комиссия в количестве 5 человек, участвовавших в заседании, из 5 человек, входящих в состав комиссии, проголосовала: за 5, против 0, недействительных бюллетеней 0.

Председатель Экспертной комиссии



Л.В. Панина

02.10.2025г.