

на правах рукописи

Степанов Николай Николаевич

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

Санкт-Петербург – 2018 г.

Работа выполнена в

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской Академии Наук

Официальные оппоненты:

Бабушкин Алексей Николаевич, доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», г. Екатеринбург;

Михеенков Андрей Витальевич, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, руководитель теоретического отдела, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики высоких давлений им. Л.Ф.Верецагина Российской Академии Наук, г. Москва, г. Троицк;

Грабов Владимир Минович, доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский Государственный Педагогический Университет им. А.И. Герцена», г. Санкт-Петербург

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики металлов им. М.Н.Михеева Уральского отделения Российской Академии Наук, г. Екатеринбург.

Защита состоится «__» _____ 2018 г. в _____ на заседании диссертационного совета Д 002.205.01 при ФГБУН ФТИ им.А.Ф.Иоффе РАН по адресу:

194021, Санкт-Петербург, ул.Политехническая, д.26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБУН им.А.Ф.Иоффе РАН и на сайте <http://www.ioffe.ru>.

Отзывы на реферат в двух экземплярах, заверенные печатью учреждения, просим высылать по вышеуказанному адресу на имя ученого секретаря диссертационного совета.

Автореферат разослан «____» _____ 2018 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета,

кандидат физико-математических наук _____

А.А.Петров

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Реферируемая работа посвящена изучению процессов электропереноса и фазовых превращений в ряде редкоземельных полупроводниковых соединений (РЗПС) лантаноидной группы при высоких давлениях.

Повышенное внимание исследователей к изучению свойств РЗПС лантаноидной группы вызвано тем обстоятельством, что в процессе их образования 4f-оболочки редкоземельных элементов (РЗЭ) не перекрываются друг с другом, а формируют в запрещённой зоне соединений систему локализованных состояний с концентрацией $\sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, обуславливая, тем самым, эффект «самолегирования» [1]. Среди обширного спектра РЗПС лантаноидного ряда наибольший интерес вызвали монохалькогениды и гексабориды РЗЭ (REX , где $\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ и REB_6 , соответственно). Эти соединения, содержащие РЗЭ с различной степенью заполнения 4f-оболочек электронами, обнаруживают ряд уникальных эффектов, связанные с магнитными, электронными, изоструктурными фазовыми превращениями, инициируемые воздействием температуры, давления и степенью легирования. В РЗПС наблюдаются эффекты характерные для Кондо-систем или состояний промежуточной валентности (ПВ) катионов. Указанные соединения РЗЭ, обладающие во многом уникальными свойствами, привели к разработке новых положений в теории твёрдого тела [2]. Кроме того, до настоящего времени не решен также вопрос классификации пниктидов РЗЭ (REY , где $\text{Y}=\text{N}, \text{P}, \text{Sb}, \text{As}, \text{Bi}$), часть из которых благодаря современным технологиям синтеза могут оказаться полупроводниками.

Все перечисленное позволяет характеризовать исследования в области РЗПС как проблемные и перспективные с научной и прикладной точек зрения.

Систематическое изучение соединений REX и REB_6 началось в 60-х годах прошлого века, когда были обнаружены эффект «самолегирования» и магнитные фазовые превращения в халькогенидах европия [1,3]. В 1970 г. в SmB_6 обнаружено гомогенное состояние ПВ катионов, а в SmS – изоморфный

фазовый переход (ФП) под давлением $P=0.65$ GPa и температуре $T=300$ K в фазу с ПВ катионов [4,5].

В 1978 году в ФТИ им. А.Ф.Иоффе АН СССР в монокристаллах SmS был обнаружен рекордный по величине тензорезистивный эффект [6], после чего была разработана технология получения тензо(баро)резисторов на основе тонких пленок SmS. Тензодатчики на основе SmS нашли применение в авиакосмической промышленности, а в НПО им. С.А.Лавочкина (г.Москва) был налажен их мелкосерийный выпуск [7].

Несмотря на огромное количество публикаций, посвященных РЗПС, осталось большое число вопросов в части теоретических, экспериментальных и прикладных разработок, решение которых представлялось важными для формулировки задач предстоящего исследования.

ЦЕЛИ И ОСНОВНЫЕ ЗАДАЧИ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ:

1. Уточнение моделей строения электронных спектров REX и РЗЭ Yb методом их перестройки всесторонним сжатием.
2. Изучение процессов электропереноса в полупроводниковых REB_6 под давлением с целью: а) обнаружения ФП РЗЭ в состоянии с ПВ под давлением; б) оценки барической области устойчивости состояния с ПВ.
3. Исследование термоэдс (S) под давлением монохалькогенидов и гексаборидов трехвалентных РЗЭ как реперных материалов.
4. Изучение возможности получения полупроводникового пниктида РЗЭ (LaVi) и анализ особенностей его электронного транспорта в широких термическом и барическом диапазонах.
5. Изучение устойчивости валентных состояний ионов РЗЭ в SmS и твердых растворах на его основе при воздействиях давлением.
6. Исследование процессов электропереноса в тонких пленках на основе SmS и EuS; уточнение строения их электронных спектров и изучение эволюции последних под действием всестороннего сжатия.
7. Исследование эксплуатационных характеристик и разработка методов не-

разрушающего контроля тензо- и барорезисторов на основе тонких пленок бинарного соединения SmS и твердых растворов на его основе.

8. Разработка аппаратного и метрологического обеспечений для проведения экспериментальных исследований при высоких давлениях.

Научная новизна работы

1. Визуально *in situ* наблюдались прямой и обратный ФП в SmS под действием гидростатического давления до 0.65 GPa и $T=300$ К.

2. Проведено исследование зависимости термоэдс V_i как барического репера от давления до 9 GPa при $T=300$ К. Методом термоэдс в V_i зафиксированы пять фазовых переходов в указанной области давлений,

3. На основе исследований температурных зависимостей электросопротивления монокристаллов SmS, с поверхности которых была удалена «золотая фаза», в интервале $1.5 \div 300$ К при двух значениях давления: 0.1 МПа и 0.3 GPa установлена структура донорных уровней и характер процессов электропереноса в SmS в низкотемпературной области при атмосферном и высоком (0.3 GPa) давлениях.

4. Впервые проведены исследования электросопротивления R , энергии активации свободных носителей тока E_a и термоэдс S монохалькогенидов самария (SmX, где $X=S, Se, Te$) в области гидростатических давлений до 9 GPa и литостатических давлений до 12 GPa при $T=300$ К. В SmSe и SmTe определены давления ФП в металлическое состояние и ПВ катионов. Установлены особенности строения дна зоны проводимости SmX. Методом измерения электросопротивления R под давлением были зафиксированы прямой и обратный ФП типа $NaCl \leftrightarrow CsCl$ в SmTe при $T=300$ К.

5. Изучены зависимости электросопротивления R , энергии активации E_a свободных носителей тока и термоэдс S в EuO и YbS от давления до 10 GPa и 20 GPa при $T=300$ К, соответственно. В EuO обнаружен ФП в металлическое состояние под давлением $P \approx 10$ GPa, в YbS – ФП в состояния металла при 9 GPa и ПВ катионов при 12.5 GPa.

6. Из барических зависимостей термоэдс монокристаллов EuB_6 , YbB_6 и SmB_6 при $T=300$ К определены величины давления ФП катионов Eu и Yb в состоянии ПВ, равные $P \approx 8$ GPa, и показано, что состояние ПВ катионов в SmB_6 сохраняет устойчивость до 11 GPa.
7. Исследованы барические зависимости термоэдс поликристаллов Yb, Tm и Lu до 11 GPa при $T=300$ К. Методом измерения термоэдс под давлением зафиксирован ФП ионов Yb в состоянии ПВ при $P \approx 4$ GPa.
8. Из анализа барических зависимостей термоэдс при $T=300$ К и всестороннем сжатии до $P \approx 35$ GPa определены давления ФП из состояния ПВ в трехвалентное состояние катионов Sm в SmX и катионов Tm в TmSe и TmTe .
9. В результате ФП в SmS из высокобарической фазы в исходную в результате декомпрессии образца при $T=300$ К сохраняется состояние ПВ части катионов в количестве до 9.4 %. Стабилизация состояния ПВ катионов обусловлена наличием концентраторов напряжений в образце, каковыми являются: трещины, дислокации, включения посторонних фаз, границы кристаллитов.
10. Синтезирован полупроводниковый LaVi. Исследование гальваномагнитных свойств LaVi в области температур $1.7 \div 300$ К позволило установить особенности процессов электропереноса в нем и определить подвижность электронов проводимости при нормальных условиях $u \approx 4500$ $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. Под давлением $4 \div 6$ GPa при $T=300$ К обнаружен ФП LaVi в металлическое состояние, а при $P = 8 \div 10$ GPa методом термоэдс зафиксирован структурный ФП типа $\text{V1} \rightarrow \text{PT} + \text{V2}$.
11. Стабилизация высокобарической фазы твердого раствора $\text{Sm}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{S}$ при нормальных условиях обусловлена лапласовским давлением границ кристаллитов на катионы Sm, расположенные в объеме последних.
12. В твердых растворах $\text{Tm}_{1-x}\text{Sm}_x\text{S}$ ($0.84 \leq x \leq 1.0$) ионы $\text{Tm}^{\text{V+}}$ в области $T \approx 300$ К образуют связанные донорные центры с эффективной валентностью $v=2+$, проявляющейся в полупроводниковом характере температурной зависимости электросопротивления и росте величины критического давления фазового пе-

рехода при уменьшении x .

Практическая значимость работы

1. Разработана неразрушающая методика определения коэффициента тензочувствительности тензорезисторов на основе SmS с точностью не хуже 1%.
2. Определена низкотемпературная граница работоспособности тензорезисторов на основе пленок SmS – $T_{гр} = -123^{\circ}\text{C}$.
3. Величина барорезистивного эффекта в тонких пленках SmS и EuS определяется исходной концентрацией электронов проводимости в полупроводниковом слое и упругими свойствами системы «пленка-подложка», при этом электроперенос в пленках в интервале температур 4.2÷450 К обусловлен как зонной, так и прыжковой проводимостью. Электронный спектр примесных состояний в пленках EuS аналогичен спектру пленок SmS, отличаясь лишь большей глубиной залегания 4f- и примесных уровней.
4. Тензо- и барорезисторы на основе пленок SmS нашли применение в исследованиях напряженного состояния в бетонных конструкциях, для измерения локального давления в различных средах, для проведения натуральных прочностных испытаний магистральных трубопроводов.
5. С целью обеспечения возможности проведения научных исследований разработаны: 5а) «Устройство для создания сверхвысокого давления», авторское свидетельство №1621244 приоритет от 23 января 1989 г.; 5б) «Устройство для создания сверхвысокого давления», авторское свидетельство №1655004, приоритет от 22 февраля 1989 г.; 5в) оптическая автономная трехконная камера высокого гидростатического давления до 1.5 GPa; 5г) «Реперное вещество для датчиков высоких давлений», авторское свидетельство №1660458, приоритет от 1 ноября 1989 г.
6. Синтезировано новое полупроводниковое соединение - LaBi, определены параметры его зонной структуры и коэффициенты электропереноса. Обнаружена высокая подвижность электронов проводимости $\mu \approx 4500 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ при $T = 300 \text{ K}$. Сделан вывод о перспективности применения LaBi в оптоэлектронике.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Дно зоны проводимости монокалькогенидов самария образовано $6s$ -волновыми функциями катионов.
2. Состояние гомогенной промежуточной валентности катионов в монокалькогенидах самария обладает при температуре $T=300$ К устойчивостью в барической области до 30 GPa.
3. Гексабориды европия и иттербия переходят в состояние гомогенной промежуточной валентности катионов под давлением ≈ 8 GPa при $T=300$ К.
4. В твердых растворах моносulfидов самария и тулия $Tm_{1-x}Sm_xS$ при значениях $0.84 \leq x \leq 1.0$ катионы Tm^{v+} при $T=300$ К образуют связанные донорные центры с эффективной валентностью $v=2+$.
5. Разработан неразрушающий метод определения коэффициента тензочувствительности тензорезисторов на основе тонких пленок SmS при $T=300$ К.
6. Монокристаллы SmTe могут быть использованы в качестве электро-резистивных реперов для градуировки аппаратов высокого давления в барическом диапазоне $10 \div 12$ GPa.
7. Моновисмутид лантана представляет собой узкозонный, непрямозонный полупроводник с высокой подвижностью электронов проводимости $\mu=4500$ $cm^2/V \cdot s$ при $T=300$ К. Под давлением $P=4 \div 6$ GPa LaBi испытывает фазовый переход в металлическое состояние при $T=300$ К.

Достоверность полученных результатов

Достоверность представленных в диссертационной работе результатов исследований обусловлена применением апробированных методов измерений гальваномагнитных свойств испытуемых материалов на установках, проходящих систематические поверочные испытания, воспроизводимостью результатов измерений и их широким обсуждением на основе современных представлений физики конденсированного состояния.

Личный вклад соискателя в работу

Представляемая к защите диссертационная работа является обобщением

результатов научных изысканий, которые были начаты автором в 80-х годах прошлого столетия с изучения свойств электросопротивления LaV_6 и EuV_6 под давлением. В дальнейшем в круг исследуемых материалов были включены полупроводниковые и металлоподобные редкоземельные соединения, а также некоторые редкоземельные металлы. Параллельно накоплению экспериментальных данных был разработан дополнительный исследовательский инструментарий, предоставивший возможность расширить барическую и температурную области исследований, проводить эксперименты в области сильных магнитных полей и применять тонкопленочные технологии получения испытуемых объектов.

Личный вклад соискателя заключался в выборе темы, постановке задач и целей исследования, разработке аппаратуры высокого давления и ее тестировании в широкой области давлений и температур, в проведения необходимых экспериментальных исследовательских работ. Автором внесен определяющий вклад в развитие представлений о физических свойствах монохалькогенидов и гексаборидов РЗЭ в широких температурном и барическом диапазонах, позволяющих управлять зонной структурой исследованных соединений, включая и управление давлениями ФП.

Теоретический анализ полученных результатов и числовые расчеты выполнялись автором.

Апробация работы

Основные материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на IV Всесоюзной конференции по физике и химии редкоземельных полу-проводников (Новосибирск, 1987), на VII Всесоюзной школе «Актуальные вопросы физики и химии редкоземельных полупроводников» (Махачкала, 1987), на международном советско-западногерманском семинаре «Исследование соединений на основе редкоземельных элементов» (Сухуми, 1987), на II советско-японском семинаре по теме «Редкоземельные материалы» (Япония, Сэндай, 1987), на VI

Международной конференции «Высокие давления в физике полупроводников» (Польша, Томашов, 1988), на «6th International Conference on Crystal Fields Effects and Heavy Fermion Physics» (ФРГ. Франкфурт. 1988), на I Международной научно-технической конференции в рамках АССАД «Перспективы развития датчиков давления для электронных систем регулирования и диагностики авиационных ГТД» (РФ, Саратов, 2008), VI Международной научной конференции «Прочность и разрушение материалов и конструкций» (РФ, Оренбург, 2010). Всего на указанных семинарах, школах и конференциях было представлено 8 докладов по теме диссертации.

Публикации

Содержание диссертации опубликовано в 44 статьях и докладах, вышеперечисленных семинаров, школ и конференций, из них 36 публикаций в журналах, включенных ВАК в перечень ведущих рецензируемых журналов. По результатам работы получено 3 авторский свидетельства (всего 47 печатных работ).

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка цитируемой литературы. Общий объем диссертации составляет 379 страниц, включая 130 рисунков, 7 таблиц и списка цитированной литературы из 306 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении сформулированы цели и задачи диссертационной работы, обосновывается актуальность научного исследования, достоверность полученных результатов, указываются научная новизна и практическая значимость работы. Формулируются основные положения работы, выносимые на защиту. Приводятся сведения о структуре, объеме диссертации и ее апробации.

Глава I носит обзорный характер. В ней рассматриваются основные экспериментальные результаты по изучению процессов электропереноса и ФП при температурном и барическом воздействиях на испытываемые материалы, а

также теоретические обоснования строения электронных зонных спектров редкоземельных соединений и их эволюции под давлением.

В разделе 1.1 приводятся сведения о кристаллической структуре, электрофизических свойствах и строения зонных спектров монохалькогенидов самария (SmX , где $X=\text{S, Se, Te}$). Представлены данные о влиянии отклонений от стехиометрии на электрические свойства SmX , дается феноменологическое описание фазовых переходов под давлением в указанных материалах. Рассмотрен ряд моделей строения электронного зонного спектра SmX (преимущественно SmS), отмечаются их расхождения с экспериментом.

В разделе 1.2 дается описание систем твердых растворов на основе SmS с Gd и Tm . Рассматриваются особенности ФП в этих материалах при температурном и барическом воздействиях, а также вариациях состава допирующей компоненты.

В разделе 1.3 приводится обзор литературных данных о кристаллической структуре, строении электронных зонных спектров, электрофизических свойствах и их эволюции под действием высоких давлений монохалькогенидов тулия (TmX , где $X=\text{S, Se, Te}$). Отмечаются подобие и различия в физико-химических свойствах систем монохалькогенидов Tm и Sm .

Раздел 1.4 посвящен обзору опубликованных данных по изучению строения и упругих свойств кристаллической решетки гексаборидов La , Eu , Yb и Sm , особенностях процессов электропереноса в этих соединениях в широких температурном и барическом диапазонах. Отмечается разнообразие электрических свойств гексаборидов: LaB_6 – металл, EuB_6 и YbB_6 – полупроводники с E_a в высокотемпературной области, соответственно, ≈ 0.3 eV и ≈ 0.14 eV; SmB_6 – соединение с ПВ катионов и $E_a \approx 7$ meV в основном состоянии и высокая ригидность их кристаллических решеток (структурный тип CaB_6). Приведены данные по изменению удельного объема LaB_6 и EuB_6 под давлением до 10 GPa и электрических свойств SmB_6 под давлением до 6 GPa [8,9].

В разделе 1.5 проведен обзор экспериментальных данных по изучению

зонной структуры, процессов электропереноса, описанию магнитных и структурных ФП под действием температуры и давления в монооксиде и моносulfиде Eu. Согласно [3] при нормальных условиях EuO и EuS – это широкозонные полупроводники с ρ ($10^8 \div 10^{10}$ $\Omega \cdot \text{cm}$), кристаллизующиеся в структуре типа NaCl, с параметрами кристаллических решеток $a_{\text{EuO}}=5.144$ Å, $a_{\text{EuS}}=5.96$ Å, соответственно. Энергетический зазор между 4f-уровнями и дном зоны проводимости E_g для EuO равен 1.12 eV, для EuS – 1.65 eV [1]. Под давлением $P=21.5$ GPa EuS претерпевает ФП типа NaCl-CsCl при $T=300$ K; EuO испытывает изоструктурный ФП типа NaCl-NaCl, при этом относительно величины давления ФП в литературе существуют противоречивые сведения. Так, согласно данным работ [10-12] манифестация ФП в EuO при $T=300$ K происходит при 30, 14 и 7 GPa, соответственно.

В разделе 1.6 рассматриваются электрофизические свойства и изоструктурный ФП под давлением в YbS. Согласно опубликованным данным YbS имеет сходную с другими двухвалентными монохалькогенидами РЗЭ структуру энергетических уровней и представляет собой полупроводник с $\rho \sim 10^4 \div 10^5$ $\Omega \cdot \text{cm}$ при $T=300$ K, кристаллизующееся в структурном типе NaCl с постоянной решетки $a=5.677$ Å [1]. Оптические исследования дают значения энергетической щели между 4f-уровнями и дном зоны проводимости YbS $E_g \approx 1.35 \div 1.43$ eV. При нормальных условиях YbS обладает проводимостью р-типа [1]. Согласно [13] давление ФП при $T=300$ K $P \approx 15$ GPa, а в [14] на основании анализа L_{III} -рентгеновских спектров под давлением получено давление перехода ≈ 10 GPa.

Раздел 1.7 содержит сведения о кристаллической структуре, электропроводности и термоэдс Yb при обычных условиях и под давлением. В исходной при $T=300$ K ГЦК-фазе под давлением $P \approx 1.3$ GPa Yb переходит в полупроводниковое состояние и далее при $P \approx 4$ GPa испытывает ФП в СПВ $2+ < \nu < 3+$ со сменой типа кристаллической решетки ГЦК \rightarrow ОЦК [15-17]. Эти данные противоречат выводу [18] об отсутствии состояния ПВ ионов Yb при $P > 4$ GPa,

основанному на результатах низкотемпературных измерений электросопротивления металла.

Раздел 1.8 посвящен рассмотрению электрофизических свойств монокристаллических соединений лантана (LaX). Для LaX приведены данные по ρ , постоянной Холла R_H и термоэдс S при нормальных условиях. Установлено, что в отношении эффектов электропереноса их можно рассматривать как одновалентные металлы [1]. Теоретические расчеты показывают, что дно зоны проводимости LaX образовано в основном $5d$ -волновыми функциями катионов [19].

При $T=300$ К LaX , кристаллизующиеся при нормальных в структурном типе NaCl , претерпевают под давлением ФП типа $\text{NaCl} \rightarrow \text{CsCl}$ [15].

В разделе 1.9 изложены основные сведения о зонном строении и эффектах электропереноса в LaBi . Из результатов температурных исследований ρ , R_H , S и теоретических расчетов следует, что LaBi является полуметаллом [20]. Согласно оптическим данным LaBi представляет собой узкозонный полупроводник [21]. При $T=300$ К LaBi , кристаллизующийся в структуре $B1$, под давлением $P \approx 11.5$ ГПа претерпевает структурный ФП $B1 \rightarrow B2 + \text{PT}$ [20].

В заключительном **разделе 1.10** приводятся данные по изучению процессов электропереноса в тонких полупроводниковых пленках SmS , сформированных на изолирующих подложках и рассматривается модель строения их зонного спектра. В работе [22] методами исследования температурных (в интервале $80 \div 400$ К) и частотных (до 1 МГц) зависимостей электросопротивления пленок показано, что в последних электроперенос осуществляется тремя механизмами проводимости: зонным, прыжковым и туннельным. В [22] приводятся параметры примесных энергетических уровней, активация электронов с которых на другие уровни и в зону проводимости определяет электропроводность пленок.

В главе II приведено описание использованных в работе технологий синтеза объемных моно- и поликристаллических, а также получения тонкопленочных образцов изучаемых материалов, методов контроля их качества и

состава, представлено описание аппаратуры высокого давления, разработанной и примененной для исследования электрических свойств и фазовых переходов испытываемых образцов.

В разделе 2.1 приводится описание апробированных методов синтеза и характеристики моно- и поликристаллов монохалькогенидов редкоземельных металлов La, Sm, Eu, Tm, Yb, твердых растворов SmS-GdS, SmS-TmS и LaBi. Представлено [A1] описание нового метода получения поликристаллов SmS из тригидрида самария (SmH_3) и его полуторного сульфида ($\alpha\text{-Sm}_2\text{S}_3$) с последующим брикетированием синтезированного продукта, отжигом и характеристикой полученных образцов. Подраздел 2.1.3. посвящен описанию метода получения кристаллизацией из расплава Al монокристаллов гексаборидов редкоземельных элементов La, Sm, Eu и Yb и их характеристики. Синтезированные монокристаллы имели вид 2÷5 mm игл и пластин 2x2x0.1 mm [A2, A3].

В разделе 2.2 дано описание получения методом взрывного испарения поликристаллических пленок [23] SmS и EuS с последующей их характеристикой. Толщины всех исследованных пленок имели значения $\leq 1 \mu\text{m}$.

Все изучаемые в работе образцы проходили рентгеноструктурный и фазовый анализы (РФА), в них также определялись области когерентного рассеяния (ОКР) рентгеновских лучей. Оценка величины погрешности определения ОКР ($\pm 10\%$) приведена **в разделе 2.3**.

Раздел 2.4 посвящен описанию примененных в работе АД, перекрывающих в совокупности диапазон гидростатических давлений до 9 GPa и квазигидростатических – до 35 GPa при $T=300\text{ K}$. В подразделах 2.4.3, 2.4.6 дано описание авторских разработок: автономной оптической камеры высокого гидростатического давления до 1.5 GPa [A4] и двухступенчатой камеры высокого квазигидростатического давления до 12 GPa [A5]. В подразделе 2.4.7 приведено описание АД с алмазными наковальнями для работы в области давлений до 35 GPa и его усовершенствование согласно [A6].

Раздел 2.5 посвящен описанию методик измерения давления, удельного электросопротивления, термоэдс и температуры в АД. В подразделе 2.5.1. описывается манганиновых манометр сопротивления для измерения гидростатических давлений до 9 GPa и способ его применения при высокотемпературных измерениях (до 500⁰C [24]). Дано описание способа определения давления в АД в твердофазовой среде по регистрируемым электрорезистивным методом ФП в веществах-реперах: Bi, PbTe, Ba, Sn, Pb, ZnS, GaP [15] с последующим построением для АД градуировочной зависимости генерируемого давления P от усилия пресса. Для области давлений 10÷12 GPa предлагается электрорезистивный репер – SmTe, испытывающий структурный ФП в указанной барической области [A7] (см. рис.1). Для градуировки твердофазовый АД до 8 GPa в подразделе 2.5.2 предлагается использовать барическую зависимость S(P) Bi [A8], претерпевающего в этой области давлений пять ФП [15] (см.рис.2).

В подразделе 2.5.4 выполнен расчет ρ измеряемого четырехзондовым методом на образцах в форме параллелепипедов малых размеров ($\approx 3 \times 2 \times 1.5$ mm) с произвольным расположением точечных токовых и потенциальных контактов на их внешних поверхностях.

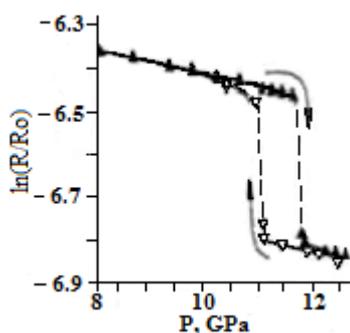


Рис.1. Барическая зависимость логарифма приведенного электросопротивления R SmTe [A7]

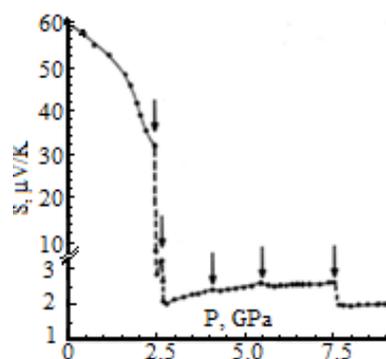


Рис.2. Барическая зависимость термоэдс Bi - стрелками показаны давления ФП [A8]

В подразделе 2.5.6. изложены методы и результаты исследования термоэдс редкоземельных материалов под давлением.

В конце главы II формулируются основные выводы.

Глава III посвящена изложению результатов исследований электросопротивления R , термоэдс S и, в отдельных случаях, энергии активации E_a свободных носителей тока монокристаллов SmX ($X=S, Se, Te$), EuO , YbS , LaS , гексаборидов La , Sm , Eu , Yb и металлического Yb в условиях высоких давлений до 12 GPa.

В разделе 3.1 приведены результаты исследований электросопротивления монокристаллов SmS в области температур $1.5 \div 400$ К при давлениях 0.1 МПа и 0.3 GPa. С поверхности одного из образцов SmS путем травления в растворе соляной кислоты HCl была удалена пленка «золотой» фазы. Показано, что наличие «золотой» фазы на поверхности существенно искажает результаты измерений ρ SmS в низкотемпературной области ($T < 65$ К) (см.рис.3). Путем численного дифференцирования данных $\ln[R(1/T)]$ SmS по $1/T$ получены зависимости $E_a(T)$ для $P=0.1$ МПа и $P=0.3$ GPa (см.рис.4), из которых следует: 1) наличие спектра примесных энергетических состояний в области $20 \div 40$ meV со скоростью барического сдвига $\Xi = \partial E_a / \partial P = -0.1$ eV/GPa; 2) допустимость применения двухуровневой модели энергетических донорных центров для расчетов кинетических коэффициентов SmS (см.рис.5) [A9].

В разделе 3.2 (подразделы 3.2.1-2) рассматриваются зависимости R , E_a свободных носителей тока и S монокристаллов SmX и LaS от давления до 12

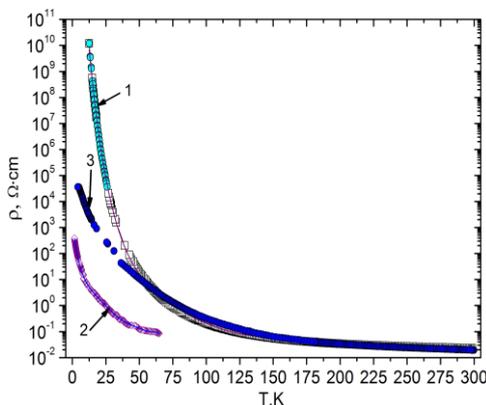


Рис.3. Температурные зависимости ρ SmS : 1 – образец, обработанный р-ром HCl ; 2 - то же под давлением $P=0.3$ GPa; 3 – образец с «золотой» фазой [A9]

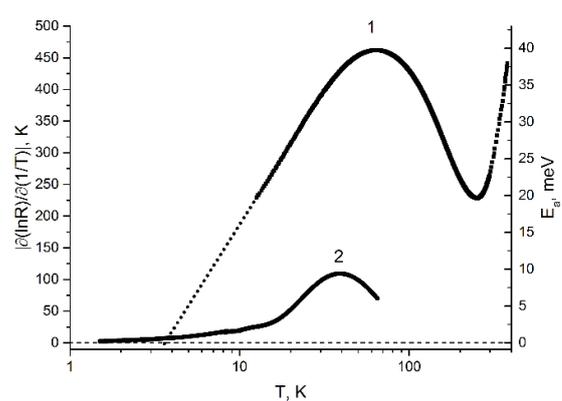


Рис.4. Температурные зависимости энергии активации электронов проводимости SmS при различных давлениях 1 – $P=0.1$ МПа; 2 – 0.3 GPa [A9]

GPa. Показано, что при $P=0.1$ МПа и $T=300$ К электроперенос в SmSe и SmTe осуществляется дырками и электронами. Переход к электронной проводимости под давлением происходит при $P=0.7$ GPa для SmSe и $P=2.5$ GPa для SmTe. Металлоподобный характер электропроводности наступает у стехиометрических образцов SmS при $P\approx 0.6$ GPa, SmSe при $P\approx 2.3$ GPa, SmTe при $P\approx 4.2$ GPa. ФП в состоянии ПВ катионов под давлением при $T=300$ К наблюдаются в SmS при 0.65 GPa, в SmSe при 3.4 GPa, в SmTe при 5.2 GPa (см.рис. 6,7а,б,8а,б). [A10, A11]. Анализ экспериментальных данных и проведенных модельных расчетов зонной структуры и коэффициентов электропереноса ρ , R_H и S показал, что они удовлетворительно согласуется между собой, если принять модель сферически симметричного строения дна зоны проводимости SmX , образованного $6s$ -волновыми функциями катионов.

В подразделе 3.2.3. излагаются результаты исследований R и S YbS и EuO при гидростатическом сжатии до 9 GPa и литостатическом давлении до 10 GPa. Показано, что эти соединения испытывают под давлением ФП в металлическое состояние при $T=300$ К: YbS – при $P\approx 8.2$ GPa, EuO при ≈ 10 GPa [A12-A14]. Барические зависимости $S(P)$ YbS и EuO приведены на рис.8 а. Обращает на себя внимание подобие в поведении зависимостей $S(P)$ полупроводниковых монохалькогенидов РЗЭ, обусловленное сходным строением их электронных зонных спектров [1]. Для демонстрации отличий в пове-

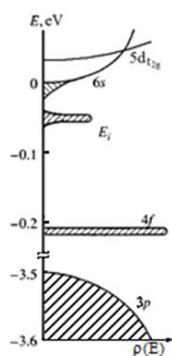


Рис.5. Схема зонной структуры SmS (заштрихованы области локализованных состояний); $\rho(E)$ – плотность энергетических состояний

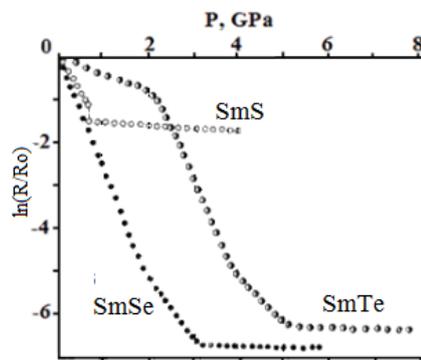


Рис.6. Барические зависимости логарифма относительного электросопротивления $\ln(R/R_0)$ SmX при $T=300$ К [A10]

дении $S(P)$ полупроводниковых и металлоподобных монохалькогенидов РЗЭ в [A10] приведена зависимость $S(P)$ LaS, величина которой не превышала $+5 \mu\text{V/K}$ при давлениях до 12 GPa,

В подразделе 3.2.4 приведены результаты исследования термоэдс РЗЭ Yb, Pr, Tm и Lu под давлением до 11 GPa при $T=300$ К. Зависимость $S(P)$ Yb кардинально отличается по характеру поведения от таковых, полученных для Pr, Tm и Lu (см.рис.8 б). В области давлений $P \approx 1.1$ GPa на кривой $S(P)$ наблюдается особенность, связанная с ФП Yb в полупроводниковое состояние, а при $P \approx 4$ GPa – с переходом в тяжелофермионное состояние ПВ [A15]. Подраздел 3.2.5 посвящен изложению результатов изучения влияния давления до 11 GPa на R и S EuB_6 , YbB_6 , SmB_6 и LaB_6 при $T=300$ К. На основании анализа поведения барических зависимостей $S(P)$ EuB_6 , YbB_6 , SmB_6 до 12 GPa высказаны утверждения о ФП катионов Eu и Yb в СПВ под давлением ≈ 8 GPa и сохранении состояния ПВ катионов Sm до 11 GPa.

Для иллюстрации отличий в поведении термоэдс под давлением полупроводниковых и металлоподобных гексаборидов РЗЭ использовался LaB_6 [A16,A17].

В конце **главы III** сформулированы основные выводы.

В главе IV представлены результаты исследований: 1) барических зависимостей $S(P)$ и $R(P)$ YbS до 20 GPa и SmX до 35 GPa при $T=300$ К, 2) зависимостей $S(P)$ LaX до 22 GPa и TmX до 24 GPa при $T=300$ К, 3) зависимости $R(P)$ TmTe до 6.5 GPa при $T=300$ К; 4) барических зависимостей $S(P)$ и $R(P)$ LaBi до 22 GPa; 5) температурных зависимостей в интервале $1.7 \div 300$ К ρ , магнетосопротивления ρ_H , константы Холла R_H в магнитных полях с индукцией до 13.6 Т LaBi и LaTe .

Зависимости термоэдс S и удельного электросопротивления ρ SmX от давления до 35 GPa рассматриваются в **разделе 4.1** (см. рис.11). При $P > 30$ GPa S и ρ SmX от давления практически не зависят. На этом основании делается вывод о переходе ионов Sm в трехвалентное состояние [A18].

В разделе 4.2 представлены данные по изучению барических зависимос-

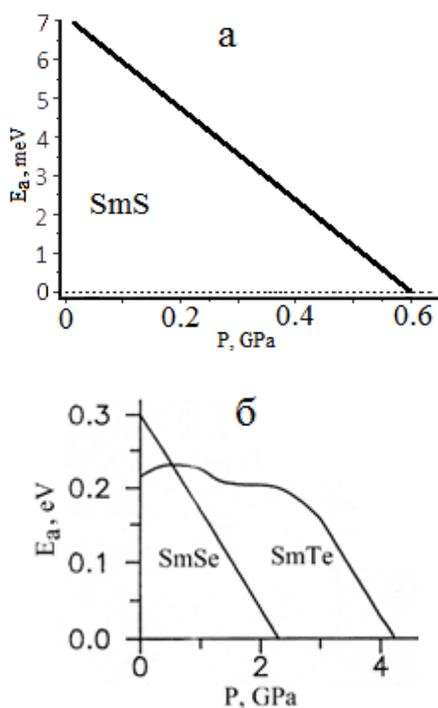


Рис.7.Схематическое изображение барических зависимостей E_a : а- SmS; б - SmSe и SmTe [A10, A11]

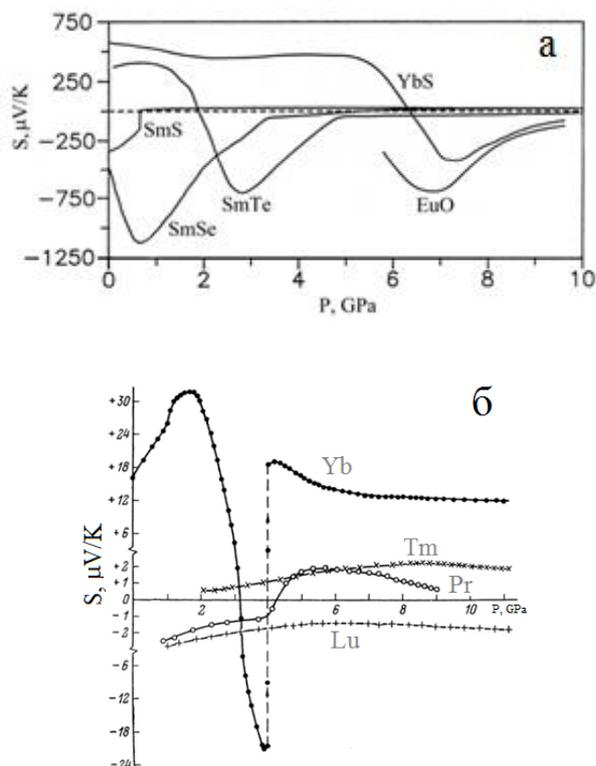


Рис.8. Барические зависимости S : а –SmS, SmSe, SmTe, EuO. YbS [A10,A12-A14,24] ; б – Yb, Pr, Tm, Lu [A15]

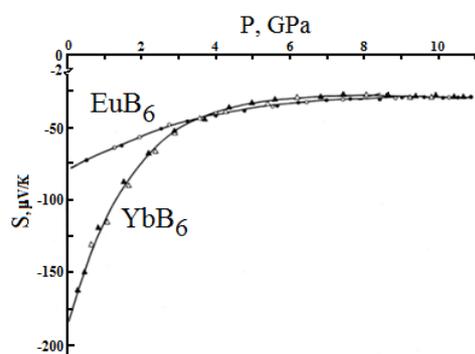


Рис.9.Барические зависимости термоэдс гексаборидов Eu и Yb [A16]

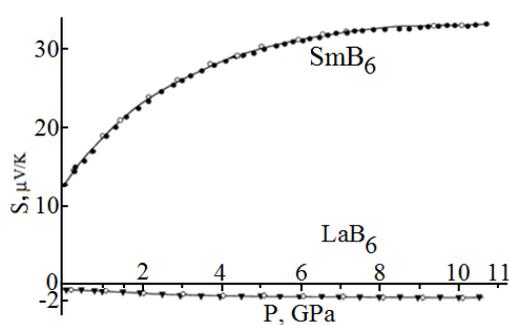


Рис.10. Барические зависимости термоэдс гексаборидов Sm и La [A17]

тей YbS $S(P)$ и $R(P)$ до 20 GPa, подтверждающие наличие в YbS ФП в СПВ катионов при $P=12\pm 1$ GPa [A19].

В разделе 4.3 приведены результаты исследований термоэдс LaX под давлением до 22 GPa. Показано, что значения S в LaX не превосходят $+4 \mu\text{V/K}$ во всей исследованной барической области [A20].

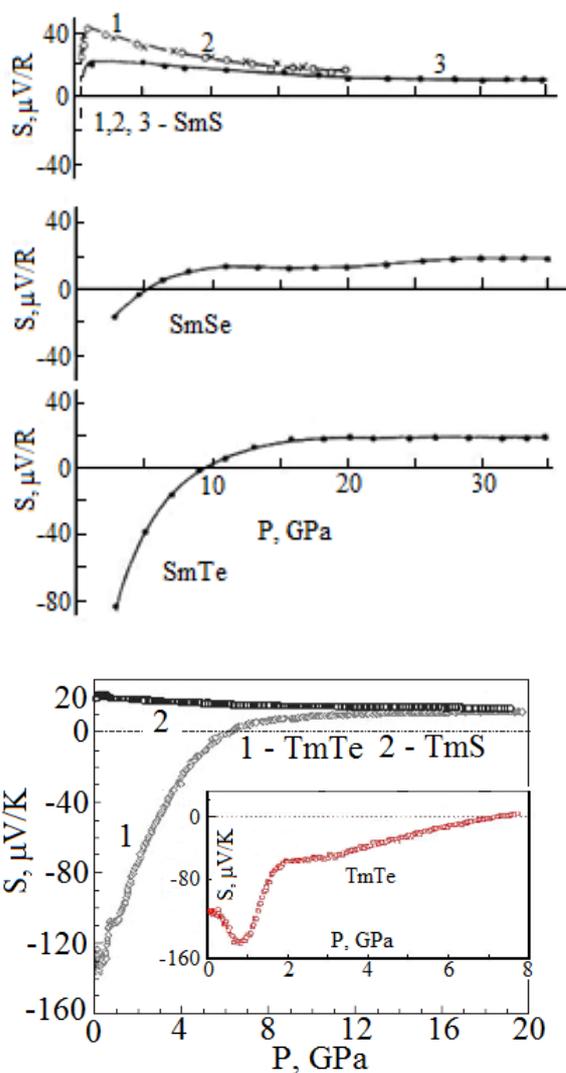


Рис.11. Барические зависимости термоэдс монохалькогенидов Sm [A18];

Рис.13. Барические зависимости термоэдс TmTe и TmS [A21]

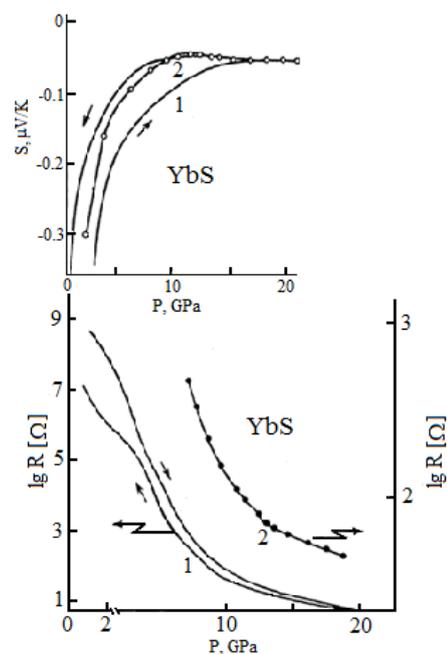


Рис.12. Барические зависимости S и R YbS (1–автоматическая запись; 2 – дискретные измерения) [A19];

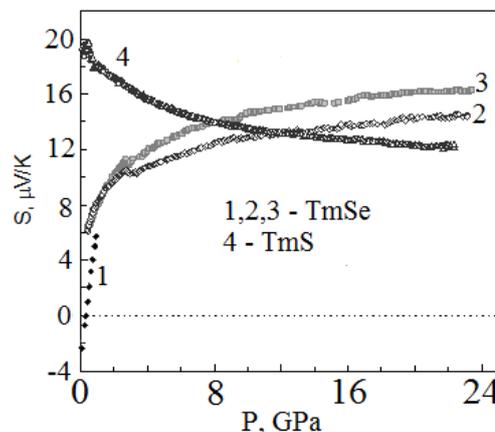


Рис.14. Барические зависимости термоэдс TmSe и TmS [A22]

В разделе 4.4 изложены результаты изучения S TmTe, TmSe и TmS под давлением до 24 GPa. Из анализа данных следуют те выводы, что при $P > 20$ GPa катионы в TmTe и TmSe находятся в трехвалентном состоянии, а TmS переходит из состояния концентрированной Кондо-системы в обычное металлическое состояние (см.рис.13,14) [A21,A22].

Раздел 4.5 содержит сведения о поведении R(P) и S(P) LaBi под давлением до 22 GPa при $T=300$ K. Методом изучения зависимостей S(P) и R(P) в LaBi обнаружен ФП в металлическое состояние при $4 \div 6$ GPa и подтвержден

структурный ФП под давлением ≈ 8 GPa [20,A23]. Исследования ρ , магнетосопротивления ρ_H , R_H LaBi в температурном интервале 1.5÷300 К и магнитных полях до 13 Т позволили рассчитать температурные зависимости

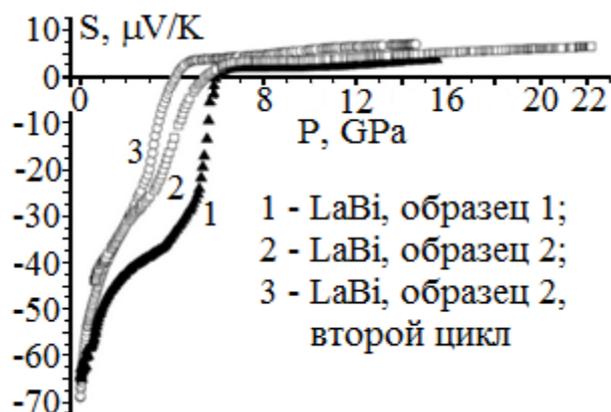


Рис.13. Барические зависимости S LaBi [A23]

концентрации электронов проводимости n и их подвижность, величина которой при $T=300$ К $u=4500$ $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. Аналогичные эксперименты были выполнены на LaTe и показали температурную независимость его концентрации n и подвижности u [A24].

В заключении главы IV представлены выводы.

В главе V рассматривается ряд явлений, обусловленных стабилизацией и сменой валентных состояний РЗЭ под давлением в SmS и твердых растворах на его основе. Исследования проводилось методами РФА и изучения барических зависимостей электросопротивления R при $T=300$ К.

В разделе 5.1 представлены результаты исследования R образцов поликристаллов I и II SmS, полученных различными методами, под давлением и $T=300$ К. Образец I, полученный методом синтеза из элементов, имел: $\rho=(2\div 5)\cdot 10^2$ $\Omega\cdot\text{cm}$, холловскую концентрацию электронов проводимости $n_H\approx 1.5\cdot 10^{19}$ cm^{-3} , ОКР рентгеновских лучей $L=700\pm 50$ \AA , давление ФП $P_{\alpha}\approx 0.7$ GPa, Образец II, полученный методом реакции между SmH_3 и Sm_2S_3 , - $\rho=1.4\cdot 10^3$ $\Omega\cdot\text{cm}$, $n_H=2.3\cdot 10^{20}$ cm^{-3} , $L=320\pm 50$ \AA , $P_{\alpha}\approx 0.9$ GPa. Тот факт, что n_H образца II превышает критическую концентрацию $\approx 10^{20}$ cm^{-3} электронов проводимости перед ФП под давлением в SmS [26], а его P_{α} имеет аномально высокое значение, находится в явном противоречии с моделью двойного ФП моттовского типа в SmS [28]. Можно предположить, что ФП в SmS под давлением обусловлен термической активацией электронов с 4f-уровней Sm регулярной кристаллической решетки (к.р.) в зону проводимости и в локализованные 5d-состояния, а запускается

при достижении в к.р. SmS определенной концентрации катионов малого радиуса.

В разделе 5.2 рассматриваются данные по изучению процесса разрушения монокристаллов SmS в результате барического циклирования через точки прямого и обратного ФП под давлением при $T=300$ К. Прохождение образцом цикла нагружения вызывает в последнем зарождение и распространение трещин вдоль направлений $[100]$. В общем случае образцы SmS выдерживают без разрушения до девяти циклов. Перед каждым циклом нагружения образцы SmS проходили РФА. В них определялись: содержание «золотой» фазы М (в масс. %), величина ОКР рентгеновских лучей (L), величины микродеформаций $\varepsilon=\Delta a/a$ (a - постоянная решетки SmS) [A25].

Наблюдаемое увеличение М до 9.4% после 2-го цикла с последующим ее уменьшением до 2% после 9-го объясняется подобной же зависимостью концентраторов напряжений в образце от количества циклов нагружения.

Раздел 5.3 посвящен рассмотрению вопроса устойчивости при нормальных условиях высокобарической фазы твердого раствора (т.р.) $\text{Sm}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{S}$. В процессе исследований [A26] определялись параметры кристаллических решеток исходной и метастабильной фаз т.р., величины ОКР L рентгеновских лучей и микродеформаций ε , холловские концентрации электронов проводимости. Из анализа данных следует, что дефекты строения кристаллической решетки любого генезиса препятствуют, при нормальных условиях, переходу метастабильного состояния в исходную фазу $\text{Sm}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{S}$.

В разделе 5.4 изучалось влияние давления до 0.8 GPa на R составов системы т.р. $\text{Tm}_{1-x}\text{Sm}_x\text{S}$ при $T=300$ К. с $x=0.9$; 0.84; 0.80; 0.76. Обнаружено, что для составов с $x=0.9$ и 0.84 давление ФП возрастает, а для составов с $x=0.8$ и 0.76 – падает [A27]. Анализ полученных данных и [27] показал, что в составах т.р. с $x=0.9$ и 0.84 валентность Tm $v=2+$, в составах с $x=0.8$ и 0.76 – $3+$. В составах с $x=0.9$ и 0.84 до $P=0.8$ GPa валентность Tm остается равной $v=2+$.

В конце главы V формулируются основные выводы.

Глава VI посвящена изучению особенностей тензо(баро)резистивного эффекта, процессов электропереноса и зонной структуры тонких пленок SmS и EuS, сформированных на различных подложках в интервале температур 4.2÷400 К и барическом диапазоне до 1 GPa.

Приведены параметры пленок SmS на стеклянной и металлической (ст.Х18Н10Т) подложках, полученные в результате их исследований в режиме барорезисторов, Электросопротивление пленок – $R=500\pm 50 \text{ }\Omega$; барический коэффициент сопротивления (БКС): $B= -2.3\cdot 10^{-3} \text{ МПа}^{-1}$ и $-1.3\cdot 10^{-3} \text{ МПа}^{-1}$; температурный коэффициент сопротивления (ТКС) $\beta=\partial\ln R/\partial T\approx 0.003 \text{ К}^{-1}$ и $\approx 0,0017 \text{ К}^{-1}$, соответственно для стеклянных и металлических подложек [A28].

В разделе 6.1 проведен расчет влияния упругих свойств носителя на БКС (B) пленки SmS. Показано, что величина B зависит от исходной концентрации носителей тока и упругих свойств системы «пленка-носитель». Рассчитана максимально возможная величина $|B|=2.03\cdot 10^{-3} \text{ МПа}^{-1}$ пленки SmS на стекле при $T=300 \text{ К}$ [A29].

В разделе 6.2 представлены результаты исследований влияния высокого давления на R тонких пленок SmS на стеклянных подложках [A30].

В разделе 6.3 приведены результаты исследования примесных уровней в пленках SmS методами измерения температурных, барических и частотных зависимостей электросопротивления [A31].

На основании данных разделов 6.2 и 6.3 установлено, что электроперенос в пленках SmS в интервале температур 4.2-300 К обусловлен зонной и прыжковой составляющими электропроводности (σ). Электронный зонный спектр пленок подобен таковому в монокристаллах SmS, отличаясь наличием «хвоста плотности состояний», простирающегося от дна зоны проводимости до известных донорных уровней с $E_a=0.045\pm 0.015 \text{ eV}$ (см.рис.14,15) [29].

В разделе 6.4 приводятся результаты исследований R и зонной структуры тонких пленок EuS на стекле, методами, аналогичными вышеизложенным. Установлено, что энергетические спектры зонных и примесных состояний

тонких пленок SmS и EuS подобны, отличаясь лишь бóльшей глубиной залега-

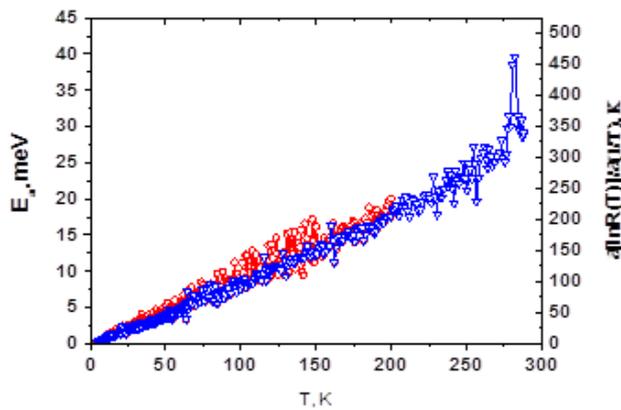


Рис.14. Температурные зависимости энергии активации свободных носителей тока E_a в пленках SmS [A13].

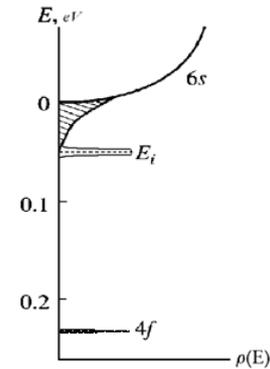


Рис.15. Схема зонной структуры тонкой пленки SmS в области дна зоны проводимости ($\rho(E)$ - плотность энергетических состояний) [A13].

ния 4f- и примесных уровней в пленках EuS. Электроперенос в пленках EuS обеспечивается, в основном, прыжковым механизмом. Слабая зависимость прыжковой проводимости от давлений до ~ 1 GPa обуславливает небольшую величину БКС пленок EuS $B = -(0.135 \div 0.159) \text{ GPa}^{-1}$ при $T=300 \text{ K}$ [A32].

Раздел 6.5 посвящен изложению результатов исследований влияния температурных деформаций на БКС пленок SmS. Показано, что тензочувствительный слой SmS на стекле находится при нормальных условиях под действием напряжений растяжения. Для пленки SmS получены температурные зависимости $B(T)$ и ее производной по температуре $\gamma = \partial \ln B / \partial T$, которые позволяют определить нижнюю границу применимости тензо(баро)резисторов на основе SmS – $T = -123^\circ\text{C}$ [A33].

В **разделе 6.6** приведено описание методики тестирования тензорезисторов на основе пленок SmS без потери ими эксплуатационных характеристик. Суть ее заключается в измерении БКС (B) пленки в химически инертной гидростатической среде при $T=300 \text{ K}$, с последующим перерасчетом этой величины в коэффициент тензочувствительности K по формуле:

$$K = 1 + \bar{\nu}_{\text{SmS}} + \nu_{\text{подл.}} \cdot \bar{\nu} \cdot E_{\text{подл.}}^{\text{Ю}} \cdot B \cdot \frac{[1 - (\bar{\nu}_{\text{SmS}} + \nu_{\text{подл.}})]}{\left[\frac{E_{\text{подл.}}^{\text{Ю}}}{E_{\text{SmS}}^{\text{Ю}}} + 2 \cdot (1 - \bar{\nu}_{\text{SmS}} - 2\nu_{\text{подл.}}) \right]}$$

где $\bar{\nu}_{SmS}$ – коэффициент Пуассона поликристаллической пленки SmS, $\nu_{подл.}$ – коэффициент Пуассона подложки, $E_{подл.}^{Ю}$ – модуль Юнга подложки, $\bar{E}_{SmS}^{Ю}$ – модуль Юнга поликристаллической пленки SmS [A34].

В конце главы VI формулируются выводы.

В заключении представлены **ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ** диссертационной работы:

1. Разработана автономная малогабаритная трехконная камера высокого гидростатического давления до 1.5 GPa.
2. Разработана двухступенчатая камера высокого давления. Получено авторское свидетельство №1655004 «Устройство для создания сверхвысокого давления», приоритет от 22 февраля 1989 г.
3. Разработано усовершенствование к АД с алмазными наковальнями. Получено авторское свидетельство №1621244 «Устройство для создания сверхвысокого давления», приоритет от 23 января 1989 г.
4. Методом измерения термоэдс под давлением до 9 GPa при T=300 K зафиксированы пять фазовых переходов в Bi.
5. Установлена возможность использования SmTe в качестве вещества-репера для калибровки АД в барической области 10÷12 GPa. Получено авторское свидетельство №1660458 «Реперное вещество для датчиков высоких давлений», приоритет от 1 ноября 1989 г.
6. Из анализа барических зависимостей электросопротивления R, термоэдс S и энергии активации свободных носителей тока E_a при T=300 K до 12 GPa в монокалькогенидах самария следует, что дно зоны проводимости SmX образовано 6s-орбиталями катионов.
7. Проведено изучение зависимостей электросопротивления R и термоэдс S монокристаллов гексаборидов Sm, Eu и Yb под давлением до 11 GPa и T=300 K. Установлено, что при $P \approx 8$ GPa и в EuB_6 и YbB_6 происходит ФП в состояние ПВ катионов, а ПВ катионов в SmB_6 сохраняет устойчивость до 11 GPa.

8. Проведено исследование барических зависимостей электросопротивления R , термоэдс S при $T=300$ К и энергии активации E_a свободных носителей заряда монокристаллов EuO и YbS до 10 и 20 GPa, соответственно. Обнаружены ФП в металлическое состояние в EuO при $P \approx 10$ GPa, в YbS при $P \approx 8.7$ GPa и ФП в состояние ПВ катионов в YbS при $P \approx 12 \pm 1$ GPa.
9. Методом исследования S под давлением до 11 GPa при $T=300$ К зафиксирован ФП Yb в тяжелофермионное СПВ при $P \approx 4.0$ GPa.
10. Анализ зависимостей электросопротивления R и термоэдс S монокристаллов SmX при $T=300$ К под давлением до 35 GPa, позволил прийти к заключению, что катионы Sm находятся в трехвалентном состоянии при давлениях, превышающих 30 GPa.
11. Изучение поведения термоэдс S LaB_6 под давлением до 11 GPa и LaX до 22 GPa при $T=300$ позволило установить, что значения термоэдс LaB_6 варьируют в пределах $-(1.0 \div 1.8) \mu\text{V/K}$, а величина S LaX во всем исследованном диапазоне давлений не выходит за пределы интервала значений $+(0.7 \div 4) \mu\text{V/K}$.
12. Синтезирован новый редкоземельный полупроводник n -типа – LaVi со структурой B1 и постоянной кристаллической решетки $a=6.57(1) \text{ \AA}$ при нормальных условиях. Из результатов исследований ρ и R_H рассчитана подвижность электронов проводимости при $T=300$ К $\mu=4500 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. Методом исследования барических зависимостей термоэдс и электросопротивления при $T=300$ К установлено, что под давлением $4 \div 6$ GPa LaVi испытывает ФП полупроводник-металл, подтвержден структурный ФП LaVi при $P \approx 8 \div 11$ GPa в двухфазное состояние: $\text{B1} \rightarrow \text{PT} + \text{B2}$.
13. На основе анализа влияния высокого давления до 24 GPa на термоэдс TmX при $T=300$ К показано, что при давлениях, превышающих $P=20$ GPa, TmS становится обычным металлом, а в TmSe и TmTe происходит переход катионов в трехвалентное состояние.
14. Фазовый переход в SmS под давлением обусловлен термической активацией электронов с $4f$ -уровней катионов регулярной кристаллической решетки

в 5d-состояния и зону проводимости и уменьшением при этом катионных радиусов, вызывающих перестройку кристаллической решетки.

15. В результате обратного ФП металл-полупроводник в SmS сохраняется до 9.4% массовой доли «золотой фазы». Стабилизирующим фактором состояния ПВ катионов в ней являются концентраторы механических напряжений в материале: вершины трещин, дислокации, межкристаллитные границы и включения посторонних фаз.

16. Метастабильное состояние высокобарической фазы твердого раствора $\text{Sm}_{0/85}\text{Gd}_{0/15}\text{S}$ сохраняется при нормальных условиях лапласовским давлением границ кристаллитов на катионы Sm, находящиеся в объеме последних.

17. Установлено, что в твердых растворах $\text{Tm}_{1-x}\text{Sm}_x\text{S}$ при $0.84 \leq x < 1.0$ эффективная валентность катионов тулия равна 2+. В области более разбавленных твердых растворов ($0 \leq x \leq 0.84$) валентность ионов тулия равна 3+. Давление до 0.8 GPa не влияет на валентность связанных донорных центров, образованных примесными ионами тулия в составах т.р. $\text{Tm}_{1-x}\text{Sm}_x\text{S}$ при $0.86 \leq x < 1$.

18. Установлено, что элетроперенос в тонких полупроводниковых пленках SmS и EuS под давлением осуществляется посредством двух механизмов электропроводности: прыжковой и зонной (дрейфовой).

19. Разработан метод неразрушающего определения и контроля коэффициентов тензочувствительности тензодатчиков на основе пленок SmS при $T=300$ К и определен низкотемпературный предел практического применения пленок SmS в качестве тензо(баро)резисторов, равный -123°C .

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

A1. Kaminskii V.V., Hirai Shinji, Kuzuya Toshihiro, Solov'ev S.M., Stepanov N.N., Sharenkova N.V. Obtaining of SmS based semiconducting material and investigation of its electrical properties. /ФТП. 2013. Т. 47. В.10. С.1310-1312.

A2. Gurin V.N., Korsyкова M.M., Nikanorov S.P., Smirnov I.A., Stepanov N.N., Shul'man S.G..The preparation of single crystals of the rare earth borides by the

solution method and a study of their properties. /Journal of the Less-Common Metals. 1979. V.67. N1. P. 115–123.

A3. Korsykova M.M., Stepanov N.N., Gontcharova E.V., Gurin V.N., Nikanorov S.P., Smirnov I.A. The variation in electrical properties of single crystals of rare earth hexaborides with temperature and pressure. / Journal of the Less-Common Metals. 1981. V.82. P.211–217.

A4. Степанов Н.Н., Марков Ю.Ф., Мировицкий В.Ю. Автономная оптическая камера высокого гидростатического давления. – ПТЭ.1986. №5. С.214 – 215.

A5. Степанов Н.Н., Кудельский А.И. Устройство для создания сверхвысокого давления. /А.С. №1655004. Заявка №4671510. Приоритет от 22.02.1989 г. Зарегистрировано в Гос. реестре изобретений СССР 08.02.1991 г.

A6. Степанов Н.Н., Кудельский А.И. Устройство для создания сверхвысокого давления. /А.С. №1621244. Заявка № 46640724. Приоритет от 23.01.1989 г. Зарегистрировано в Гос. реестре изобретений СССР 15.09.1990 г.

A7. Степанов Н.Н., Кудельский А.И., Швецов А.П. Реперное вещество для датчиков высоких давлений. /А.с. № 1660458. Заявка № 4782900. Приоритет от 01.11.1989 г. Зарегистрировано в Гос. реестре изобретений СССР 01.03.1991 г.

A8. Сабуров А.О., Степанов Н.Н., Пономаренко В.А., Ровша В.С., Швецов А.П. Исследование термоэдс поликристаллического висмута при всестороннем сжатии до 9 ГПа. /ФТТ. 1990. т.32. №5. с.1505 – 1507.

A9. Степанов Н.Н., Сидоров В.А., Михайлин Н.Ю., Шамшур Д.В., Каминский В.В. Исследование электросопротивления полупроводникового SmS в отсутствие металлической фазы на поверхности. /ФТТ. 2016. Т.58. В.5. С.888-891.

A10. Sidorov V.A., Stepanov N.N., Khvostantsev L.G., Tsiok O.B., Golubkov A.V., Oskotski V.S., Smirnov I.A. Intermediate valency state of samarium chalcogenides under high pressure. /Semicond. Sci. Technol. 1989. V.4. N4. P.286-287.

- A11. Каминский В.В., Степанов Н.Н., Молодых А.А. Исследование температурных зависимостей электросопротивления монокристаллов SmS при различных давлениях. /ФТТ. 2010. Т.52. В.7. С.1269-1270.
- A12. Сидоров В.А., Хвостанцев Л.Г., Циок О.Б., Степанов Н.Н., Голубков А.В., Смирнов И.А. Электросопротивление и термоэдс YbS при гидростатическом сжатии до 9 ГПа. /ФТТ. 1990. т. 32. №4. С.1128-1132.
- A13. Sidorov V.A., Khvostantsev L.G., Tsiok O.B., Stepanov N.N., Golubkov A.V., Smirnov I.A. Electric transport properties of rare-earth monochalcogenides in the intermediate-valent state at high pressure up to 12 GPa. /In: 6th International Conference on Crystal Fields Effects and Heavy Fermion Physics. July 18-21. 1988. Frankfurt. 1988. FRG. C-60.
- A14. Сидоров В.А., Степанов Н.Н., Хвостанцев Л.Г., Циок О.Б., Голубков А.В., Смирнов И.А. Переход EuO в металлическое состояние при всестороннем сжатии до 10 ГПа. / ФТТ. 1988. Т.30. В.4. С.1106-1110.
- A15. Сабуров А.О., Степанов Н.Н., Швецов А.П. Исследование термоэдс Yb при всестороннем сжатии до 11 ГПа. /ФТТ. 1990. т.32. №2. с.2497 – 2500.
- A16. Сидоров В.А., Степанов Н.Н., Циок О.Б., Хвостанцев Л.Г., Смирнов И.А., Корсукова М.М. Влияние высокого давления на электрические свойства гексаборидов европия и иттербия. / ФТТ. 1991. Т.32. №4. С.1271-1276.
- A17. Сидоров В.А., Степанов Н.Н., Циок О.Б., Хвостанцев Л.Г., Смирнов И.А., Корсукова М.М. Исследование электросопротивления и термоэдс гексаборида самария под давлением до 11 ГПа. /ФТТ. 1989. Т.31. В.9. С.197-200.
- A18. Щенников В.В., Степанов Н.Н., Смирнов И.А., Голубков А.В. Термоэдс и электросопротивление монохалькогенидов самария при сверхвысоком давлении. /ФТТ. 1988. Т.30.В.10. С.3105-3110.
- A19. Щенников В.В., Степанов Н.Н. Электросопротивление и термоэдс моносульфида иттербия при сверхвысоком давлении до 20 ГПа. /ФТТ. 1992. Т.34.№11. С.3612-3615.

- A20. Степанов Н.Н., Морозова Н.В., Карькин А.Е., Коробейников И.В., Голубков А.В., Каминский В.В. Исследование термоэдс монохалькогенидов лантана при всестороннем сжатии до 22 GPa. /ЖТФ. 2015. Т.5. В.3. С.151-152.
- A21. Степанов Н.Н., Щенников В.В., Морозова Н.В., Каминский В.В., Голубков А.В. Термоэлектрические свойства TmTe под давлением до 20 GPa. /ФТТ. 2014. Т.56. В.5. С.903-906.
- A22. Степанов Н.Н., Щенников В.В., Морозова Н.В., Коробейников И.В., Голубков А.В., Каминский В.В. Исследование термоэдс моноселенида тулия под давлением до 24 GPa. /ФТТ. 2014. Т.56. В.9. С.1707-1709.
- A23. Степанов Н.Н., Морозова Н.В., Карькин А.Е., Коробейников И.В. Фазовый переход полупроводник-металл в LaBi при высоком давлении. /ФТТ. 2015.Т.57. В.8. С.1602-1604.
- A24. Степанов Н.Н., Морозова Н.В., Карькин А.Е., Голубков А.В., Каминский В.В. Исследование электросопротивления и эффекта Холла в моновисмутиде лантана в магнитном поле до 13 Т. /ФТТ. 2015. Т.57. В.12. С.2300-2303.
- A25. Степанов Н.Н., Шаренкова Н.В., Каминский В.В., Казанин М.М. Процесс разрушения монокристаллов SmS при фазовом переходе полупроводник-металл под действием гидростатического сжатия. /ФТТ. 2012. Т.54. В.8. С.1575-1577.
- A26. Шаренкова Н.В., Каминский В.В., Голубков А.В., Романова М.В., Степанов Н.Н. Механизм стабилизации металлической модификации $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ при фазовом переходе полупроводник-металл под давлением. /ФТТ. 2009. Т.51. В.8. С.1604-1605.
- A27. Смирнов И.А., Степанов Н.Н., Попов В.В., Голубков А.В. Влияние гидростатического давления на электросопротивление $\text{Tm}_{1-x}\text{Sm}_x\text{S}$. /ФТТ. 1996. Т.38. №5. С.1387-1392.

- A28. Каминский В.В., Молодых А.А., Степанов Н.Н., Соловьев С.М., Володин Н.М., Иванов В.А. Особенности применения полупроводниковых тензо- и барорезисторов на основе сульфида самария. /Научное приборостроение. 2011. Т.21. №2. С.53-59.
- A29. Kaminskiy V.V., Stepanov N.N., Volodin N.M., Mishin Yu.N. Baroresistor Effect and Semiconductor Thin-Film Baroresistors Based on Samarium Sulfide for Spacecraft Applications. – Solar System Research. 2014. V.48. No.7. P.561-567.
- A30. Каминский В.В., Степанов Н.Н., Молодых А.А., Соловьев С.М. Исследование электрических свойств тонких пленок SmS при высоких давлениях. /ФТТ. 2011. Т.53. В.10. С.1920-1922.
- A31. Каминский В.В., Сидоров В.А., Степанов Н.Н., Казанин М.М., Молодых А.А., Соловьев С.М. Исследование примесных уровней в тонких поликристаллических пленках SmS. /ФТТ. 2013. Т.55. В.2. С.257-259.
- A32. Каминский В.В., Степанов Н.Н., Казанин М.М., Молодых А.А., Соловьев С.М. Электропроводность и зонная структура тонких поликристаллических пленок EuS. /ФТТ. 2013. Т.55. В.5. С.991-994.
- A33. Каминский В.В., Степанов Н.Н., Володин Н.М. Исследование влияния температурных деформаций на барический коэффициент сопротивления тонких поликристаллических пленок SmS. / Научное приборостроение. 2013. Т.23. №3. С.101-104.
- A34. Степанов Н.Н., Каминский В.В., Молодых А.А. Тестовые испытания полупроводниковых тензорезисторов на основе тонких пленок SmS. /Научное приборостроение. 2013. Т.23. №1. С.136-140.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Голубков А.В., Гончарова Е.В., Жузе В.П., Логинов Г.М., Сергеева В.М., Смирнов И.А. Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов. /Отв.ред.: В.П.Жузе – Л.: Наука. 1973. 304 с.
2. Хомский Д. И. Проблема промежуточной валентности. /УФН. 1979. Т.129. В.3. С.443–485.

3. Самохвалов А.А. Магнитные редкоземельные полупроводники. – В кн.: Редкоземельные полупроводники. / Отв.ред.: В.П.Жузе, И.А.Смирнов. Л.: Наука. Ленингр. Отд. 1977. С.5-47.
4. Cohen R. L., Eibschütz M., West K. W., Buehler E. Electronic Configuration of SmB_6 . /J. Appl. Phys. 1970. V.41. N3. P.898-899.
5. Jayaraman A., Narayanamurti V., Bucher E., Maines R.G. Continuous and Discontinuous Semiconductor-Metal Transition in Samarium Monochalcogenides Under Pressure. /Phys. Rev. Lett. 1970. V.25. N.20. P.1430-1433.
6. Каминский В.В., Голубков А.В. Пьезосопротивление полупроводникового сульфида самария. /ФТТ. 1979. Т.21. В.9. С.2805-2807.
7. Володин Н.М., Маркачева А.А., Мишин Ю.Н., Каминский В.В., Тулин И.Д. Полупроводниковые тензорезисторы на основе моносульфида самария для космических аппаратов. Саморазогрев. /Вестник ФГУП НПО им.С.А.Лавочкина. 2012. №2. С.69-75.
8. Lundström T., Lönnberg B., Törmä B., Etourneau J., Tarascon J.M. An Investigation of the Compressibility of LaB_6 and EuB_6 Using a High Pressure X-Ray Power Diffraction Technique. /Physica Scripta. 1982. V.26. N.5. P.414-416.
9. Beille J., Maple M.B., Wittig J., Fisk Z., DeLong L.E. Suppression of the energy gap in SmB_6 under pressure. / Phys. Rev. B. 1983. V.28. N12. P.7397-7400.
10. Jayaraman A. Pressure-Induced Electronic Collapse and Semiconductor-to-Metal Transition in EuO . / Phys. Rev. Lett. 1972. V.29. N25. P.1674-1676.
11. Zimmer H.G., Takemura K., Syassen K., Fischer K. Insulator-metal transition and valence instability in EuO near 130 kbar. / Phys. Rev. B. 1984. V.29. N4. P.2350-2352.
12. Röhler J., Keulerz K., Dartyge E., Fontaine A., Jucha A., Sayers D. High-Pressure Energy Dispersive X-Ray Absorption of EuO up to 300 kbar. – in: EXAFS and Near Edge Structure III. Ed. By Hodgson et. al. Springer Proc. in Phys. 1984. V.2. P.385-387.

13. Jayaraman A., Singh A.K., Chatterjee A., Usha Devi S. Pressure-volume relationship and pressure-induced electronic and structural transformations in Eu and Yb monochalcogenides. / *Phys. Rev. B*. 1974. V.9. N6. P.2513-2520.
14. Schmiester G., Wortmann G., Winzen H., Syassen K., Kaldis E. Effect of pressure on the Yb valency in YbS and YbTe. / *High Pressure Research*. 1990. V.3. N1-6. P.186-188.
15. Тонков Е.Ю. Фазовые превращения соединений при высоком давлении: В 2 кн. / Е. Ю. Тонков; Под ред. Е. Г. Понятовского. М.: Металлургия, 1988. – 356 с.: граф.
16. Hall H.T., Merrill L. Some High Pressure Studies on Ytterbium. / *Inorg. Chem.*, 1963. N2(3). P.618-624.
17. Syassen K., Wortman G., Feldhaus J., Frank K.H., Kaindi G. Mean valence of Yb metal in the range 0 to 340 kbar. / *Phys. Rev. B*. 1982. V.26. N.8. P.4745-4748.
18. Katzman H., Mydosh J.A. The High-Pressure Resistance-Temperature Behavior of bcc-Ytterbium. / *Z. Physik*. 1972. V.256. Iss.4. P.380-386.
19. Sankaralingam S., Mathi Jara S., Pari G., Asokamani R. The Electronic Structure and Superconductivity of Lanthanum Monochalcogenides LaX (X=S, Se, Te). / *Phys. Stat. Sol. (b)*. 1992. V.174. N2. P.435-447.
20. Vaitheeswaran G., Kanchana V., Rajagopalan M. Electronic and structural properties of LaSb and LaBi. / *Physica B: Condensed Matter*. 2002. V.315, Iss.1–3. P.64–73.
21. Hulliger F. Rare Earth Pnictides. – In: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. V.4. /Eds. K.A.Gschneider, Jr. L.Eyrinf. North-Holland.Amsterdam. 1979. Ch.33. P.153-236.
22. Каминский В.В., Виноградов А.А., Володин Н.М., Романова М.В., Сосова Г.А. Особенности электропереноса в поликристаллических пленках SmS. / *ФТТ*. 1989. Т.31. В.9. С.153-157.

23. Слуцкая В.В. Тонкие пленки в технике сверхвысоких частот. – М.-Л.: Госэнергоиздат, 1962, 399 с.
24. Циок О.Б., Хвостанцев Л.Г. Фазовые переходы в церии при высоких давлениях до 15 ГПа и высоких температурах. / ЖЭТФ. 2001. Т.120. В.6(12). С.1428-1444.
25. Циок О.Б. Индуцированное высоким давлением состояние с промежуточной валентностью в монохалькогенидах самария. /Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Троицк. 1992. 156 с.
26. Каминский В.В., Степанов Н.Н., Васильев Л.Н., Харченко Ю.Н., Смирнов И.А. Влияние давления на подвижность носителей тока в SmS. /ФТТ. 1985. Т.27. В.1. С.77-82.
27. Каминский В.В., Виноградов А.А., Капустин В.А., Смирнов И.А. Определение типа и деформационного потенциала зоны проводимости в моносulfиде самария. / ФТТ. 1978. Т.20. В.9. С.2721-2725.
28. Смирнов И.А., Попов В.В., Голубков А.В., Гольцев А.В., Буттаев Б.М. Электрические свойства и фазовые переходы в системах $Tm_{1-x}Sm_xS$ и $Tm_{1-x}La_xS$. / ФТП. 1995. Т.29. В.5. С.857-883.
29. Голубков А.В., Гончарова Е.В., Капустин В.А., Романова М.В., Смирнов И.А. Уточнение модели электропереноса в полупроводниковой фазе SmS. /ФТТ. 1980. Т.22. В.12. С.3561-3567.