

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Степанова Николая Николаевича «Электрические свойства и фазовые переходы в редкоземельных соединениях при высоких давлениях», представленной на соискание учёной степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

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 $\sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$, обуславливая, тем самым, эффект «самолегирования» [1]. Среди обширного спектра РЗПС лантаноидного ряда наибольший интерес вызвали монохалькогениды и гексабориды РЗЭ (REX, где X=O,S,Se,Te и REB₆, соответственно). 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. Были чётко сформулированы цели и задачи масштабного научного исследования.

В работе были получены новые научные результаты:

1. Визуально *in situ* наблюдались прямой и обратный ФП в SmS под действием гидростатического давления до 0.65 GPa и T=300 K.
2. Проведено исследование зависимости термоэдс V_i как барического репера от давления до 9 GPa при T=300 K. 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÷300 K при двух значениях давления: 0.1 MPa 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 K. В SmSe и SmTe определены давления ФП в металллическое 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↔CsCl в SmTe при T=300 K.
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 K, соответственно. В EuO обнаружен ФП в металллическое состояние под давлением P≈10 GPa, в YbS – ФП в состояния металла при 9 GPa и ПВ катионов при 12.5 GPa.
6. Из барических зависимостей термоэдс монокристаллов EuB₆, YbB₆ и SmB₆ при T=300 K определены величины давления ФП катионов Eu и Yb в состоянии ПВ, равные P≈8 GPa, и показано, что состояние ПВ катионов в SmB₆ сохраняет устойчивость до 11 GPa.
7. Исследованы барические зависимости термоэдс поликристаллов Yb, Tm и Lu до 11 GPa при T=300 K. Методом измерения термоэдс под давлением зафиксирован ФП ионов Yb в состояние ПВ при P≈4 GPa.
8. Из анализа барических зависимостей термоэдс при T=300 K и всестороннем сжатии до P≈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 K 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 LaBi. Исследование гальваномагнитных свойств LaBi в области температур 1.7÷300 K позволило установить особенности процессов электропереноса в нем и определить подвижность электронов проводимости при нормальных условиях $u \approx 4500 \text{ см}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. Под давлением 4÷6 GPa при T=300 K обнаружен ФП LaBi в металллическое состояние, а при P= 8÷10 GPa методом термоэдс зафиксирован структурный ФП типа B1→PT+B2.
11. Стабилизация высокобарической фазы твердого раствора Sm_{0.85}Gd_{0.15}S при нормальных условиях обусловлена лапласовским давлением границ кристаллитов на катионы Sm, расположенные в объеме последних.

12. В твердых растворах $Tm_{1-x}Sm_xS$ ($0.84 \leq x \leq 1.0$) ионы Tm^{VI} 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 перехода при уменьшении x .

Автореферат, как требует ВАК, написан по типу «единой статьи». Безусловным достоинством работы является её всестороннее предварительное рецензирование, а также практическое применение результатов исследования, подтвердивших рациональность и воспроизводимость полученных в работе результатов.

Для выполнения экспериментов применялись апробированные методы измерений гальваномагнитных свойств испытуемых материалов на установках, проходящих систематические поверочные испытания, чем и обусловлена достоверность и воспроизводимость представленных данных.

Содержание диссертации опубликовано в 44 статьях и докладах семинаров, школ и конференций. 36 публикаций опубликованы в журналах, включенных ВАК в перечень ведущих рецензируемых журналов. По результатам работы получено 3 авторский свидетельства.

К работе следует высказать ряд замечаний.

1. В целях и задачах защищаемой докторской диссертации отсутствуют задачи фундаментального исследования SmS , необходимые для промышленного использования материала: невозможность свойств в параллельных партиях, нестабильность показаний датчиков во времени, влияние примесей на свойства датчиков.

2. Моносulfид самария и твердые растворы на его основе используемыми автором методами не могут быть получены без примесей диоксисульфидов редкоземельных элементов. В автореферате отсутствуют данные о влиянии этих примесей на свойства материалов.

3. По теме диссертации автором не написано монографии. Считаю необходимым во время защиты обязать Степанова Николая Николаевича сформировать авторский коллектив всех исследователей, способных внести свой вклад в содержание монографии, подготовить и издать монографию в престижном издательстве.

Диссертационная работа Степанова Николая Николаевича «Электрические свойства и фазовые переходы в редкоземельных соединениях при высоких давлениях» соответствует требованиям, предъявляемым ВАК к диссертационным работам и требованиям п. 9 положения «О присуждении учёных степеней» и автор диссертации заслуживает присвоения ему искомой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

10.05.2018

Заведующий кафедрой неорганической
и физической химии,
ФГАОУ ВО «Тюменский государственный университет»
д. х. н., профессор,
Почтовый адрес: 625003, Российская Федерация, г. Тюмень,
ул. Володарского, д. 6, телефон: 89048880417, e-mail: o.v.andreev@utmn.ru

Андреев Олег Валерьевич

Подпись Андреева О.В. заверяю,
учёный секретарь Учёного совета
ФГАОУ ВО «Тюменский государственный уни

Лимонова Э.М.