

УТВЕРЖДАЮ
Зам. директора ИФМ УрО РАН
академик РАН
_____ Н.В. Мушников
« _____ » _____ 2018 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу
Степанова Николая Николаевича «**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И
ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ
ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ**», представленную на соискание ученой
степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 –
физика конденсированного состояния

Актуальность темы диссертации определяется спецификой исследуемых объектов – редкоземельных элементов (РЗЭ) с малоизученным энергетическим спектром, которые интересны как с фундаментальной точки зрения, так и в силу их применений. Наличие в этих элементах и их соединениях заполненных 4f-оболочек приводит к формированию в запрещенной зоне системы локализованных состояний с очень высокой концентрацией $\sim 10^{22} \text{ см}^{-2}$, что недостижимо путем легирования традиционных полупроводников. Эффект получил название «самолегирование». Другой специфической особенностью этих веществ является возможность существования в них состояний с переменной валентностью (СПВ), что обусловлено близким расположением высоколежащих энергетических уровней. Указанные особенности проявляются в специфике магнитных, электронных и иных кинетических свойств, а также служат причиной относительно легко реализуемых структурных фазовых переходов. Эта же специфика РЗЭ соединений ответственна за обнаруженный в монокристаллах SmS рекордный по величине тензорезистивный эффект. Несмотря на имеющееся значительное число публикаций в этой области, многие вопросы на момент написания диссертации оставались неясными.

Структура и основное содержание работы. 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 диссертации опубликовано в 44 статьях и докладах на вышеперечисленных семинарах, школах и конференциях, из них 36 публикаций в журналах, включенных ВАК в перечень ведущих рецензируемых журналов. По результатам работы получено 3 авторский свидетельства (всего 47 печатных работ).

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, и описан личный вклад автора в выполнение работы.

В главе 1 дается обзор предшествовавших исследованиям автора экспериментальных и теоретических работ по изучению процессов электропереноса и фазовых переходов под давлением, а также – теоретические обоснования строения электронных зонных спектров редкоземельных соединений и их эволюции под давлением. Основное внимание уделяется материалам, которые исследуются в работах автора. Это соединения РЗЭ: монохалькогениды лантана, самария и туллия LaX , SmX , TmX ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). Приводятся сведения об их кристаллической структуре, электрофизических свойствах и строении зонных спектров, о последствиях отклонений от стехиометрии, дается феноменологическое описание фазовых переходов под давлением. Рассмотрен ряд моделей строения электронного зонного спектра. Дается описание систем твердых растворов на основе SmS с Gd и Tm и рассматриваются особенности фазовых переходов в них.

Следующая группа материалов – это гексабориды РЗЭ, отмечается разнообразие их свойств, и их изменения с давлением. Анализируется переменная валентность катионов в SmB_6 . Далее дается обзор экспериментальных данных по изучению зонной структуры, процессов электропереноса, описанию магнитных и структурных фазовых переходов в EuO и EuS . Отмечаются противоречия в имеющихся данных. Затем дается обзор свойств Yb и его соединения YbS . В частности, описаны изоструктурный фазовый переход под давлением и состояния с переменной валентностью. В лаборатории РЗЭ, где работает автор, создан уникальный материал – LaBi . Дается обзор накопленной ранее информации по этому материалу: из экспериментов по магнитотранспорту это полуметалл, а по оптическим исследованиям – узкозонный полупроводник, и это противоречие предстоит выяснить. В конце обзора приводятся данные по изучению процессов электропереноса в тонких полупроводниковых пленках SmS , которые используются в качестве тензодатчиков. Установлено три механизма проводимости в них: зонный, прыжковый и туннельный. Приводятся параметры примесных энергетических уровней, активация электронов с которых на другие уровни и в зону проводимости определяет электропроводность пленок.

Глава 2 – методологическая. В ней 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.

Полученные автором результаты проведенных исследований изложены в главах 3 – 6. При этом следует отметить, что экспериментального материала очень много, так же как и велико разнообразие исследуемых веществ. Вероятно, поэтому разбиение на главы у автора носит несколько условный характер, хотя в этой ситуации как раз весьма важно выбрать тактику систематизации изложения. В главе 3 представлены результаты исследований до 12 ГПа в камерах всестороннего давления. Исследуемые материалы: элементарные Yb, Pr, Tm, Lu; халькогениды SmX (X = S, Se, Te), EuO, YbS, LaS; гексабориды LaB₆, SmB₆, EuB₆, YbB₆. Измерялись сопротивление R , термоЭДС S , из температурных зависимостей $R(T)$ извлекались энергии активации. Из важных результатов этой главы отметим: Обнаруженное искажающее влияние «золотой фазы» на поверхности кристаллов SmS на экспериментальные результаты. Соответственно, автор анализирует свои данные только после стравливания «золотого» поверхностного слоя, что делает его данные более достоверными, чем в некоторых иных исследованиях. Совокупность полученных данных и проведенных модельных расчетов зонной структуры и коэффициентов электропереноса показала, что они удовлетворительно согласуются между собой, если принять модель сферически симметричного строения дна зоны проводимости SmX, образованного бс-волновыми функциями катионов. Анализ активационного поведения кинетических коэффициентов SmS не дает простой картины зонной структуры, на основании чего автор делает вывод о двухуровневой модели энергетического спектра. В результатах исследований с давлением проявляется ряд фазовых переходов, в том числе с участием фаз переменной валентности. Так, в Yb в области давлений $P \approx 1.1$ GPa на кривой $S(P)$ наблюдается особенность, связанная с переходом в полупроводниковое состояние, а при $P \approx 4$ GPa – с переходом в тяжелофермионное состояние переменной валентности.

В главе 4 собраны результаты исследований при сверхвысоких давлениях до 35 ГПа в установках квазигидростатического давления между наковальнями из сверхтвердых материалов. Это позволило расширить диапазон исследований трансформаций с давлением. Так, на зависимости термоЭДС от давления SmSe в области ~ 22 GPa обнаружена аномалия, которая, как выяснилось позже из рентгеновских спектров, обусловлена структурным фазовым переходом NaCl-CsCl. Анализ особенностей поведения термоЭДС SmS в области сверхвысоких давлений указывает на то, что состояние переменной валентности ионов Sm

уступает место трехвалентному состоянию при давлениях, превышающих 30 ГПа.

Обнаружен ряд новых структурных фазовых переходов.

В главе 5 рассматривается ряд явлений, обусловленных стабилизацией и сменой валентных состояний РЗЭ под давлением в SmS и твердых растворах на его основе. Исследования проводилось методами рентгеновского фазового анализа и из исследований барических зависимостей электросопротивления при 300 К. Показано, что механизмом фазового перехода в SmS под давлением может служить стимулированное высоким давлением уменьшение энергии активации 4f-электронных состояний регулярной кристаллической решетки, тепловая ионизация электронов с которых запускает фазовый переход. В результате перехода 4f-электронов в зону проводимости или на 5d-экситонные уровни и, следовательно, уменьшения катионных радиусов в соединении образуется новая фаза. Однако при этом процесс не идет до реализации трехвалентного состояния катионов Sm: делокализация одного 4f-электрона частично снимает экранирование ядерного взаимодействия с электронами проводимости, что вновь затягивает свободный электрон на локализованное 4f-состояние. Конечным результатом такого фазового превращения является стабилизация состояния промежуточной валентности катионов.

Глава 6 посвящена изучению особенностей тензо(баро)резистивного эффекта в тонких пленках SmS и EuS, нашедших применение в качестве эффективных тензодатчиков: процессов электропереноса и их зонной структуры. Из измерений найдено, что (1) электроперенос в тонких поликристаллических пленках полупроводникового SmS в интервале температур 4.2÷300 К обусловлен зонной и прыжковой составляющими электропроводности; (2) энергетические спектры зонных и примесных состояний тонких поликристаллических пленок EuS и SmS подобны, отличаясь лишь большей глубиной залегания 4f- и примесных уровней в EuS.

Научная новизна результатов диссертационной работы. В работе получен ряд новых и важных научных результатов. К наиболее существенным из них относятся следующие:

- Впервые проведены исследования электросопротивления, энергии активации свободных носителей тока и термоЭДС монохалькогенидов самария (SmX, где X=S, Se, Te) в области гидростатических давлений до 9 ГПа и литостатических давлений до 12 ГПа при $T = 300$ К. В SmSe и SmTe определены давления фазовых переходов в металлическое состояние и в состояния промежуточной валентности катионов. Установлены особенности строения дна зоны проводимости SmX. Методом измерения электросопротивления под давлением были зафиксированы прямой и обратный фазовые переходы типа $\text{NaCl} \leftrightarrow \text{CsCl}$ в SmTe при $T = 300$ К.

- Установлено, что покрывающая поверхность кристаллов SmS «золотая» фаза шунтирует объемное сопротивление, тем самым существенно искажая результаты исследований. Это делает мало достоверными результаты ряда предыдущих исследований. В данной работе представлены только результаты измерения кинетических коэффициентов после удаления этих поверхностных образований.
- Установлена структура донорных уровней и характер процессов электропереноса в SmS в низкотемпературной области при атмосферном и высоком (0.3 ГПа) давлениях.
- В EuO обнаружен фазовый переход в металлическое состояние под давлением $P \approx 10$ ГПа, в YbS – переход в состояния металла при 9 ГПа и промежуточная валентность катионов при 12.5 ГПа.
- Из барических зависимостей термоЭДС монокристаллов EuV₆, YbV₆ и SmV₆ при $T = 300$ К определены величины давления переходов в фазу, где катионы Eu и Yb находятся в состоянии промежуточной валентности: $P \approx 8$ ГПа, и показано, что состояние промежуточной валентности катионов в SmV₆ сохраняет устойчивость до 11 ГПа.

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. **Выводы** по полученным результатам сделаны на основе достаточно глубокого непротиворечивого анализа, опирающегося на современные теоретические представления с учетом результатов предыдущих исследований, потому представляются вполне **обоснованными**.

Практическая значимость полученных результатов состоит в определении величин давления серии фазовых переходов в различных редкоземельных элементах и их соединениях, в установлении оптимальных режимов работы и границ применимости тензо(баро)датчиков на основе этих веществ, в разработке ряда конструкций в камерах высокого давления, в синтезе новых веществ с РЗЭ.

Замечания по диссертационной работе.

- 1) В полученной большой совокупности экспериментального материала было бы интереснее систематизировать результаты и, соответственно, разбить их

представление по главам диссертации не по особенностям организации экспериментов (большой набор различных материалов с РЗЭ, исследования в камерах всестороннего давления, в квазигидростатике, объекты в виде монокристаллов, поликристаллов, пленок и т.д.), а по физическим идеям: совокупность аргументов в обоснование строения зоны проводимости РЗЭ и их соединений; экспериментальные данные и теоретические соображения для описания структуры уровней «самолегирования»; данные и аргументы для анализа состояний промежуточной валентности и т.д. В представленной диссертации совокупности результатов и аргументов под каждую такую идею содержатся в разных главах.

- 2) Та же проблема просматривается в написании основных результатов. 22 пункта результатов на 20 страницах – это слишком много даже для докторской диссертации. Притом, что некоторые пункты занимают целую страницу. Не уверен, что в основные результаты диссертации на соискание степени доктора ФИЗ.-МАТ. наук надо вставлять конструкции камер. Это конечно необходимый инструментарий, но главное здесь – это физика полученных результатов.
- 3) В главе 3 и 6 для изучения строения электронного спектра примесных уровней SmS анализируются зависимости логарифма сопротивления от обратной температуры. Автор называет эту величину «энергией активации», однако более корректно использовать термин «локальная энергия активации», относящийся к определенному интервалу температур. Справедливости ради ответим, однако, что этот термин встречается в тексте на стр.306.
- 4) В главе 6 для уточнения электронного спектра в SmS (расстояния между «хвостами» локализованных состояний и примесным уровнем E_i) исследуется электросопротивление при «предельно низких температурах». При этом из зависимости логарифма сопротивления от обратной температуры в степени $1/4$ (рис.6.15) делается вывод о прыжковом характере проводимости. Однако, из рисунка не очевидно, что имеет место линейная зависимость между этими величинами, характерная для прыжковой проводимости по Мотту. Фраза «линейные участки на зависимостях $\ln[\rho(T^{-1/4})]$ проявляются только при очень низких температурах, что свидетельствует о реализации в пленках различных механизмов прыжковой проводимости» не несет никакой конкретики, т.к. для разных механизмов прыжковой проводимости реализуются разные зависимости сопротивления от температуры.
- 5) Значительная часть работы посвящена изучению гексаборидов редкоземельных элементов. Аналогичными материалами занимается д.ф.-м.н Глушков В.В. (Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН). Мы считаем, что было бы уместно провести

представление по главам диссертации не по особенностям организации экспериментов (большой набор различных материалов с РЗЭ, исследования в камерах всестороннего давления, в квазигидростатике, объекты в виде монокристаллов, поликристаллов, пленок и т.д.), а по физическим идеям: совокупность аргументов в обоснование строения зоны проводимости РЗЭ и их соединений; экспериментальные данные и теоретические соображения для описания структуры уровней «самолегирования»; данные и аргументы для анализа состояний промежуточной валентности и т.д. В представленной диссертации совокупности результатов и аргументов под каждую такую идею содержатся в разных главах.

- 2) Та же проблема просматривается в написании основных результатов. 22 пункта результатов на 20 страницах – это слишком много даже для докторской диссертации. Притом, что некоторые пункты занимают целую страницу. Не уверен, что в основные результаты диссертации на соискание степени доктора ФИЗ.-МАТ. наук надо вставлять конструкции камер. Это конечно необходимый инструментарий, но главное здесь – это физика полученных результатов.
- 3) В главе 3 и 6 для изучения строения электронного спектра примесных уровней SmS анализируются зависимости логарифма сопротивления от обратной температуры. Автор называет эту величину «энергией активации», однако более корректно использовать термин «локальная энергия активации», относящийся к определенному интервалу температур. Справедливости ради ответим, однако, что этот термин встречается в тексте на стр.306.
- 4) В главе 6 для уточнения электронного спектра в SmS (расстояния между «хвостами» локализованных состояний и примесным уровнем E_i) исследуется электросопротивление при «предельно низких температурах». При этом из зависимости логарифма сопротивления от обратной температуры в степени $1/4$ (рис.6.15) делается вывод о прыжковом характере проводимости. Однако, из рисунка не очевидно, что имеет место линейная зависимость между этими величинами, характерная для прыжковой проводимости по Мотту. Фраза «линейные участки на зависимостях $\ln[\rho(T^{-1/4})]$ проявляются только при очень низких температурах, что свидетельствует о реализации в пленках различных механизмов прыжковой проводимости» не несет никакой конкретики, т.к. для разных механизмов прыжковой проводимости реализуются разные зависимости сопротивления от температуры.
- 5) Значительная часть работы посвящена изучению гексаборидов редкоземельных элементов. Аналогичными материалами занимается д.ф.-м.н Глушков В.В. (Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН). Мы считаем, что было бы уместно провести

сравнение данных, полученных при нормальных условиях, (сопротивление, термоэдс) с данными В.В. Глушкова.

- б) Кроме вышеперечисленного имеется замечание «технического» характера: в большом ряде случаев рисунки располагаются на несколько страниц позже их упоминания в тексте. Это, конечно, не сказывается на выводах работы, однако, затрудняет восприятие текста.

Указанные замечания носят преимущественно уточняющий характер и не снижают положительного впечатления от диссертации. Все основные результаты работы своевременно и в полной мере опубликованы в авторитетных отечественных и зарубежных физических журналах (36 статей в журналах, включенных ВАК в перечень ведущих рецензируемых журналов; по результатам работы получено 3 авторских свидетельства). Они хорошо известны научной общественности, поскольку были предметом обсуждения на многочисленных представительных российских и международных конференциях, семинарах и школах.

Автореферат в достаточной мере и правильно отражает содержание диссертации.

Заключение (выводы о работе): Диссертационная работа Н.Н. Степнова была обсуждена на объединенном семинаре лабораторий полупроводников и полуметаллов и магнитных полупроводников ИФМ УрО РАН 10 апреля 2018 г. и получила положительную оценку.

Считаем, что диссертационная работа Н.Н. Степнова «Электрические свойства и фазовые переходы в редкоземельных соединениях при высоких давлениях» представляет собой завершенное научно-квалификационное исследование, которое по объему, актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует всем требованиям Положения о присуждении ученых степеней, а ее автор Степанов Николай Николаевич заслуживает присуждения ему ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Отзыв подготовлен заведующим лабораторией полупроводников и полуметаллов, главным научным сотрудником, доктором физико-математических наук Михаилом Викторовичем Якуниным и заведующим лабораторией магнитных полупроводников, главным научным сотрудником, доктором физико-математических наук Юрием Петровичем Сухоруковым.

сравнение данных, полученных при нормальных условиях, (сопротивление, термоэдс) с данными В.В. Глушкова.

- б) Кроме вышеперечисленного имеется замечание «технического» характера: в большом ряде случаев рисунки располагаются на несколько страниц позже их упоминания в тексте. Это, конечно, не сказывается на выводах работы, однако, затрудняет восприятие текста.

Указанные замечания носят преимущественно уточняющий характер и не снижают положительного впечатления от диссертации. Все основные результаты работы своевременно и в полной мере опубликованы в авторитетных отечественных и зарубежных физических журналах (36 статей в журналах, включенных ВАК в перечень ведущих рецензируемых журналов; по результатам работы получено 3 авторских свидетельства). Они хорошо известны научной общественности, поскольку были предметом обсуждения на многочисленных представительных российских и международных конференциях, семинарах и школах.

Автореферат в достаточной мере и правильно отражает содержание диссертации.

Заключение (выводы о работе): Диссертационная работа Н.Н. Степнова была обсуждена на объединенном семинаре лабораторий полупроводников и полуметаллов и магнитных полупроводников ИФМ УрО РАН 10 апреля 2018 г. и получила положительную оценку.

Считаем, что диссертационная работа Н.Н. Степнова «Электрические свойства и фазовые переходы в редкоземельных соединениях при высоких давлениях» представляет собой завершённое научно-квалификационное исследование, которое по объёму, актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует всем требованиям Положения о присуждении ученых степеней, а ее автор Степанов Николай Николаевич заслуживает присуждения ему ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Отзыв подготовлен заведующим лабораторией полупроводников и полуметаллов, главным научным сотрудником, доктором физико-математических наук Михаилом Викторовичем Якуниным и заведующим лабораторией магнитных полупроводников, главным научным сотрудником, доктором физико-математических наук Юрием Петровичем Сухоруковым.

Дата проведения объединенного семинара лаб. полупроводников и полуметаллов и магнитных полупроводников Института физики металлов Уральского отделения РАН (ИФМ УрО РАН): 10 апреля 2018 г. (протокол № 3).

Дата утверждения отзыва Ученым советом (с номером протокола): 18 апреля 2018 г. (протокол № 9).

Заведующий лабораторией полупроводников и полуметаллов ИФМ УрО РАН,
главный научный сотрудник, доктор физ.-мат. наук
тел. (343) 3783644,
e-mail: yakunin@imp.uran.ru

Якунин Михаил Викторович

Заведующий лабораторией магнитных полупроводников ИФМ УрО РАН,
главный научный сотрудник, доктор физ.-мат. наук,
тел. (343) 3745154,
e-mail: suhorukov@imp.uran.ru

Сухоруков Юрий Петрович

Почтовый адрес: 620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18

Ученый секретарь ИФМ УрО РАН,
кандидат физ.-мат. наук

И.Ю. Арапова