

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе
Степанова Николая Николаевича
«Электрические свойства и фазовые переходы в редкоземельных
соединениях при высоких давлениях»,
представленной на соискание ученой степени доктора физико-
математических наук
по специальности – 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Одной из актуальных задач физики конденсированного состояния является синтез и исследование полупроводниковых материалов, обладающих уникальными электрофизическими свойствами. Это важно как с фундаментальной точки зрения, так и для практических применений. Именно к таким объектам относятся полупроводниковые соединения, в состав которых входят редкоземельные элементы (РЗЭ) лантаноидной группы Sm, Eu, Tm и Yb: монохалькогениды, гексабориды и, возможно, новый класс полупроводников – монопниктиды. Особенностью лантаноидов является наличие у них (исключая лантан) 4f-электронных оболочек, волновые функции которых в полупроводниковых соединениях не перекрываются, а образуют систему локализованных состояний. Вариативность степени заполнения 4f-оболочек – как для одного редкоземельного элемента в разных соединениях, так и в ряду редких земель – позволяет наблюдать в указанных соединениях каскады фазовых превращений, инициируемых температурой, давлением и допированием. Здесь наблюдается Кондо-эффект, магнитные переходы, переходы полупроводник-металл. состояние с промежуточной валентностью... Причем теоретическое описание многих эффектов, обнаруженных в этих материалах, все еще нельзя считать завершенным.

Учитывая изложенное, следует признать весьма интересными и актуальными (как с общенаучной, так и с прикладной точек зрения) представленные Степановым Н.Н в диссертационной работе результаты

исследований электрических свойств и фазовых превращений соединений редкоземельных элементов при всестороннем сжатии.

Диссертация Степанова Н.Н. имеет структуру, соответствующую рекомендациям ВАК, и состоит из введения, шести глав и заключения. Содержание диссертационной работы изложено на 379 страницах текста, включает 139 рисунков, 7 таблиц и список из 306 библиографических ссылок на оригинальные работы других авторов.

Результаты диссертационной работы полностью и своевременно опубликованы в 44 статьях и материалах школ, российских и международных конференций и семинаров, из них 36 публикаций в журналах, включенных ВАК в перечень ведущих рецензируемых журналов. По результатам работы получено 3 авторских свидетельства (таким образом, суммарно 47 печатных работ). Автореферат правильно и полностью отражает содержание диссертации.

Во Введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цели и задачи диссертационной работы, приведены положения, выносимые на защиту, обоснована достоверность полученных результатов, отмечены их научная новизна и практическая ценность, даны сведения об апробации работы.

В первой главе приводится подробное (иногда даже избыточное) описание электрофизических свойств исследуемых материалов и их электронных спектров. При этом автор обращает внимание на ряд вопросов в физике изучаемых материалов, долгое время не находивших ответа. Это, в частности, вопросы о строении дна зоны проводимости монокалькогенидов самария, о последовательности в них фазовых переходов под давлением, о барической устойчивости состояния промежуточной валентности Sm, Eu, Tm и Yb в монокалькогенидах и гексаборидах и ряд других, связанных со сменой валентных состояний редкоземельных элементов.

В заключительном разделе главы представлен обзор публикаций по исследованию электрических свойств поликристаллических пленок на основе моносulfида самария и по возможности их использования в качестве первичных преобразователей в датчиках механических величин.

Во второй главе приведено: 1) описание технологий синтеза монокристаллических, поликристаллических и пленочных образцов; 2) методов контроля их состава и качества; 3) описание линейки аппаратов высокого давления, перекрывающих барический диапазон до 35 GPa. Существенным представляется вклад автора в создание электро-резистивного репера давления для интервала 10÷12 GPa на основе SmTe и двухступенчатого аппарата с принципиальной возможностью генерации давлений до 50 GPa.

Третья и четвертая главы диссертации близки по рассматриваемым соединениям и эффектам (различаясь главным образом диапазоном давлений), так что их удобнее рассматривать вместе. В этих главах представлены результаты исследований электросопротивления, термо-эдс, а в ряде случаев и энергий активации носителей тока в широкой термобарической области. Эксперименты проводились на монокристаллах полупроводников – SmX (X=S, Se, Te), EuO, YbS, TmTe, EuB₆, YbB₆, LaBi, соединений с промежуточной валентностью – TmSe и SmB₆, металлоподобных соединений LaX (X=S, Se, Te), а также поликристаллах редкоземельных металлов Yb, Pr, Tm и Lu. Полученные результаты позволили обнаружить как общие закономерности перестроения зонных спектров этих материалов при фазовых превращениях под давлением, так и существенные различия, обусловленные особенностями строения их кристаллических структур.

В пятой главе рассматриваются эффекты, связанные со стабилизацией и сменой валентных состояний катионов в SmS и твердых растворах на его основе при комнатной температуре под давлением. На основании проведенных экспериментов выдвинуто предположение о манифестации фазового перехода в SmS под давлением при условии достижения в кристаллической решетке соединения определенной концентрации катионов в ионизованных и/или возбужденных 5d-состояниях. Изучены процессы стабилизации высокобарической фазы SmS в результате барического циклирования образцов через точки прямого и обратного переходов, установлена причина стабилизации высокобарической фазы твердого раствора $\text{Sm}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{S}$ при нормальных условиях и обнаружено изменение валентного состояния Tm ($2+ \rightarrow 3+$) в системе твердых растворов $\text{Sm}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}$ с ростом концентрации последнего.

В шестой главе представлены результаты исследования электропереноса в тонких поликристаллических полупроводниковых пленках SmS и его изоэлектронного аналога EuS в зависимости от температуры (от 4.2 К до 400 К), давления (до 1 GPa) и носителя, на котором сформированы пленки. Установлено, что барический коэффициент электросопротивления пленок SmS определяется концентрацией свободных носителей в полупроводниковом слое и упругими свойствами носителя.

В Заключение кратко изложены основные результаты диссертационного исследования.

По результатам работы можно высказать следующие замечания.

1. Было бы естественно в аналитических выкладках избавиться от постоянной Больцмана, измерять температуру в энергетических единицах.
2. Интерпретация кинетических экспериментов (эффект Холла и термоэдс) проводится в рамках τ -приближения. На «полупроводниковой стороне»

это не вызывает вопросов. На «металлической стороне» ситуация сложнее. В работе следовало бы отметить, что в сильно коррелированных системах t -приближение может оказаться не вполне адекватным.

3. В диссертации исследуется чрезвычайно широкий круг явлений, объединенных классом изучаемых веществ (широкая зона + узкий уровень) и основным экспериментальным параметром – давлением. Общая картина поэтому представляется избыточно мозаичной. Следовало бы уделить больше внимания «инвариантам» работы, единству исследуемой физики.

4. И последнее замечание. Несколько работ диссертанта выполнены в соавторстве с сотрудниками Института физики высоких давлений РАН. Возможно, поэтому в диссертации имеются довольно многочисленные заимствования, в частности, схем экспериментальных установок (отсутствующих в совместных статьях), источником которых послужили статьи либо диссертации соавторов. Полагаю, в таких вопросах, даже по отношению к соавторам, следует быть корректнее.

Сделанные замечания не носят принципиальный характер и не снижают общую высокую оценку диссертационной работы.

Основные положения диссертации Степанова Н.Н., выносимые на защиту, обладают безусловной научной новизной. Работа выполнена на высоком научном уровне, вносит существенный вклад в физику редкоземельных соединений, а также чрезвычайно полезна для теории фазовых превращений и промежуточной валентности редкоземельных соединений при высоких давлениях.

Таким образом, диссертационная работа «Электрические свойства и фазовые переходы в редкоземельных соединениях при высоких давлениях» является завершенным научным исследованием, соответствует профилю Совета Д002.205.01 (специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния и полностью отвечает требованиям ВАК РФ, предъявляемым к

докторским диссертациям, представленным на соискание ученой степени доктора наук, в том числе требованиям пунктов 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, а её автор, Степанов Николай Николаевич, заслуживает присуждения искомой ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент
Ведущий научный сотрудник ФГБУН
Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН

д.ф.-м.н.

Михеенков Андрей Витальевич

4 мая 2018 года

Почтовый адрес: 108840, Москва, Троицк, Калужское шоссе, 14 Тел. +7 (495) 851-05-82 e-mail: mikheen@.bk.ru

Подпись Михеенкова А.В. заверяю
Заместитель директора ИФВД РАН
доктор физико-математических наук

В.Н. Рыжов