

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертацию

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

Характерными свойствами электронной структуры атомов редкоземельных элементов (РЗЭ) является близость по энергии состояний 6s, 5d и 4f оболочек, близость по энергии соответствующих зонных и локализованных электронных состояний в кристаллах этих элементов и их соединений. По этой же причине внешние воздействия типа гидростатического сжатия приводят к смещению электронных состояний в содержащих РЗЭ кристаллах, что вызывает как структурные, так и электронные фазовые переходы с существенным изменением физических свойств этих кристаллов. Со второй половины XX столетия из химических соединений РЗЭ наибольший интерес своими физическими свойствами и возможностями практического применения вызывают исследования халькогенидов, пниктидов и гексаборидов РЗЭ. Поэтому применение метода воздействия на кристаллы указанных соединений высоким давлением с целью изучения их электронного энергетического спектра, и зависящих от него физических свойств, в частности, явлений переноса, представляет собой важную для науки и практики задачу, что делает тематику рецензируемой диссертации весьма актуальной.

Основные научные результаты, полученные автором, и их новизна

Прежде всего, следует отметить как один из значимых результатов, развитие автором экспериментальных методов и техники исследования электрических и термоэлектрических явлений в широком интервале изменения температуры и давления, применения метода исследования термоэдс для установления изменений в структуре и электронном спектре исследуемых соединений РЗЭ.

Новыми, научно значимыми, являются результаты исследования структурных фазовых переходов (ФП) при изменении давления и температуры. В SmSe и SmTe определены давления ФП в металллическое

состояние и состояние переменной валентности (ПВ) катионов, прямой и обратный ФП типа $\text{NaCl} \leftrightarrow \text{CsCl}$ в SmTe при $T=300$ К, в EuO обнаружен ФП в металлическое состояние под давлением $P \approx 10$ GPa, в YbS – ФП в состоянии металла при 9 GPa и ПВ катионов при 12.5 GPa.

К основным новым результатам диссертации следует отнести установление структуры электронного энергетического спектра исследуемых соединений РЗЭ и ее изменения в широком интервале изменения температуры и давления, установление условий существования состояний с переменной валентностью атомов РЗЭ. Дно зоны проводимости монохалькогенидов самария образовано $6s$ -волновыми функциями катионов. 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 состояние ПВ, равные $P \approx 8$ GPa, и показано, что состояние ПВ катионов в SmB_6 сохраняет устойчивость до 11 GPa. Методом измерения термоэдс под давлением зафиксирован ФП ионов Yb в состояние ПВ при $P \approx 4$ GPa, 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 .

Синтезирован полупроводниковый LaBi . По результатам исследования гальваномагнитных свойств LaBi в области температур $1.7 \div 300$ К установлены особенности процессов электропереноса в нем и определена подвижность электронов проводимости при нормальных условиях $\mu \approx 4500$ $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$. Под давлением $4 \div 6$ GPa при $T=300$ К обнаружен ФП LaBi в металлическое состояние, а при $P = 8 \div 10$ GPa методом термоэдс зафиксирован структурный ФП типа $\text{V1} \rightarrow \text{PT} + \text{V2}$.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций

При выполнении работы автор проявил себя высококвалифицированным исследователем, обеспечившим профессиональную постановку и реализацию экспериментальных исследований на всех этапах от подготовки материалов и образцов до разработки специальных конструкций камер высокого давления для исследования электрических и термоэлектрических свойств химических соединений РЗЭ, применением современной экспериментальной техники для измерения параметров структуры, давления, температуры, электрических сигналов, обработки данных, определения коэффициентов переноса, что обеспечивает достоверность и надежность

экспериментальных результатов. Ряд разработок автора защищен авторскими свидетельствами.

Обоснованность выводов обеспечивается анализом экспериментальных результатов на основе современной физики твердого тела, теории электронного энергетического спектра и явлений переноса в кристаллах и пленках исследуемых соединений РЗЭ.

Значимость для науки и практики полученных автором результатов и выводов

Полученные результаты создают обширную картину особенностей структуры электронных состояний в кристаллах халькогенидов, пниктидов и гексаборидов РЗЭ, изменения структуры, включая фазовые переходы, и параметров электронного энергетического спектра в широком интервале изменения температуры и давления, включая состояния с переменной валентностью, что вносит большой объем новой научной информации в физику кристаллов и пленок на основе соединений редкоземельных элементов.

Практическое значение, в первую очередь, имеет вклад автора в совершенствование экспериментальных методов и техники исследования электрических и термоэлектрических явлений в широком интервале изменения температуры и давления.

Тензо- и барорезисторы на основе пленок SmS уже нашли применение в твердотельном приборостроении, перспективы практического применения могут найти новые материалы типа, например, LaBi, и др.

Замечания по диссертации

1. В диссертации представлен большой объем добротного экспериментального материала. Однако, недостаточно сравнительного анализа и выхода на его основе на более высокий уровень обобщений. Например, можно было бы обсудить общие условия формирования состояний с переменной валентностью для всех случаев, где они наблюдаются.

2. Большой объем новых научных результатов о закономерностях зависимостей электрических и термоэлектрических свойств исследуемых материалов в широком интервале изменения температуры и давления представляет самостоятельный научный интерес, однако эти результаты недостаточно отражены в защищаемых положениях, формулировках новизны, научной и практической значимости результатов.

3. Представляется, что формулировки защищаемых положений 5 и 6:
«5. Разработан неразрушающий метод определения коэффициента тензочувствительности тензорезисторов на основе тонких пленок SmS при $T=300\text{ K}$;

6. Монокристаллы $SmTe$ могут быть использованы в качестве электрорезистивных реперов для градуировки аппаратов высокого давления в барическом диапазоне 10-12 GPa.»

более подходят к разделу «Практическая значимость работы».

Пункт 3 раздела «Практическая значимость работы»:

«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 K 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.»

было бы целесообразно представить, как защищаемое положение.

Сделанные замечания носят, в основном, рекомендательный характер и не снижают общей высокой оценки диссертации в целом.

Об оформлении диссертации

Диссертация оформлена в соответствии с требованиями ВАК РФ к оформлению диссертаций, написана четко, каждая глава содержит конкретные выводы, что облегчает анализ работы.

Материалы диссертации достаточно полно отражены в публикациях, а также в докладах на конференциях и семинарах. Автореферат достаточно полно отражает основное содержание диссертации.

Общие выводы

Диссертация Степанова Николая Николаевича является завершенной научно-квалификационной работой, в которой разработаны теоретические положения о структуре электронных состояний в кристаллах халькогенидов, пниктидов и гексаборидов РЗЭ, установлены закономерности изменения структуры, включая фазовые переходы, и параметров электронного энергетического спектра в широком интервале изменения температуры и давления, включая состояния с переменной валентностью, совокупность которых можно квалифицировать как

существенное научное достижение, вносящее вклад в физику кристаллов и пленок на основе соединений редкоземельных элементов.

Диссертация Степанова Н.Н. «Электрические свойства и фазовые переходы в редкоземельных соединениях при высоких давлениях» представляет собой научно-квалификационную работу, которая соответствует критериям, установленным п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, 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,
доктор физико-математических наук,
профессор

Грабов В.М.

Грабов Владимир Минович, профессор кафедры общей и экспериментальной физики ФГБУ ВО «Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена», 191186, Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48.

Телефон: +79117671559; E-mail: vmgrabov@yandex.ru .