

На правах рукописи



КОХ Константин Александрович

**РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ СИНТЕЗА И РОСТА
МОНОКРИСТАЛЛОВ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ДЛЯ РЕШЕНИЯ
ЗАДАЧ В ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛОГИИ И
ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
МАТЕРИАЛОВ**

25.00.05 – минералогия, кристаллография

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
доктора геолого-минералогических наук
в виде научного доклада

НОВОСИБИРСК 2022

Работа выполнена в
Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева
Сибирского отделения Российской академии наук (ИГМ СО РАН)

Научный консультант

Пальянова Галина Александровна, доктор геолого-
минералогических наук, Институт геологии и минералогии им. В.С.
Соболева СО РАН

Введение

Актуальность темы исследования:

Синтез и рост кристаллов являются ключевыми этапами научных исследований в экспериментальной минералогии и получении функциональных материалов. Лабораторное моделирование минералообразования значительно обогащает наши знания о процессах в недрах Земли. Эксперименты гармонично дополняют природные наблюдения, хотя и не могут их абсолютно повторить в силу ограничений по количеству химических элементов и их сочетаний в модельных системах, длительности проведения опытов и т.д.

С другой стороны, теория и практика роста кристаллов до сих пор остаются областями первостепенной важности для материаловедения – обширной мультидисциплинарной науки. Это легкообъяснимый факт, т.к. электронные, оптические, магнитные и другие эффекты в кристаллах являются основой работы почти всех современных устройств.

В диссертации представлены результаты успешного применения новых подходов к кристаллизации халькогенидных фаз. Актуальность работы определяется тем, что класс халькогенидов обширно представлен в оптической и полупроводниковой индустрии. С другой стороны, многие халькогениды являются важными компонентами природных рудных систем, их эффективные поиск и переработка требуют понимания механизмов образования и пределов устойчивости в различных физико-химических условиях [Таусон и др., 2001; Чареев, 2016]. Некоторые свойства микроминералов и их структуры определены с использованием синтетических аналогов, поскольку количество и качество природного вещества не всегда достаточно для проведения таких исследований.

Степень разработанности темы исследований:

Решение новых задач в области экспериментальной минералогии и создания функциональных материалов невозможно без постоянного развития методов синтеза и роста кристаллов. Специфика материаловедческих исследований заключается в индивидуальном подходе к получению соединений или их смесей, т.к. не существует универсального метода, позволяющего

реализовать весь возможный спектр физико-химическим условий эксперимента.

При рассмотрении актуальных задач в области экспериментальной минералогии халькогенидов, следует подчеркнуть, что значительная часть мировых запасов золота связана с золотосульфидными рудами [Лодейщиков, 1999; Vaughan, 2004; Zhou et al., 2004; Беневольский и др., 2007; Волков, Сидоров, 2017]. Трудная извлекаемость золота из сульфидных руд может быть обусловлена наличием микровключений халькогенидов благородного металла (сульфидов, селенидов, теллуридов) в сульфидах железа, свинца, цинка и меди. Такие минералы, как ютенбогардит (Ag_3AuS_2), петровскит (AgAuS), а также фишессерит (Ag_3AuSe_2), часто встречаются в рудах эпitherмальных Au-Ag и других месторождений [Савва, 2018; Викентьев, 2015]. Эти халькогениды считались достаточно редкими, однако, с развитием электронной микроскопии, стало появляться все больше данных об их находках [Пальянова, 2020]. Ряд исследователей [Zhou, Gu, 2016; Chryssoulis, McMullen, 2016] относят теллуриды и сульфиды золота и серебра к промышленно значимым минералам.

Фазовые диаграммы разреза $\text{Ag}_2\text{S-Au}_2\text{S}$ и $\text{Ag}_2\text{S-Ag}_2\text{Se}$ исследованы экспериментально в ряде работ [Barton, 1980; Pingitore et al., 1992; Osadchii, Rappo, 2004 и другие]. Учитывая распространенность сульфидов железа в золоторудных месторождениях, также актуально экспериментальное изучение системы Fe-Au-Ag-S. Данные по четверной системе представлены отрывочно и, в основном, ограничены определением растворимости благородных металлов в пирите [Tauson, 1999] и пирротине [Fraleay, Frank, 2014; Таусон и др., 2001].

Недавно открытые новые микроминералы халькогенидов золота – малетойваямит $\text{Au}_3\text{Se}_4\text{Te}_6$ и гачингит $\text{Au}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x, 0.2 \approx x \leq 0.5)$ [Tolstykh et al., 2020, 2021] ранее были синтезированы в системе Au-Te-Se [Tuhý et al., 2018], а их S-содержащие разновидности ($\text{Au}_3\text{Te}_6\text{SeS}_3$ и $\text{AuTe}_{0.7}\text{Se}_{0.2}\text{S}_{0.1}$) получены нами в системе Au-Te-Se-S [Пальянова и др., 2019; Palyanova et al., 2020]. Синтезированная фаза $\text{AuSe}_{0.7}\text{S}_{0.3}$ также может быть новым минералом, поскольку установлена в природных образцах [Tolstykh et al., 2019].

Природные соединения золота и серебра с халькогенами (S, Te, Se) оказались не такими уж редкими и присутствуют в значимых

количествах в золото(серебро)сульфидных рудах ряда месторождений [Vaughan, 2004; Chryssoulis, McMullen, 2016; Wang et al., 2019; Пальянова, 2020]. Исследование их синтетических аналогов показывает, что они обладают уникальными свойствами, которые требуют дальнейшего изучения [Aliev, 2007; Drebushchak et al., 2014; Mikhlin et al., 2018].

Объектами исследований в области синтеза и роста функциональных кристаллических материалов выбраны слоистые халькогениды, изучение которых связано не только с характеристикой новых фундаментальных эффектов в двумерных системах, но и с потенциалом их широкого внедрения в качестве элементной базы современной техники. Структурными элементами фаз со слоистой структурой являются связанные силами Ван-дер-Ваальса бесконечные двумерные фрагменты с короткими и прочными ионно-ковалентными связями. Наличие сильной анизотропии химической связи в структуре обуславливает большую нелинейность физических свойств.

Одним из наиболее перспективных нелинейно-оптических материалов для генерации ТГц излучения является селенид галлия (GaSe). Его применение позволяет продвинуться в область больших длин волн по сравнению с кристаллами $ZnGeP_2$, $AgGaSe_2$ и другими известными нелинейными кристаллами [Абдуллаев, 1975]. Кроме того, GaSe обладает чрезвычайно высокими значениями лучевой стойкости и теплопроводности, а также вторым по величине коэффициентом нелинейной восприимчивости среди всех нелинейно-оптических кристаллов. Высокое двулучепреломление кристаллов ($\sim 0,35$ на длине волны 1 мкм) позволяет удовлетворять условиям фазового синхронизма для всех возможных различных типов трехчастотных взаимодействий практически во всей области спектральной прозрачности [Okorogu, 1998]. Работающие схемы генерации терагерцового излучения на кристаллах GaSe описаны в работах [Shi, 2003; Geng, 2009]. Его уникальные оптические свойства обусловлены слоистой структурой. Но, одновременно, она обуславливает и низкую твердость (~ 1 по шкале Мооса), весьма совершенную спайности по $\{0001\}$ и полиптипию. В результате, для выращенных кристаллов GaSe коэффициент поглощения в основном окне прозрачности 0.62-20 мкм, как правило, равен или превышает уровень $0,1-0,2 \text{ см}^{-1}$. Исследования по улучшению физических свойств GaSe путем допирования ведутся с 70-ых годов прошлого

столетия, но существенный разброс физических свойств в литературных данных не позволяет корректно определить потенциальные возможности его применения в прикладной нелинейной кристаллооптике.

Начало XXI века ознаменовалось открытием таких необычных двумерных материалов, как топологические изоляторы (ТИ). Нобелевской премией в 2016 году отмечена важность открытия уникальных функциональных свойств в них, что предвещает новую эру в области высоких технологий. Начавшаяся с 2009 года стадия теоретических поисков материалов со свойствами ТИ, можно считать, окончена. Основная группа кристаллов с такими свойствами получила название тетрадимиты, являясь, с точки зрения кристаллической структуры, производной от слоистого минерала $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$. Полученные в лабораториях первые образцы ТИ обладали высокими концентрациями объемных носителей заряда ($\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$), что не позволяет эффективно использовать спин-поляризованные электронные поверхностные состояния. Помимо поиска способов снижения концентрации дефектов в таких материалах [Hog et al., 2010; Jia et al., 2011; Mi et al., 2013], активно изучаются факторы химической стойкости кристаллов к окислению [Kong et al., 2011; Bando et al., 2000], т.к. деградация поверхности на воздухе ведет к потере ТИ свойств.

Цель работы заключается в развитии методов синтеза и роста халькогенидных кристаллов, анализе установившихся фазовых равновесий и физических свойств монокристаллических образцов для решения задач в области экспериментальной минералогии и создания функциональных материалов.

Основные задачи исследований:

- Совершенствование методик синтеза и кристаллизации халькогенидных соединений из расплава, раствора-расплава и газовой фазы;
- Анализ факторов окисления поверхности кристаллов семейства тетрадимита;
- Обработка методов снижения концентрации точечных дефектов в синтетических аналогах минералов теллурувисмутит Bi_2Te_3 и парагуанатуит Bi_2Se_3 ;

- Модернизация метода Бриджмена для выращивания монокристаллов халькогенидов;
- Исследование физических свойств кристаллов селенида галлия (GaSe) с допирующими примесями в зависимости от их концентрации;
- Определение закономерностей в Au/Ag соотношениях в металлических и сульфидных фазах на контакте Au-Ag сплав – пирит, а также при кристаллизации расплавов на основе FeS и FeS₂.

Научная новизна

- Предложен взрывобезопасный способ синтеза халькогенидных соединений.
- Синтезированы монокристаллы GaSe, допированные S, Te, In, Al и Er. Систематически исследованы их оптические свойства.
- Найдены оптимальные значения допирования GaSe, которые обеспечивают максимальный коэффициент нелинейно-оптического преобразования частоты лазерного излучения в кристалле.
- Впервые предложена и реализована методика по созданию электронного p/n перехода в плоскости (0001) Bi₂Te₃ за счет естественной сегрегации компонентов при кристаллизации расплава.
- Впервые получены и охарактеризованы образцы топологических изоляторов со структурой тетрадимита, сохраняющие стойкость к окислению в течение нескольких месяцев.
- Получены новые данные о перераспределении компонентов на контакте пирит / Au-Ag сплав.
- Показано, что наряду с Au-Ag сплавом, происходит образование сложных сульфидов золота и серебра при кристаллизации расплавов в системе FeS₂-Au-Ag.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы заключается в обобщении и анализе методов снижения дефектности в кристаллах со структурой тетрадимита, расширении представлений о влиянии примесей на физические свойства GaSe, а также потенциальном вкладе в минералогию и геохимию благородных.

Полученные знания об эволюции золотосодержащих фаз в системах с сульфидами железа могут представлять интерес для усовершенствования технологий переработки руд. Практическая значимость работы заключается также в разработке новых подходов, обеспечивающих оптимизацию процессов синтеза и роста кристаллов халькогенидных соединений. Реализация предложенных методов позволила получить важные практические результаты:

- Получены стойкие к окислению на воздухе образцы халькогенидов со структурой тетрадимита, что позволяет использовать их в метрологии и устройствах спинтроники.
- На кристаллах $\text{GaSe:S}_{2,5}\text{:Al}_{0,05}$ впервые реализована схема генерации ТГц излучения с рекордными значениям дальности регистрации.

Методология и методы исследования

В основу исследований легли экспериментальные данные, полученные методами изотермического отжига, различными модификациями метода газового транспорта, а также модифицированным методом Бриджмена в установках лабораторного производства. Основная часть опытов проводилась в запаянных кварцевых ампулах. Комплексные исследования образцов включали в себя:

- Микроскопические исследования на оптическом микроскопе Olympus BX51, сканирующем электронном микроскопе MIRA 3 LMU TESCAN Ltd., атомно-силовом микроскопе Solver P-47H;
- Оптические измерения: спектрофотометр Cary 100 Scan, Varian Inc.;
- Фазовый анализ: спектроскопия КР Horiba JobinYvonLabRAM HR800, Nicolet NXR 9650; рентгенофазовый анализ на диффрактометре XRD-6000, Shimadzu;
- Термический анализ: термоанализаторе Netzsch STA 449 F5;
- Химический анализ: энергодисперсионный спектрометр INCA Energy 450 +, волнодисперсионный рентгеновский спектрометр JEOL JXA-8800M, рентгенофлуоресцентный анализ XRF-1800, Shimadzu, РФЭС Specs phoibos 150.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность представленных в диссертации результатов подтверждается достаточным количеством экспериментальных наблюдений и современным уровнем привлеченных методов исследования, которые соответствуют целям работы и поставленным задачам. Сформулированные научные положения и выводы основаны на фактических данных, опубликованных в рецензируемых статьях с соавторством соискателя.

Основные результаты работы доложены соискателем и обсуждены на 16th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, Beijing (China), 2010; XIV Национальной конференции по росту кристаллов, Москва, 2010; I Международной школе-конференции по физике кристаллов «Кристаллофизика XXI века», Москва, 2010; V Сибирской международной конференции молодых ученых по наукам о земле, Новосибирск, 2010; 22th Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography, Madrid (Spain), 2011; Научном семинаре «Функциональные материалы и структуры для приборов твердотельной техники. Электроника, оптика, системы памяти, сенсоры», Иркутск, 2011; The 6th international Siberian early career geoscientists conference, Novosibirsk, 2012; International conference of young researchers on advanced materials, Singapore, 2012; 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, Warsaw (Poland), 2013; II International Conference “Crystallogenesiс and mineralogy”, Novosibirsk, 2013; Научном семинаре «Экспериментальная минералогия, рост и свойства кристаллов», Иркутск, 2013; 11 Международной конференции «Импульсные лазеры на переходах атомов и молекул», Томск, 2013; Научном семинаре «Экспериментальная минералогия, рост и свойства кристаллов», Улан-Удэ, 2014; XVII Всероссийском совещании по экспериментальной минералогии, Новосибирск, 2015; 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, Nagoya, Japan, 2016; The 9th international conference on advanced materials, Bucharest (Romania), 2017; XIV Российской конференции по физике полупроводников (Новосибирск), 2019.

Работа выполнена в Лаборатории роста кристаллов (№447) Института геологии и минералогии СО РАН им. В.С. Соболева в рамках выполнения исследований по проектам госзадания, а также в рамках проектов РФФИ (№08-05-00233а, №11-05-00504а, №12-02-33174, №13-02-92105, №14-08-31110, №15-52-50047, №15-52-50017,

№17-08-00955), РФФ (№15-19-10021, №17-12-01047 и др.), гранта Президента РФ для молодых кандидатов наук (МК-6694.2010.5). Работы были поддержаны стипендий президента РФ для молодых ученых и аспирантов в 2012–2014 гг. (СП-742.2012.1), 2016–2017 гг.

Положения, выносимые на защиту

- Допирование GaSe серой (2,5 мас.%) и алюминием (0,05 мас.%) приводит к существенному улучшению функциональных свойств кристаллов – снижению оптического поглощения (до $0,03\text{--}0,06\text{ см}^{-1}$ в ближнем ИК и до 1 см^{-1} в ТГц области) и повышению механической прочности до 30 кгс/мм^2 .
- Разработанная методика роста кристаллов Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , Sb_2Te_3 обеспечивает отсутствие окисления поверхности скола $\{0001\}$ в естественных условиях температуры и влажности.
- Образование p-n перехода в плоскости (0001) монокристалла Bi_2Te_3 происходит за счет смены типа точечных дефектов при направленной кристаллизации расплава с составом 39 ат.% Bi + 61 ат.% Te.
- Образование Au-Ag сульфидов может происходить как на последних стадиях кристаллизации Fe-S(-Ag-Au) расплава, обогащенного серой, так и в результате твердофазной реакции между Au-Ag сплавом и пиритом; при этом, состав Au-Ag сульфидов и пробность реакционного Au-Ag твердого раствора зависят от соотношений золота и серебра в системе.

Основные результаты и выводы диссертации

- Разработан взрывобезопасный способ синтеза соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$ и $\text{A}^{\text{V}}\text{B}^{\text{VI}}$ в кварцевой ампуле путем сплавления металлов с халькогенами в однозонной печи.
- Определено, что эффективный коэффициент распределения допирующей примеси в кристалле GaSe не равен 1. Основные факторы, влияющие на его значение – способность примеси к изоморфному замещению позиций в структуре и начальная концентрация примеси в расплаве.
- Модернизирован тепловой узел в методе Бриджмена, за счет чего стало возможным управлять кристаллографической ориентацией выращиваемого кристалла GaSe без использования затравочного кристалла.

- Разработаны методики для экспресс-оценки оптического качества образцов GaSe методами нелинейной оптики.
- Определены коэффициенты поглощения кристаллов GaSe:S в зависимости от состава. Установлено 2-3 кратное уменьшение поглощения коэффициента поглощения в ИК и ТГц области в кристаллах с 3 мас.% серы относительно чистых GaSe.
- Из выращенных кристаллов со структурой тетрадимита изготовлены методом скола по плоскостям спайности образцы с атомно гладкими поверхностями площадью до нескольких см². Экспериментально установлено, что электронная и атомная структура поверхностей (0001) остается неизменной на протяжении нескольких месяцев хранения образцов на открытом воздухе; а окисление образцов связано с дефектами поверхностного слоя атомов.
- Уточнены структурные параметры кристаллов Bi₂Te₃, Sb₂Te₃ на образцах, полученных методом физического газового транспорта.
- Охарактеризована граница p- и n- области в кристалле Bi₂Te₃, полученного кристаллизацией расплава 39 ат.% Bi + 61 ат.% Te. Ширина p/n перехода составляет ~40 нм, а компенсация разноименных дефектов приводит к падению концентрации носителей заряда на 2 порядка.
- Изучен процесс десульфидизации пирита FeS₂ на границе с Au-Ag сплавом. Так, при 450 °С происходит образование Au-Ag сульфидов с меньшим Au/Ag отношением, чем в начальном сплаве, что приводит к повышению его пробности.
- Экспериментально показана возможность образования Au-Ag сульфидов на заключительных этапах кристаллизации расплавов в системе Fe-S(-Ag-Au).

Содержание диссертации

- **Экспериментальные подходы к получению образцов**

Сера, селен и теллур обладают высоким давлением насыщенных паров. Синтез с их участием в запаянной ампуле из кварцевого стекла позволяет избежать потери летучей фракции и окисления образца. Однако, такой способ накладывает ограничение по внутреннему давлению в ампуле (~15 атм.), превышение которого приводит к взрыву. Таким образом, непосредственное сплавление компонентов возможно только для небольших навесок, когда давление газообразной фазы не превышает предела прочности ампулы. С другой стороны, синтез большого объема материала более предпочтителен, т.к. при этом ошибкой взвешивания отдельных компонентов можно пренебречь, снижается количество остаточных газов и влияние свободного объема ампулы на состав системы и т.д. В таком случае, необходимо использовать, так называемый, двухтемпературный метод синтеза [Vohl, 1979; Verozubova et al., 2007], когда температура «холодной» части ампулы постепенно повышается по мере протекания химической реакции между компонентами. Общепринятым подходом к получению халькогенидных соединений является синтез в горизонтальной ампуле с размещением менее и более летучих фаз в ее разных концах [Zhao et al., 1998].

Новый подход к двухтемпературному синтезу заключается в использовании горизонтальной однозонной печи (Рис. 1). При таком способе, печь разогревается до температуры плавления синтезируемого соединения и ампула на начальном этапе вдвигается в нее только наполовину. После того, как летучий компонент сконденсировался в «холодном» конце ампулы, она постепенно вдвигается в печь. Преимуществом данного способа является более простая конструкция печи, а также возможность визуального контроля давления в ампуле по цвету ее внутреннего объема. С помощью нового подхода были успешно синтезированы поликристаллические образцы халькогенидов GaSe, GaS, Bi₂Te₃, Bi₂Se₃ и других весом до 200 г в одном эксперименте.

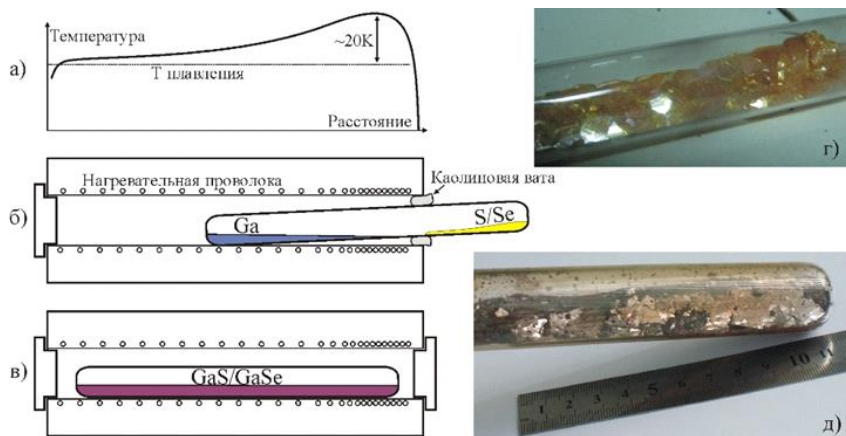


Рис. 1. Иллюстрация нового подхода к синтезу халькогенидов: (а) – распределение температуры в однозонной печи, (б) и (в) – начальная и конечная стадии процедуры синтеза, соответственно; (г) и (д) – полученные слитки синтезированных соединений GaS и GaSe, соответственно.

Синтез образцов в золотосодержащих системах подразумевает наибольшие навески суммарным весом до 1 г. В таком случае образцы можно синтезировать напрямую, но для избежания взрыва, нужно подобрать скорость нагрева образца, которая обеспечит достаточную интенсивность протекания химической реакции, чтобы основная часть халькогена была израсходована до достижения критического давления в ампуле. Данный подход можно проиллюстрировать на примере высокотемпературного синтеза халькогенидов золота и серебра, а именно - ютенбогаардтита ($\alpha\text{-Ag}_3\text{AuS}_2$) и фишессерита ($\alpha\text{-Ag}_3\text{AuSe}_2$) [патент: Пальянова, Кох, 2011]. Au-Ag халькогениды получают из высокотемпературных расплавов стехиометрического состава с избытком халькогена $\sim 0,04$ мас.% от суммарной навески. Смесь элементарных компонентов помещают в кварцевую ампулу, оснащенную стержнем для минимизации ее свободного объема. После отпайки под вакуумом, ампулу нагревают выше температуры плавления синтезируемого соединения со скоростью 0,2-0,5 °C в минуту. Далее расплав охлаждают до температуры ниже температуры плавления получаемого соединения со скоростью не более 0,2 °C в минуту, отжигают полученное соединение при этой температуре, и затем, ампулу охлаждают до комнатной температуры. Данное изобретение позволяет получать микрокристаллический

сульфид или селенид золота и серебра однородного состава, а также обеспечивает взрывобезопасные условия их получения.

Основной экспериментальный метод исследования субсолидусных взаимоотношений – это длительный изотермический отжиг образца. В работе был также задействован более информативный метод диффузионных пар (Рис. 2). Суть метода заключается в отжиге двух контрастных компонентов системы при температурных и временных условиях, достаточных для образования диффузионной зоны. При достижении системой равновесного состояния становится возможным изучение всех субсолидусных равновесий, устойчивых между компонентами, при этом сохранится их последовательность в соответствии с изотермическим сечением диаграммы состояния [Jin, 1981]. Этот метод активно применяется для изучения металлических [Kodentsov et al., 2001] и оксидных систем [Kuznetsov et al., 2021].

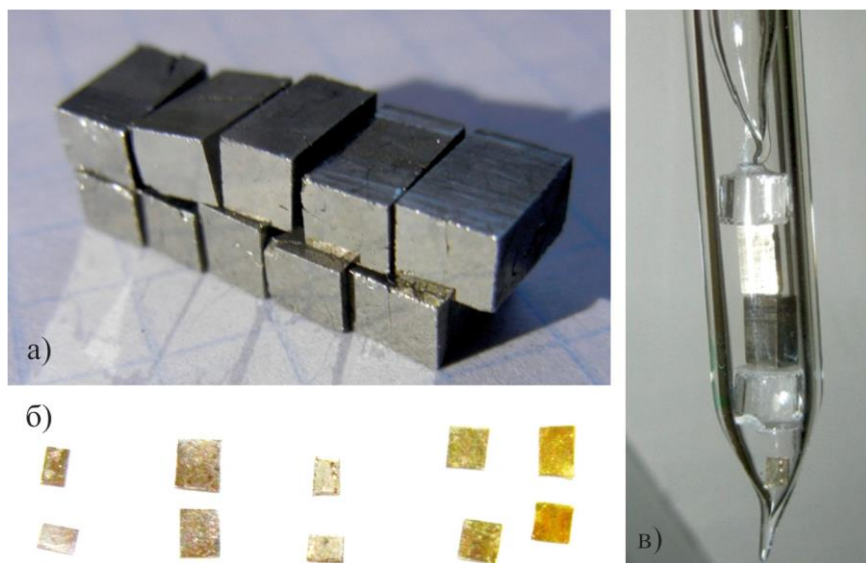


Рис. 2. Метод диффузионных пар в системе FeS_2 – Au-Ag сплав: (а) Полированные блоки природного пирита, (б) Au-Ag пластинки разного состава, (в) ампула с пластинкой $\text{Ag}_{0,81}\text{Au}_{0,19}$ (пробность 300 ‰) между блоками FeS_2 .

Отдельный класс методов – получение объемных кристаллов. Эффективным и наиболее используемым методом получения объемных кристаллов халькогенидов является вертикальный метод Бриджмена. Идея метода заключается в плавном перемещении контейнера с расплавом из верхней горячей зоны печи в нижнюю, где температура поддерживается ниже температуры плавления соединения. В какой-то момент расплав в нижней части контейнера пересекает изотерму кристаллизации и, при дальнейшем опускании контейнера, происходит направленное застывание расплава.

Важным параметром является начальный химический состав расплава, из которого будет расти кристалл. Известно, что для многих конгруэнтно плавящихся халькогенидных соединений стехиометрический состав кристалла не отвечает максимуму температуры плавления соединения [Schenk et al., 1988], а наличие ощутимой области гомогенности приводит к кардинальной смене электрофизических свойств кристалла из-за незначительного изменения состава расплава [Satterthwaite, Ure, 1957]. При выращивании кристаллов твердых растворов проблема выбора состава расплава становится еще более актуальной.

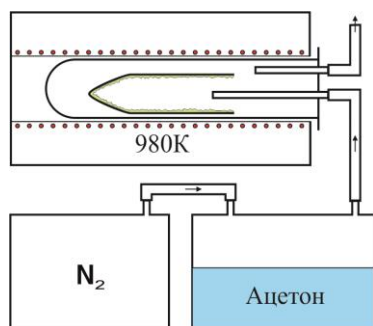


Рис. 3. Схема реактора для напыления углерода.

К недостаткам метода Бриджмена можно отнести наличие контакта выросшего кристалла со стенками ампулы. В случае, если расплав смачивает кварцевое стекло, он затекает в микропоры и неровности ампулы и, в результате, кристалл оказывается «прилипшим» к стенкам и деформируется при остывании вследствие анизотропии теплового расширения. Также сложности возникают на стадии извлечения кристалла из ампулы. Для устранения этой проблемы использовалось покрытие из пиролитического углерода, которое напылялось в реакторе собственного изготовления (Рис. 3). В нем смесь газообразного азота и паров ацетона поступает в реактор, нагретый до 980 К. Слой углерода достаточной толщины напыляется за ~5 часов при испарении 50 мл ацетона.

К недостаткам метода Бриджмена можно отнести наличие контакта выросшего кристалла со стенками ампулы. В случае, если расплав смачивает кварцевое стекло, он затекает в микропоры и неровности ампулы и, в результате, кристалл оказывается «прилипшим» к стенкам и деформируется при остывании вследствие анизотропии теплового расширения. Также сложности возникают на стадии извлечения кристалла из ампулы. Для

В экспериментальных образцах, полученных методом Бриджмена зачастую обнаруживаются полосы или целые области сброса примесей внутри кристалла [Scheel, 2006]. Одна из причин этого - недостаточная точность поддержания температуры терморегулятором и возможные скачки температуры из-за изменения внешних условий. Другой фактор неравномерного распределения компонентов в растущем кристалле – искажение осесимметричной конфигурации конвективных потоков в расплаве. По данным численного моделирования, к этому приводят малейшие отклонения конфигурации печи Бриджмена от идеальной (отклонение вертикальной оси контейнера и/или нагревателя от вектора силы тяжести, неоднородный нагрев контейнера со всех сторон и др.) [Bachran et al., 1998; Vizman et al., 2000]. Причина такой чувствительности заключается в слабой термогравитационной конвекции в расплаве, которая возникает только за счет радиальных температурных градиентов на границе кристалл-жидкость. В свою очередь, вертикальный температурный градиент в расплаве имеет специфическое распределение для метода Бриджмена – в верхней части находятся более горячие слои. Эта стратификация расплава, наоборот, препятствует возникновению в нём термогравитационной конвекции.

Отход от классической схемы метода заключается в конструкции средней нагревательной зоны, которая играет основную роль в определении тепловых условий на фронте кристаллизации. В отличие от классического подхода равномерного нагрева ампулы от стенок муфеля, для усиления конвективных процессов в кристаллизующемся расплаве предлагается использовать осциллирующий режим теплового поля. Идея заключается в создании вблизи фронта кристаллизации более прогретого сектора на наружной стенке контейнера. Степень перегрева должна быть такая, чтобы изменить знак вертикального градиента температуры, и таким образом, создать условия всплывания расплава вдоль этого перегретого сектора (термогравитационная конвекция Грасгофа). Таким образом, будет создан управляемый сквозной режим конвекции – восходящий поток у перегретого сектора и нисходящий с противоположной стороны. Перемещение более прогретого сектора вокруг ростовой ампулы приведет к регулярному перемещению конвективной ячейки в азимутальном направлении и, таким образом, будут реализованы условия эффективного

перемешивания жидкой фазы во всем объеме расплава для формирования однородного слитка.

Параметрами, влияющими на интенсивность конвективных течений, являются геометрические размеры «перегретого» сектора, а также его температура и скорость перемещения. С помощью математического моделирования течений в расплаве было показано, что при определенных параметрах нестационарного теплового поля реализуются условия более интенсивного перемешивания расплава по сравнению с классическим методом Бриджмена [Kokh et al., 2007]. Перемещение перегретого сектора вокруг ампулы (вращение теплового поля) может быть реализовано как механическим вращением ростового контейнера при неоднородном нагреве, так и последовательной коммутацией секторов средней нагревательной зоны печи.

Получение, исследование и использование двумерных материалов является в настоящее время одним из наиболее важных и интенсивно развиваемых направлений современной наноэлектроники. Такие материалы, как графен и дихалькогениды переходных металлов, стали уже классическими в широком спектре электронных приложений. Экспериментальное исследование полученных тонких пленок доказало перспективность их использования для создания вертикальных Ван-дер-Ваальсовых структур [Geim, Grigorieva, 2013]. Однако, существующие методы получения тонких пленок, например, халькогенидов висмута, показали, что вследствие хрупкости данного материала тонкие пленки, получаемые механическим, жидкофазным, или электрохимическим расслоением, как правило, ограничены размерами порядка нескольких десятков микрон [Sun et al., 2014].

Недавние находки графеноподобных частиц в природных образцах еще только предстоит интерпретировать с точки зрения P,T условий образования [Поваренных и др., 2020].

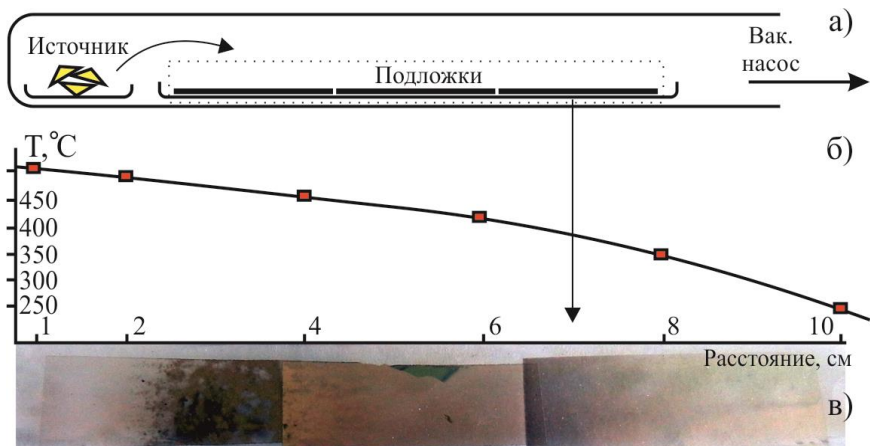


Рис. 4. (а) Схема реактора для напыления; (б) распределение T внутри реактора, измеренное при T источника $500\text{ }^{\circ}\text{C}$; (с) внешний вид напыленного Bi_2Se_3 на слюду.

На рис. 4 показана схема установки для роста халькогенидных пленок. Реактор из кварцевого стекла представляет собой ампулу, помещенную запаянным концом в горизонтальную нагревательную печь. Противоположный конец находится при комнатной температуре и подсоединен к форвакуумному насосу. Внутри реактора загружаются две лодочки. Одна, с источником – в область с высокой температурой. Вторая – с подложками, располагается в температурном градиенте. Измерения в пустой печи показали падение температуры $\sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ вдоль лодочки с подложками.

- **Наиболее важные полученные результаты и обсуждение**

А. Сульфидизация Au-Ag сплава на контакте с пиритом

Изучение механизмов перехода металлической формы благородных металлов в сульфидную проводилось методом диффузионных пар (Рис. 2) [Palyanova et al., 2017]. Изучался контакт между природным пиритом и пластинками сплава Au-Ag различной пробности (0, 300, 500, 700 и 1000 %) после отжига при $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 39 дней. В эксперименте с серебром происходит полная сульфидизация металла с образованием Ag_2S (аргентит, акантит) и частичная десульфидизация пирита с образованием пирротина состава $\text{Fe}_{0,86-0,87}\text{S}$. На контакте с золотой пластинкой сульфид золота

не обнаружен. Однако на поверхности пирита установлены тонкодисперсные частицы золота (Рис. 5а), что свидетельствует о возможности переноса благородного металла через газовую фазу и об его инертности по отношению к сере. Схема реакций на контакте с пиритом принципиально меняется, когда в качестве второго компонента диффузионной пары выступает Au-Ag сплав. В этом случае, наряду с Ag_2S , образуется Ag_3AuS_2 (ютенбогаардит) (Рис. 5г–е).

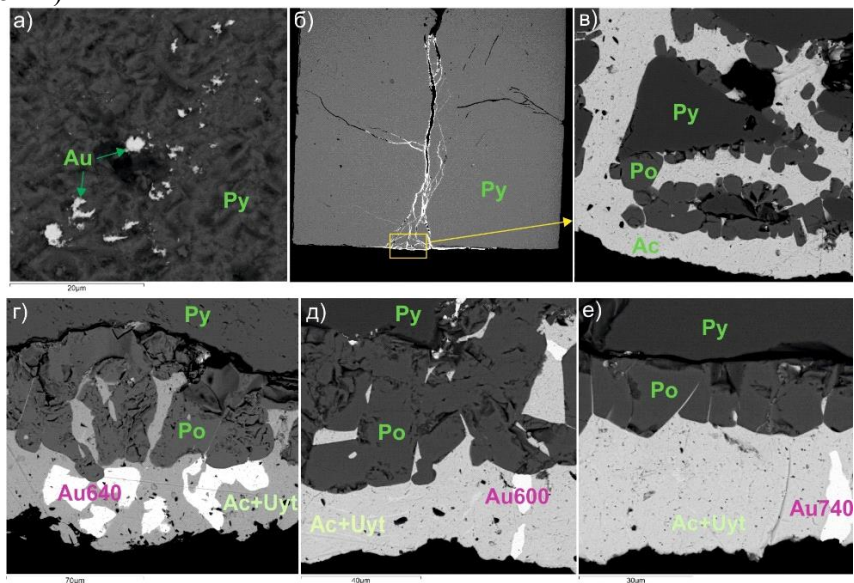


Рис. 5. Результаты экспериментов по диффузии при 450°C с использованием пирита и Au-Ag сплавов различной пробыности: (а) поверхность пиритового блока с тонкодисперсными частицами золота (эксперимент с исходным составом $\text{Au} + \text{FeS}_2$); (б – е) - реакционная зона в экспериментах $\text{FeS}_2 + \text{Ag}$ (б, в), $+ \text{Au}300\%$ (д), $+ \text{Au}500\%$ (г), $+ \text{Au}700\%$ (е). Обозначения фаз: Py – пирит, Po – пирротин, Ac - акантит, Uyt – ютенбогаардит, Au(N) – пробыность Au-Ag сплава в %. Изображения получены на СЭМ в обратно-рассеянных электронах.

Мелкозернистый агрегат из этих фаз – результат распада высокотемпературного твердого раствора $\text{Ag}_{1+x}\text{Au}_{1-x}\text{S}$, который образуется за счет частичной потери серы пиритом.

Важно отметить, что в процессе частичной сульфидизации Au-Ag сплава происходит его облагораживание. С другой стороны, частичный переход золота в сульфидную фазу ютенбогаардита

может являться причиной частичной потери благородного металла при разработке руд, т.к. используемые технологии ориентированы на извлечение самородного золота. Стоит отметить, что другой сульфид, AgAuS (петровскаит), в наших экспериментах обнаружен не был.

Б. Образование Au-Ag сульфидов в системе Fe-S-Au-Ag

В этих исследованиях анализировались взаимоотношения и состав фаз при кристаллизации Fe-S расплавов в системе, содержащей микропримеси Au и Ag в различных соотношениях. Основная проблема синтеза таких образцов заключается в критическом давлении паров свободной серы при высокой температуре, которое может приводить к взрыву. При соотношении $\text{Fe/S} = 1/1$ синтез образцов в кварцевых ампулах не представляет трудности ввиду достаточно интенсивной реакции образования FeS. Однако, при нагреве образцов с соотношением $\text{Fe/S} = 1/2$ выше температуры перитектического разложения ~ 742 °С, в системе появляется фаза, существенно обогащенная серой. Синтез сульфидов железа может быть успешно реализован на режимах, отработанных для получения Au-Ag сульфидов [патент: Пальянова, Кох, 2011].

Эксперименты в системах состава $\text{FeS}_2\text{Ag}_{0,1-x}\text{Au}_x$ и $\text{FeSAg}_{0,1-x}\text{Au}_x$ ($x=0,005-0,08$) были выполнены (Рис. 6а) в толстостенных ампулах малого диаметра $d_{\text{внутр}} \sim 4-5$ мм, прочность которых оказалась достаточной для максимальных температур нагрева ~ 1050 °С.

Исследования фазовых соотношений показали, что кристаллизация расплавов на основе FeS не приводит к образованию Au-Ag сульфидов. Металлическая фаза из благородных металлов сконцентрирована между зернами троилита (Рис. 6б). Однако, большой разброс в пробности металлических (Au-Ag) включений дает основание предполагать существование ликвационных явлений в системе.

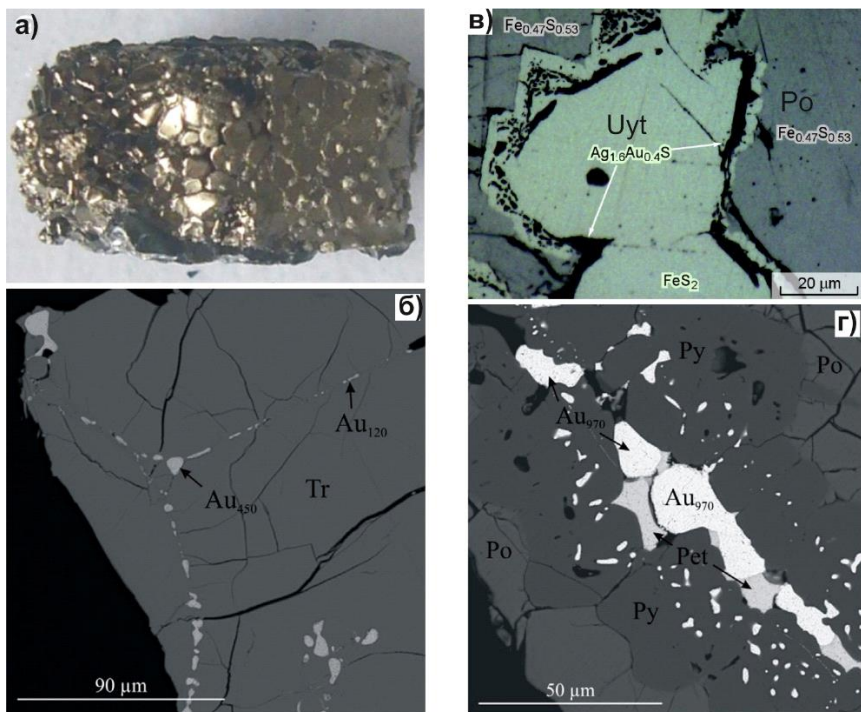


Рис. 6. Внешний вид (а) и фазовые соотношения (б) в образце $\text{FeSAg}_{0,044}\text{Au}_{0,056}$. Включения Au-Ag сульфидов в FeS_2 , полученные в образцах $\text{FeS}_2\text{Ag}_{0,08}\text{Au}_{0,02}$ (в) и $\text{FeS}_2\text{Ag}_{0,044}\text{Au}_{0,056}$ (г). Обозначение фаз: аналогично Рис.5, Tr – троилит FeS .

Особенность кристаллизации расплавов на основе FeS_2 – появление Au-Ag сульфидов в пирите. Вероятно, они кристаллизуются на финальных стадиях образования пирротина, и далее, в процессе перетектической реакции $\text{FeS} + \text{S} = \text{FeS}_2$, оказываются в виде включений в пирите. В экспериментах получены 3 сульфида - акантит Ag_2S , ютенбогардтит Ag_3AuS_2 и петровскит AgAuS , а также Au-Ag твердые растворы, состав которых контролируется начальным Ag/Au соотношением.

В. Кристаллы селенида галлия GaSe

Результат экспериментальных работ по GaSe может быть проиллюстрирован фотографиями на Рис. 7. Было проведено ~80 поисковых экспериментов по определению предельных уровней допирования кристаллов, коэффициентов распределения примесей, а также влияния примесей на физические свойства.

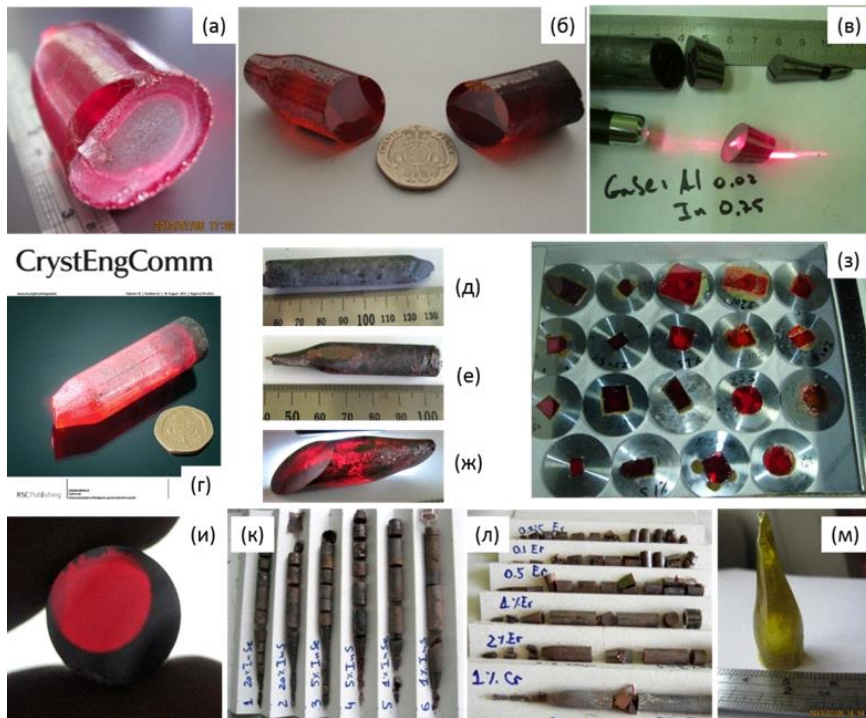


Рис. 7. Внешний вид выращенных кристаллов: монокристаллические булы GaSe:S(0,15 мас.%) (а) и GaSe:S(11 мас.%) (б); части булы GaSe:In(0,75 мас.%):Al(0,03 ат.%) (в); булы GaSe:S(11 мас.%) на обложке журнала CrystEngComm 2013, том 15 (г); части булы GaSe:Al(0,05 ат.%) (д), GaSe:Al(0,5 ат.%) (е) и GaSe:AgGaSe₂ (10 мас.%) (ж); образцы полной номенклатуры кристаллов GaSe:S (з); часть булы Ga_{0,998}In_{0,002}Se_{0,978}S_{0,022} на просвет (и); выращенные из расплава булы: GaSe:InSe (к); GaSe:Er и GaSe:Cr (л); GaS (м).

В результате первых экспериментов выяснилась особенность расположения плоскости спайности $\{0001\}$ выросшего кристалла вдоль направления роста. Такая ориентировка приводит к большим трудностям при подготовке оптического элемента методом скола, т.к. необходимо реализовать скол большой площади поверхности без деформации мягкого кристалла. Оптимизацией тепловых полей в установке Бриджмена мы добились воспроизводимого роста кристаллов с субперпендикулярной ориентацией плоскости спайности (Рис. 7 б,в,и), что не только облегчает процесс изготовления образцов, но и увеличило на порядок процент выхода рабочих элементов.

Разработаны подходы по поиску оптимального состава и отбраковке кристаллов по косвенным оптическим признакам, в частности, по параметрам пиков фоннного (Рис. 8а) и экситонного поглощения (Рис. 8б), из-за невозможности определения традиционным методом абсорбционной спектроскопии (малости оптической толщи образцов). Соответствие состава кристалла с максимальным пиковым значением интенсивности фоннной моды скольжения $E^{(2)}$ оптимальному составу, обеспечивающему минимальные оптические потери при любом легирующем элементе, подтверждено нелинейно-оптическим методом по параметрическому преобразованию частоты: генерацией второй гармоники излучения Er^{3+} :YSGG, CO_2 лазеров, оптическим выпрямлением и даун-конверсией излучения Ti :Sapphire лазера на лазерных стендах Физического факультета МГУ и National Chia Tung University, Taiwan.

Предполагается, что фоннный и экситонный резонансы имеют максимальную добротность именно в кристалле наилучшего оптического качества. На рис. 8б видно, что по параметрам пиков поглощения: максимальной интенсивности (1), минимальной спектральной ширине (2) и углу наклона коротковолновой границы (3), т.е. максимальному градиенту увеличения оптических потерь, указывающего на отсутствие низкоинтенсивных локальных уровней примесного поглощения и точечных дефектов по отношению к уровням поглощения связанных электронов, лучшими уровнями легирования Te и Al , для минимизации оптических потерь, являются, соответственно, 0,07 мас.% и 0,01 ат.%. Минимум плеча поглощения (4) также говорит об отсутствии интенсивных уровней примесного поглощения и точечных дефектов, а также, о высоком качестве кристалла.

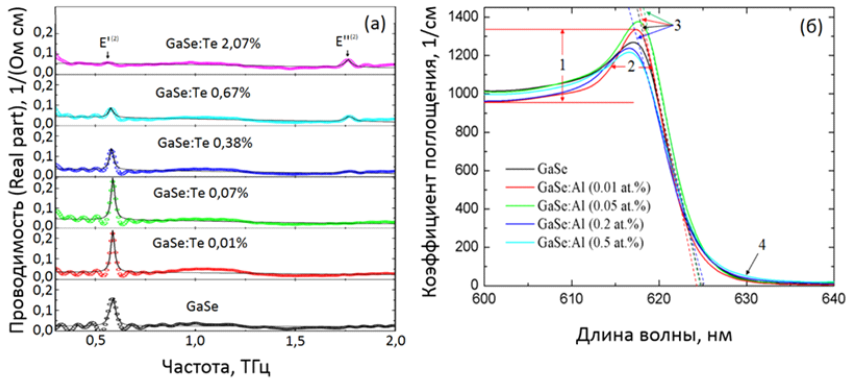


Рис. 8. Иллюстрация метода определения оптического качества кристаллов по минимальной ширине и максимальной интенсивности пиков поглощения вне диапазона максимальной прозрачности: фоновного пика поглощения на частоте 0,59 ТГц (а) и экситонного пика поглощения в районе 620 нм (б).

Отдельные исследования посвящены дефектности кристаллов GaSe. Известно как минимум о 4 политипах: ϵ ($\bar{6}m2$), β ($6/m$), δ ($6mm$) и γ ($3m$), которые, в общем случае, могут быть одновременно найдены в выращенном кристалле.

В данной работе для неразрушающего контроля политипной структуры образцов GaSe применен нелинейно-оптический метод на основе процесса генерации второй гармоники (ГВГ) CO_2 -лазера, спектр излучения которого находится в пределах области максимальной прозрачности данных кристаллов. Ввиду различной симметрии политипов, они имеют отличающиеся выражения для угловой (θ, ϕ) зависимости коэффициентов эффективной нелинейной восприимчивости второго порядка d_{eff} [Dmitriev, 1999]. Наличие шестилепестковой зависимости от угла ϕ и отсутствие условий фазового синхронизма при ориентации кристалла на направление ϕ кратное 90° по I типу и 180° по II типу взаимодействий говорит об искомом ϵ -политипе (Рис. 9а).

По раздвоенному пику эффективности генерации второй гармоники I типа как функции угла θ (Рис. 9б), идентифицируется блочное строение кристалла ϵ -GaSe.

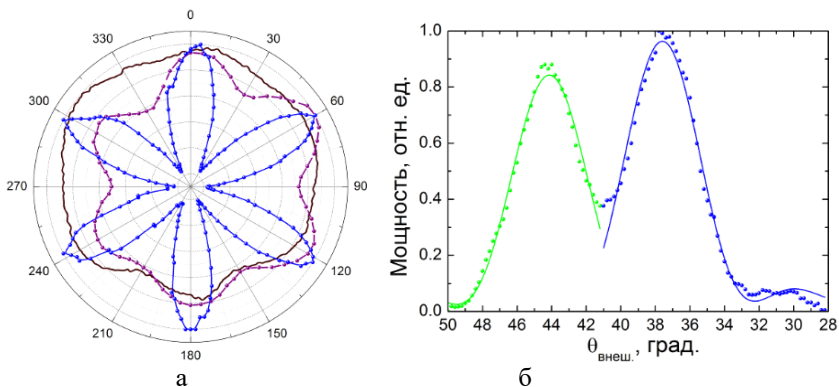


Рис. 9. Нормированные экспериментальные зависимости эффективности ГВГ CO_2 -лазера I типа в GaSe с длиной значительно (голубая линия) и незначительно (фиолетовая линия) превышающей длину когерентности и меньше длины когерентности (коричневая линия), как функции угла ФС φ при угле θ равном углу ФС (а) и зависимость мощности ВГ от угла θ для блочного кристалла со взаимной разориентацией доменов $6,5^\circ$ (б).

Для характеристики оптической однородности GaSe использован второй вариант нелинейно-оптического метода. Для его реализации использован Nd:YAG лазер с однородным пучком излучения и удвоитель частоты из кристалла КТР. Данные регистрации распределения мощности второй гармоники с установленным на пути луча накачки исследуемым образцом GaSe и без него фиксируются с помощью цифровой видеокамеры. На Рис. 10 приведены фотографии полей распределения мощности второй гармоники на выходе кристалла КТР, спроецированных на лист белой бумаги. Отметим, что при сравнении полей распределения интенсивностей, дифференциальная картина распределения оптической мощности получается очень контрастной благодаря экспоненциальному закону ослабления оптического излучения (закон Бугера) и квадратичной зависимости выходной мощности второй гармоники от мощности накачки.

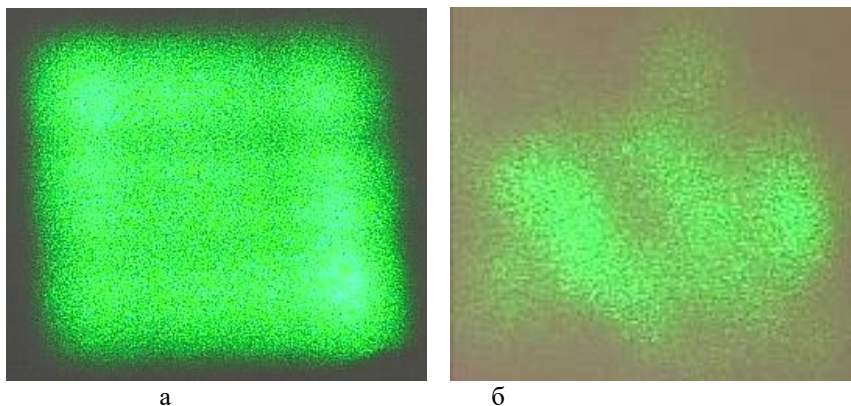


Рис. 10. Распределение мощности второй гармоники на выходе кристалла КТР без (а) и с установкой (б) исследуемого образца кристалла GaSe на пути пучка накачки Nd:YAG-лазера.

Также, на поверхностях сколов по спайности (0001) некоторых кристаллов обнаружен новый тип дефектов, представляющих собой сферические выделения, обогащенные селеном, размером $\approx 0,2$ мкм. Тем не менее, кристаллографическое совершенство исследованных поверхностей спайности остается очень высоким, о чем свидетельствуют линии Кикучи на картинах дифракции отраженных электронов (Рис. 11).

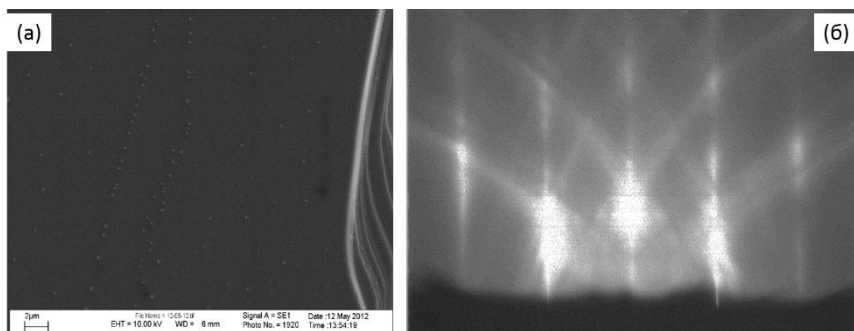


Рис. 11. SEM фотография дефектов на поверхности (0001) GaSe (а); линии Кикучи на картине дифракции отраженных электронов (RHEED) от поверхности (0001) GaSe (б).

В результате, работы по выращиванию допированных кристаллов в комплексе с методами неразрушающего контроля оптического качества позволили изготовить оптический элемент с составом $\text{GaSe:S}(2,5\%)\text{Al}(0,05\%)$, на котором был установлен мировой рекорд по регистрации ТГц излучения на удалении 110 м от источника. Параметры пучка:

Спектральная область перестройки 6,5-9000 мкм

Спектральная ширина линии $< 0,025-0,1 \text{ см}^{-1}$

Мощность пика (период 3 нс) 0,5 кВт

Г. Выращивание объемных кристаллов с встроенным р-п переходом

Впервые в мире нам удалось получить серию образцов с монокристаллической поверхностью, на которой наблюдался р-п переход в системах Bi-Te и $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$

Основываясь на данных [Satterthwaite, Ure, 1957], можно сделать вывод о том, что при кристаллизации теллурида висмута на линии ликвидуса, обогащенной теллуром, с расплавом будет находиться в равновесии Bi_2Te_3 , обогащенный как Bi (р-тип), так и Te (п-тип). И ключевым моментом здесь является начальный состав расплава. Положения начальных точек расплавов перед началом кристаллизации на фазовой диаграмме системы Bi-Te показаны на Рис. 12а. В случае кристаллизации состава 60 мол.% Te (состав 1) идет последовательная кристаллизация Bi_2Te_3 с составами $a \rightarrow b \rightarrow c$. При дальнейшем снижении температуры проекция состава 1 пересекает линию солидуса $\text{p-Bi}_2\text{Te}_3$, что означает, что жидкость закристаллизовалась полностью на этом этапе. Это подтверждается тем, что для слитка выращенного из состава 1 образцы в начальной и конечной части показали р-тип проводимости. Состав 4 (63 мол.% Te) попадает на линию ликвидуса в место, где в равновесии оказывается Bi_2Te_3 п-типа ($d \rightarrow e \dots$). Расплав данного состава прекращает кристаллизацию в эвтектике $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{Te}$, а электрическая проводимость по всей длине слитка 4 отвечает п-типу.

Наиболее интересные результаты показали слитки, полученные из расплавов 2 и 3. Измеренные коэффициенты Холла для начальных частей кристаллов оказались положительными, тогда как в конечных частях они были отрицательными. Согласно фазовой диаграмме, для этих составов расплава на начальной стадии равновесной является фаза Bi_2Te_3 р-типа (состав b для расплава 2 и c – для расплава 3).

Однако, в процессе кристаллизации теллур накапливается в расплаве и, когда его содержание становится ≥ 63 мол.% Te, из такого расплава начинает кристаллизоваться Bi_2Te_3 n-типа. Таким образом, благодаря естественной сегрегации теллура в расплаве, в кристалле образуется p-n переход. Его положение в слитке зависит от начального состава расплава, что оказывает влияние на объемные соотношения между p- и n- фазами (Рис. 12б). Очевидно, что для состава 2 этот переход будет ближе к концу слитка, чем для расплава 3.

Благодаря подобранным условиям затвердевания, полученные образцы представляли собой монокристаллические слитки, которые раскалывались вдоль оси роста по плоскости спайности (Рис. 12в).

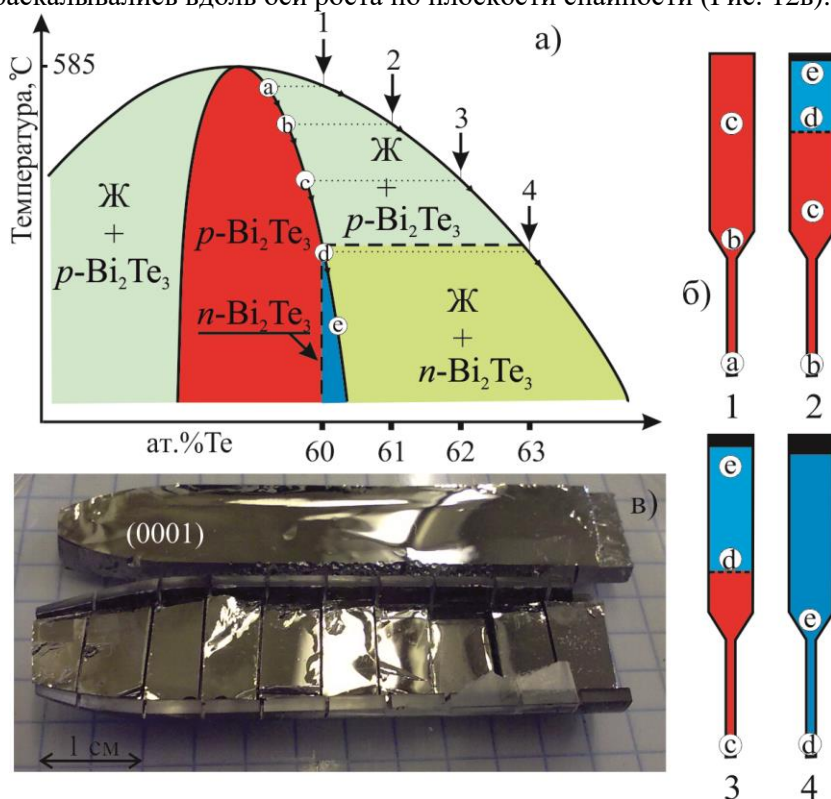


Рис. 12. (а) Схема части фазовой диаграммы Bi-Te вблизи состава Bi_2Te_3 ; (б) локализация p-n перехода в зависимости от начального состава расплава; (в) монокристалл Bi_2Te_3 , расколотый по плоскости спайности (0001).

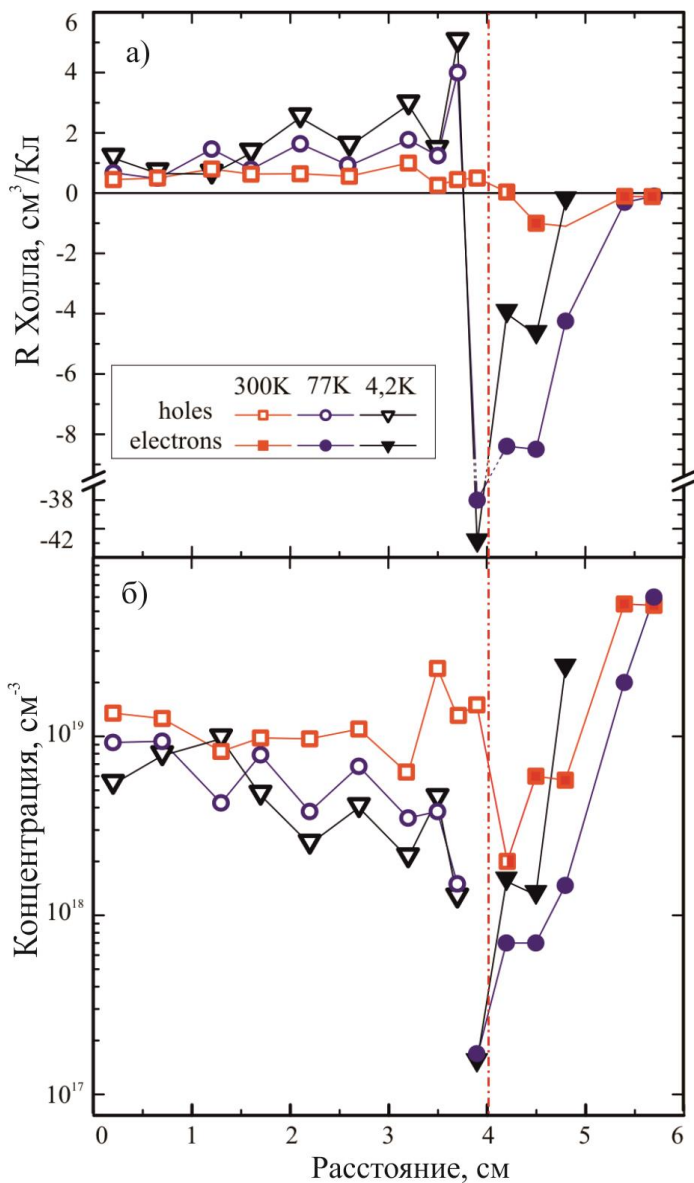


Рис. 13. Электрофизические параметры на сколе (0001) кристалла Bi_2Te_3 в зависимости от координаты для разных температур: (а) коэффициент Холла; (б) концентрация носителей. Закрашенными фигурами обозначен n-тип, пустыми – p-тип.

Из измеренных коэффициента Холла (Рис. 13а) и проводимости были рассчитаны концентрация носителей (Рис. 13б) и их подвижность для каждого участка кристалла (Рис. 12в). В области, где коэффициент Холла достигает наибольшего значения, концентрация объемных носителей составила $n = 1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ при 4,2 К. Подвижность электронов вблизи р-п перехода достигает значения $50\,000 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, что в 5 раз больше чем в работе [Dong et al., 2010]. Низкая (относительно остальной части були) концентрация и высокая подвижность говорят в пользу доводов о малом количестве дефектов в кристалле в районе р-п перехода.

Д. Структура поверхности скола (0001) в кристаллах Bi_2Se_3 .

Поскольку именно поверхность (0001) Bi_2Se_3 обладает уникальными свойствами топологического изолятора, представляет интерес изучение структурных свойств этой поверхности, а также ее взаимодействие с окружающей средой. В случае материалов, обладающих слоистой структурой, таких, как графит, хорошо известно о стабильности и атомной гладкости поверхностей при сколе по межслоевым связям Ван-дер-Ваальса. Однако в работах [Kong et al., 2011; Bando et al., 2000] было показано, что при экспозиции поверхности Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 на воздухе, оксиды на ней образуются уже в течение первых часов. Эти данные в корне противоречат нашим результатам, когда на РФЭ-спектрах (Рис.14) отсутствуют оксидные компоненты для образцов Bi_2Te_3 и Bi_2Se_3 , которые находились на воздухе 1 мес. Мы объясняем столь существенную разницу разным кристаллическим совершенством исходных поверхностей.

Проведенные исследования позволили предложить высококачественные кристаллы Bi_2Se_3 в качестве метрологического стандарта высоты. Поиск вариантов для калибровки методов оценки поверхностной топографии и структуры (СТМ, АСМ) до сих пор остается актуальным. Универсальный стандарт высоты, удовлетворяющим современным требованиям (химическая стойкость со временем, проводящая поверхность, низкая концентрация дефектов, масштаб высоты $\sim 10 \text{ нм}$) до сих пор не найден.

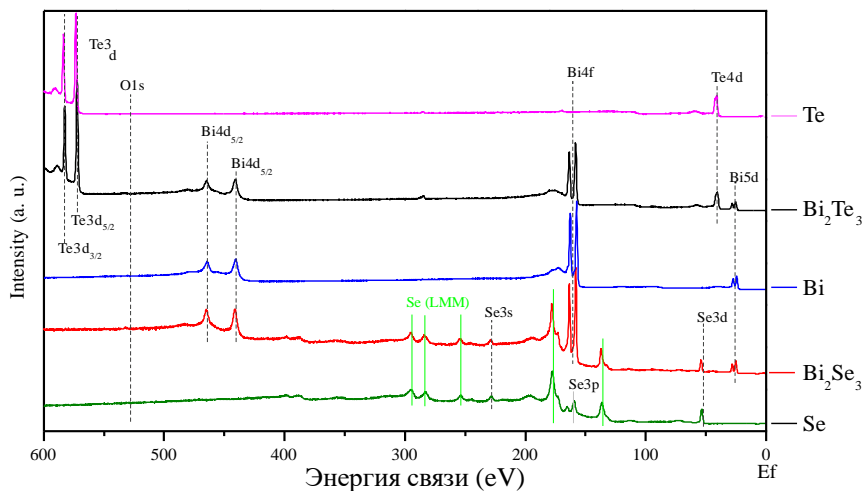


Рис. 14. Обзорный РФЭ спектр скола по спайности кристаллов Bi_2Se_3 и Bi_2Te_3 после экспозиции на воздухе в течение 1 мес.

Поверхность спайности $\{0001\}$ полученных в данной работе кристаллов Bi_2Se_3 представляет собой чередование атомно гладки плоскостей площадью до 400 мкм^2 , разделенных ступеньками с постоянной высотой $1,0 \pm 0,06 \text{ нм}$, отвечающих высоте элементарного сэндвича Se-Bi-Se-Bi-Se (Рис. 15). Отличительной особенностью изученных кристаллов является то, что химическая устойчивость поверхности обеспечивает сохранение морфологии скола как минимум на протяжении 6 мес.

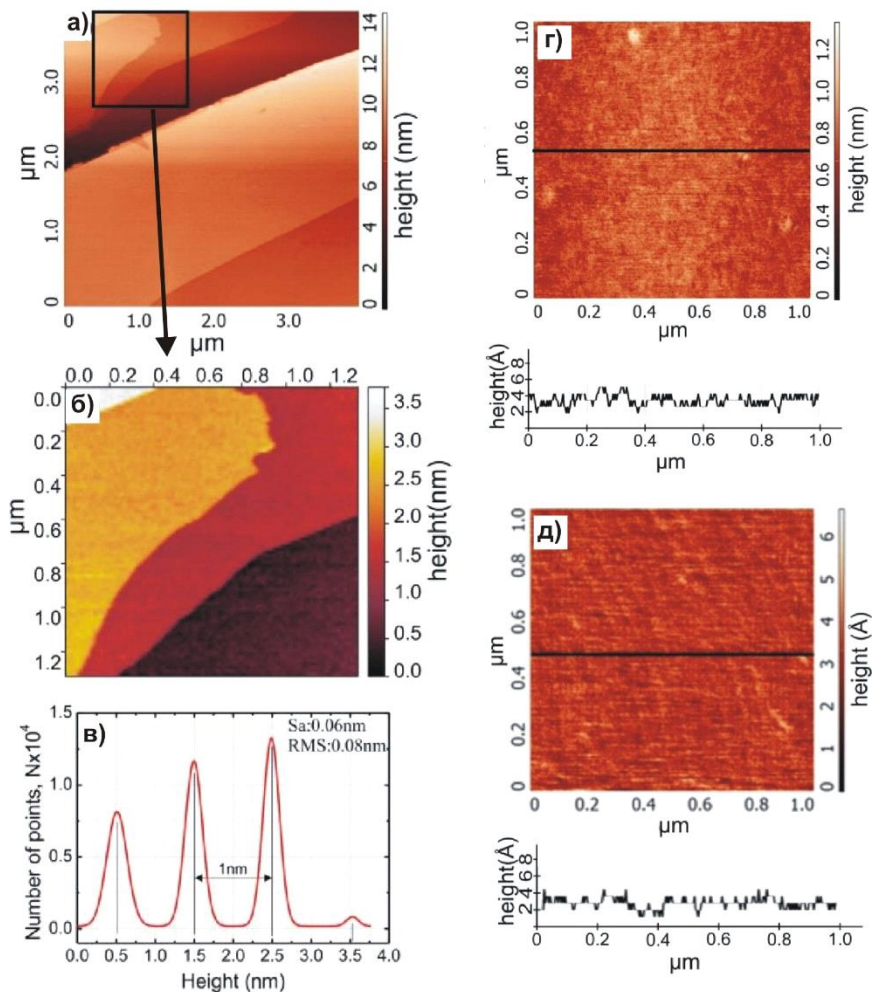


Рис. 15. Поверхность спайности $\{0001\}$ кристалла Bi_2Se_3 в атомно-силовом микроскопе. (а, б) – поверхность кристалла с монослоями; (в) статистическое распределение высот, измеренных на Рис. 126; (г) морфология поверхности непосредственно после скола и после хранения образца на воздухе в течение 6 месяцев (д).

Е. Рост тонких пленок Bi_2Se_3

В результате ряда проведенных экспериментов было установлено, что при температуре источника 500°C происходит эпитаксиальный рост Bi_2Se_3 на подложке синтетического мусковита, начиная с изломов (Рис. 16а). В течение 8-20 ч процесса напыления происходит образование сплошной поликристаллической пленки (Рис. 16б,в), на которой было получено уникально низкое поверхностное сопротивление 50 Ом/кв . Такие параметры сопротивления позволяют рассматривать полученный материал для применения в качестве прозрачных электродов для ИК-диапазона, где Bi_2Se_3 имеет очень низкое поглощение.

Создание в слое элементов электронной схемы требует использования технологий литографии, что может привести к удорожанию процесса. Нами рассмотрены структурные и электрические свойства слоев Bi_2Se_3 , селективно выращиваемых на тонких слоях графена, напечатанного с использованием струйного принтера (Рис. 16г). Для толщины Bi_2Se_3 20-30 нм (Рис. 16д), пленки имеют n-тип проводимости, слоевое сопротивление структур $1 - 3 \text{ кОм/кв}$. Данные слои интересны сочетанием дешевизны слоя графена, напечатанного для обеспечения требуемой конфигурации структур при селективном росте и высокой подвижностью электронов в слое Bi_2Se_3 при комнатной температуре ($1000\text{-}3000 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$). Если напечатанный слой графена содержит остаточные органические добавки, при той же температуре формируется двухкомпонентный слой $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{Bi}_2\text{SeO}_2$ с сопротивлением $0,3\text{-}0,9 \text{ кОм/кв}$ при толщине $\sim 20 \text{ нм}$. Таким образом, изученные пленки подходят для формирования проводящих слоев и микропроводников с высокой подвижностью носителей заряда, в том числе, в вертикальных гетероструктурах из 2D материалов в качестве канала с высокой проводимостью, вместо графена, типичное сопротивление которого составляет $1\text{-}2 \text{ кОм/кв}$ [Liu et al., 2013; Biggild et al., 2017; Cultrera et al., 2019]. Аналогичные результаты были получены при росте на CVD выращенном графене.

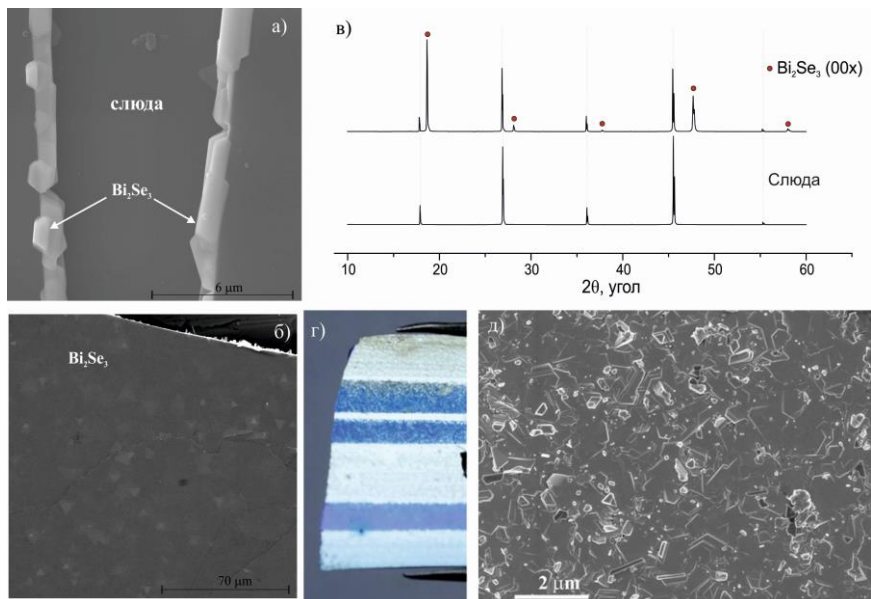


Рис. 16. Начальные этапы эпитаксиального нарастания Bi_2Se_3 на слюду (а); пленка, полученная в результате напыления в течение 20 ч. (б); рентенограмма пленки Bi_2Se_3 в сравнении с дифракционными пиками пустой подложки из слюды (в); селективное нарастание слоя Bi_2Se_3 на графене, напечатанном на струйном принтере на подложке SiO_2/Si (г,д).

Заключение

Проведенные исследования позволили предложить ряд новых подходов к кристаллизации халькогенидных фаз. Сформулированы технические рекомендации по повышению безопасности и эффективности синтеза, а также, показаны пути модернизации метода Бриджмена. Получены новые данные о поведении Au и Ag и формах нахождения благородных металлов в системах с сульфидами железа, что может представлять интерес для усовершенствования технологий переработки руд. Синтезированные стойкие к окислению на воздухе образцы кристаллов семейства тетрадимита могут быть использованы в качестве микропроводников, в метрологии оценки поверхностной топографии, в новых устройствах спинтроники. Модернизация метода Бриджмена позволила получить допированные кристаллы GaSe, чьи характеристики сделали возможным внелабораторное применение этого уникального материала в ТГц оптике.

Основные публикации по теме диссертации

1. **Kokh K.A.**, Atuchin V.V., Adichtchev S.V., Gavrilova T.A., Bakhadur A.M., Klimov A.O., et al. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ crystal growth using an SnCl_2 based flux // CrystEngComm, 2021, 23(4), 1025-32. (квартиль журнала по Scopus Q1)
2. **Kokh K.A.**, Nebogatikova N.A., Antonova I.V., Kustov D.A., Golyashov V.A., Goldyreva E.S., et al. Vapor growth of Bi_2Se_3 and $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ crystals on mica // Materials Research Bulletin, 2020, 129. (Q1)
3. **Kokh K.**, Kraghzda A., Svetlichnyi V., Galashov E., Rashchenko S., Seryotkin Y., et al. Growth and optical properties of $\text{LiTm}(\text{WO}_4)_2$ crystal // Journal of Alloys and Compounds, 2019, 794, 21-5. (Q1)
4. **Kokh K.A.**, Huang Z.M., Huang J.G., Gao Y.Q., Uralbekov B., Panomarev J., et al. Study of Ga_2S_3 crystals grown from melt and PbCl_2 flux // Materials Research Bulletin, 2016, 84, 462-7. (Q1)
5. **Kokh K.A.**, Molloy J.F., Naftaly M., Andreev Y., Svetlichnyi V.A., Lanskii G.V., et al. Growth and optical properties of solid solution crystals $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$ // Materials Chemistry and Physics, 2015, 154, 152-7. (Q2)
6. **Kokh K.A.**, Makarenko S.V., Golyashov V.A., Shegai O.A., Tereshchenko O.E. Melt growth of bulk Bi_2Te_3 crystals with a natural p-n junction // CrystEngComm, 2014, 16(4), 581-4. (Q1)
7. **Kokh K.A.**, Atuchin V.V., Gavrilova T.A., Kuratieva N.V., Pervukhina N.V., Surovtsev N.V. Microstructural and vibrational properties of PVT grown Sb_2Te_3 crystals // Solid State Communications, 2014, 177, 16-9. (Q2)
8. **Kokh K.A.**, Atuchin V.V., Gavrilova T.A., Kozhukhov A., Maximovskiy E.A., Pokrovsky L.D., et al. Defects in GaSe grown by Bridgman method // Journal of Microscopy, 2014, 256(3), 208-12. (Q2)
9. **Kokh K.A.**, Andreev Y.M., Svetlichnyi V.A., Lanskii G.V., Kokh A.E. Growth of GaSe and GaS single crystals // Crystal Research and Technology, 2011, 46(4), 327-30. (Q2)
10. **Kokh K.**, Kokh A. Czochralski growth of alpha-BBO crystals under azimuthally anisotropic heating // Journal of Crystal Growth, 2011, 317(1), 1-3. (Q2)
11. Zhang Y.-F., Wang R., Kang Z.-H., Qu L.-L., Jiang Y., Gao J.-Y., Andreev Y.M., Lanskii G.V., **Kokh K.A.**, Morozov A.N., Shaiduko A.V., Zuev V.V. AgGaS₂- and Al-doped GaSe crystals for IR Applications // Optics Communications, 2011, 284, 1677-1681. (Q2)
12. Antonova I.V., Nebogatikova N.A., Stepina N.P., Volodin V.A.,

Kirienko V.V., Rybin M.G., Obrazstova E.D., Golyashov V.A., **Kokh K.A.**, Tereshchenko O.E. Growth of Bi₂Se₃/graphene heterostructures with the room temperature high carrier mobility // Journal of Materials Science, 2021, 56(15), 9330-43. (Q1)

13. Antonova I.V., Nebogatikova N.A., **Kokh K.A.**, Kustov D.A., Soots R.A., Golyashov V.A., Tereshchenko E. Electrochemically exfoliated thin Bi₂Se₃ films and van der Waals heterostructures Bi₂Se₃/graphene // Nanotechnology, 2020, 31(12). (Q1)

14. Reimann J., Schlauderer S., Schmid C.P., Langer F., Baierl S., **Kokh K.A.**, Tereshchenko O.E., Kimura A., Lange C., Guedde J., Hoefler U., Huber R. Subcycle observation of lightwave-driven Dirac currents in a topological surface band // Nature, 2018, 562(7727), 396. (Q1)

15. Sha T., Li W., Chen S., Jiang K., Zhu J., Hu Z., Huang Z., Chu J., **Kokh K.A.**, Andreev Y.M. Effects of S-doping on the electronic transition, band gap, and optical absorption of GaSe_{1-x}S_x single crystals // Journal of Alloys and Compounds, 2017, 721, 164-71. (Q1)

16. Palyanova G., **Kokh K.**, Seryotkin Y. Sulphidation of Au-Ag alloys in the presence of pyrite (experimental data) // Corrosion Science, 2017, 121, 126-132. (Q1)

17. Komonov A.I., Prinz V.Y., Seleznev V.A., **Kokh K.A.**, Shlegel V.N. Step-height standards based on the rapid formation of monolayer steps on the surface of layered crystals // Applied Surface Science, 2017, 410, 1-7. (Q1)

18. Palyanova G., **Kokh K.**, Seryotkin Y. Transformation of pyrite to pyrrotite in the presence of Au-Ag alloys at 500°C // American Mineralogist, 2016, 101(12), 2731-7. (Q1)

19. Palyanova G.A., Seryotkin Y.V., Bakakin V.V., **Kokh K.A.** Sulfur-selenium isomorphous substitution in the AgAu(S,Se) series // Journal of Alloys and Compounds, 2016, 664, 385-91. (Q1)

20. Bathon T., Achilli S., Sessi P., Golyashov V.A., **Kokh K.A.**, Tereshchenko O.E., Bode M. Experimental Realization of a Topological p-n Junction by Intrinsic Defect Grading // Advanced Materials, 2016, 28(11), 2183-8. (Q1)

21. Atuchin V.V., Golyashov V.A., **Kokh K.A.**, Korolkov I.V., Kozhukhov A.S., Kruchinin V.N., Loshkarev I.D., Pokrovsky L.D., Prosvirin I.P., Romanyuk K.N., Tereshchenko O.E. Crystal growth of Bi₂Te₃ and noble cleaved (0001) surface properties // Journal of Solid State Chemistry, 2016, 236, 203-8. (Q2)

22. Atuchin V.V., Borisov S.V., Gavrilova T.A., **Kokh K.A.**, Kuratieva N.V., Pervukhina N.V. Physical vapor transport growth and morphology of Bi₂Se₃ microcrystals // *Particuology*, 2016, 26, 118-22. (Q2)
23. Pal'yanova G., Mikhlin Y., **Kokh K.**, Karmanov N., Seryotkin Y. Experimental constraints on gold and silver solubility in iron sulfides // *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 649, 67-75. (Q1)
24. Guo J., Xie J.-J., Li D.-J., Yang G.-L., Chen F., Wang C.-R., Zhang L.-M., Andreev Y.M., **Kokh K.A.**, Lanskii G.V., Svetlichnyi V.A. Doped GaSe crystals for laser frequency conversion // *Light-Science & Applications*, 2015, 4. (Q1)
25. Huang J., Huang Z., Tong J., Ouyang C., Chu J., Andreev Y., **Kokh K.**, Lanskii G., Shaiduko A. Intensive terahertz emission from GaSe_{0.91}S_{0.09} under collinear difference frequency generation // *Applied Physics Letters*, 2013, 103(8). (Q1)
26. Guo J., Xie J.J., Zhang L.M., Li D.J., Yang G.L., Andreev Y.M., **Kokh K.A.**, Lanskii G.V., Shabalina A.V., Shaiduko A.V., Svetlichnyi V.A. Characterization of Bridgman grown GaSe:Al crystals // *CrystEngComm*, 2013, 15(32), 6323-8. (Q1)
27. Atuchin V.V., Beisel N.F., **Kokh K.A.**, Kruchinin V.N., Korolkov I.V., Pokrovsky L.D., Tsygankova A.R., Kokh A.E. Growth and microstructure of heterogeneous crystal GaSe:InS // *CrystEngComm*, 2013, 15(7), 1365-9. (Q1)
28. Пальянова Г.А., Кох К.А., Серёткин Ю.В. Сульфидные и самородные формы золота серебра в системе Fe-Au-Ag-S (экспериментальные данные) // *Геология и геофизика*. 2012. т.53, №4, с.321-329. (Pal'yanova G.A., **Kokh K.A.**, Seryotkin Y.V. Formation of gold-silver sulfides and native gold in Fe-Ag-Au-S system // *Russian Geology and Geophysics*, 2012, 53(4), 347-355.) (Q2)
29. Golyashov V.A., **Kokh K.A.**, Makarenko S.V., Romanyuk K.N., Prosvirin I.P., Kalinkin A.V., Tereshchenko O.E., Kozhukhov A.S., Sheglov D.V., Ereemeev S.V., Borisova S.D., Chulkov E.V. Inertness and degradation of (0001) surface of Bi₂Se₃ topological insulator // *Journal of Applied Physics*, 2012, 112(11), 113702. (Q2)
30. Atuchin V.V., Golyashov V.A., **Kokh K.A.**, Korolkov I.V., Kozhukhov A.S., Kruchinin V.N., Makarenko S.V., Pokrovsky L.D., Prosvirin I.P., Romanyuk K.N., Tereshchenko O.E. Formation of Inert Bi₂Se₃ (0001) Cleaved Surface // *Crystal Growth & Design*, 2011, 11(12), 5507-14. (Q1)

31. Seryotkin Yu.V., Bakakin V.V., Pal'yanova G.A., **Kokh K.A.** Synthesis and Crystal Structure of the Trigonal Silver(I) Dithioaurate(I), Ag_3AuS_2 // *Crystal Growth & Design*, 2011, 11, 1062–1066. (Q1)
32. Seryotkin Yu.V., Pal'yanova G.A., Bakakin V.V., **Kokh K.A.** Synthesis and Crystal Structure of Gold-Silver Sulfoselenides: morphotropy in the $\text{Ag}_3\text{Au}(\text{Se},\text{S})_2$ series // *Physics and Chemistry of Minerals*, 2013, 40, 3, 229-237. (Q2)
33. Seryotkin Yu.V., Bakakin V.V., Pal'yanova G.A., **Kokh K.A.** Synthesis and crystal structure of silver-gold sulfide AgAuS . Four-fold interpenetrated three-dimensional $\{(\text{Au},\text{Ag})_{10}\text{S}_8\}$ -networks // *CrystEngComm*, 2014, 16 (9), 1675 – 1680. (Q1)
34. Palyanova G., Seryotkin Y., **Kokh K.**, Bakakin V.V. Sulfur–selenium isomorphous substitution in the $\text{AgAu}(\text{Se},\text{S})$ series // *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 664, 385-391. (Q1)
35. Palyanova G.A., Seryotkin Yu.V, **Kokh K.A.**, Bakakin V.V. Isomorphism and solid solutions among Ag- and Au-selenides // *Journal of Solid State Chemistry*, 2016, 241, 157–163. (Q2)
36. Andreev Yu. M., **Kokh K.A.**, Lanskii G. V., Morozov A.N. Structural characterization of pure and doped GaSe by non-linear optical method // *J. Cryst. Growth*, 2011, 318, 1164-1166 (Q2)
37. Palyanova G., Mikhlin Yu., Zinina V., **Kokh K.**, Seryotkin Yu., Zhuravkova T. New gold chalcogenides in the Au-Te-Se-S system // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2020, 138, 109276. (Q2)

Патенты:

1. Андреев Ю.М., **Кох К.А.**, Ланский Г.В., Светличный В.А. Способ изменения обыкновенного показателя преломления нелинейного кристалла GaSe. Патент №2472876, 20.01.2013.
2. Пальянова Г.А., **Кох К.А.** Способ получения Au-Ag халькогенита. патент №2458190, 13.04.2011.

Основная цитируемая литература:

Абдуллаев Г.Б., Аллахвердиев К.Р., Кулевский Л.А., Прохоров А.М., Салаев Э.Ю., Савельев А.Д., Смирнов В.В. Параметрическое преобразование ИК-излучения в кристалле GaSe // *Квантовая электроника*, 6, 1228-1233 (1975).

Беневольский Б.И., Мызенкова Л.Ф., Августинчик И.А. Минерально-сырьевая база благородных металлов – ретроспектива и прогноз // *Руды и металлы*, 3, 25–91 (2007).

Викентьев И.В. Невидимое и микроскопическое золото в пирите: методы исследования и новые данные для колчеданных руд Урала // Геология рудных месторождений, 57, 4, 267–298 (2015).

Волков А.В., Сидоров А.А. Невидимое золото // Вестник РАН, 87, 1, 40–49 (2017).

Лодейщиков В.В. Технология извлечения золота и серебра из упорных руд. Иркутск: ОАО Ирриредмет (1999).

Пальянова Г.А. Минералы золота и серебра в сульфидных рудах // Геология рудных месторождений, 5, 426–449 (2020).

Поваренных М.Ю., Матвиенко Е.Н., Кнотько А.В., Силаев В.И., Шаталова Т.Б., Асхабов А.М., Шумянцев А.В. Первая находка чешуек малослойного графена в парагенетической ассоциации с другими углеродными наноразмерными фазами // Доклады РАН. Науки о Земле, 495(1), 32–36 (2020).

Савва Н.Е. Минералогия серебра северо-востока России. Тр. СВКНИИ ДВО РАН, вып.78. М.: Триумф (2019).

Таусон В.Л., Салихов А., Матшуллат Й., Смагунов Н.В., Бессарабова О.И., Меньшиков В.И., Пархоменко И.Ю. О возможности аналитического определения структурной составляющей примеси золота в сульфидных минералах // Геохимия, 9, 951–960 (2001).

Чареев Д. Общие принципы синтеза кристаллов халькогенидов и пниктидов в солевых расплавах при стационарном температурном градиенте // Кристаллография, 61, 3, 475–481 (2016).

Aliiev S.A. Smearing of phase transitions in semiconductors and high-temperature superconductors, Elm, Baku (2007).

Bachran P., Reinshaus W., Seifert I. Influence of thermal processing parameters and material properties on velocity configurations in semiconductor melts during the vertical Bridgman growth technique // Cryst. Res. Technol, 33, 27–36 (1998).

Bando H., Koizumi K., Oikawa Y., Daikohara. K., Kulbachinskii V.A., Ozaki H. The time-dependent process of oxidation of the surface of Bi₂Te₃ studied by x-ray photoelectron spectroscopy, 12, (26), 5607–5616 (2000).

Barton M.D. The Ag—Au—S system // Econ. Geol., 75, 303–316 (1980).

Bøggild P., Mackenzie D.M.A., Whelan P.R., Petersen D.H., Buron J.D., Zurutuza A., Gallop J., Hao L., Jepsen P.U, Mapping the electrical properties of large-area graphene // 2D Materials, 4(4), 042003 (2017).

Chryssoulis S.L., McMullen J. Mineralogical investigation of gold ores // Project Development Developments in Mineral Processing, 57–93 (2016).

Cultrera A., Serazio D., Zurutuza A., Centeno A., Txoperena O., Etayo D., Cordon A., Sanchez A.R., Arnedo I., Ortolano M., Callegaro L., Mapping the conductivity of graphene with Electrical Resistance Tomography // Sci Rep., 9, 10655 (2019).

Dmitriev V.G., Gurzadyan G.G., Nikogosyan D.N., Handbook for nonlinear optical crystals, Springer (1999).

Drebushchak V.A., Pal'yanova G.A., Seryotkin Yu.V., Drebushchak T.N. Probable metal-insulator transition in Ag_4SSe // *Journal of Alloys and Compounds*, 622, 236-242 (2015).

Hor Y.S., Qu D., Ong N.P., Cava R.J. Low temperature magnetothermoelectric effect and magnetoresistance in Te vapor annealed Bi_2Te_3 // *Journal of Physics: Condensed Matter*, 22(37), 375801 (2010).

Fralely K.J., Frank M.R. Gold Solubilities in Bornite, Intermediate Solid Solution, and Pyrrhotite at 500 to 700 C and 100 MPa // *Economic Geology*, 109(2), 407–418 (2014).

Geim A.K., Grigorieva I.V. Van-der-Waals heterostructures // *Nature*, 499, 419-425 (2013).

Geng Y., Tan X., Li X., Yao J. Compact and widely tunable terahertz source based on a dual-wavelength intracavity optical parametric oscillation // *Appl.Phys.B*, 99, 181–185 (2010).

Jia S., Ji H., Climent-Pascual E., Fuccillo M.K., Charles M.E., Xiong J., Ong N.P., Cava R.J. Low-carrier-concentration crystals of the topological insulator $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ // *Physical Review B*, 84(23), 235206 (2011).

Jin Z. A study of the range of stability of phase in some ternary systems // *Scand. J. Metall.* 10, 279-287 (1981).

Kodentsov A.A., Bastin G. F., Van Loo F.J.J. The diffusion couple technique in phase diagram determination // *Journal of alloys and compounds*, 320(2), 207-217 (2001).

Kokh K.A., Popov V.N., Kokh A.E., Krasin B.A., Nepomnyaschikh A.I. J. Numerical modeling of melt flows in vertical Bridgman configuration affected by a rotating heat field // *J. Cryst. Growth*, 303, 253 (2007).

Kong D., Cha J.J., Lai K., Peng H., Analytis J.G., Meister S., Chen Y., Zhang H.-J., Fisher I.R., Shen Z.-X., Cui Y. Rapid Surface Oxidation as a Source of Surface Degradation Factor for Bi_2Se_3 // *ACS Nano*, 5(6), 4698–4703 (2011).

Kuznetsov A.B., Kokh K.A., Kaneva E.V., Svetlichnyi V.A., Kononova N.G., Shevchenko V.S., Kokh A.E. Study of an $\text{EuBO}_3\text{--ScBO}_3$ system and $\text{EuSc}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{EuSc}(\text{BO}_3)_2$ orthoborates // *Dalton Transactions*, 50(39), 13894-13901 (2021).

Liu G., Rumyantsev S.L., Shur M.S., Balandin A.A. Graphene thickness-graded transistors with reduced electronic noise // *Appl Phys Lett.*, 102, 093111 (2013).

Mi J.L., Bremholm M., Bianchi M., Borup K., Johnsen S., Sodergaard M., Guan D., Hatch R.C., Hofmann P., Iversen B.B., Phase Separation and Bulk p-n Transition in Single Crystals of $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ Topological Insulator // *Advanced Materials*, 25, 889 (2013).

Okorogu A.O., Mirov S.B., Lee W., Crouthamel D.I., Jenkins N., Dergachev A.Yu., Vodopyanov K.L., Badikov V.V., Tunable Mid Infrared Downconversion in GaSe and AgGaS_2 // *Optics Comm.*, N155, 307-313 (1998).

Osadchii E.G., Rappo O.A. Determination of standard thermodynamic properties of sulfides in the Ag--Au--S system by means of a solid-state galvanic cell // *Amer. Miner.*, 89, 1405—1410 (2004).

Pingitore N.E., Ponce B.F., Eastman M.P., Moreno F., Podpora C. Solid solutions in the system $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{Se}$ // *J. Mater. Res.*, 7, 2219–2224 (1992).

Qu D.-X., Hor Y.S., Xiong J., Quantum Oscillations and Hall Anomaly of Surface States in the Topological Insulator Bi_2Te_3 // *Science*, 329, 821 (2010).

Satterthwaite C.B., Ure R.W.Jr., Electrical and thermal properties of Bi_2Te_3 // *Phys. Rev.*, 108, 1164–1170 (1957).

Scheel H.J. Theoretical and technological solutions of the striation problem // *J. Crystal Growth*, 287, 214–223 (2006).

Schenk M., Berger H., Klimakow A., Muhlberg M., Wienecke K. Nonstoichiometry and point defects in PbTe // *Cryst Res & Techn*, 23, 77–84 (1988).

Shi W., Ding Y.J., Ferneliuss N., Vodopyanov K. Efficient, tunable, and coherent 0.18 - 5.27-THz source based on GaSe crystal: erratum // *Optics Letters*, 28, 2, 136–136 (2003).

Sun L. Lin Z., Peng J., Weng J., Huang Y., Luo Z., Preparation of few-layer bismuth selenide by liquid-phase-exfoliation and its optical absorption properties // *Scientific reports*, 4, 4794 (2014).

Tauson V.L. Gold solubility in the common gold-bearing minerals: experimental evaluation and application to pyrite // *Eur. J. Miner.*, 11, 6, 937–947 (1999).

Vaughan J.P. The process mineralogy of gold: The classification of ore types // *JOM*, 5, 46–48 (2004).

Verozubova G.A., Gribenyukov A.I., Mironov Yu.P., Two-temperature synthesis of ZnGeP_2 // *Inorg. Mater.*, 43, 1040–1045 (2007).

Vizman D., Nicoara I., Müller G. Effects of temperature asymmetry and tilting in the vertical Bridgman growth of semi-transparent crystals // *J. Crystal Growth*, 212, 334–339 (2000).

Vohl P., Synthesis and crystal growth of CdGeP_2 // *J. Electron. Mater.*, 8, 517–522 (1979).

Zhao B., Zhu S., Yu F., Li H., Gao D., Li Z., Polycrystalline synthesis and single crystal growth of AgGaS_2 // *Crystal research and technology*, 33, 943–948 (1998).

Zhou J., Jago B., Martin C. Establishing the process mineralogy of gold ores // *SGS Minerals Technical Bull.*, 3, 1–16 (2004).

Zhou J., Gu Y. Geometallurgical characterization and automated mineralogy of gold ores // *Gold Ore Processing*. Mike D. Adams (Editor), 95–111 (2016).

Wang L., Wang H., Ma B.Z., Wang C.Y., Xing P., Ma R.X. Research on gold extraction from uytenbogaardtite via in situ microzone analysis // *Hydrometallurgy*, 186, 170–175 (2019).