

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию в виде научного доклада Коха К.А. «Развитие методов синтеза и роста монокристаллов халькогенидов для решения задач в экспериментальной минералогии и получения функциональных кристаллических материалов», представленной к защите на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 - "минералогия, кристаллография»

К большому моему сожалению в нашей стране, когда-то ростовой державе, с каждым годом происходит падение интереса к проблемам зарождения, роста и выращивания кристаллов, что неизбежно сказывается на развитии высокотехнологичных отраслей промышленности. Это не единственное печальное следствие. Исследование процессов роста кристаллов, создание новых технологий их выращивания – междисциплинарная область, которая имеет принципиально важное значение для целого ряда смежных наук, в том числе для минералогии, для понимания процессов минералообразования в земной коре. В этом плане диссертационная работа Константина Александровича Коха, посвященная актуальной проблеме синтеза и роста кристаллов халькогенидов, находится на стыке современного материаловедения, минералогии и кристаллографии. Её безусловно следует рассматривать как важный шаг в направлении возрождения интереса к синтезу кристаллов, получению новых функциональных материалов и обеспечения соответствующего уровня исследования и лидерских позиций России в этой области.

Цель диссертационной работы обозначена как развитие методов синтеза и роста халькогенидных кристаллов, анализ реализующихся при этом фазовых равновесий и физических свойств монокристаллов. Хочу сразу предостеречь от того, чтобы не создалось впечатление, что это методическая работа, хотя и собственно методических достижений в ней достаточно. Реально это фундаментальное исследование, раскрывающее закономерности функционирования, образования и поведения халькогенидов в различных условиях, представляющих минералогенетический, технологический и материаловедческий интерес. Это отличный пример так называемых ориентированных фундаментальных исследований, результатом которых является не только получение нового научного знания, но и решение конкретных прикладных задач.

Что касается объектов исследования – сложных халькогенидов, то интерес к ним связан с рядом обстоятельств. Во-первых – это их минералогенетическое значение, в том числе связанное с открытием новых минералов халькогенидов. Во-вторых, возможная промышленная значимость некоторых из халькогенидов. Халькогениды широко используются в оптической и электронной промышленности, в других новейших областях науки и техники (топологические изоляторы, тетрадимиты). В-третьих, халькогениды являются важными компонентами рудных систем, извлечение и

переработка которых должны опираться на знание их поведения в различных технологических условиях.

Теперь о том, какие же результаты этой работы я считаю наиболее важными (по содержанию научного доклада с избирательным привлечением материалов некоторых публикаций диссертанта).

1. Интегрированный вклад диссертанта в разработку новых подходов и методов получения халькогенидов. В конечном итоге именно это обеспечило в значительной степени успех работы. Это отразилось также на изучении сопутствующих явлений и свойств выращенных кристаллов. Особо следует отметить реализованный в работе взрывобезопасный способ синтеза соединений $A^{III}B^{VI}$ и A^VB^{VI} в кварцевой ампуле путем сплавления металлов с халькогенами в однозонной печи.

2. Диссертанту впервые удалось подобрать условия затвердевания, в результате которых получены объемные монокристаллические образцы. В качестве доказательства монокристалльности приводится правда только характерный спайный скол по (0001). Очень интересен установленный в работе факт образования, встроенного p-n перехода, связанного с естественной сегрегацией теллура в расплаве.

3. Особое внимание в работе уделено изучению структуры поверхности скола (0001) на кристаллах Bi_2Se_3 , поскольку именно структурные свойства этой поверхности и её взаимодействие с окружающей средой определяют уникальные свойства этих кристаллов. Обращает на себя внимание демонстрируемое в работе противоречие наблюдаемых фактов отсутствия оксидных компонентов на поверхности образцов Bi_2Te_3 и Bi_2Se_3 , находящихся на воздухе достаточно длительное время. Предполагается, что морфология скола сохраняется благодаря его химической устойчивости.

4. Интересное направление открывают эксперименты по получению тонких эпитаксиальных пленок Bi_2Se_3 на мусковите. Причем эти плёнки обладают уникально низким поверхностным сопротивлением, что позволяет рассматривать их как материал для применения в качестве прозрачных электродов для ИК-диапазона. Заслуживают внимания и отмеченные перспективы выращивания пленок на слоях графена с использованием струйного принтера.

Безусловно важны и вполне обоснованы результаты работы, сформулированные в виде четырех защищаемых положений, вносимых на защиту:

1. Улучшение функциональных свойств кристаллов GaSe благодаря допированию серой (2.5 моль%) и алюминия (0.05 моль%).

2. Реализация методики выращивания кристаллов Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , Sb_2Te_3 , обеспечивающая отсутствие окисления поверхности скола (0001) в условиях естественных температур и влажности.

3. Возможность образования p-n перехода в плоскости (0001) монокристалла Bi_2Te_3 за счет смены типа точечных дефектов при направленной кристаллизации расплава определенного состава.

4. Установление двух различных вариантов образования Au-Ag сульфидов (на последних стадиях кристаллизации FeS расплава в результате твердофазной реакции между Au-Ag сплавом и пиритом).

Несколько замечаний не критичного характера:

1. Материал в научном докладе изложен настолько кратко, что делает практически невозможным детальный анализ некоторых вопросов.

2. Хотелось бы иметь более подробный анализ особенностей теплового поля, термогравитационной конвекции, роли возможной стратификации расплава с соответствующими расчетами.

3. Возникают также вопросы, связанные с протекающими процессами сульфидизации. Не совсем понятно, почему затвердевание расплавов по FeS не приводит к образованию Au-Ag сульфидов.

4. Морфологические исследования кристаллов, сколов и пленок желательно проводить с привлечением атомно-силовой микроскопии. Несомненно, это помогло бы понять почему стали стойкими к окислению поверхности тетрадимитовых кристаллов.

Заключение

В целом, диссертация К.А. Коха представляет собой законченное научное исследование. Результаты работы являются новыми и оригинальными. Это подтверждается не только количеством публикаций за последние 10 лет (более 200, согласно Scopus), но и высоким цитированием работ соискателя, его индекс Хирша равен 31. Тема и содержание полностью соответствует кодам специальности 25.00.05 – «минералогия, кристаллография» по геолого-минералогическим наукам. По актуальности, новизне и практической значимости диссертация Коха К.А. полностью соответствует критериям, предъявляемым к докторским диссертациям, установленным в Постановлении Правительства РФ №842 от 24.09.2013 (с последующими изменениями и дополнениями), а ее автор заслуживает присуждения искомой степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – «минералогия, кристаллография».

Официальный оппонент:

Асхабов Асхаб Магомедович – доктор геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 — «минералогия, кристаллография», академик РАН, профессор, главный научный сотрудник лаборатории экспериментальной минералогии ФГБУН Федерального исследовательского центра «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук» (167982, Республика Коми, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 24);



А. М. Асхабов