

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию в виде научного доклада на соискание ученой степени
доктора геолого-минералогических наук Коха Константина
Александровича
на тему: «Развитие методов синтеза и роста монокристаллов
халькогенидов для решения задач в экспериментальной минералогии и
получения функциональных кристаллических материалов»
по специальности 25.00.05 – «минералогия, кристаллография»

Работа К.А.Коха посвящена изучению вопросов кристаллизации и взаимодействия кристаллизующихся халькогенидов. Основным направлением является оптимизация процессов выращивания монокристаллов для технических целей и изучение взаимодействия фаз в системе Ag-Au-S-Se в условиях, моделирующих природные. Уточнение процессов формирования фаз и морфологии их кристаллов в природных условиях, безусловно, является важной проблемой для понимания природы возникновения и эволюции месторождений благородных металлов. Получение высококачественных монокристаллов для оптических применений и улучшение их свойств за счёт легирования также является важным результатом, открывающим новые возможности в технике. Впечатляющие результаты достигнуты в области выращивания монокристаллов халькогенидов висмута их плёнок и гетероструктур. Эти материалы, благодаря своим свойствам топологических изоляторов, находятся сейчас на пике научного интереса и с ними связываются надежды на создание новых электронных устройств. Таким образом, актуальность работы не вызывает сомнений.

Среди всех результатов, изложенных в 37 статьях в рецензируемых научных журналах, я бы выделил следующие.

1. Вклад в исследование систем Ag-Au-S-Se и Ag-Au-FeS₂-Se. В частности, получены высококачественные монокристаллы тригонального Ag₃AuS₂, позволившие детально расшифровать кристаллическую структуру этого материала. Остроумные результаты относительно влияния размера аниона на устойчивость кубической и тригональной структур в системе Ag-Au-S-Se: возрастание размера аниона приводит к стабилизации кубической структуры. Показано, что основная роль пирита состоит в том, что он является источником серы. Установлены пределы растворимости в квазибинарных твёрдых растворах бинарных на основе Ag₂Se, фишессерита, AgAuSe и Au_{1-x}Ag_xSe с замещением по подрешётке металла и халькогена.
2. Вызывает восхищение выращивание гетероструктур Bi₂Se₃/графен/SiO₂/Si с толщинами плёнок Bi₂Se₃ буквально вплоть до монослоя. Сюда же я бы отнёс и развитый метод электрохимической эксфолиации Bi₂Se₃. Это очень полезная технология, позволяющая как изучать индивидуальные монослои, так и конструировать гетероструктуры в чрезвычайно широком диапазоне материалов. Безусловно, это выдающийся результат.

3. Модификация метода Бриджмена, создающая дополнительные конвекционные потоки и тем самым повышающая однородность растущих кристаллов.

4. Обнаруженная высокая инертность поверхности скола монокристалла Bi_2Se_3 , ограниченная плоскостью (001). Я согласен с К.А.Кохом, что причиной тому может служить только предельно низкая концентрация дефектов, в первую очередь, точечных.

4. Выращивание высококачественных оптических монокристаллов GaS, GaSe, их взаимных твёрдых растворов и легированных производных, Ga_2Se_3 , кёстерита, $\text{LiTm}(\text{WO}_4)_2$ и т.п. на мой взгляд, хотя и не являются выдающимися результатами, однако, технически важны, поскольку позволяют получить высококачественные кристаллы для важной области техники.

Всё это позволяет заявить, что работа К.А.Коха содержит важные практические и фундаментальные результаты, что свидетельствует о её высоком научном значении.

В то же время, как в любой большой работе, представленные данные вызывают ряд вопросов.

1. Относительно фазовых соотношений в системе AgAuS-AgAuSe (Journal of Solid State Chemistry 241 (2016)). В системе Ag_2S известны фазы моноклинная ($T < 179^\circ\text{C}$), и две кубических с переходом при $\sim 600^\circ\text{C}$. Для Ag_2Se известно две фазы – кубическая и моноклинная с температурой перехода 400°C . Таким образом, переходя от сульфида к селениду изменяется устойчивость кубической фазы. Не факт, что кубическая и моноклинная фазы имеют одинаковую нестехиометрию (хим.потенциал металла, давление диссоциации). Поэтому правильно было бы строить изотемпературные разрезы в тех областях, где нет фазовых переходов. А затем изучать фазовую устойчивость методами высокотемпературного рентгена и ДСК.

В любом случае, наблюдаемая картина в Journal of Alloys and Compounds 664 (2016) искажается из-за того, что анализ выполнен при комнатной температуре. Известно, что фазы в системе Ag-X не поддаются закалке из-за высокой ионной подвижности серебра. Однако, не известно какова подвижность золота. И не происходит ли перераспределение золота между фазами как раз в процессе охлаждения.

2. Удивительно отсутствие фаз со структурой халькопирита и AgFe_2S_3 при синтезе $\text{FeS}_2 + \text{Ag}$. Является ли это результатом выбора температурного режима или недостаточной представительности проб? Представляется, что обогащение поверхности образцов серебром является следствием присутствия пара серы над поверхностью и диффузии серебра навстречу этому пару. Отсутствие данных по калибровке XPS спектров в большинстве случаев применения этого метода снижает достоверность данных по состоянию золота в материале.

3. Если я правильно понял, то шлифы для изучения фазового состава и морфологии фаз изготавливались из слитка (JAC 2016; JAC 2015; RGG 2012). Однако, слиток получали при температуре 1050°C , тогда как температура плавления золота 1064°C . То есть, можно ожидать, что при температуре плавления сульфидов железа, золото может ещё оставаться в твёрдой фазе. Тогда я бы ожидал неравномерного распределения включений золота, связанной с седиментацией частиц золота по высоте образца. Этот эффект как-то

учитывался? Он может сильно исказить определённые границы растворимости металлов в сульфидах железа.

В целом, по этому разделу хочется заметить, что использованный метод не гарантирует равновесности полученной фазовой диаграммы, поскольку всё время остаётся возможность неравномерного распределения элементов в изучаемых отливках.

4. При изучении фазовой диаграммы системы Au-Ag-S (Cryst. Growth Des. 2011) вопрос о полиморфизме во многом можно было решить посредством термического анализа. Поскольку полиморфные материалы кристаллизуются в разных сингониях и, таким образом, не удовлетворяют критерию Ландау переходов II рода, то переходы между ними должны быть переходами I рода, легко детектируемыми методом ДТА. С другой стороны, вполне возможно, что природа полиморфизма кроется в дефектности по разным подрешёткам. Поэтому ДТА анализ и позволил бы пролить свет на природу устойчивости различных полиморфных форм, отделив переходы, связанные с температурным режимом кристаллизации от переходов, связанных с вариацией химического состава. В частности, это может объяснить различие в данных автора и Nekrasov относительно устойчивости кубической фазы в системе твёрдых растворов Ag_3AuS_2 - Ag_3AuSe_2 .

5. Дефекты в GaSe (J. Microscopy 2014, № 8). Ясно, что такие дефекты не могут существовать в однородном монокристалле высокого качества. Если есть образование с размерами 200×30 нм, некогерентное с основной решёткой, то вокруг него должны наблюдаться искажения, решётка должна релаксировать, приспособляясь к инородному объекту. Никаких свидетельств этого не видно. Следовательно, эти дефекты образуются уже после скола кристалла и являются результатом взаимодействия поверхности скола с атмосферой. Такого рода дефекты мы наблюдали на высоко совершенных кристаллах TX_2 , $\text{T} = \text{Ti, Zr}$; $\text{X} = \text{S, Se, Te}$. И о визуальном совершенно таких же дефектах сообщал К.Новосёлов в лекции на семинаре <http://cond-mat.ru/archive>. По данным Новосёлова, эти дефекты представляют собой оксиды металлов. Ясно, что в GaSe такой механизм маловероятен. Тем не менее, ясно, что эти дефекты не являются частью собственной дефектной структуры монокристалла GaSe.

6. Не понятна природа двойного электрического слоя в гетероструктурах Bi_2Se_3 /графен (J Mater Sci (2021) № 12). Для сохранения последствия после снятия напряжения, должны существовать какие-то источники заряда – заряженные дефекты, деформация решётки и т.п. Очевидно, такие источники заряда должны сильно влиять на рассеяние носителей и по характеру одного можно прикинуть их природу. Здесь же я бы заметил, что не вижу возможности удаления морщин графеновой плёнки за счёт химического взаимодействия с Bi_2Se_3 . Тем более, что в нескольких работах убедительно продемонстрирована выдающаяся химическая инертность поверхности кристалла Bi_2Se_3 , огранённая плоскостью (001) (№№ 17, 21). Однако, мне представляется, что это может являться результатом упругого взаимодействия плёнок, например, из-за разницы в КТР. Отмечу, что при пропускании тока в десятки миллиампер (Рис. 7 и 9 в J Mater Sci (2021) № 12), я бы ожидал нагрева гетероструктуры и возможных эффектов, связанных как с взаимодействием графена и Bi_2Se_3 , так и отжигом дефектов в Bi_2Se_3 – плёнке. Ясно, что такие эффекты приведут к необратимости результатов в зависимости от количества измерений.

7. Наконец, хотел бы заметить, что метод синтеза халькогенидов с использованием однозонной печи не является новым. Его с успехом используют многие исследователи, работающие с синтезом материалов, содержащих летучие компоненты. По крайней мере, так обстоит дело в странах бывшего СССР.

В целом, видно, что вопросы и замечания относятся, скорее к интерпретации результатов, нежели к самим экспериментальным данным. Экспериментальные же данные выглядят весьма надёжно, что достигается как тщательной аттестацией выращенных кристаллов, гетероструктур и полифазных образцов в системах с халькогенидами благородных металлов, так и перекрёстным сравнением данных, полученных разными методами.

Несмотря на это, считаю, что диссертационная работа К.А.Коха представляет собой исследование по актуальной теме и выполнено на высоком научном уровне. Основные результаты опубликованы в научных журналах из списка ВАК (37 публикации), доложены на многих российских и международных конференциях. Диссертация в форме доклада отражает, в основном, суть и содержание работы. По актуальности, новизне, достоверности, объёму выполненной экспериментальной работы и научной значимости результатов диссертация удовлетворяет требованиям, предъявляемым ВАК России к докторским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 25.00.05 – «минералогия, кристаллография».

Официальный оппонент, Титов Александр Натанович,

доктор физико-математических наук,

главный научный сотрудник лаборатории электрических явлений Института физики металлов УрО РАН,

620076 Екатеринбург, ул. Коркинская дом 4.

(3432)2516343

antitov@mail.ru

06.06.2022



А.Н.Титов

Подпись А.Н.Титова подтверждаю



Подпись
завещаю

И.Ю. Арапова
« 06 » июня 2022 г.