

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук, член-корреспондент РАН Крук Николай

Николаевич



«30» декабря 2021 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

**Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук
(ИГМ СО РАН)**

на основании решения расширенного заседания лаборатории роста кристаллов (№447) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук.

Диссертация в виде научного доклада «Развитие методов синтеза и роста монокристаллов халькогенидов для решения задач в экспериментальной минералогии и получения функциональных кристаллических материалов» выполнена лаборатории роста кристаллов (№447) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук.

Кох Константин Александрович, 31.10.1982 года рождения, гражданство России окончил Новосибирский государственный университет в 2005 году по направлению «геология», специальность «петрология».

В 2008 г. в диссертационном совете, созданном на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук, защитила диссертацию на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности «25.00.05 – минералогия, кристаллография» на тему «Исследование фазовых равновесий в системе Ag-Ga-S и получение монокристаллов AgGaS₂ методом Бриджмена».

С 2001 года является сотрудником лаборатории роста кристаллов (№447) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (с 1999 по 2005 г. на должности лаборанта-исследователя, с 2005 по 2011 г. – младшего научного сотрудника, с 2011 по 2013 г. – научного сотрудника, с 2013г. – старшего научного сотрудника).

Научный консультант: Пальянова Галина Александровна, доктор геолого-минералогических наук, Ведущий научный сотрудник лаборатории прогнозно-металлогенических исследований (№217) ИГМ СО РАН.

Текст диссертации был проверен в системе «Антиплагиат» и не содержит заимствованного материала без ссылки на авторов.

По итогам обсуждения диссертационного исследования в виде научного доклада «Развитие методов синтеза и роста монокристаллов халькогенидов для решения задач в экспериментальной минералогии и получения функциональных кристаллических материалов», представленного на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук по специальности «25.00.05 – минералогия, кристаллография», принято следующее заключение:

- **Цель работы** заключалась 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.
- **Актуальность темы диссертационного 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. Некоторые свойства микроминералов и их структуры определены с использованием синтетических аналогов, поскольку количество и качество природного вещества не всегда достаточно для проведения таких исследований.
- **Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации**
Диссертация представляет собой итог многолетних исследований, проведенных соискателем в лаборатории роста кристаллов ИГМ СО РАН. Автор лично разрабатывал методики синтеза и роста кристаллов. Суммарно, речь идет о более, чем тысяче проведенных экспериментов. Базовые исследования фазового и химического состава выполнены Кохом К.А. лично. Прецизионное изучение электронных и оптических свойств кристаллов, а также интерпретация результатов экспериментов с точки зрения минералогенеза проводились совместно с соавторами из отечественных и зарубежных научных центров, что подчеркивает междисциплинарность работы.
- **Степень достоверности результатов проведенных исследований **
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.

- **Научная новизна результатов проведенных исследований**
 - 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 р/п 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.
- **Практическая значимость проведенных исследований**
заключается 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 GaSe:S_{2,5}:Al_{0,05} впервые реализована схема генерации ТГц излучения с рекордными значениями дальности регистрации.
- **Ценность научных работ соискателя ученой степени**
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.
- **Научная специальность, которой соответствует диссертация**
Диссертационная работа Коха К.А. представляет собой завершенную научную работу. Содержание диссертации соответствует формуле специальности 25.00.05 – «Минералогия, кристаллография» по пунктам:
 3.Физика минералов и современные методы исследования морфологии, внутреннего строения, структурного несовершенства, фазово-химической неоднородности и связанных с ними свойств реальных минералов, изучение их вариаций в зависимости от условий образования и изменения в природных и технологических процессах
 11.Экспериментальная минералогия.
 19. Методы выращивания монокристаллов.
 20.Комплексные рентгеноструктурные, спектроскопические исследования монокристаллов природных и синтетических минералов – новых перспективных материалов.
- **Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем**
Основные материалы и результаты диссертационного исследования Коха К.А. достаточно полно освещены в научных публикациях. По материалам диссертации опубликовано 37 статей в журналах с квартileм Q1,Q2 по базе Scopus.

Заключение

По результатам исследования автором за последние 10 лет опубликовано 37 статей в журналах с квартilem Q1, Q2 по базе Scopus:

1. **Kokh K.A.**, Atuchin V.V., Adichtchev S.V., Gavrilova T.A., Bakhadur A.M., Klimov A.O., et al. Cu₂ZnSnS₄ crystal growth using an SnCl₂ 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., Goldyрева Е.С., et al. Vapor growth of Bi₂Se₃ and Bi₂O₂Se 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 LiTm(WO₄)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 Ga₂S₃ crystals grown from melt and PbCl₂ 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 GaSe_{1-x}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 Bi₂Te₃ 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 Sb₂Te₃ 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., Hoefer 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 pyrrhotite 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 Bridgeman 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., Кокх 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., Eremeev 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), Ag₃AuS₂ // 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 Ag₃Au(Se,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 {(Au,Ag)₁₀S₈}-networks // CrystEngComm, 2014, 16 (9), 1675 – 1680. (Q1)
34. Palyanova G., Seryotkin Y., **Kokh K.**, Bakakin V.V. Sulfur–selenium isomorphous substitution in the AgAu(Se,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)

Основные положения диссертации были доложены и обсуждены на научных конференциях:

- 1) 22th Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography, Madrid (Spain), 2011;
- 2) International conference of young researchers on advanced materials, Singapore, 2012;
- 3) 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, Nagoya, Japan, 2016;
- 4) The 9th international conference on advanced materials, Bucharest (Romania), 2017;
- 5) XIV Российской конференции по физике полупроводников (Новосибирск), 2019.

Диссертация соответствует требованиям п.п. 9-14 раздела II Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (ред. от 11.09.2021) и не содержит заимствованного материала без ссылки на авторов.

Первичная документация проверена и соответствует материалам, включенными в диссертацию.

Диссертационная работа в виде научного доклада Коха Константина Александровича «Развитие методов синтеза и роста монокристаллов халькогенидов для решения задач в экспериментальной минералогии и получения функциональных кристаллических материалов» рекомендуется к защите на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук по специальности «25.00.05 – минералогия, кристаллография».

Заключение принято на расширенном заседании лаборатории роста кристаллов (№447) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук.

Присутствовало на заседании 24 человека (из них: 2 академика РАН, 6 д.г.-м.н., 2 д.т.н., 2 д.ф.-м.н., 6 к.г.-м.н., 1 к.ф.-м.н.)

Результаты голосования: «за» – 24 чел., «против» – 0 чел., «воздержалось» – 0 чел.

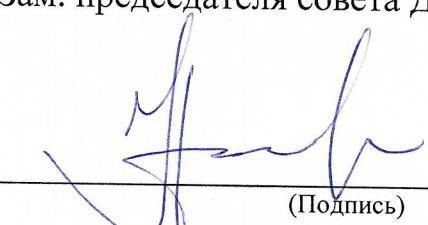
Председательствующий на заседании

Похilenko Николай Петрович

Академик РАН

Научный руководитель ИГМ СО РАН

Зам. председателя совета Д003.067.02



(Подпись)