

ЗАКЛЮЧЕНИЯ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д003.067.02 НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ
ИНСТИТУТА ГЕОЛОГИИ И МИНЕРАЛОГИИ ИМ. В.С. СОБОЛЕВА СИБИРСКОГО
ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК ПО ДИССЕРТАЦИИ КОХА
КОНСТАНТИНА АЛЕКСАНДРОВИЧА НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
ДОКТОРА ГЕОЛОГО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ НАУК

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 23.06.2022 г. № 02/7

О присуждении **Коху Константину Александровичу**, гражданину Российской Федерации, учёной степени доктора геолого-минералогических наук.

Диссертация в виде научного доклада «**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» принята к защите 22.03.2022 г., протокол № 02/5, диссертационным советом Д 003.067.02 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (630090, г. Новосибирск, просп. акад. Коптюга, 3), приказ № 105/нк от 11.04.2012 г.

Соискатель: Кох Константин Александрович, 1982 года рождения, в 2008 г. защитил 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 AgGaS_2 методом Бриджмена» в диссертационном совете, созданном на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук. Соискатель работает старшим научным сотрудником в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук.

Диссертация выполнена в лаборатории роста кристаллов (№ 447) ФГБУН Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН.

Научный консультант – доктор геолого-минералогических наук Пальянова Галина Александровна работает в ФГБУН Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН на должности ведущего научного сотрудника лаборатории прогнозно-металлогенических исследований (№217).

Официальные оппоненты:

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» (г. Сыктывкар).

Титов Александр Натанович – доктор физико-математических наук по специальности 01.04.07 — «физика конденсированного состояния», ведущий научный сотрудник лаборатории нанокompозитных мультиферроиков Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики металлов Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург).

Таусон Владимир Львович – доктор химических наук по специальности 04.00.02 — «геохимия», главный научный сотрудник лаборатории экспериментальной геохимии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Иркутск).

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»), в своем положительном заключении, подписанном **Ереминым Николаем Николаевичем**, доктором химических наук, профессором, **Димитровой Ольгой Владимировной**, доктором геолого-минералогических наук, ведущим научным сотрудником, и **Мальцевым Виктором Викторовичем**, доктором химических наук, ведущим научным сотрудником, указала, что представленная диссертация является законченным трудом, в котором на основании выполненных автором исследований и разработок осуществлен значительный прогресс в области синтеза и роста кристаллов халькогенидных соединений. Диссертация соответствует паспорту специальности 25.00.05 – минералогия, кристаллография по п.19, п.20. Кох Константин Александрович заслуживает присуждения ему искомой степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – минералогия, кристаллография.

Соискателем К.А. Кохом заявлено 37 опубликованных с 2011 по 2021 г. по теме диссертации работ в рецензируемых научных изданиях из списка баз данных Scopus в журналах первого и второго квартиля:

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., Lanski 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., Surov-tsev 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., Lanski 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., Lanski 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 Bi_2Se_3 /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 Bi_2Se_3 films and van der Waals heterostructures Bi_2Se_3 /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 $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$ 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 $\text{AgAu}(\text{S},\text{Se})$ 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 Bi_2Te_3 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), 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)

На диссертацию в виде научного доклада поступило 8 отзывов (все положительные) от: 1) д.ф.-м.н., профессора кафедры «электроника твердого тела» Санкт-Петербургского государственного университета Усачева Дмитрия Юрьевича; 2) д.ф.-м.н., заведующего кафедрой оптики и спектроскопии Томского государственного университета Черепанова Виктора Николаевича; 3) д.х.н, профессора, заведующего кафедрой химии и технологии кристаллов Российского химико-технологического университета (г. Москва) Игоря Христофоровича Аветисова и д.х.н., профессора кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ Петровой Ольги Борисовны; 4) д.т.н., ведущего научного сотрудника лаборатории роста кристаллов ИГМ СО РАН (г. Новосибирск) Исаенко Людмилы Ивановны; 5) д.г.-м.н., главного научного сотрудника Северо-Восточного комплексного НИИ ДВО РАН (г. Магадан) Саввы Натальи Евгеньевны; 6) д.х.н., член-корреспондента НАНА, исполнительного директора института катализа и неорганической химии НАН Азербайджана (г. Баку) Магомеда Бабанлы; 7) д.х.н., и.о. главного научного сотрудника ИЭМ РАН (г. Черноголовка) Чареева Дмитрия Александровича; 8) д.г.-м.н., ведущего научного сотрудника лаборатории геохимии ИГЕМ РАН (г. Москва) Тагирова Бориса Робертовича.

В отзывах отмечено, что диссертационная работа является серьёзным научным исследованием, решающим крупную научную проблему и вносящим вклад в теорию и практику роста кристаллов халькогенидов для решения задач в области материаловедения и экспериментальной минералогии. Подчеркивается значительный объем экспериментальных данных, применение широкого круга современных аналитических методов исследования. Полученные соискателем результаты признаны мировым сообществом, что подтверждается их опубликованием в высокорейтинговых журналах. Основные защищаемые положения достоверны и обоснованы.

Основные замечания и предложения по диссертации в виде научного доклада касаются следующего:

1) Из отзыва ведущей организации (Еремин Н.Н., Дмитрова О.В., Мальцев В.В.):

- автор утверждает, что разработанная методика роста кристаллов Bi_2Te_3 ,

Bi_2Se_3 , Sb_2Te_3 обеспечивает отсутствие окисления поверхности скола {0001}, однако самим автором показано, что стабильность поверхностей сильно зависит от их состояния (дефектов, ступеней и качества скола). Таким образом, окисление поверхности

является количественной характеристикой, зависящей, вероятно, от состояния поверхности, влажности и времени экспозиции. Подобные исследования проведены не были.

- из текста работы не ясно, является ли р-п переход однородным в сечении роста кристалла Bi_2Te_3 ? Насколько реально получить образец, содержащий эту границу?

- в выводах указано: «Модернизирован тепловой узел в методе Бриджмена, за счет чего стало возможным управлять кристаллографической ориентацией выращиваемого кристалла GaSe без использования затравочного кристалла». Вероятно, правильное было бы указать, в чём именно заключалась модернизация.

2) Из отзыва официального оппонента Асхабова А.М.

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.

3) Из отзыва официального оппонента Таусона В.Л.

А. Непонятно (с.19), каким способом диагностировали смесь As+Uyt (рис, 5д и е) и на каком основании решили, что это продукт распада "высокотемпературного" (опыт 11, при 450°C) твердого раствора $(\text{Ag,Au})_2\text{S}$, а не ее прямой синтез при взаимодействии пирита со сплавом Ag-Au. Тема полиптипии GaSe освещена в докладе очень фрагментарно.

Б. Известно довольно много гексагональных и ромбоэдрических полиптипов этого вещества, и применение столь нестандартного метода их диагностики выглядит довольно странным, было бы достаточно простой монокристалльной съемки, которая еще и могла бы выявить беспорядок в наложении слоев.

В. Рекордное расстояние передачи ТГц излучения с использованием GaSe:S,Al впечатляет, но хотелось бы видеть какой-либо прогноз о возможности передачи данных в ТГц - диапазоне и в других приложениях.

Г. Интересные данные касаются неокисляемости Bi_2Se_3 на воздухе. Однако объяснение эффекта совершенством поверхности кристаллов выглядит (извините за тавтологию) слишком поверхностным. Скорее всего, дело в каком-то особом механизме релаксации и атомной реконструкции поверхности, что могло бы показать более подробное исследование методом СТМ с атомарным разрешением.

Д. В тексте доклада далеко не всегда делаются ссылки на собственные работы автора, в которых получены те или иные результаты. Это затрудняет определение вклада соискателя и его роли в исследованиях, представленных в списке основных публикаций.

4) Из отзыва официального оппонента Титова А.Н.

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 содержанию 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 1 рода, то переходы между ними

должны быть переходами 1 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 температур-

ным 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). Ясно, что такие дефекты не могут существовать в однородном монокристалле высокого качества. Если есть образование с размерами 200x30 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). 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)), 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.

5) Из отзыва Аветисова И.Х. и Петровой О.Б.

1. Оформление диссертации в форме научного доклада ввиду неустоявшихся требований к данной форме представления материала затрудняет адекватное восприятие. В частности, отсутствует нумерация страниц в тексте диссертации в форме научного доклада, выложенной на сайте ВАК РФ.

2. Некоторые утверждения автора «Предположено, что фононный и экситонный резонансы имеют максимальную добротность именно в кристалле наилучшего оптиче-

ского качества» являются очевидными и вряд ли могут быть опровергнуты, исходя из здравого смысла.

3. При анализе влияния точечных дефектов на функциональные характеристики кристаллов автору следовало уделить большее внимание количественной оценке дефектов нестехиометрии в бинарных халькогенидных кристаллах В зависимости от условий синтеза – температуры и парциального давления пара халькогена.

6) Из отзыва Чареева Д.А.

Основным недостатком работы, на мой взгляд, является ее эклектичный характер. Так, например, (1) синтезированы некоторые поликристаллические образцы в парах халькогена, (2) синтезированы монокристаллы методом Бриджмена и пленки методом газового транспорта, (3) изучено образование сульфидов железа + Au/Ag в собственных расплавах и твердофазном состоянии. Получается, что основные направления диссертации объединяет только то, что объектами исследования являются халькогениды.

Кроме того, есть еще несколько мелких замечаний. Например, задачи исследования, касающиеся количества дефектов халькогенидов висмута и их стабильности на воздухе следовало бы объединить, так как стабильность часто является следствием совершенной кристаллической структуры.

Первый вывод (о разработке метода синтеза $A^{III}B^{VI}$ и A^VB^{VI}) благодаря разделению металла и халькогена не является чем-то новым, поэтому смотрится довольно слабо по сравнению с другими выводами.

В тексте автореферата не объяснено, каким образом происходит запечатывание ампулы, покрытой углеродом.

Реферат прекрасно иллюстрирован, но отсутствует схема метода Бриджмена с модернизированным тепловым узлом, хотя это, на мой взгляд, главное достижение диссертанта.

Почему использовался природный пирит, хотя синтетические кристаллы должны содержать меньше примесей?

Высказано предположение, что Au-Ag сульфиды кристаллизуются из расплава вместе с образованием пирита. Почему данные сульфиды не могут образовываться уже внутри кристаллического пирита из-за понижения растворимости серебра и золота в пирите при понижении температуры, или, что более вероятно, при реакции образования пирита из золото- и серебросодержащего пирротина?

7) Из отзыва Исаенко Л.И.

1. По тексту (с/23) при обсуждении методов поиска оптимального состава говорится о неевозможности применения традиционной абсорбционной спектроскопии из-за малости оптической толщины образцов. Однако, в GaSe экситонное поглощение является очень сильным и как раз приходится работать с очень тонкими пластинами толщиной в сотни микрон, а с другой стороны, использованные методы все-таки относятся к традиционной абсорбционной спектроскопии.

2. Удивительно, что при анализе политипной структуры в GaSe автор не использовал люминесцентную спектроскопию, которая позволяет легко различать различные политипы, в том числе, локально.

3. Непонятно, каким способом была измерена ширина p-n перехода и на каких образцах.

4. Не приведены сравнительные характеристики качества кристаллов, выращенных классическим методом и в условиях осциллирующего режима теплового поля.

8) Из отзыва Тагирова Б.Р.

1) Важная часть диссертации посвящена синтезу и изучению топологических изоляторов. Говорится о «важных свойствах» этих материалов, однако, о каких именно свойствах идёт речь, автор не упоминает. На мой взгляд, целесообразно было бы эти свойства обозначить.

2) Метод Бриджмена, модифицированный и успешно использованный автором для синтеза кристаллов селенида галлия, описан без графической иллюстрации, что затрудняет восприятие этой важной информации.

Выбор официальных оппонентов обосновывается тем, что Асхабов Асхаб Магомедович, Титов Александр Натанович и Таусон Владимир Львович являются высококвалифицированными специалистами в области роста кристаллов, экспериментальной минералогии и физ-химии халькогенидных соединений. Оппоненты имеют многочисленные публикации в высокорейтинговых изданиях в области исследования, соответствующей тематике диссертации, и способны объективно оценить данную диссертационную работу.

Выбор ведущей организации обосновывается тем, что направление ее научно-исследовательской деятельности полностью соответствует тематике диссертации, а специалисты могут объективно и аргументированно оценить научную и практическую значимость диссертационной работы.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненным соискателем исследований выявлены закономерности кристаллизации широкого класса халькогенидных кристаллов, имеющих важное значение для экспериментальной минералогии и создания функциональных материалов. Установлены закономерности процессов сульфидизации природных Au-Ag сплавов в присутствии сульфидов железа. Экспериментально реализованы условия образования Au-Ag сульфидов – аналогов природных минералов. Предложен комплекс оригинальных экспериментальных методик для синтеза и роста халькогенидных кристаллов. Разработаны эффективные подходы, способствующие снижению дефектности кристаллов, и позволяющие модифицировать их функциональные свойства, а именно: снизить оптическое поглощение, повысить твердость кристаллов GaSe, а также увеличить химическую стойкость к окислению на воздухе кристаллов семейства тетрадимита (Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 и др.). Впервые реализован и охарактеризован p-n переход в плоскости (0001) кристалла Bi_2Te_3 .

Теоретическая значимость исследования заключается в том, что обобщены закономерности поведения благородных металлов в серосодержащих системах, выявлены особенности механизмов кристаллизации халькогенидных кристаллов, проанализированы методы снижения дефектности в кристаллах со структурой тетрадимита, расширены представления о влиянии примесей на физические свойства GaSe.

Доказаны следующие положения:

- Допирование GaSe серой (2,5 мас.%) и алюминием (0,05 мас.%) приводит к существенному улучшению функциональных свойств кристаллов – снижению оптического поглощения (до 0,03–0,06 см⁻¹ в ближнем ИК и до 1 см⁻¹ в ТГц области) и повышению механической прочности до 30 кгс/мм².
- Разработанная методика роста кристаллов Bi₂Te₃, Bi₂Se₃, Sb₂Te₃ обеспечивает отсутствие окисления поверхности скола {0001} в естественных условиях температуры и влажности.
- Образование p-n перехода в плоскости (0001) монокристалла Bi₂Te₃ 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.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики определяется тем, что полученные данные об эволюции состава золотосодержащих фаз в системах с сульфидами железа могут представлять интерес как для реконструкции минералообразующих процессов, так и усовершенствования технологий переработки руд. Разработанные в работе новые решения обеспечивают оптимизацию процессов синтеза и роста кристаллов халькогенидных соединений, имеющих высокий потенциал применения в приборостроении. Реализация предложенных подходов позволила достичь важных практических результатов: (а) получены стойкие к окислению на воздухе образцы халькогенидов со структурой тетрадимита, что позволило использовать их в метрологии; (б) на кристаллах GaSe:S_{2,5}:Al_{0,05} впервые реализована схема генерации ТГц излучения с рекордными значениям дальности регистрации.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что в основу исследований легли экспериментальные данные, полученные методами изотермического отжига, различными модификациями метода газового транспорта, а также модифицированным методом Бриджмена в установках лабораторного производства. Комплекс аналитических исследований выполнен на высокоточном оборудовании, прошедшем необходимые юстировки и техобслуживание: 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 KP Horiba JobinYvonLabRAM HR800, Nicolet NXR 9650; рентгенофазовый анализ: диффрактометр XRD-6000, Shimadzu; Термический анализ: термоанализатор 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.

Теоретическая часть работы основана на анализе собственных экспериментальных и расчетных данных по теме диссертации, а также опубликованных теоретических исследованиях. На основе результатов анализа были выдвинуты гипотезы о влиянии условий кристаллизации (состав системы, конфигурация теплового поля, скорость кристаллизации и др.) на фазообразование и физические свойства кристаллов в рамках параметров, доступных для контроля в процессе экспериментов.

Сравнение результатов авторского экспериментального исследования с литературными данными по природным халькогенидам благородных металлов позволило выявить сходство составов, полученных в экспериментах фаз и природных минералов. Анализ выявил набор улучшенных функциональных характеристик допированных кристаллов GaSe и соединений семейства тетрадимита.

Личный вклад соискателя состоит в обобщении результатов собственных многолетних исследований, проведенных в лаборатории роста кристаллов ИГМ СО РАН. Автор непосредственно разрабатывал методики экспериментов по сульфидизации Au-Ag сплавов, а также синтеза фаз, экспериментальные установки по росту методом Бриджмена и газотранспортным методом, планировал и реализовывал все эксперименты. Проводил аналитические исследования методами рентгенофазового и микрозондового анализов, оптической и электронной микроскопии, энергодисперсионной и Рамановской спектроскопии, а также участвовал в интерпретации данных электрофизических измерений. Результаты исследований доложены и апробированы на российских и зарубежных конференциях.

На заседании 23 июня 2022 г. диссертационный совет принял решение присудить Коху Константину Александровичу учёную степень доктора геолого-минералогических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 9 докторов наук по специальности 25.00.05, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: «за» - 18, «против» - 0, «недействительных бюллетеней» - 0.

И.о. председателя диссертационного совета
академик РАН



Н.П. Похиленко

Ученый секретарь диссертационного
совета, д.г.-м.н.

О.Л. Гаськова

27.06.2022 г.