

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию Пискуновой Натальи Николаевны на тему: «Послойный рост и растворение кристаллов на дефектах», представленную на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук по научной специальности 1.6.4. Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых.

Исследования микро- и наномасштабных явлений, изучение микро- и наноразмерного рельефа и эволюции кристаллической поверхности в околоравновесных растворах, в частности, являются крайне интересной и актуальной тематикой как для фундаментальных исследований, так и для решения прикладных проблем в области роста кристаллов. Такие процессы, протекающие на растущей кристаллической поверхности, последовательное нарастание которой полностью определяет внутреннее строение и управляет дефектностью кристалла, весьма актуальны в современной науке.

Атомно-силовая микроскопия является уникальным инструментом, позволяющим вести прямые (in-situ) наблюдения процессов в растворе, протекающих на поверхности кристалла при его росте и растворении. Прямые наблюдения таких процессов необходимы для дополнения существующих и выработки новых теоретических механизмов различных явлений роста кристаллов. Метод АСМ является на сегодняшний день единственной возможностью получить информацию о кристаллогенетических процессах, протекающих на поверхности в нано- и молекулярном масштабе. Прямое слежение за процессами в элементарном масштабе имеет также значение для решения задач кристаллогенетического моделирования и промышленного получения на его основе необходимого качества кристаллов для разных отраслей народного хозяйства, от энергетики и оптоэлектроники до фармакологической промышленности.

Целью представленного в рамках диссертации исследования является установление кинетических и морфологических закономерностей инициированных дефектами элементарных процессов роста и растворения кристаллов в растворах методом атомно-силовой микроскопии, в том числе при моделировании влияния на эти процессы различных механических факторов. При этом решен ряд важных задач, таких как:

1. Адаптация метода атомно-силовой микроскопии для визуализации и регистрации на наноуровне топографии их поверхности во время роста и растворения из растворов (in-situ). Проведение методических экспериментов с целью выяснения приборного влияния на поверхностные процессы для конкретного вещества.

2. Экспериментальное моделирование с помощью атомно-силовой микроскопии влияния на поверхность кристалла в растворе различных механических факторов и получение адекватного отображения нано- и микроразмерных процессов в области царапин, трещин, на границе срастания индивидов, в области захвата крупных твердых примесей, в стесненных условиях, на поверхности разлома и др.
3. Анализ экспериментов: установление особенностей зарегистрированных явлений, сравнение с литературными примерами, разработка механизмов явлений.
4. Снятие с готовых изображений АСМ кинетических характеристик движения ступеней в количестве, достаточном для статистической обработки. Обработка данных и анализ экспериментов с учетом полученных результатов.
5. Проведение ex-situ изучения элементарного рельефа ростовых граней природных кристаллов с опорой на результаты in-situ экспериментов.
6. Изготовление видеофильмов на основе снимков АСМ для использования в образовательном процессе.

Научная новизна исследования, как и практическая значимость работы определяется важностью полученной принципиально новой информации о микро- и нанопроцессах на растущих гранях кристаллов для управления процессами выращивания кристаллов и развития научной базы реконструкции процессов природного минералообразования. Понимание нано- и микроразмерных процессов роста кристаллов является важнейшим условием для установления фундаментальных закономерностей, дополнения и создания новых концепций образования кристаллов минералов, разработки технологий синтеза качественных бездефектных кристаллов для оптоэлектронной промышленности и фармацевтики.

Следует отметить публикационную активность автора, а также презентацию материалов исследований на различных научных мероприятиях. Результаты по различным разделам работы докладывались на многочисленных семинарах и конференциях международного уровня. По теме диссертации опубликовано 59 работ, в том числе монография, разделы в 6 коллективных монографиях (из них 4 на английском языке, входящие в базу Scopus), 17 статей в реферируемых научных журналах (15 статей из их числа в журналах из списка Scopus и Web of Science) и 35 публикации в российских и международных конференциях.

Диссертация содержит следующие разделы: «Введение»; «Глава 1. Дефект-стимулированный рост кристаллов и история его изучения с помощью АСМ»; «Глава 2. Методика экспериментов»; «Глава 3. Эксперименты in-situ с помощью АСМ», в которой представлены результаты более сорока экспериментов длительностью от 1.5 до 6 часов;

«Глава 4. Ex-situ АСМ-изучение кристаллов минералов»; «Заключение» и «Список использованной литературы». Диссертация аккуратно оформлена, написана хорошим литературным языком и прекрасно иллюстрирована. Литобзор содержит почти 200 ссылок.

Результаты работы по теме диссертации суммируются в следующие защищаемые положения:

1. Влияние механических факторов во время роста и растворения кристаллов в микро- и наномасштабе выражается в формировании различных типов дефектов структуры, которые препятствуют продвижению слоев, транслируются через макрослои, инициируют колебания скорости, стимулируют появление микроразмерных ямок как во время растворения, так и во время роста, ведут к потере морфологической устойчивости грани вдали от точки прямого механического контакта.
2. Возникновение винтовой дислокации при захвате кристаллом твердой примеси обусловлено релаксацией напряжений вокруг примесной частицы путем создания дислокаций еще до герметизации полости с частицей и прорастанием результирующей дислокации после полного захвата частицы. Прорастание предполагает пластическую передачу напряжения через накрывшие слои, остановку поверхностных ступеней в напряженной точке и закручивания ступеней вокруг этой точки в винтовой холмик.
3. Массив координатных значений, измеряемых на последовательных АСМ-изображениях реального ростового эксперимента, является источником информации о кинетических и динамических закономерностях послойного (дислокационного) роста кристаллов, и поведении системы в целом на временной шкале, позволяет свидетельствовать для одних систем о самоорганизационных процессах, в противопоставление другим системам, имеющим ровный характер скорости и малые флуктуации.
4. Кинетические параметры и динамика непрерывного перехода от растворения к росту через точку насыщения на одних и тех же мономолекулярных ступенях свидетельствует о том, что рост и растворение в кинетическом режиме являются необратимыми процессами в наномасштабе.

Из достижений работы следует отметить большой объем экспериментального материала, полученного непосредственно автором диссертации. В работе описаны результаты свыше сорока АСМ-экспериментов по изучению процессов послойного роста и растворения на поверхности молекулярного кристалла диоксида в комнатных условиях, прослежены процессы, сопровождающие движение мономолекулярных и макрослоев (ступеней) роста по поверхности, их взаимодействие друг с другом и с препятствиями, в том числе при воздействии на поверхность различных механических

факторов. При этом для экспериментов были разработаны различные кинетические методики по определению влияния на поверхностные процессы: 1) кратковременного механического воздействия с образованием царапин; 2) крупных частиц примеси; 3) трещин; 4) сдавливания грани кристалла с разных сторон; 5) взаимного влияния кристаллов в двойниках и сростках. При изучении *ex-situ* с помощью АСМ ростовых граней природных кристаллов, для кристаллов разного генезиса обнаружены одинаковые свидетельства дефект-стимулированного роста и растворения в нано- и микромасштабе – ступени роста, в том числе элементарные для данного вещества, дислокационные спиральные холмики и ямки растворения на дефектах.

При этом автор лично занимался постановкой задач, подбором модельных объектов, разработкой методик и выполнение *in-situ* и *ex-situ* АСМ-экспериментов, сбором кинетических данных и их обработкой и интерпретацией полученных результатов, а также изготовлением видеоматериалов, иллюстрирующих процессы, происходящие на поверхности кристаллов в реальном времени.

В процессе чтения диссертации возникают некоторые замечания, требующие комментариев автора. Их список приводится ниже:

В главе 1 п. 1.1. упоминаются труды различных ученых, однако ни одной конкретной ссылки на их работы нет. Ссылки идут с п.1.2. и далее без замечаний.

В п. 2.1. можно опустить общие принципы функционирования АСМ.

П. 2.3. таблица 2 – приводятся значения температуры и влажности внешней среды, которые имеют большой разброс от эксперимента к эксперименту. Возникает вопрос - как это влияет на достоверность результатов, тем более что речь идет об открытой системе ?

Подп. 2.3.2. Автором упоминается использование полимеризующегося геля, но не понятно, для каких целей.

Подп. 2.3.2.2. Любопытен выбор турмалина в качестве примеси в кристаллам диоксида. Кроме размера частиц и цвета, есть ли еще какие либо важные параметры?

Довольно объемный п.3.1. более органично смотрелся бы в литературном обзоре.

Подп. 3.1.4. содержит многочисленные и обоснованные выводы, следующие из материала, изложенного в подп. 3.1.1. - 3.1.3. Однако далее значительный по объему и содержательный материал пп. 3.2.-3.8. не имеет отдельно сформулированных выводов. По смыслу изложенного материала вероятно приведенные в них данные отвечают за второе, третье и четвертые защищаемые положения, однако выводы в финале главы смотрелись бы более логично.

Кроме того, по приведенному материалу есть вопросы, касающиеся методик измерений, предложенных автором, а именно:

1. Столь масштабные замеры координат должны занимать много времени и сил, кроме того, выполняются «вручную», а значит, есть вероятность случайной ошибки (человеческого фактора). Как справлялись с такими ошибками? Не было ли сразу желания автоматизировать процесс, когда речь идет о таких массивах данных?
2. В работе используется высокоразрешающий метод, и определяются малейшие колебания скорости, а значит даже небольшие приборные ошибки должны значительно влиять на результат измерения. Можно ли отождествлять динамические флуктуации скорости ступеней и те параметры, которые в работе получаются статистической обработкой данных по замерам координат?

В целом, указанные недостатки не снижают общей оценки представленного материала. Работа производит прекрасное впечатление как по методологии изучения, так и по полученным результатам, которые могут быть рекомендованы образовательным и научно-исследовательским учреждениям, занимающихся получением, исследованием и применением монокристаллов, а также образовательным учреждениям, связанным с тематикой материаловедения. Диссертация представляет собой законченное научное исследование, а подавляющее большинство результатов работы новы, оригинальны и не имеют аналогов. Результаты работы освещены в национальных и международных изданиях, отражены в монографиях и полноформатных статьях. Также труды соискателя представлены научной общественности на многочисленных конференциях как в России, так и за ее пределами.

Анализ диссертации и опубликованных по теме работ свидетельствует о высокой актуальности темы исследования, обоснованности защищаемых положений и выводов, их актуальности и новизне, уровню их обсуждения и практической значимости диссертация Пискуновой Н.Н. соответствует критериям, предъявляемым к докторским диссертациям. Результаты исследований можно характеризовать как решение крупной научной проблемы, а изложенный в диссертации материал представляет собой результаты законченного исследования с перспективно поставленной задачей – системного изучения условий теоретических механизмов ростовых явлений на наноуровне и расшифровки процессов природного кристаллообразования, может способствовать эффективному решению проблем, связанных с экспериментальным и промышленным ростом кристаллов. С учетом всего вышесказанного полагаю:

Содержание диссертации Пискуновой Натальи Николаевны на тему: «Послойный рост и растворение кристаллов на дефектах» соответствует специальности 1.6.4.

Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых.

Диссертация является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение, либо решена научная проблема, имеющая важное политическое, социально-экономическое, культурное или хозяйственное значение, либо изложены новые научно обоснованные технические, технологические или иные решения, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие страны.

Нарушений пунктов 9, 11 Порядка присуждения Санкт-Петербургским государственным университетом ученой степени доктора наук соискателем ученой степени мною не установлено.

Диссертация соответствует критериям, которым должны отвечать диссертации на соискание ученой степени доктора наук, установленным приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете» и рекомендована к защите в СПбГУ.

Высокий профессионализм и эрудиция Пискуновой Н.Н., показанные в статьях, докладах и при общении с коллегами, и, естественно, в диссертации, не оставляют сомнений в справедливости присуждения степени доктора геолого-минералогических наук по указанной выше специальности.

Член диссертационного совета
доктор химических наук,
доцент, ведущий научный сотрудник
зав. лабораторией кристаллографии
и роста кристаллов
кафедры кристаллографии и кристаллохимии
МГУ им. М.В. Ломоносова

Мальцев Виктор Викторович

20.02.2025

