

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 специальности 1.6.4.

Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

Актуальность и значимость работы определяются тем, что данное исследование раскрывает тонкие особенности поведения ростовых систем, включая природные, которые как правило являются мультисистемами: содержат примеси - источники дефектов и деформаций кристаллической структуры растущего кристалла. Этот аспект редко рассматривается в отечественной геологической литературе, да и в мировой практике работы в данном направлении нечасто встречаются и тематически разрознены, в отличие от настоящего, весьма целеустремленного исследования. Для геохимии и минералогии эта работа ценна тем, что она проливает свет на мало изученные вопросы генезиса инородных включений в минералах, механизмов захвата нано- и микрочастиц и раствора из среды кристаллизации, факторов изменения его состава. АСМ 3D – моделирование включений в кристаллах позволяет лучше понять их природу, время и механизм образования. Это важно ввиду часто некритического использования включений для реконструкции физико-химических условий образования минерала. Вместе с тем, нельзя не согласиться с автором в плане сложности интерпретации данных АСМ для натуральных объектов ввиду, прежде всего, сложной истории их поверхности.

Новизна представленной в диссертации информации не вызывает сомнений. Впервые в практике *in situ* АСМ изучения роста использованы кристаллы диоксида, получены данные по его растворимости, вязкости растворов, содержания элементов-примесей. При изучении эффектов, сопровождающих АСМ эксперимент, автор применила много методических новинок, что позволило получить уникальные данные по росту и растворению на механических дефектах, внедрению в поверхность инородных частиц (использование шерла – черного турмалина), условиям стесненного роста, роста на трещинах и т.д. Особо следует отметить работу с изображениями АСМ, приведение их к цифровому виду для расчета скорости роста и ее флуктуаций, использование фильтра Собеля. Вывод о влиянии захвата твердых включений на скорость роста выглядит революционно. Всегда считалось, что механические примеси тормозят рост и делают его нестабильным. Автор показывает, что в условиях захвата твердых включений скорость роста может даже увеличиться благодаря генерированию включением винтовой дислокации – мощного источника мономолекулярных ступеней. Эти результаты могут существенно повлиять на наши представления о скоростях роста природных кристаллов, поскольку их рост нередко происходит в микрогетерогенных системах. Впервые выполнены детальные наблюдения на наноуровне процесса прорастания дислокации. Импонирует идея реализации запасенной энергии дислокации, хотя механизм передачи энергии без диссипации через слои значительной толщины не вполне ясен.

Достоверность и качество результатов соответствуют лучшей мировой практике. В работе повышенное внимание уделяется исходному материалу диоксиду, с которым проводятся эксперименты – он и его растворы полностью охарактеризованы с использованием современных методов (ИСП МС, КРС), установлены его физико-

химические особенности, определившие выбор автора. Необходимо отметить и весьма квалифицированное проведение эксперимента с полным контролем внешних параметров, а также наличие специального раздела (2.5), посвященного возможным артефактам, физическим особенностям АСМ метода, приборному влиянию и корректности результатов. Это очень важные моменты, потому что в работе имеется обоснованная претензия на получение количественной информации о процессах роста на субмикронном уровне, что является, на мой взгляд, крупным научным достижением в области кристаллографии и минералогии.

Практическое значение результатов определяется тем, что некоторые установленные в работе особенности процессов растворения - роста довольно необычны и, возможно, полезны для ростовых технологий. Например, поведение флуктуаций скоростей роста и растворения при равном удалении от точки насыщения, локальные нарастания в течение общего растворения, как и единичные акты растворения во время общего роста. Данные по морфологии поверхности на наноуровне при растворении полезны для устранения поверхностных дефектов, получения атомно-гладких поверхностей.

Как любая инновационная работа, диссертация вызывает ряд замечаний как технического, так и общетеоретического плана.

1. Отсутствие итога вводной главы 1 в виде сформулированных актуальных задач работы.
2. С.34 "...реальная разрешающая способность АСМ в растворе в латеральной плоскости – первые единицы нанометров, а по нормали можно надежно регистрировать высоту молекулы". Но ведь молекулы бывают разными. По данным автора, толщина элементарной ступени (наименьшего элементарного слоя) диоксида в среднем 0.35 ± 0.05 нм и "равна одному из размеров молекулы" (с.37). Какому именно? В любом направлении это гораздо меньше параметра элементарной ячейки. Некоторый произвольный фрагмент даже крупной молекулы (а ее масса в данном случае 222 ат.ед.) может быть меньше минимального параметра ячейки, но как из него построить пространственную структуру? Если присоединяются отдельные фрагменты ячейки, будет сильный беспорядок. Наличие кластерных группировок автор отрицает, как и участие сформированных на фронте роста докритических зародышей. Данные КРС (с.46-47) возможно и говорят об отсутствии кластеров в объеме раствора диоксида, но для строгого доказательства отсутствия ассоциатов на растущей поверхности, вероятно, понадобится совмещение *in situ* АСМ и Раман-микроскопии в одном ростовом эксперименте. Кроме того, нитрат К и его дигидроортофосфат - не лучшие референтные вещества для сравнения с диоксидом (рис. 2.7) из-за другой химической природы взаимодействий в растворе. Как бы то ни было, нуждаются в объяснении ситуации, когда элементарные ступени роста оказываются заметно меньше минимального размера элементарной ячейки структуры – как для «стандартного» диоксида, так и для природного циркона (с. 221).
3. С.110-114. Выражение 3.1 рассмотрено феноменологически, а не путем численного анализа, принятые при этом приближения и соображения логичны, но это не то количественное моделирование, которое могло бы строго обосновать сделанный в конце раздела вывод о несимметричности и необратимости роста и растворения в наномасштабе.
4. С.148. Рисунок 3.40 (без подписи) в точности повторяет рис. 2.11 на с. 54.

5. С.206. Можно согласиться с автором по вопросу преимуществ АСМ над СЗМ при изучении морфологии минеральных поверхностей, но не следует забывать, что АСМ не дает информации о составе поверхности, поэтому как геохимический инструмент, он эффективен только при совместном применении с СЭМ-ЭДС и спектроскопией поверхности (РФЭС, Оже) [Таусон и др. – Геохимия, 2017, № 9, с. 759-781].

6. С.130. Как определялась длина вектора Бюргерса на рис. 3.27?

7. С.52, 137. Что понимается под точечными дефектами (I на рис.2.9)? Это отсутствие крупной молекулы диоксида или ее фрагмента? Все-таки механизм действия царапин остается неясным. Если точечные дефекты типа I — это вакансии, то как они допускают передачу напряжения далеко за пределы действия источника? Такое поведение скорее характерно для жидких кристаллов. Возникает вопрос, насколько такие вещества с низкими модулями упругости и сдвига могут моделировать природные минералы? Возможно, стоило поискать аналогии среди глинистых минералов со слоистыми структурами, чтобы как-то приблизиться к природным объектам.

8. С.161. Сделано принципиальное дополнение к известному механизму возникновения дислокаций на инородных включениях. Оно объясняет экспериментальные наблюдения того факта, что лишь небольшое число твердых включений сопровождается образованием винтовых дислокаций. Это происходит только в тех случаях, когда дислокация возникает еще до герметизации полости. Но почему они образуются так редко, остается не вполне ясным. Объяснение автора, что «...не каждое включение вызывает критические напряжения еще до полного зарастания...» требует расшифровки в отношении того, какие твердые включения и почему ведут себя подобным образом.

9. Если винтовые дислокации автор связывает с холмиками и ямками на их вершинах и спиральными ступенями, то как определяются краевые дислокации, по каким признакам (кроме искажения формы ямки на холмике), какие их параметры (например, на рис.3.69, с.197), говорят о том, что это именно краевые дислокации (вектор Бюргерса, ширина отсутствующей атомной полуплоскости)? Судя по рис. 3.70, размеры на уровне микрон, а не ангстрем, так что скорее всего наблюдаются не сами дислокации, а изменения вещества вокруг них, в пределах действия их упругих полей. Но тогда так и нужно сказать.

Сделанные замечания носят дискуссионный и технический характер и не влияют на высокую оценку диссертации в целом.

Представленные в работе результаты обладают несомненной научной значимостью и существенным потенциалом практического применения в области технологии выращивания кристаллов с контролируемыми характеристиками реальной структуры. Выдвинутые защищаемые положения обоснованы и подтверждены экспериментами, теоретическим анализом и многочисленными *in-* и *ex-situ* наблюдениями за ростом кристаллов. Представленный в работе материал апробирован на представительных отечественных и зарубежных конференциях и вошел в опубликованные 59 работ, среди которых 7 монографий и 15 статей в журналах, индексируемых в WoS/Scopus (включая профильный для работы *Journal of Crystal Growth*). Достаточно большое число статей опубликовано в единственном авторстве, что подчеркивает высокую долю личного вклада диссертанта в исследование. Бесспорно, работа написана автором самостоятельно, обладает

