

Утверждаю
Директор ФГБУН Институт экспериментальной
минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН,
доктор геолого-минералогических наук, профессор РАН,

Сафонов Олег Геннадьевич

14.02.2022

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского Российской академии наук (ИЭМ РАН) на диссертацию Томаса Виктора Габриэлевича на тему «Свободный рост несингулярных поверхностей кристаллов из растворов», представленную на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – минералогия, кристаллография.

Актуальность темы диссертационного исследования, результаты которого изложены в представленной к защите диссертации, не вызывает сомнений, поскольку решаемая научная проблема связана с разработкой теории количественного описания процессов роста кристаллов несингулярными поверхностями. Это особенно актуально при выращивании промышленных кристаллов быстрорастущими несингулярными поверхностями, разработка физической модели их роста может способствовать оптимизации ростовых процессов и повышению качества выращенного материала.

Основу диссертации составляют результаты 3000 экспериментов по гидротермальному росту кристаллов берилла и корунда и 300 экспериментов по регенерации кристаллов алюмокалиевых квасцов (АКК), а также около 200 численных экспериментов. В работе приведено гармоничное сочетание разнообразных аналитических методов, таких как микронзондовый и рентгенофазовый анализ, масс-спектрометрия, оптическая и электронная микроскопия, в том числе высокого разрешения, ИК-спектроскопия, структурные модели рассчитывались по программе CrystalMaker. В этом заключается комплексность исследования, необходимая для докторской диссертации.

Среди результатов диссертационной работы, составляющими **ее новизну**, наиболее значимыми, на наш взгляд, являются следующие положения.

1. Предлагается целостная физическая модель роста несингулярных поверхностей кристаллов, количественно описывающая результаты реальных ростовых экспериментов.
2. Установлен генезис макроскопически шероховатого фронта роста кристаллов и движущие силы геометрического отбора между субиндивидами на растущих несингулярных поверхностях кристаллов
3. Изучены тонкие (наномасштабные) особенности внутреннего строения пирамид роста несингулярных поверхностей и получен ряд принципиально новых результатов, описывающих природу напряжений в таких кристаллах и объясняющих возникновение в них оптических аномалий – одного из основных диагностических признаков подобного материала.
4. Предложен механизм образования антискелетных форм кристаллов в результате их роста после частичного растворения, демонстрирующий возможность применения подходов предлагаемой модели к решению различных вопросов кристаллогенеза, связанных с регенерацией.

Ряд методических решений, реализованных в диссертации, на примере кристаллов берилла и корунда выявил возможность роста отдельных быстрорастущих направлений этих кристаллов плоским фронтом и позволил выращивать качественный кристаллический материал с экономически приемлемыми скоростями, что определяет **практическую значимость работы**.

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации составляет 300 страниц, в том числе 107 рисунков и 17 таблиц. Список использованной литературы включает 259 источников.

Во **Введении** обоснована актуальность темы исследований, определены цель и задачи работы, показаны научная новизна и практическая значимость результатов, сформулированы положения, выносимые на защиту, указан личный вклад автора диссертации. Кроме того, во введении приведены публикации по теме диссертации, сведения об апробации работы, благодарности. Цель и задачи исследования хорошо соотносятся между собой. Задачи приведены в логической последовательности поэтапного выполнения работы.

Первая глава посвящена анализу исследований, связанных с ростом несингулярных поверхностей кристаллов. Большое внимание в ней уделено фундаментальным работам по регенерации шаров на кристаллах АКК многочисленными исследователями, в том числе и с участием автора. Показана возможность нарушения правила Шафрановского, описывающего развитие простых форм в ходе кристаллизации. В конце главы приведены термины и их пояснения, далее использованные в диссертации. На основе проведенного анализа существующих представлений о росте несингулярных поверхностей обозначены цели и задачи исследования.

Во второй главе обоснован выбор объектов исследований, представлена техника эксперимента и описаны методы исследования. Приведены конструкции ростовых установок и описание методик роста кристаллов АКК, берилла и корунда, а также процедуры проведения экспериментов и подготовки полученных кристаллов к исследованиям. Большое внимание уделено методикам, имеющим ряд оригинальных решений: мониторинг скоростей роста АКК гидростатическим взвешиванием; доработанный соискателем метод индуцированной температурной зональности, с помощью которого проводился мониторинг изменения скоростей роста различных направлений роста кристаллов берилла и корунда; интересный прием измерения скоростей роста простых форм с использованием выпукло-вогнутых затравок в условиях температурных отсечек.

В третьей главе приведены основные результаты по эволюции фронтов несингулярных поверхностей кристаллов берилла и корунда, рассматривается кинетика перестройки несингулярных поверхностей берилла $\{5.5.\bar{1}0.6\}$ и корунда $\{10\bar{1}0\}$ в ходе их роста, показана возможность роста быстрорастущих граней плоским фронтом. На основе результатов, описанных в главе, сформулировано первое защищаемое положение.

В четвертой главе рассматривается внутреннее строение и особенности составов пирамид роста несингулярных поверхностей корунда и берилла. Описаны причины возникновения напряжений в кристаллах, нарушения локальной нестехиометрии на границах пирамид роста граней. На границе секторов роста граней обнаружено присутствие метастабильной фазы бёмита (на примере корунда). Формулируется второе защищаемое положение.

В пятой главе на основе материала, приведенного в 1, 3 и 4 главах, формулируется сама физическая модель роста несингулярных поверхностей в виде модельного 2D-рассмотрения эволюции фрагмента несингулярной поверхности. Экспериментальные данные подтверждены расчетами модели компьютерными программами, позволяющими проводить численные эксперименты. Формулируются и доказываются третье и четвертое защищаемые положения настоящей диссертационной работы.

Шестая глава отражает некоторые теоретические и практические приложения результатов работы к различным аспектам минералогии и кристаллогенеза. Предлагается альтернативная модель образования антискелетных кристаллов применительно к природному кристаллообразованию. В главе также описывается метод сращивания мелких затравок берилла в одну и приводятся результаты изучения морфологических особенностей и тонких деталей строения сросшихся кристаллов.

В Заключении автор суммирует главные достижения и выводы работы. Они соответствуют информации, приведенной в предыдущих главах работы, и отражают защищаемые положения диссертации.

Автореферат и опубликованные работы автора соответствуют содержанию диссертации и удовлетворяют требованиям ВАК.

Следует отметить высокий уровень работы В.Г. Томаса, соответствующий передовому мировому уровню, что подтверждается 18 статьями в международных рецензируемых журналах, рекомендуемых ВАК РФ и индексируемых системами РИНЦ, Web of Science и Scopus, в том числе входящими в квартиль Q1, а также докладами на отечественных и международных конференциях. Материалы диссертации В.Г. Томаса представляют интерес для использования в учебных курсах по росту кристаллов, минералогии, кристаллохимии, физической химии.

В качестве замечаний по оцениваемой работе считаем необходимым отметить следующее:

1. В диссертации уделено мало внимания значимости выполненной работы в области наук о Земле, учитывая, что диссертант представляет диссертацию на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук. В отдельной главе было бы целесообразно указать генетическую связь процессов роста синтетических кристаллов с природными аналогами берилла и корунда. Сравнить внутреннее строение различных пирамид роста природных и синтетических кристаллов в зависимости от распределения в них элементов примесей.
2. Автор очень кратко описывает методику проведения экспериментов по выращиванию кристаллов берилла и корунда, в частности, состав и концентрации растворов, которые в диссертации практически не рассматриваются, значительно влияют на механизмы роста одной и той же грани кристалла.
3. В главе 2 приведена методика роста кристаллов берилла по схеме синтеза и по схеме перекристаллизации, далее в результатах не указано в чем различие и влияние этих схем на скорости и механизмы роста граней берилла.
4. Нет объяснения выбора ориентации затравок параллельных несингулярным поверхностям берилла $\{5.5.\bar{1}0.6\}$ и корунда $\{10\bar{1}0\}$.
5. На наш взгляд, не совсем понятно явление «опрокидывания», описываемое автором при градиентном росте (при ΔT), где температура нижней части автоклава выше верхней, ростовой. Ростовая зональность обычно появляется при разных скоростях роста, и при $T = \text{const}$ определяется величиной пересыщения раствора. Суть выращивания совершенных монокристаллов методом температурного градиента заключается в 1) оценке необходимой величины пересыщения раствора в зоне роста; 2) поддержание постоянства величины пересыщения во времени. Для обеспечения этого создается специальная конфигурация арматуры в автоклаве, способствующая образованию стационарного, стабильного во времени, по возможности ламинарного движения (циркуляции) раствора. Явлений «пульсации» при гидротермальном росте необходимо избегать.

б. Процесс гидротермальной кристаллизации протекает в герметичном сосуде и практически недоступен для наблюдения, его сложность определяется многокомпонентностью кристаллообразующей системы, что подчеркивалось многочисленными исследователями классиками гидротермального выращивания кристаллов (А.А. Штернбергом, В.А. Кузнецовым, В.А. Лобачевым, Р. Лодизом и Р. Паркером). В различных участках этой системы происходят как процессы на границе кристалл-раствор (растворение, рост кристаллов и др.), так и в объеме самого раствора (его перенос с растворенными компонентами, теплообменные явления в самом растворе, между раствором и автоклавом, арматурой, шихтой и растущими кристаллами). Практически любое из указанных явлений может лимитировать процесс роста и влиять на механизмы регенерации кристаллов. К сожалению, автор в разработке своей модели не учёл указанные ростовые факторы.

Помимо приведенных выше замечаний, касающихся научных выводов работы, у нас возник ряд замечаний по представлению материала в диссертации.

Информация на некоторых рисунках читается плохо (Рис. 1.13., 1.21, 3.4. и др.), обозначения на рисунках на английском языке (Рис. 1.18., 2.6., 6.7., 6.10., 6.11. и др.) , масштаб рисунков указан в подписях (Рис.3.1.), что затрудняет их восприятие. Также для ряда рисунков (Рис. 2.4., 2.6., и др.) можно было бы привести идеализированное изображение кристаллов с подписными индексами граней или литерами, как например, на рис. 3.10.

Подводя итог, следует подчеркнуть, что диссертация В.Г. Томаса в целом производит хорошее впечатление. Сделанные замечания не снижают общей положительной оценки представленной к защите работы. Большая часть замечаний носит стилистический и рекомендательных характер.

Диссертация представляет собой существенный вклад в решение крупной научной проблемы количественного описания процесса роста кристаллов несингулярными поверхностями и имеет важное прикладное значения для выращивания качественных кристаллов берилла и корунда с экономически приемлемыми скоростями роста. В.Г. Томас выполнил большую исследовательскую работу с применением многих современных высокоэффективных методов анализа вещества, провел целый ряд трудоемких экспериментов по изучению условий кристаллизации АКК, берилла и корунда.

По объему, научной и практической значимости полученных результатов диссертационная работа полностью соответствуют пункту 19 (методы выращивания монокристаллов) паспорта специальности 25.00.05. Согласно «Положению ВАК России», работа В.Г. Томаса **«Свободный рост несингулярных поверхностей кристаллов из растворов»** соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание степени доктора наук. Автор диссертации, Томас Виктор Габриэлевич, заслуживает

присуждения ему степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05
– Минералогия, кристаллография.

Отзыв подготовили:

Доктор геолого-минералогических наук, профессор
Главный научный сотрудник Лаборатории синтеза и модифицирования
минералов ИЭМ РАН,

Балицкий Владимир Сергеевич

В.С. Балицкий

142432 г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 4., ФГБУН Институт экспериментальной
минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН, тел. 8(496)5225847, e-mail:
balvlad@iem.ac.ru

Кандидат химических наук, старший научный сотрудник,
ио заведующего Лабораторией синтеза и модифицирования
минералов ИЭМ РАН

Сеткова Татьяна Викторовна

Т.В. Сеткова

142432 г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 4., ФГБУН Институт экспериментальной
минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН, тел. 8(496)5225847, e-mail:
setkova@iem.ac.ru

Мы, Балицкий В.С., Сеткова Т.В. даем согласие на включение своих персональных данных в
документы, связанные с работой диссертационного совета и их дальнейшую обработку.

**Отзыв заслушан и утвержден в качестве официального на заседании Ученого Совета
ФГБУН Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского
Российской академии наук (ИЭМ РАН) №2 от 14 февраля 2022 г.**

Председатель Ученого Совета
Доктор геолого-минералогических наук, профессор РАН

Сафонов Олег Геннадьевич

О.Г. Сафонов

Ученый секретарь Ученого Совета
Кандидат геолого-минералогических наук

Ковальская Татьяна Николаевна

Т.Н. Ковальская

*Копии Балыцкого В.С., Сетковой Т.В.,
Сафонове О.Г. и Т.Н. Ковальской
заверены. Зав. лабораторией
ИЭМ РАН А.Т.Ковальская (Е.А. Николаева)*

