

МИНОБНАУКИ РОССИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«СПЕЦИАЛЬНОЕ КОНСТРУКТОРСКО-
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ БЮРО
«ТЕХНОЛОГ»
(ФГУП «СКТБ «Технолог»)

192076, Санкт-Петербург, Советский пр., 33-а
Тел.: (812) 244-73-73, факс: (812) 700-36-37
Электронная почта: info@sktb-technolog.ru
ИНН 7811000580 / КПП 781101001

10.01.2023 15 16/036

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации
Кидалова Сергея Викторовича
«ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ГРАФИТ –
АЛМАЗ В УГЛЕРОДНЫХ
НАНОСТРУКТУРАХ ПРИ
ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И
ТЕМПЕРАТУРАХ», предоставленной
на соискание ученой
степени доктора физико –
математических наук

Специальность рецензента: 02.00.21 – химия твердого тела

Статический синтез алмазов микронного размера при высоких давлениях и температурах (НРНТ – синтез) является широко распространенным и постоянно развивающимся способом получения синтетических алмазов в мире с начала 50^{ых} годов прошлого столетия. Поэтому вопрос об особенностях фазовых переходов в условиях НРНТ – синтеза при использовании в качестве исходного вещества смеси двух углеродных материалов различной кристаллической структуры является актуальным и важным для науки и производства. Для исследования автором были выбраны две углеродные наноструктуры – фуллерены (C₆₀ и C₇₀) и наноалмазы детонационного синтеза (ДНА), изучено их влияние на фазовый переход графит – алмаз в условиях НРНТ – синтеза.

Научная новизна работы заключается в новом подходе к решению цели работы – исследованию фазовых переходов графит – алмаз с единых позиций, отражающих общие функциональные взаимосвязи: состав – внешнее воздействие – механизм преобразования – структура – свойства. Это позволило предложить новые механизмы, выявить ряд новых закономерностей, разработать модельные представления о причинах формирования углеродных наноструктурированных систем, предложить методы их синтеза.

Достоверность полученных результатов подтверждается хорошей сходимостью полученных теоретических и экспериментальных данных.

Результаты теоретических и экспериментальных исследований апробированы на многочисленных (более 25) международных и российских научных конференциях. По теме диссертации опубликовано 25 статей, входящих в базы данных W&S и Scopus, получено 5 патентов РФ на изобретения.

Во второй главе работы изложены результаты исследования фазового перехода графит – алмаз при модификации шихты (смесь графита с никель – марганцевым катализатором) фуллеренами (C₆₀ и C₇₀): показано, что добавки фуллерена в концентрации до 0,3% мас. увеличивают степень фазового перехода графит – алмаз в 1,7 раза. Приведен предполагаемый механизм циклоприсоединения к краям графеновых листов с образованием центров кристаллизации алмаза. Снижение энергии активации процесса

фазового перехода графит – алмаз может служить подтверждением указанной модели.

Третья глава посвящена исследованию фазового перехода графит – алмаз в присутствии наноалмазов детонационного синтеза (ДНА) из шихты, содержащей смесь графита и Ni-Mn катализатора. При содержании в смеси ДНА 0,5% мас. происходит заметное увеличение выхода алмаза – в 1,4 раза. ДНА является центром кристаллизации и дополнительный рост алмазов происходит по механизму роста на затравках.

В четвертой рассмотрены вопросы теплопроводности алмазных и наноалмазных поликристаллов, получаемых спеканием при высоких давлениях и температурах. Теплопроводность достигает 500 Вт/(м·К) для спеченных микроалмазов (температура спекания ~1800°C, давление 6,0 ГПа). При повышении температуры происходит переход от поверхностной к объемной графитизации, в результате чего теплопроводность и плотность композита становятся ниже.

Спекание ДНА при температуре ~1900°C и давлений 5,5 – 6,0 ГПа приводит к увеличению теплопроводности от 10 до 50 Вт/(м·К). При добавлении фуллеренов C₆₀ (5% мас.) к чистому ДНА происходит увеличение теплопроводности спека до 120 Вт/(м·К). Примесь фуллерена существенно влияет на фазовый переход наноалмаз – графит, замедляя процесс графитизации объема наноалмаза.

Увеличение температуры спекания приводит к увеличению размера ОКР в спеченном ДНА (от 5,5 до 11 нм), а также увеличению теплопроводности образца, за счет улучшения теплового контакта между зернами ДНА.

Пятая глава посвящена изучению спекания наноалмазов (4 – 5 нм) при высоких давлениях и температурах с получением монокристаллов алмаза и их росту по механизму ориентированного присоединения. С целью улучшения условий спекания в порошок ДНА до спекания вводили один из предельных ациклических углеводородов, в том числе гексан и парафин, одно- и/или многоосновных спиртов. Добавка углеводорода составляла от 5 до 60% мас..

Материал, изложенный в данной главе является, на мой взгляд, важнейшим достижением диссертационной работы, прорывом в производстве синтетических алмазов.

Массовый выход получаемых порошков алмазов микронных размеров составлял от 90 до 100% мас. от массы исходного порошка ДНА. При спекании автору удалось получить ограненные микрокристаллы от 70 нм до 15 мкм, преимущественно имеющих форму усеченных октаэдров с достаточно совершенной кристаллической решеткой. Такой форма частиц ДНА позволяет собираться им в бесполостные образования.

Благодаря наличию жидких (в условиях синтеза) добавок углеводородов удастся облегчить ориентирование и присоединение кристаллитов ДНА друг к другу при росте монокристаллов алмаза. Кроме того, углеводороды могут быть поставщиками углерода для заравнивания нанодфектов из – за неидеальной формы ДНА.

Новый способ позволил получать и монокристаллы алмаза размером до 40 – 100 мкм с совершенной кристаллической структурой без металлов – катализаторов.

Важным фактором является то, что нет заметных различий между кристаллами алмаза, полученными из агломерированных ДНА («дешевый» наноалмаз) и следует отметить тот важный факт, что формирование микроразмерного монокристалла алмаза без добавления углеводородов не наблюдалось. Кроме того, не было обнаружено достаточной разницы в монокристаллах алмаза, полученных с использованием различных типов углеводородов.

В шестой главе рассмотрены результаты изучения свойств полученных автором монокристаллов алмаза. Показано, что в отличие от исходных ДНА химический состав синтезированных монокристаллов не содержит заметных следов азота в приповерхностных слоях монокристалла алмаза.

Показано, что химический состав поверхности и дефектная структура монокристаллических алмазов значительно отличаются от исходных ДНА.

Методами электронного парамагнитного резонанса установлено наличие высокой концентрации N – V – центров в полученных структурах. Так, при спекании обычных ДНА (без добавок и без облучения) при температуре 800°C и давлении 6 ГПА полученный порошок представляет собой отдельные агрегаты с линейным размером ~10 мкм.

Установлено, что получена ориентированная алмазная система, у которой ~1% атомов углерода замещен NV – дефектами и ~1% атомов углерода замещен одиночными донорами азота.

Показано, что основной вклад во флуоресценцию спеченных ДНА вносят дефекты NV⁻, расположенные ближе к поверхности и концентрация NV⁻ - центров в спеченном 10-микронном кластере должна в ~10 раз превышать концентрацию NV⁻ центров в промышленном 50 – микронном HPNT – алмазе.

Таким образом, в спеченных кластерах ДНА наблюдались чрезвычайно высокие концентрации – до $10^2 - 10^3$ ppm NV⁻ - центров, что позволяет создать структуры с одним NV-центром и одним NV⁻ - центром на nm^3 .

Достоинство работы заключается в том, что диссертантом решена крупная научно – техническая проблема физики конденсированного состояния, развиты новые представления о механизмах образования, структуре, свойствах углеродных нанокластеров и материалов на их основе.

Имеющиеся недостатки в автореферате не принципиальны и не уменьшают значимость работы.

Основными выводами работы являются:

1. Обнаружено и исследовано влияние фуллеренов и алмазных наночастиц детонационного синтеза на фазовый переход графит–алмаз при высоких давлениях и температурах. Показано, что введение фуллеренов в шихту графит – металл-катализатор при синтезе алмазов в условиях HPNT

позволяет снизить давление и температуру синтеза и увеличить эффективность фазового перехода графит–алмаз в 1,7 раза.

2. Фуллерены являются акселератором синтеза алмазов из графита в присутствии металлических катализаторов, что проявляется в ускорении самопроизвольной кристаллизации алмазов благодаря снижению энергии активации фазового превращения графит–алмаз. Прочность и габитус кристаллов алмаза, полученных из шихты, модифицированной фуллеренами, не ухудшаются по сравнению с синтезом алмаза в стандартных условиях НРНТ.

3. Введение частиц ДНА в графитовую шихту при НРНТ синтезе алмаза обеспечивает увеличение степени фазового перехода графит–алмаз в 1.4 раза и изменяет гранулометрический состав получаемых микрокристаллических алмазов, подтверждая роль ДНА как центров кристаллизации.

4. Показано, что ориентированное присоединение алмазных наночастиц при высоких давлениях и температурах приводит к росту алмазных монокристаллов с совершенной кристаллической структурой, при этом в получаемом монокристалле происходит формирование ансамбля точечных дефектов.

5. Обнаружена гигантская концентрация азот-вакансионных $N-V^-$ -центров в решетке алмазных монокристаллов, полученных спеканием частиц ДНА в условиях НРНТ, при этом центры демонстрируют интенсивную фотолюминесценцию и представляют собой ориентированные системы с высокой когерентностью электронных спинов при комнатной температуре.

6. Образование высокой концентрации NV^- - центров в объеме монокристалла алмаза при НРНТ спекании частиц ДНА возможно без облучения высокоэнергетическими частицами.

Считаю, что диссертационная работа Кидалова Сергея Викторовича отвечает всем требованиям, предъявленным к диссертациям на соискание ученой степени доктора физико – математических наук по специальности 1.3.8 «Физика конденсированного состояния» согласно Положению о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико – техническом институте А. Ф. Иоффе Российской академии наук, а ее автор Кидалов Сергей Викторович заслуживает присуждения ему ученой степени доктора физико – математических наук».

Начальник научно-исследовательской
лаборатории

В.Ю. Долматова

ФГУП «СКТБ «Технолог», доктор

технических наук, (02.00.21 - Химия твердого тела),

Адрес: 192076, Санкт-Петербург, пр. Советский, д.33-а

Долматов В.Ю.

Моб. +7 – 921 – 910 – 39 – 32
E-mail: diamondcentre@mail.ru

Подпись руки Долматова Валерия Юрьевича заверяю

И. о. директора – главного
конструктора,
д.т.н.

С.А. Душенок

