



МИНОБРНАУКИ РОССИИ

федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский политехнический
университет Петра Великого»
(ФГАОУ ВО «СПбПУ»)

ИНН 7804040077, ОГРН 1027802505279,
ОКПО 02068574

Политехническая ул., 29, Санкт-Петербург, 195251
тел.: +7(812)297 2095, факс: +7(812)552 6080
office@spbstu.ru

№ _____
на № _____ от _____

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научно-организационной деятельности
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
АВТОНОМНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ПЕТРА ВЕЛИКОГО»

профессор, д.т.н. Ю.С.Клочков
2022 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации

на диссертационную работу **Кидалова Сергея Викторовича** «Фазовые переходы графит-алмаз в углеродных наноструктурах при высоких давлениях и температурах», представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8 — физика конденсированного состояния.

1 Актуальность избранной темы

Открытие новых аллотропных форм углерода привело к постановке ряда принципиальных вопросов в физике конденсированных сред, среди которых одними из первых были вопросы об относительной стабильности различных углеродных наноструктур, возможности и механизмах фазовых переходов между ними.

Можно полагать, что материаловедение новых углеродных наноструктур (фуллеренов, нанотрубок, луковичных форм углерода, графена и т.д.) стало в последние 20 лет одним из самых быстроразвивающихся направлений современного материаловедения.

Число научных публикаций, посвященных углеродным наноструктурам, за последние 10 лет заметно превысило количество публикаций даже в такой популярной области материаловедения как полупроводниковые гетероструктуры.

Представленное в диссертации исследование сосредоточено на решении двух групп вопросов: первая связана с изучением влиянием фуллеренов на традиционный HPNT синтез алмаза из графита, вторая — с изучением формирования кристаллической структуры при HPNT воздействии на алмазные наночастицы, полученные с помощью детонационного синтеза.

Актуальность и взаимосвязь этих групп вопросов определяется фундаментальной проблемой, возникшей после открытия новых типов наноструктур, — определением механизмов

014921

структурных фазовых переходов при смене гибридизации (sp^2/sp^3) атомов углерода под действием высоких давлений и температур.

Решению таких задач и посвящена диссертация С.В.Кидалова, и ее **актуальность не вызывает сомнений.**

Все излагаемые в диссертации результаты были получены в Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук при выполнении программы научно-исследовательской деятельности института в 1997-2019 гг., были также поддержаны грантами РФФИ, Министерства науки и образования Российской Федерации, Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России».

2 Новизна исследования и полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Можно выделить следующие наиболее значимые результаты работы, относящиеся к росту монокристаллов алмаза в условиях НРНТ.

1. Впервые установлено уменьшение энергии активации при модификации графитовой смеси фуллеренами на синтез алмаза в условиях НРНТ в присутствии металлических катализаторов.

2. Обнаружено, что спекание наночастиц ДНА в условиях НРНТ может в присутствии углеводородов приводить к формированию совершенных монокристаллов алмаза микронных размеров. Предложена модель роста алмазных кристаллов при спекании по механизму «ориентированного присоединения» без переноса вещества через жидкую фазу.

Новыми, научно значимыми, являются результаты по спеканию наноалмазов детонационного синтеза и микроалмазов в условиях НРНТ показывающие то, что:

1. Повышение теплопроводности поликристаллов алмаза с увеличением температуры спекания частиц ДНА в условиях НРНТ связано с уменьшением числа межзеренных границ.

2. Монокристаллические алмазы, полученные спеканием частиц ДНА в условиях НРНТ, демонстрируют интенсивную фотолюминесценцию N-V- центров и представляют собой ориентированные системы с высокой когерентностью электронных спинов при комнатной температуре.

К основным новым результатам также следует отнести методику получения высокой концентрации люминесцентных азот-вакансионных N-V- центров в монокристаллах алмаза при спекании частиц ДНА в условиях НРНТ без облучения высокоэнергетическими частицами и последующего отжига.

Перечисленные выше новые научные результаты изложены в 25 публикациях по теме диссертационной работы и явились научной основой 5-ти изобретений, защищенных патентами РФ.

3 Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Практическая значимость результатов работы обусловлена разработкой и апробированием методов синтеза алмаза, имеющих широкое практическое применение. В частности, в работе описана методика увеличения выхода алмаза при классическом HPHT синтезе с помощью модификации шихты фуллеренами. Отдельного упоминания достойны результаты по разработке методики спекания ДНА в микрокристаллы алмаза высокого качества, а также получения таким способом высокой концентрации люминесцентных азот-вакансионных N-V- центров, которая может найти отдельное применения за счет их высокой люминисценции.

Основные результаты, полученные в диссертации, могут быть рекомендованы к использованию в организациях, проводящих исследования в области физики конденсированного состояния и изучения фазовых переходов и ведущих разработку новых композиционных материалов (Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Институт физики высоких давлений РАН, Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Институт физики твердого тела РАН, Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, РНЦ «Курчатовский Институт», МГУ, СПбГТИ(ТУ), СПбПУ и др.), а также на предприятиях, занимающихся производством синтетических алмазов.

4 Обоснованность и достоверность научных положений и выводов сформулированных в диссертации

В целом, диссертация С.В. Кидалова является самостоятельным завершенным оригинальным научным исследованием, достоверность результатов и обоснованность выводов которого не вызывают сомнений. Достоверность полученных результатов основывается на надежности и обоснованности применяемых экспериментальных методов и обеспечивается всесторонним анализом научных результатов последних лет в области физики конденсированного состояния, выбором надежных методик, непротиворечивостью известным научным фактам, учетом позиций других авторов при интерпретации полученных результатов.

Следует отметить тщательность проведения экспериментов и применение различных современных экспериментальных методов исследования, что, наряду с многочисленными и хорошо известными специалистам публикациями, определяют достоверность полученных С.В.Кидаловым результатов.

5 Значимость для науки и практики полученных автором результатов

Как уже отмечалось, не вызывает сомнения практическая значимость полученных результатов, в частности можно выделить следующие **наиболее значимые результаты** работы.

1. Введение фуллеренов увеличивает результативность фазового перехода графита в алмаз до 35% для синтеза при давлении 4,5 ГПа и до 75% при 5,5 ГПа, что в 1,7 раза превышает уровень, достигаемый для чистого графита.

2. Экспериментально показано, что обработка при высоких давлениях 5–7 ГПа и высоких температурах 1300–1800°C смеси частиц ДНА и насыщенного ациклического углеводорода, частиц ДНА и одно-или двухосновного спирта приводит к образованию монокристаллов алмаза размером до 40-50 мкм с совершенной кристаллической структурой.

3. Экспериментально обнаружена гигантская концентрация дефектов типа вакансия-азот (до 0,1%) в частицах ДНА, спеченных в условиях НРНТ, что открывает перспективы получения алмазов с высокой концентрацией центров окраски.

6 Оценка содержания диссертации, ее завершенность в целом, замечания

Диссертационная работа в целом производит впечатление объемного экспериментального цельного самостоятельного исследования, основные научные положения, выводы, предложения и рекомендации достаточно логичны и аргументированы.

Несколько непринципиальных замечаний по тексту диссертации:

1. Некоторые рисунки приведены в низком качестве, большинство имеют надписи на английском языке без перевода в тексте, на некоторых есть надписи и на английском, и на русском языках (например, рисунок 2.13).

2. Уравнение 2.5 не соответствует кривой на рисунке 2.17, так как график и уравнение оперируют с разными t .

3. Нет описаний некоторых деталей методики, например, почему время синтеза составляет 10 мин для C_{60} и 5 мин для C_{70} (стр. 46)? При том, что никакой разницы в воздействии разных фуллеренов на синтез алмаза не найдено.

4. Иногда встречаются неоднозначно толкуемые термины из теоретической химии, например «виртуальные двойные связи». Также из «химических» замечаний можно указать на то, что большинство используемых углеводородов и спиртов (кроме этилового) не удовлетворяют сформулированному требованию иметь «один атом углерода и три или более атомов водорода из добавленного углеводорода» (стр.127).

5. При том, что все синтезы и исследования проводились на множестве образцов, на многих графиках и данных отсутствуют указания на дисперсию полученных величин. Возможно использование информации, получаемой из статистической обработки данных, позволило бы получить дополнительные знания об исследуемых процессах.

6. В тексте диссертационной работы в небольшом количестве, но все же встречаются опечатки, например повторение описания эксперимента на стр. 83.

Сделанные замечания не снижают высокой научной значимости проведенных исследований и не умаляют общей высокой оценки диссертационной работы.

7 Соответствие автореферата основным положениям диссертации

Автореферат правильно отражает содержание диссертации.

8 Подтверждения опубликованных основных результатов диссертации в научной печати

Материалы диссертации опубликованы в ведущих российских и международных рецензируемых журналах из списка Web of Science и Scopus, включая журналы первого квартиля. Результаты работы докладывались на престижных российских и международных семинарах и конференциях. По результатам работы получены 5 патентов РФ на изобретения.

9 Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней

Диссертация С.В.Кидалова представляет собой законченное научное исследование, выполненное на актуальную тему, на мировом научном уровне, содержащее важные и новые результаты.

Автором диссертации проделан большой объём экспериментальной работы и квалифицированный анализ полученных результатов.

Полученные в диссертации результаты соответствуют специальности 1.3.8 — физика конденсированного состояния.

Считаем, что диссертационная работа Кидалова Сергея Викторовича «Фазовые переходы графит-алмаз в углеродных наноструктурах при высоких давлениях и температурах» отвечает всем требованиям, предъявляемым 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 им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, а ее автор Кидалов Сергей Викторович заслуживает присуждения ему ученой степени доктора физико-математических наук.

Доклад С.В. Кидалова по материалам диссертации был заслушан и обсужден на семинаре ФГАОУ ВО СПбПУ на базе отделения «Центр перспективных исследований» и лаборатории «Моделирование технологических процессов и проектирование энергетического оборудования» 25 ноября 2022 г.

Отзыв ведущей организации рассмотрен и утвержден на заседании семинара (протокол №1 от 25.11.2022).

Отзыв составлен О.В.Толочко, доктором технических наук, профессором, лаборатория моделирования технологических процессов и проектирование энергетического оборудования, ИММиТ, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» и

Д.В.Лещевым, кандидатом химических наук, ведущим научным сотрудником научно-исследовательского отдела вычислительной физики сложных систем, ИКНиТ, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого».

Профессор, д.т.н.

Толочко О.В.

Ведущий научный сотрудник
к.х.н.

Лещев Д.В.

Адрес: Российская Федерация
ул. Политехническая, д. 29, Санкт-Петербург, 195251
Тел. +7 (812) 775-05-30
Эл. почта: office@spbstu.ru

