

Отзыв

официального оппонента на диссертацию Кидалова Сергея Викторовича «Фазовые переходы графит-алмаз в углеродных наноструктурах при высоких давлениях и температурах» представленную на соискание учёной степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния

Открытие 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.

Теоретические результаты этих исследований привели к, казалось, парадоксальному выводу о том, что не графит, а алмаз является термодинамически стабильной формой углерода при размерах менее 30 ангстрем. Ярким экспериментальным результатом было обнаружение возможности трансформации луковичной формы углерода (многослойного фуллерена) в алмазную наночастицу под действием электронного или ионного пучков.

Диссертационная работа С.В.Кидалова сосредоточена на двух группах вопросов: первая связана с изучением влиянием фуллеренов на традиционный синтез алмаза из графита при высоких давлениях и температурах, вторая – с изучением особенностей формирования кристаллической структуры при подобном воздействии на алмазные наночастицы детонационного синтеза.

Актуальность и взаимосвязь этих групп вопросов определяется фундаментальной проблемой, возникшей после открытия новых типов наноструктур, – определением механизмов структурных фазовых переходов при sp^2/sp^3 гибридизации электронных оболочек атомов углерода под действием высоких давлений и температур.

Результаты исследований фазовых переходов графит–алмаз в углеродных наноструктурах при высоких давлениях и температурах, представленные в диссертационной работе, позволили в значительной мере ответить на поставленные вопросы.

Научная новизна представленной диссертационной работы заключается в том, что исследования фазовых переходов графит–алмаз впервые проведены с единых позиций, отражающих общие функциональные взаимосвязи состав – внешнее воздействие – механизм преобразования – структура – свойства. Это позволило предложить новые механизмы, выявить ряд новых фактов и закономерностей, разработать адекватные им модельные представления о принципах формирования углеродных наноструктурированных систем, предложить методы их синтеза, что является необходимым шагом для создания новых, не имеющих аналогов, материалов.

Практическая значимость работы заключается в том, что полученные результаты исследований дают обширный материал для развития физического материаловедения новых классов углеродных наноструктур. Предложенные модели могут быть использованы при постановке теоретических исследований, направленных на описание фазовых переходов в углеродных наноструктурах при высоких давлениях и температурах.

Полученные в работе экспериментальные результаты вносят вклад в разработку основ получения и применения углеродных наноматериалов. Установленные новые экспериментальные факты и развитые на их основе модельные представления указывают на возможности совершенствования технологий получения алмазных кристаллов. Результаты могут

быть использованы в учебном процессе при преподавании студентам и аспирантам общих курсов по физике конденсированного состояния и спецкурсов по физике наночастиц.

Достоверность полученных результатов обусловлена высоким экспериментальным уровнем проведенных исследований и качественным анализом полученных экспериментальных данных.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на крупных международных и российских конференциях. Работа была поддержана грантами РФФИ и Министерства науки. По теме диссертации опубликовано 25 статей, входящих в базы данных WoS и Scopus, получено 5 патентов РФ на изобретения.

Отдельные части диссертационной работы отмечены премией и медалью имени Я.И. Френкеля (2019), учрежденной ФТИ им. А.Ф. Иоффе.

Структура диссертации и публикации. Диссертация включает введение, шесть глав, заключение и библиографию. Работа изложена на 201 странице основного текста, включая 74 рисунка, 8 таблиц и список литературы из 307 наименований, а также дополнительно отдельно выделенный список оригинальных работ автора по теме диссертации, который составляет 25 публикаций и 5 патентов на изобретения РФ.

Во **введении** дается обоснование актуальности исследований, научной и практической значимости работы, сформулированы ее цели, научная новизна и основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава носит обзорный характер и содержит анализ фазовых превращений в углеродных материалах при высоких давлениях и температурах.

Рассмотрены работы по выращиванию синтетических алмазов. Проанализированы проблемы, с которыми сталкиваются исследователи в области синтеза алмаза из графита. Рассмотрена проблема выращивания высококачественных монокристаллов алмаза в связи с уникальными свойствами алмаза и перспективами его применения. Рассмотрена проблема синтеза алмазов без дефектов или, наоборот, с заданным комплексом дефектов и примесей.

Проанализированы проблемы создания и исследования композиционных материалов на основе алмаза. Приведен анализ литературы по спеканию микрокристаллического алмаза, в том числе природных алмазов и синтетических, полученных в условиях высоких давлений и температур. Рассмотрено влияние таких условий на свойства получаемых алмазных композитов, включая их теплопроводность.

Кроме того, в первой главе рассмотрены публикации, посвященные основным характеристикам детонационных наноалмазов. Рассмотрены радикальные отличия микрокристаллического алмаза от детонационного наноалмаза как по термодинамическим, так и по кинетическим свойствам. Приведен сравнительный анализ термодинамической стабильности наноалмаза и микрокристаллического алмаза.

Рассмотрены условия создания специальных дефектов в алмазах с целью получения кристаллов, обладающих интенсивной фотолюминесценцией, определяемой азот-вакансионными N-V- дефектами.

Результатами **второй главы** явились исследования фазового перехода графит–алмаз при модификации шихты фуллеренами и рассмотрены механизмы роста алмаза в таких условиях.

Экспериментальное исследование влияния фуллеренов на фазовый переход графит–алмаз показало, что использование фуллеренов в качестве акселерирующей фазовый переход добавки к графиту при синтезе искусственных алмазов при сравнительно небольших давлениях (4.5–5.5 ГПа) и температурах (около 1200 °С) позволяет получить более высокий (в 1.7 раза) процент

фазового перехода графит–алмаз, чем в случае, когда шихта содержит только графит в качестве исходного материала. Добавление фуллеренов в графит при синтезе позволяет также снизить давление и температуру синтеза.

Предложена модель участия молекул фуллеренов в увеличении процента фазового перехода графит–алмаз в присутствии металлов-катализаторов, состоящая в том, что возникающие в процессе синтеза реакции циклоприсоединения фуллеренов на краях графитовых (графеновых) листов приводят к образованию адамантановых без водорода (алмазоподобных) структур. Это приводит к зародышеобразованию кристаллов наноалмаза, последующий рост которых происходит путем объемной перестройки всей массы графита из-за наличия локальной перестройки sp^2 -решетки графита в алмазную решетку с sp^3 -гибридизацией. Указанная модель позволяет качественно понять наблюдаемое увеличение коэффициента фазового преобразования графит–алмаз при добавлении фуллеренов в смесь графита с металлами-катализаторами.

Определена энергия активации фазового перехода графит–алмаз для случая, когда фазовый переход происходит при давлении 5 ГПа из графита марки ЭГ15 (70 мас. %) в присутствии металла-катализатора (30 мас. %) — эвтектического сплава Ni–Mn, которая оказалась равной 160 ± 40 КДж/моль. Энергия активации фазового перехода графит–алмаз из аналогичной исходной шихты, модифицированной 0.045 мас. % экстракта фуллеренов C₆₀+C₇₀, составляет 100 ± 40 КДж/моль. Показано, что при определенных условиях синтеза модификация стандартной шихты, состоящей из графита и металла-катализатора, малыми концентрациями фуллеренов понижает энергию активации фазового перехода графит–алмаз. Данный вывод позволяет утверждать, что рост выхода алмазов (более чем в 1.3 раза) при модификации шихты фуллеренами происходит именно из-за понижения энергии активации фазового перехода.

В **третьей главе** описано исследование фазового перехода графит–алмаз в присутствии наноалмазов детонационного синтеза.

Исследование рассева по крупности алмазов синтезированных при температуре 1350 °С и 1420 °С с добавлением детонационных наноалмазов показало, что в основном происходит увеличение массы алмазов крупностью менее < 71 мкм более чем в 1.5-1.6 раза. Это свидетельствует о существенном вкладе в интегральный выход алмазов, выросших на центрах кристаллизации детонационных наноалмазов.

Увеличение процента фазового перехода графит–алмаз при синтезе из шихты с детонационными наноалмазами в течение 45 с происходит в основном за счет увеличения массы алмазов с размером менее 71 мкм. Особенно заметно увеличение массы алмазов менее 63 мкм по сравнению с контрольными образцами. Это свидетельствует о том, что детонационные наноалмазы являются центрами кристаллизации, и дополнительный рост алмазов происходит по механизму роста на затравках.

Четвёртая глава диссертации рассматривает вопросы теплопроводности алмазных и наноалмазных поликристаллов, получаемых спеканием при высоких давлениях и температурах.

Показано, что максимальная теплопроводность микроалмазных поликристаллов 500 Вт/(м*К) достигается только при температуре спекания около 1800 °С и соответствующем давлении 6,0 ГПа. Вероятно, это связано с оптимальным соотношением диффузии атомов углерода на границах микроалмазов и их объемной графитизации, заметно влияющей на теплопроводность. Из этих экспериментальных данных можно сделать вывод, что увеличение теплопроводности образцов, полученных спеканием микроалмазов при давлениях и температурах, близких к равновесным для алмаза и графита, происходит за счет взаимной диффузии атомов углерода на границе кристаллитов алмаза. При повышении температуры

происходит переход от поверхностной к объемной графитизации, в результате чего теплопроводность и плотность композита становятся ниже.

С другой стороны, спекание порошка детонационных наноалмазов при высоком давлении 7 ГПа и температуре 700–2000 °С инициирует повышение теплопроводности композитов за счет увеличения размеров кристаллитов и повышения теплопроводности границ между наноалмазами. Падение теплопроводности композитов можно объяснить образованием объемного sp²-гибридизированного углерода, что приводит к увеличению теплового сопротивления границ между наноалмазами. Рентгенодифракционные измерения подтвердили, что спекание детонационных наноалмазов, проводимое в условиях высоких давлений и температур, приводит к росту наноалмазов от 4 до 12 нм.

Пятая глава посвящена изучению спекания наноалмазов детонационного синтеза при высоких давлениях и температурах и интересна тем, что в ней описаны свойства получаемых при этом монокристаллов алмаза и продемонстрирован процесс их роста по механизму ориентированного присоединения.

По данным рентгенофазового анализа была предпринята попытка определить распределение частиц спеченных наноалмазов по размерам. Функции распределения по размерам из рентгеновских спектров были получены из экспериментальных профилей отражения без использования каких-либо подгоночных профильных функций.

Распределения по размерам кристаллов, полученных спеканием наноалмазов в условиях высоких давлений и температур, определенные с помощью рентгенофазового анализа лучше соответствуют сценарию "переноса мод", чем сценарию "непрерывного сдвига".

В втором случае функция распределения по размерам и ее максимум непрерывно смещаются в сторону больших размеров, а в первом - одна мода (мелкая) исчезает, питая другую (большую).

При спекании наноалмазов из-за отсутствия транспорта через жидкую фазу (дисперсия с последующей эпитаксией) можно говорить о реализации процесса ориентированного присоединения.

То, что синтезированный порошок состоит из монокристаллических частиц алмаза, подтверждается и данными комбинационного рассеяния. Рамановский спектр содержит единственный узкий симметричный пик на длине волны порядка 1332 см⁻¹, характерный для решетки алмаза и соответствующий поперечным фононам.

Основная идея возможности роста монокристаллов алмаза из детонационных наноалмазов состоит в том, чтобы облегчить вращение и присоединение наночастиц алмаза в процессе спекания к растущему монокристаллу алмаза. Для этого были использованы смеси частиц наноалмазов и насыщенного ациклического углеводорода, одно- или двухосновного спирта. Благодаря наличию таких добавок в аппарат высокого давления в условиях высоких давлений и температур удается облегчить ориентированное присоединение наночастиц алмаза друг к другу при росте монокристаллов алмаза.

Эти вещества также могут играть роль поставщиков незначительного количества углерода для зародивания нанодфектов, возникающих между частицами из-за неидеальной формы ДНА.

Такое усовершенствование условий спекания позволило получать монокристаллы алмаза размером до 40-100 мкм с совершенной кристаллической структурой без металлов-катализаторов.

В **шестой главе** рассмотрены результаты изучения свойств монокристаллов алмаза, получаемых спеканием детонационных наноалмазов, и изучены излучательные центры в решетке алмаза методом ЭПР и фотолюминесценции.

Спекание в условиях высоких давлений и высоких температур частиц наноалмазов размером 4-5 нм обеспечивает эффективное формирование монокристаллических алмазов размером 0.5-2 мкм с объемной электронной структурой и структурным совершенством, присущим макроскопическим высококачественным монокристаллам. Используя XPS, XAS и фотолюминесцентную спектроскопию, было показано, что химический состав поверхности и дефектная структура микрокристаллических алмазов значительно отличаются от исходных детонационных наноалмазов. Это свидетельствует о существенной трансформации структуры и состава исходных частиц детонационных наноалмазов в процессе формирования монокристаллов при высоких давлениях и температурах.

Проведение исследования спеченных наноалмазов методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) показало наличие высоких концентраций NV-дефектов в наноалмазных структурах без применения ионизирующего излучения.

В спеченных наноалмазах наблюдались чрезвычайно высокие концентрации до $10^2 - 10^3$ ppm NV⁻-центров, что позволяет создавать структуры с одним NV⁻-центром на нм³. Представленные результаты открывают новые перспективы уникального метода изготовления NV⁻-содержащих алмазов без облучения высокоэнергетическими частицами и последующего отжига.

В **заключении** диссертации суммированы основные полученные в работе результаты.

Проведены систематические, носящие фундаментальный характер исследования фазовых переходов графит-алмаз в углеродных наноструктурах при высоких давлениях и температурах, показаны особенности фазовых переходов, композиционных материалов и дефектов в алмазах, получаемых спеканием при высоких давлениях и температурах. Результаты и выводы работы имеют широкий, всесторонний охват проведенных исследований и значимость выявленных закономерностей для физики конденсированного состояния.

Работа производит в целом очень хорошее впечатление. Это большое очень полезное исследование. В тоже время, как ко всякой большой работе, к ней можно высказать определённые замечания:

1. При формулировке выводов к главе 1, представляющей собой обзор научных публикаций, существовавших к началу данного диссертационного исследования, автор не упомянул о других не менее важных, люминесцентных центрах, чем рассмотренные в диссертации «азот-вакансионные», в частности, это люминесцентные центры, формируемые атомами кремния и германия с вакансиями. В то же время изучению этих центров в алмазах уделяется в последние годы существенное внимание.

2. Приведенные во второй главе результаты детальных исследований влияния введения фуллеренов в реакционную смесь графит-металл катализатор на свойства фазового перехода, действительно, демонстрируют ряд качественных и практически значимых изменений параметров фазового перехода. Автор связывает изученный эффект с экспериментально определенным «понижением энергии активации фазового перехода графит-алмаз» (стр. 74 текста диссертации). Однако остается неясным, связан ли наблюдаемый эффект с увеличением концентрации центров кристаллизации или с увеличением скорости роста алмазных кристаллов? В этой связи возникает вопрос к выводам следующей третьей главы – считает ли автор, что

повышение эффективности перехода алмаз-графит при введении в реакционную смесь нанодiamondов связано только с увеличением числа центров кристаллизации или возможно также и уменьшение энергии активации процесса?

3. На стр. 107 четвертой главы автор пишет, что «Примесь фуллерена существенно влияет на фазовый переход нанодiamondов, приводя к замедлению фазового перехода нанодiamond-графит». Возникает вопрос - как этот вывод коррелирует с утверждением о снижении энергии перехода графит алмаз при введении фуллеренов (глава 2).

4. В проведенном исследовании использована стандартная техника высоких давлений, но ее описание в диссертации представляется слишком кратким. Хотелось бы видеть более подробное описание как типового аппарата высокого давления так и камер из усеченных полусфер и камер типа «тороид».

Отмеченные замечания и недостатки не являются существенными, не влияют на высокую положительную оценку диссертационной работы и ни в коей мере не снижают научной и практической значимости проведенных исследований.

Диссертация Кидалова С.В. является законченным экспериментальным научным исследованием, объединенным единым замыслом и построенным логично и обоснованно. Она написана грамотным русским языком, четко структурирована, очень хорошо иллюстрирована и аккуратно оформлена.

Считаю, что диссертация Сергея Викторовича Кидалова «Фазовые переходы графит-алмаз в углеродных наноструктурах при высоких давлениях и температурах» по своему объёму, содержанию и результатам полностью 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.

доктор физико-математических наук,
главный научный сотрудник,
заместитель руководителя Отделения физики диэлектриков и полупроводников
Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

Кумзеров Юрий Александрович

подпись

18.01.2023

194021, Санкт-Петербург
Политехническая ул., д. 26
e-mail: Yu.Kumzerov@mail.ioffe.ru

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН