

ОТЗЫВ

Официального оппонента д.ф.-м.н. Окотруба Александра Владимировича на диссертацию Кидалова Сергея Викторовича на тему:

«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

Диссертационная работа С.В. Кидалова посвящена созданию и исследованию свойств алмазных и композиционных материалов на основе фуллеренов и наноалмаза (НА). Технологии синтеза фуллеренов пока не позволяют масштабировать их производство, как многотонную продукцию. Поэтому использование фуллеренов в современных технологиях, позволяющих получать востребованную технологическую продукцию, является актуальным. Развитие методов применения фуллеренов в качестве добавок или как основных компонент в синтезе новых алмазных материалов вызывает большой интерес в электронике, биомедицине, создании конструкционных сверхтвердых материалов. Синтез наноалмазов, или как их еще называют ультрадисперсные алмазы или детонационные алмазы, был масштабирован в 80-х годах в СССР. НА формируются при взрыве органических взрывчатых веществ, таких, как тринитротолуол и гексаген. Образующиеся частицы имеют наноразмерное алмазное ядро и химически активную для функционализации поверхность, что делает их перспективными компонентами для многих функциональных материалов.

Исследование строения НА и фуллеренов в зависимости от условий синтеза проводилось во многих работах, многократно изучали физические и физико-химические свойства этих соединений. В диссертации С.В. Кидалова рассматривается новый этап, а именно применение этих наноструктур для формирования новых функциональных материалов. В первую очередь, в работе изучается роль НА и фуллеренов на синтез углеродных композиционных материалов и кристаллического алмаза. В настоящее время алмазные материалы являются востребованными для самых разнообразных высокотехнологичных процессов от применения в электронике и обрабатываемых материалов до квантовых компьютеров и сверхчувствительных сенсоров. В диссертации показано, что использование фуллеренов и НА позволяет увеличить эффективность производства микроалмаза, а именно понизить давления и температуры синтеза и, таким образом, понизить себестоимость алмаза, расширить сферы его применения. С точки зрения фундаментальной науки в диссертации раскрываются механизмы участия НА и фуллеренов в формировании кристаллов алмаза.

Научная новизна работы основывается на экспериментальных исследованиях по определению влиянию добавок в графитовую смесь НА и фуллеренов в условиях синтеза при высоких давлениях и высоких температурах (НРНТ). Впервые показано, что спекание наночастиц НА в условиях НРНТ может приводить в присутствии

углеводородов к формированию совершенных монокристаллов алмаза микронных размеров. Автором предложена модель роста алмазных кристаллов при спекании по механизму «ориентированного присоединения» без переноса вещества через жидкую фазу. Обнаружено, что повышение теплопроводности поликристаллов алмаза с увеличением температуры спекания частиц НА в условиях НРНТ связано с ростом областей когерентного рентгеновского рассеяния при уменьшении межзеренных границ. Образующиеся в синтезе наночастицы имеют химически модифицированную поверхность и высокую концентрацию вакансионных дефектов, что важно для современных высокотехнологических применений.

Практическая значимость работы заключается в обнаруженном эффекте ускорения синтеза алмаза из графита при наличии фуллерена и НА. При этом введение фуллеренов условиях НРНТ позволило снизить давление и температуру синтеза и увеличивает степень фазового перехода графит–алмаз. Прочность и габитус кристаллов алмаза, полученных из шихты, модифицированной фуллеренами, не ухудшаются по сравнению с синтезом алмаза в стандартных условиях НРНТ. Введение частиц НА в шихту при НРНТ синтезе обеспечивает повышение конверсии графита в алмаз в 1,4 раза и изменяет гранулометрический состав микрокристаллических алмазов. Получены кристаллы алмаза, содержащие внедренные элементы 3d – 4f (атомы Eu и Gd), при НРНТ спекании частиц ДНА с поверхностью модифицированной соответствующими ионами.

Достоверность полученных результатов обеспечивается выполнением экспериментальных исследований синтеза алмазных материалов и диагностики их структуры на современном научном оборудовании; всесторонним анализом научных результатов последних лет в области физики конденсированного состояния, выбором надежных методик диагностики, непротиворечивостью известным научным фактам, учетом позиций других авторов при интерпретации полученных результатов. Подтверждением достоверности результатов работы является их публикация в высокорейтинговых российских и международных журналах, а также апробация результатов работы на многочисленных научных конференциях в России и за рубежом.

Объем и структура диссертации

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка литературы из 307 наименований. Работа изложена на 201 странице.

Во введении приведено обоснование актуальности диссертационной работы, цель и задачи. Приведены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе проанализированы основные публикации, посвященные синтезу алмазных структур методами НРНТ. Проведен анализ литературных данных по спеканию алмазных частиц и обсуждаются термодинамические данные по формированию микро и наноалмазов, а также их стабильности. Обсуждено образование дефектов в алмазе для возбуждения фотолюминесценции. На основе представленных данных сформулированы цель и задачи исследования.

Вторая глава диссертации посвящена изучению влияния добавки фуллеренов на синтез алмаза из графита. Автором было обнаружено, что добавка 0,3% фуллерена увеличивает эффективность преобразования графита в алмаз в 1,4 раза. Выполнено значительное количество опытов, но, к сожалению, не указаны статистический разброс измеряемой величины и температура синтеза. Таким образом установлено, что фуллерены ускоряют синтез алмаза из графита в присутствии стандартных металлов-катализаторов. Повышение температуры синтеза выявило эффект более сильного влияния добавок C_{60} , по сравнению с C_{70} . На основании полученных данных предложена идея формирования алмазных зародышей на краях графена связанного с фуллеренами. Важным экспериментальным результатом явилось измерение энергии активации фазового перехода графит–алмаз и ее понижение при добавке фуллерена.

В третьей главе исследовалось влияние на формирование алмазных наночастиц добавок НА. Впечатляет большой набор экспериментов, позволяющих получить статистически значимые эффекты влияния малых добавок НА в синтез алмазов. Использование НА в качестве добавки к графиту при синтезе алмазов при сравнительно небольших давлениях 4.5-5.5 ГПа и температурах 1250-1500 °С позволило увеличить образование алмаза в 1.4 раза. Показано, как добавка НА влияет на распределение микрокристаллических алмазов по размерам.

В четвертой главе автор использовал измерения теплопроводности алмазных и наноалмазных поликристаллов для выявления эффектов их химических преобразований. Полученные прессованием НА образцы при сравнительно мягких условиях давления 6,0–6,5 ГПа и температуры около 1800 °С демонстрируют сравнительно низкую теплопроводность менее 10 Вт/(м·К). Добавление фуллеренов и наноалмазов в небольших количествах (менее 1 % по массе) к порошкам микроалмазов не приводит к заметному изменению значений теплопроводности. Однако при повышенных температурах эффективность спекания увеличивается, но и начинает оказывать влияние процесс графитизации поверхности алмазных частиц. При этом повышение давления приводит к снижению скорости поверхностной графитизации микроалмазов. Интересно, что добавка фуллеренов приводит к замедлению фазового перехода наноалмаз-графит. Для объяснения динамики теплопроводности микроалмазов от температуры предложена модель, учитывающая взаимную диффузию атомов углерода и образованием графитовой фазы между кристаллитами алмаза. Спекание порошка НА при высоких давлениях 7 ГПа и температуре 700–2000 °С инициирует повышение теплопроводности композитов за счет увеличения размеров кристаллитов с 4 до 12 нм.

Пятая глава посвящена исследованию механизма спекания и свойствам монокристаллов алмаза, полученных из НА. Проведены систематические измерения функции распределения наночастиц по размерам на основе дифракции рентгеновского и нейтронного излучения. Показано, что при спекании происходит увеличение размера частиц с 3 нм до 20-30 нм. Частицы спеченного детонационного алмаза имеют резкие

границы. При этом основным вопросом является анализ механизма увеличения размера наночастиц. Автор предположил, что алмазные частицы увеличиваются в размерах по сценарию ориентированного присоединения. Впервые экспериментально показано, что при использовании в качестве реакционной смеси порошка НА вместе с предельным ациклическим углеводородом, одноосновным или многоосновным спиртом, последующая обработка при высоких давлениях 5–8 ГПа и температурах 1300–1800 °С приводит к образованию монокристаллов алмаза с размерами до 15 мкм и увеличению теплопроводности через границы НА.

Шестая глава диссертации посвящена исследованиям свойств монокристаллов алмаза, получаемых спеканием НА в условиях НРНТ. Методом электронной микроскопии показано, что получены высококачественные монокристаллы алмазов размером от 500 нм до 2 мкм. Состав полученных образцов исследован методами рентгеноэлектронной спектроскопии и спектроскопии СК –краев поглощения. Показано, что электронное строение алмазов меняется при облучении высокоэнергетическими ионами азота и в результате отжига. Важной частью работы является изучение фотолюминесценции полученных образцов. Показана возможность придания микрокристаллам алмаза интенсивной красной люминесценции. Проведены довольно обширные ЭПР исследования азотных и вакансионных дефектов алмазных частиц. Азотно-вакансионные центры в алмазе (NV-дефекты) позволили регистрировать магнитный резонанс на отдельных спинах при комнатной температуре. Алмаз с NV-дефектами может использоваться в таких перспективных областях как магнитометрия, квантовая оптика и биомедицина. Разработанная методика спекание частиц НА в условиях НРНТ обеспечивает эффективное формирование монокристаллических алмазов размером 0.5–2 мкм с объемной электронной структурой и структурным совершенством, присущим макроскопическим высококачественным монокристаллам.

При общей положительной оценке диссертации следует отметить ряд замечаний:

1. Проведя значительное число экспериментов по синтезу с использованием в качестве добавок фуллеренов и НА, автор определяет значения многих измеренных параметров в тексте и на рисунках. При этом в ряде случаев отсутствует оценка точности определения величин (доверительный интервал), например, при определении процента фазового перехода графит-алмаз (рис. 2.11, 2.12, 2.14), массового распределения (рис. 2.13, 3.1), теплопроводности (рис. 4.4) и др.
2. В тексте имеется довольно много не ясных определений и сочетаний. Например, используются фразы «степень фазового перехода», «структурный фазовый переходов при sp^2/sp^3 гибридизации», «акселератор синтеза» и др. В диссертации отсутствует последовательная нумерация таблиц и рисунков, что создает неудобства при чтении.

3. При описании диагностики НА и полученного спеканием материала методом рентгеноэлектронной спектроскопии не представлены спектры углерода (C1s) и азота (N1s). Эти данные могли бы более четко указать на электронные состояния на поверхности алмазных наночастиц. Из обзорных спектров видно, что поверхность НА связана с кислородными функциональными группами и этого кислорода может быть достаточно, чтобы оказывать влияние на механизм массопереноса при спекании наноалмазов.
4. К наиболее важному замечанию следует отнести предложенную автором идею ориентированного присоединения наноалмазов при формировании высококачественных алмазных микрокристаллов. На мой взгляд, создание плотной упаковки с ориентированными гранями и сращивание кристаллов в плотную объемную структуру маловероятно. Существуют механизмы химического транспорта атомов углерода в замкнутых системах. Более вероятно, что перенос углерода с поверхности НА происходит в ходе химических реакций взаимодействия кислород- и водородсодержащих функциональных групп с НА. Добавка многоосновных спиртов также будет способствовать повышению эффективности травлению НА. Таким образом происходит химическое растворение менее стабильных НА и формирование более термодинамически устойчивых микрокристаллов. Похожий механизм формирования больших графитовых частиц описан в работе [V.L. Kuznetsov, Yu.V. Butenko, V.I. Zaikovskii, A.L. Chuvilin «Carbon redistribution processes in nanocarbons» Carbon 42 (2004) 1057–1061].

Приведенные замечания не снижают ценности выполненных исследований, не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы. Следует отметить, что результаты исследований представляют интерес для специалистов, работающих в области химии и технологии углеродных наноматериалов.

Диссертация апробирована на российских и международных конференциях. Результаты работы опубликованы в 25 статьях, и пяти патентах.

Диссертационная работа на тему «Фазовые переходы графит-алмаз в углеродных наноструктурах при высоких давлениях и температурах» представляет собой завершённую научно-квалификационную работу на актуальную тему, содержащую большой объем экспериментального материала с высокой научной новизной и практической значимостью.

Считаю, 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 Кидалова Сергей Викторович заслуживает присуждения ему ученой степени доктора физико-математических наук.

Официальный оппонент,
доктор физико-математических наук,
профессор

Окотруб А.В.

Подпись Окотруба А.В. заверяю
ученый секретарь ИНХ СО РАН,
д.х.н.

Герасько О.А.

11.01.2023г

Окотруб Александр Владимирович,
Доктор физико-математических наук, специальность «физическая химия» 02.00.04.
Профессор по специальности «Физическая химия».

Заведующий лабораторией Физикохимии наноматериалов, заведующий отделом Химии функциональных материалов, главный научный сотрудник ИНХ СО РАН.

Полное наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии имени А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук.

Юридический адрес: г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 3.

Телефон: +7 (383) 330-94-90, 330-53-52

Мобильный телефон: +7 903 936 59 60

Электронный адрес: spectrum@niic.nsc.ru