

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

На диссертацию 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

В диссертации Кидалова С.В. проведено детальное исследование процессов нового графит–алмаз синтеза микро- и нано-алмазов в присутствии других углеродных наноструктур.

Представленное исследование сосредоточено на двух проблемах: первая - связана с изучением влиянием фуллеренов на традиционный (НРНТ – high pressure and high temperature) синтез алмаза из графита, вторая – с изучением формирования кристаллической структуры при НРНТ воздействии на алмазные наночастицы детонационного синтеза.

Актуальность тематики диссертации:

Исследование фазовых переходов в твердых телах при высоких давлениях и температурах, создание новых методов синтеза новых микро- и нано-алмазов, исследование их структуры и физических свойств традиционно имеет высокий научный и практический интерес. Исследования различных форм углерода широко освещены в литературе, однако дискуссии по некоторым вопросам не утихают по сей день. Так, например, остаются открытыми вопросы о границах стабильности алмаза, а также о возможности создания материалов, превосходящих по механическим свойствам алмаз. Интерес к углероду особенно возрос после открытия его наноструктур (фуллерены, нанотрубки, онионы и т.п.), которые демонстрируют впечатляющие свойства. 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. Таким образом, актуальность данной работы, определяемая потребностями в более глубоких представлениях о механизмах синтеза алмазов в условиях высоких давлений и температур, не вызывает сомнений.

Большой комплекс экспериментальных работ и модельные обоснования их результатов, приведенных в диссертации, показал широту охвата диссертантом фундаментальных закономерностей фазовых трансформаций графит–алмаз с участием углеродных наноструктур при высоких давлениях и температурах и развитие модельных представлений о механизме таких переходов. Полученные результаты имеют важное как научное, так и прикладное значение.

Наиболее существенными по научной новизне из них являются следующие:

1. Впервые проведен НРНТ синтез алмаза при трансформации модификаций графитовой смеси с металлическими катализаторами с добавками фуллеренов (или ДНА- денотационный наноалмаз) и установлен механизм увеличения выхода алмаза (при добавлении смеси C60+C70 фуллеренов - в 1.7 раз) при их воздействии, что позволяет снизить давление и температуру синтеза. Показано, что при добавлении чистых C60 и C70 превращение графита в алмаз увеличивалось до 1,4 раза. При этом прочность и габитус кристаллов алмаза, полученных при добавке фуллеренов, не ухудшались по сравнению с НРНТ синтезом алмаза без фуллеренов. Из рассмотрения предложенной модели взаимодействия фуллеренов с системой графит-металл в условии такого синтеза позволил утверждать, что именно из-за понижения энергии активации фазового перехода при модификации шихты фуллеренами происходит наблюдаемый на экспериментах рост выхода алмазов. На основе полученных в данной диссертации экспериментальных данных предложена уточненная фазовая диаграмма углерода в координатах давление-температура при превращении из смеси графита со стандартными металлическими катализаторами, но с (увеличение выхода в 1.7 раза при оптимальных условиях).

2. Обнаружены гигантские концентрации азотно-вакансионных дефектов в детонационных наноалмазах, подвергнутых спеканию в условиях НРНТ и идентификация стабильных азотных центров в наноалмазах менее 10 нм методами электронного парамагнитного резонанса. Показ того, что эти центры демонстрируют интенсивную фотолуминесценцию и представляют собой ориентированные системы с высокой когерентностью электронных спинов при комнатной температуре. Проведенная разработка изготовления алмазов с центрами окраски без облучения высокоэнергетическими частицами открывает новые перспективы уникального метода изготовления NV- содержащих алмазов без облучения высокоэнергетическими частицами и последующего отжига, что важно для дальнейшего развития технологий и приложений, основанных на уникальных свойствах NV- центров.

4. Проведены обширные исследования теплопроводности алмазных и наноалмазных поликристаллов, получаемых спеканием при высоких давлениях и температурах. Максимальная теплопроводность была достигнута только при температуре спекания около 1800 °С и соответствующем давлении 6,0 ГПа. Для объяснения этого факта была использована модель теплового сопротивления образца, представляющего собой систему алмазных сфер диаметром с теплопроводностью ядра и теплопроводностью границ зерен между сферами. Из анализа рассчитанных параметров и экспериментальных данных сделан вывод, что увеличение температуры спекания приводит к увеличению размера в спеченном ДНА, а также к увеличению теплопроводности за счет взаимной диффузии атомов углерода на границе кристаллитов алмаза в образцах, полученных спеканием микроалмазов при давлениях и температурах, близких к равновесным для алмаза и графита. Показано, что при повышении температуры происходит переход от поверхностной к объемной графитизации, в результате чего теплопроводность и плотность композита становятся ниже. Также проанализированы задачи создания

композиционных материалов на основе алмаза для разработок дешевых в изготовлении теплоотводов для микросхем и их электронных компонентов.

5. Впервые разработан метод использования смеси частиц ДНА и насыщенного ациклического углеводорода, одно- или двухосновного спирта с целью облегчения вращения и присоединения наночастиц ДНА в процессе спекания к растущему монокристаллу алмаза. Показано, что наличие таких добавок в аппарат высокого давления в НРНТ условиях при росте монокристаллов алмаза происходит ориентированное присоединение ДНА наночастиц друг к другу. Проведен рентгеновский дифракционный анализ, который подтвердил образование алмазных кристаллов с размерами, существенно превышающими размеры исходных ДНА. Такое усовершенствование условий спекания позволило получать массовый выход монокристаллов алмаза размером до 100 мкм с совершенной кристаллической структурой без металлов-катализаторов.

Выносимые на защиту результаты не имеют аналогов в научной литературе. Автор корректно использует известные научные методы для обоснования результатов, которые были получены в работе и их достоверность подтверждается взаимной согласованностью выводов.

Теоретическая значимость представленных в диссертации результатов определяется тем, что проведенное моделирование и теоретические оценки в определенной степени восполняют существующий дефицит в надежной экспериментальной информации о поведении углерода при экстремально высоких давлениях и температурах. Практическую ценность работы характеризуют потенциальные возможности применения полученных результатов в нанoeлектронике и спинтронике, новых технологий синтеза алмаза и композитов.

По теме диссертации опубликовано 25 статей, входящих в базы данных WoS и Scopus, и получено 5 патентов РФ на изобретения.

В качестве замечаний к диссертации можно отметить некоторую обособленность представленных двух исследований - влияние фуллеренов на традиционный НРНТ синтез алмаза из графита и изучение формирования кристаллической структуры при НРНТ воздействии на алмазные наночастицы детонационного синтеза, а также, что в обзоре гл.1 было желательно упомянуть о фазовых переходах графеновых слоев в алмазно-подобные пленки нм толщины (образование алмазов). Вместе с тем, указанные замечания не влияют на высокий уровень всей работы.

Диссертационная работа Кидалова С.В. является законченным научным трудом, в котором на основании выполненных автором весьма трудоемких исследований сформулированы и обоснованы научные положения, совокупность которых можно квалифицировать как новое научное направление в области синтеза алмазных микро и наноструктур.

Полученные автором результаты достоверны, выводы и заключения обоснованы. Работа написана доходчиво, грамотно и аккуратно оформлена. По каждой главе и

работе в целом сделаны четкие выводы. Автореферат соответствует основному содержанию диссертации. Полученные в работе Кидалова С.В. научные результаты получили широкую апробацию. Опубликованные работы полно отражают содержание диссертации. Ее результаты могут быть использованы в учебном процессе при преподавании студентам и аспирантам общих курсов по физике конденсированного состояния и спецкурсов по физике наночастиц.

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 Кидалов Сергей Викторович заслуживает присуждения ему ученой степени доктора физико-математических наук.

09.01.2023

Чернозатонский Леонид Александрович

Доктор физ.-мат. наук (по специальности 01.04.06)

Профессор (по специальности ФТТ)

Главный научный сотрудник

Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН

Почтовый адрес: Институт биохимической

физики им. Н.М.Эмануэля РАН,

119344, Москва, ул. Косыгина д. 4,

рабочий телефон: 8 495 9397172.

Адрес эл. Почты: chernol-43@mail.ru

Подпись Л.А. Чернозатонского подтверждаю

Директор ИБХФ РАН им Н.М. Эмануэля

д.х.н., профессор



Л.А. Курочкин