

ОТЗЫВ

официального оппонента Гутаковского Антона Константиновича
на диссертационную работу Павлова Ивана Сергеевича
«Особенности морфологии, структуры и дефектов кристаллов карбидов
бора», представленную на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук по специальности
1.3.20. - «кристаллография, физика кристаллов».

Актуальность работы

Карбиды бора — это сверхтвердые материалы, близкие по твердости к алмазам, что позволяет использовать их для создания пластин для бронезилов и абразивных материалов. Вместе с тем, вещество обладает высоким сечением захвата нейтронного излучения, что нашло свое применение в качестве препарата для бор-нейтронозахватной терапии. Несмотря на активное применение, кристаллическая структура карбидов бора изучена не полностью и остаются вопросы о её модификациях при изменениях компонентного состава. В частности, наличие нехарактерной кристаллографической оси пятого в некоторых морфологических формах кристаллов карбидов бора во многих работах связывают с существованием квази-кристаллической фазы, которая до сих пор не была подтверждена для этого материала. Для отработки методов изучения квазикристаллов в работе выполнено дополнительное исследование сплава Al-Cu-Fe, содержащего квази-кристаллические преципитаты. Такие сплавы имеют перспективы использования в аэрокосмической промышленности. Недостаточность информации о структуре карбида бора и её влиянии на его физические свойства затрудняет расширение сфер его применения. Поэтому поиск условий синтеза частиц карбида бора необходимого размера и уровня чистоты для бор-нейтронозахватной терапии является важной задачей. Для решения этих задач требуется применение адекватных методов структурного анализа, среди которых метод интегрированного дифференциального фазового контраста (идДФК), реализованный на базе просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ) использован автором настоящей работы. Таким образом, тематика работы, безусловно, является актуальной, как с точки зрения получения новых фундаментальных результатов, так и для развития новых аналитических и технологических методик.

Структура и основное содержание диссертации

Диссертация состоит из введения, трех глав и заключения. Полный объем диссертации составляет 123 страницы печатного текста, включая 50 рисунков и 3 таблицы. Список литературы содержит 171 наименование.

Во введении сформулирована актуальность выбранной темы исследования, цель и задачи работы. Здесь же представлена научная новизна

и практическая значимость полученных результатов, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой обзор литературы. Описана кристаллическая структура карбида бора и его дефекты при разных стехиометрических соотношениях и обозначены противоречия, встречающиеся между различными авторами в расшифровке структуры карбида бора. Приведены работы, предсказывающие существование квазикристаллической фазы карбида бора, а также изложена краткая история открытия квазикристаллов и методы их структурного описания. Представлены работы, в которых авторы ранее наблюдали частицы карбида бора с псевдопятиерной симметрией и рассмотрен энергетический аспект, определяющий форму кристаллов. Изложены методы синтеза частиц карбида бора, в частности подходящих для бор-нейтронозахватной терапии. Представлены физические основы метода иДФК ПРЭМ и обозначены его перспективы в исследованиях материалов состоящих из легких элементов.

Во второй главе рассмотрены изучаемые материалы и методы их исследования. Частицы карбида бора были синтезированы при разложении М-карборана при давлении 7 ГПа и 1200 К, а также методом лазерной абляции объемной мишени BC_3 в воде. Сплав $Al_{82}Cu_7Fe_{11}$ получен методом спиннингования. Исследования проводились с помощью просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), светлопольного и темнопольного ПРЭМ, иДФК ПРЭМ, электронной дифракции, ПЭМ высокого разрешения, энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (ЭРМ), а также РФА. Комплексный подход к исследованию материалов обеспечивает новизну, высокий уровень и достоверность полученных результатов.

В третьей главе отражены основные результаты диссертационной работы. Представлены результаты анализа частиц в форме ромбических шестидесятигранников методами РЭМ, ПЭМ и электронной дифракции. Проведены оценочные расчёты свободной энергии Гиббса частиц. Предложен механизм их формирования за счет многократного циклического двойникования.

Приведены результаты компьютерного моделирования иДФК ПРЭМ изображений различных структурных модификаций карбидов бора и, совместно с экспериментальными изображениями, оценена перспектива применения метода для идентификации позиций атомов бора и углерода в элементарной ячейке карбида бора. Метод показал хорошие перспективы но с соблюдением определенных требований по чистоте и толщине образца.

Проанализирован новый способ получения частиц карбида бора для бор-нейтронозахватной терапии, заключающийся в лазерной абляции объемной мишени BC_3 в воде. Методами ПЭМ, ЭРМ и РФА изучен материал формируемый в такой реакции, который представляет собой сферические частицы карбида бора окруженные графитовой оболочкой, графит и борную кислоту. Получаемые таким методом частицы карбида бора могут применяться для бор-нейтронозахватной терапии.

На основе сплава Al-Fe-Cu проведена отработка методов обнаружения и описания квазикристаллов. С помощью РФА, ПЭМ, электронной дифракции и ЭРМ показано, что сплав представляет собой твердый Al раствор (пространственная группа $Fm\bar{3}m$) и набор преципитатов: $Al_{13}Fe_4$ (пространственная группа C_{12}/m_1), Al_2Cu (пространственная группа $I4/mcm$), $Al_{23}CuFe_4$ (пространственная группа $Cmc21$) и декагональные квазикристаллы (ДК) (пр. гр. пространственная группа $P10_5mc$).

В конце каждой главы сформулированы краткие результаты, что улучшает восприятие материала работы, а основные результаты и выводы приведены в заключении работы.

Представленная диссертационная работа является законченным исследованием, представляющим значительный научный и практический интерес. Полученные результаты опубликованы в восьми работах: в четырех статьях в рецензируемых научных журналах, индексируемых международными базами (РИНЦ, Scopus, Web of Science), и в четырех докладах на национальных и международных научных конференциях.

Важным моментом диссертационной работы является использование комплексного подхода при исследовании каждого объекта, который заключается, во-первых, в предварительной адаптации или разработке наиболее адекватных методик, как пробподготовки образцов, так и визуализации наиболее важных структурно-морфологических особенностей объекта, во-вторых, применение методик цифровой обработки экспериментальных ПЭМВР и ПРЭМ изображений. Все это выполнено на высоком профессиональном уровне и позволило получить наиболее полную информацию о каждом исследованном материале и обеспечить новизну и достоверность полученных результатов. Автореферат в достаточной мере отражает содержание диссертации.

Помимо фундаментального научного интереса, все результаты работы имеют совокупную практическую значимость:

- впервые описан механизм формирования частиц карбида бора в форме ромбических шестидесятигранников за счет множественного циклического

двойникования, что является значимым шагом в направлении создания материалов с заданной морфологией;

- предложен и проанализирован метод иДФК ПРЭМ для восстановления структурных модификаций карбидов бора, открыв новые возможности для анализа сложных структур, состоящих из легких элементов;
- подробно исследован материал, формируемый при лазерной абляции объемной мишени BC_3 в воде, что оказалось перспективным для получения частиц карбида бора для бор-нейтронозахватной терапии;
- впервые обнаружена декагональная квази-кристаллическая фаза в сплаве $Al_{82}Cu_7Fe_{11}$, характеризующаяся наличием дальнего порядка в расположении атомов с осью симметрии 5-ого порядка, но при этом на малых расстояниях, в первой координатной сфере большую часть составляют атомы в икосаэдрической координации, как в аморфных телах.

В качестве замечаний следует отметить отсутствие информации об условиях получения всех экспериментальных электронно-микроскопических изображений: (ПЭМ), включая аналитическую и высокоразрешающую (ПЭМВР), растровую (РЭМ) и просвечивающая растровую электронная микроскопия (ПРЭМ). Как проводилась калибровка увеличения? Точное знание этих параметров особенно необходимо при анализе многофазных кристаллических систем, близких по составу и межплоскостным расстояниям. Отсутствуют детали экспериментов с использованием рентгеновского микроанализа, (чувствительность EDX детектора, характерные времена записи спектров и карт распределения химических элементов и т.д.

В качестве замечания-пожелания хотелось бы увидеть геометрическую модель квази-кристалла, в которой показано местоположение образующих его элементов: Al (пространственная группа $Fm\bar{3}m$) и интерметаллидов $Al_{13}Fe_4$ (пространственная группа $C12/m1$); Al_2Cu (пространственная группа $I4/mcm$); $Al_{23}CuFe_4$ (пространственная группа $Cmc21$). Если для этого хватает экспериментальных данных.

Общее заключение о работе

Работа Павлова И.С. содержит решение актуальных задач, имеющих важное значение для понимания связи структура-свойства карбидов бора, открывая тем самым новые перспективы для его практического применения. Отмеченное замечание не влияет на общее положительное впечатление от работы. Анализ содержания диссертации показывает, что поставленные цели достигнуты, задачи решены, представленные выводы и научные положения обоснованы и подтверждены полученными результатами и не вызывают сомнения.

Таким образом, рассматриваемая диссертационная работа полностью соответствует требованиям ВАК РФ и Постановления Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842 «О порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, И.С. Павлов, заслуживает присвоения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.20. - «Кристаллография, физика кристаллов».

Официальный оппонент:

Гутаковский Антон Константинович,
кандидат физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник лаборатории
нанодиагностики и нанолитографии
ФГБУН Институт физики полупроводников
им. А.В. Ржанова СО РАН (ИФП СО РАН)
630090, Россия, Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 13
Телефон: +7(383)330-90-55, e-mail: ifp@isp.nsc.ru
Сайт: www.isp.nsc.ru

Дата: 07.11.2023

Согласен на обработку персональных данных.

А.К. Гутаковский

Подпись А.К. Гутаковского заверяю

...
...

Ученый секретарь
ИФП СО РАН
С.А. Аржанников



...