

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.245.01 НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УЧРЕЖДЕНИЯ «ФЕДЕРАЛЬНЫЙ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КРИСТАЛЛОГРАФИЯ И ФОТОНИКА»
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК» ПО ДИССЕРТАЦИИ
ПАВЛОВА ИВАНА СЕРГЕЕВИЧА НА СОИСКАНИЕ УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 30 ноября 2023 г., протокол № 16.

О присуждении **Павлову Ивану Сергеевичу**, гражданину Российской Федерации, учёной степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация «Особенности морфологии, структуры и дефектов кристаллов карбидов бора» принята к защите 28.09.2023 г., протокол № 10, диссертационным советом 24.1.245.01, созданным на базе Федерального государственного учреждения «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук» (ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН), Федерального государственного бюджетного учреждения «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт»), 119333, г. Москва, Ленинский проспект, дом 59. Диссертационный совет 24.1.245.01 создан приказом Федеральной службы по надзору в сфере образования и науки № 105/нк от 11.04.2012 г.

Соискатель Павлов Иван Сергеевич, 03.01.1997 года рождения, в 2020 г. окончил кафедру «Общей физики и молекулярной электроники» физического факультета Федерального государственного бюджетного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» по направлению «Физика» с присвоением квалификации «магистр». В 2020 г. Павлов И.С. поступил в аспирантуру ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, где продолжает обучение.

В настоящее время Павлов И.С. работает в лаборатории электронной микроскопии Института кристаллографии имени А.В. Шубникова РАН, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Федерального государственного бюджетного учреждения «Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт») в должности младшего научного сотрудника.

Диссертационная работа выполнена в лаборатории электронной микроскопии Института кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Федерального государственного бюджетного учреждения «Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт»).

Научный руководитель – **Васильев Александр Леонидович**, кандидат физико-математических наук, доцент, ведущий научный сотрудник ресурсного центра зондовой и электронной микроскопии НИЦ «Курчатовский институт», заведующий лабораторией электронной микроскопии Института кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН по совместительству.

Официальные оппоненты:

Боргардт Николай Иванович – доктор физико-математических наук, профессор, директор Института физики и прикладной математики Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники»;

Гутаковский Антон Константинович – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник лаборатории нанодиагностики и нанолитографии Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН»;

— дали **положительные отзывы** на диссертацию.

Ведущая организация **Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского Российской академии наук»** (г. Черноголовка, Московская обл.) в своём **положительном отзыве**, подписанном доктором геолого-минералогических наук, и.о. заведующего лабораторией мантии, главным научным сотрудником ИЭМ РАН Спивак Анной Валерьевной, кандидатом технических наук, старшим научным сотрудником ИЭМ РАН Вирус Аллой Аргынбековной, кандидатом геолого-минералогических наук, учёным секретарём ИЭМ РАН Ковальской Татьяной Николаевной и утвержденном доктором геолого-минералогических наук, и.о. директора ИЭМ РАН Сафоновым Олегом Геннадьевичем, указала, что диссертационная работа Павлова Ивана Сергеевича посвящена изучению особенностей формирования микрочастиц карбида бора, проявляющих пятерную симметрию, аттестации метода иДФК ПРЭМ для идентификации позиций атомов бора и углерода в элементарной ячейке, а также определению микроструктуры и морфологии материала, формируемого при лазерной абляции мишени BC_3 в воде.

Актуальность работы обусловлена широким и продолжительным научным интересом к карбиду бора. Карбид бора имеет множество структурных модификаций, что приводит к формированию кристаллов различной морфологии. В изучении кристаллов карбида бора наиболее актуальными направлениями являются изучение связи структуры и морфологии кристаллов и определение атомной структуры карбидов бора при малых изменениях в атомном упорядочении. Для успешного развития данных направлений необходимо применение современных методов исследования, а также разработка новых методов исследования структуры на атомном уровне. Кроме того, необходимо выявить критерии для идентификации квазикристаллических структур материалов. Новые данные по механизмам формирования борсодержащих частиц, проявляющих пятерную симметрию, или других новых квазикристаллических структур применимы при создании материалов с заданной морфологией.

Научная новизна и практическая значимость рассмотренной работы заключаются в следующих положениях:

Обнаружены, полученные при разложении М-карборана, микрокристаллы карбида бора в форме ромбических шестидесятигранников (**РШ**) ($a = 5.25 \text{ \AA}$, $\alpha = 65.59^\circ$). Данные монокристаллы формируются за счет циклического многократного двойникования с относительно небольшим угловым несоответствием ($\sim 5^\circ$), усложняющим структуру двойниковых границ.

Впервые предложен способ определения позиций атомов бора и углерода в элементарной ячейке карбида бора методом иДФК ПРЭМ, совмещенным с компьютерным моделированием, что позволяет определять структурные модификации карбида бора и других материалов, состоящих из легких элементов.

Проведен первый подробный структурный и морфологический анализ сферических частиц карбида бора, которые могут использоваться в качестве препарата для бор-нейтронозахватной терапии, формируемых при лазерной абляции спрессованной мишени BC_3 в воде. Предложен механизм их образования.

Впервые обнаружена декагональная квазикристаллическая фаза и определены её пространственная группа (пр. гр. $P10_5mc$) и параметры пятимерной элементарной ячейки

($a = 0.45$ нм, $c = 1.63$ нм) в закаленном сплаве Al-Cu-Fe с повышенным содержанием алюминия 82 ат. %. При этом сплав $Al_{82}Cu_7Fe_{11}$, полученный методом спиннингования, представляет собой твердый раствор на основе Al (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) и интерметаллидов четырех типов - $Al_{13}Fe_4$ (пр. гр. $C12/m1$), Al_2Cu (пр. гр. $I4/mcm$), $Al_{23}CuFe_4$ (пр. гр. $Cmc21$) и декагональных квазикристаллов (пр. гр. $P10_5mc$).

Обоснованность и достоверность защищаемых положений и выводов определяется применением и комбинацией широкого спектра экспериментальных, аналитических и расчетных методик. Исследования выполнены на современном оборудовании, их данные являются взаимодополняющими. Воспроизводимые расчетные и экспериментальные данные имеют хорошую согласованность. Все это обеспечивает высокую степень достоверности полученных результатов.

Представленная диссертационная работа «Особенности морфологии, структуры и дефектов кристаллов карбида бора» является законченной научно-исследовательской квалификационной работой. По своему содержанию, объему, новизне, научной и практической значимости результатов она отвечает критериям п.9 действующего положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842, а ее автор, Павлов Иван Сергеевич за результаты комплексного исследования особенностей морфологии, структуры и дефектов кристаллов карбида бора заслуживает присуждения ему научной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.20. – кристаллография, физика кристаллов.

По теме диссертационной работы опубликовано 4 статьи в рецензируемых научных журналах. Результаты представлены в 4 докладах национальных и международных научных конференций. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Pavlov, I. The rhombic hexecontahedronboron carbide microcrystals – crystal structure analysis / I. Pavlov, A. Ivanova, V. Filonenko, I. Zibrov, A. Voloshin, P. Zinin, A. Vasiliev // Scripta Materialia. - 2023. - Vol. 222. - P. 115023.

2. Павлов, И. Возможности современной просвечивающей растровой электронной микроскопии в исследованиях карбидов бора / И. Павлов, В. Бондаренко, А. Васильев // Кристаллография. - 2023. - Т. 68. - № 1. - С. 153-159.

3. Pavlov, I. Production of Spherical Boron-Carbide Particles Encapsulated in a Graphite Shell / I. Pavlov, E. Barmina, M. Zhilnikova, G. Shafeev, P. Zinin, V. Filonenko, A. Vasiliev // Nanobiotechnology Reports. - 2022. - Vol. 17. - № 3. - P. 290-296.

4. Павлов, И. Особенности структуры быстро закаленного сплава системы Al–Cu–Fe с декагональными квазикристаллами / И. Павлов, Н. Бахтеева, А. Головин, Е. Тодорова, Т. Чуева, А. Васильев // Кристаллография. 2023. Т. 68, № 1. С. 114-119.

На диссертацию и автореферат поступило **8 положительных отзывов**.

1. Иевлев Валентин Михайлович – д.ф.-м.н., профессор, академик РАН, главный научный сотрудник лаборатории керамических, композиционных материалов Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, – **без замечаний**.

2. Кузьмичева Галина Михайловна – д.х.н., профессор, профессор кафедры материаловедения Института перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА, отметила следующие замечания:

1) На мой взгляд, название диссертации («Особенности морфологии, структуры и дефектов кристаллов карбидов бора») очень ограниченно представляет весь аспект выполненной И.С. Павловым работы. С другой стороны, цель работы, данная в трех

аспектах, вполне может быть сформулирована одним предложением, которое охватывало бы методы и два изученных и логически связанных два класса соединений. Действительно, что карбиды бора были в виде кристаллов, а не поликристаллов?

2) Во введении и далее в тексте автореферата присутствует общая фраза «карбиды бора», хотя они отличаются составами, строением, а отсюда и свойствами. Вопрос: Все наночастицы карбидов бора любого состава и строения имеют одни и те же свойства? Если ДА, то тогда нет смысла выделять образец определенного состава для применения, в том числе, и в медицине.

3) На рис. 5 представлены «Схематичные изображения элементарных ячеек разных структурных конфигураций карбида бора: а) $B_{12}(CCC)$, б) $B_{12}(CBC)$, в) $B_{12}(CBV)$, г) $B_{11}C(CBC)$, д) $B_{11}C(CBV)$, е) $B_{11}C(BBV)$ ». Что такое «структурные конфигурации карбида бора»? Или карбидов бора? Судя по рисункам, они должны иметь разные составы в рамках « $B_{12}.....$ » (рис. 5а-в) и « $B_{11}.....$ » (рис. 5 г-д) и разные свойства. Это так?

4) В диссертации приведены ссылки на 171 публикацию. Однако я не нашла ссылку на детальный и основополагающий обзор Walter Steurer and Sofia Deloudi. Crystallography of Quasicrystals. Concepts, Methods and Structures. 2009 (DOI 10.1007/978-3-642-01899-2), в которой изложены все аспекты квазикристаллов. Может быть ссылка на эту работу повлечет за собой удаление ссылок на менее значимые по данному вопросу.

5) Интересно, задавал ли себе вопрос диссертант и есть ли у него ответ на него: Почему в составе подавляющих по количеству синтезируемых квазикристаллов присутствует алюминий?

6) Цитата (стр. 13 автореферата): «.....замкнутые многогранники обладают наименьшей площадью поверхности, а значит и меньшей поверхностной энергией». Цитата (стр. 18 автореферата): «Многогранником, обладающим наименьшей площадью поверхности является РШ». Что такое «замкнутые многогранники»? На основании чего автор диссертации сделал выводы о свойствах «замкнутых многогранников» с «наименьшей площади поверхности» у РШ? Вспомним доказанную теорему: «Среди всех выпуклых многогранников трёхмерного евклидова пространства с данными направлениями граней и с данным объемом наименьшую площадь поверхности имеет многогранник, описанный вокруг шара». (Л. Линделёф, 1869 г). Как соотносятся выводы диссертанта с этой теоремой?

3. Аргунова Татьяна Сергеевна – д.ф.-м.н., главный научный сотрудник, заведующий лабораторией дифракционных методов исследования реальной структуры кристаллов Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН, – **без замечаний.**

4. Бахтеева Наталия Дмитриевна – д.т.н., ведущий научный сотрудник лаборатории новых металлургических процессов Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, – **без замечаний.**

5. Уляшев Василий Вениаминович – к.г.-м.н., научный сотрудник лаборатории минералогии алмаза Института геологии им. академика Н.П. Юшкина Коми научного центра Уральского отделения РАН, отметил следующие замечания:

1) Из текста автореферата непонятно, исследуемые кристаллы карбида бора получены лично автором или были взяты готовые препараты. Как влияет выбор условий разложения М-карборана на форму синтезированных кристаллов карбида бора?

2) Описание рисунка 7 по тексту не полностью соответствует информации на изображении, в части морфологии и размера частиц. Неубедительным представляется вывод о том, что оболочка сферических частиц является графитовой.

3) Какую цель преследовал автор при получении методом спиннингования сплава $Al_{82}Cu_7Fe_{11}$ и его изучения в ключе рассматриваемой проблемы относительно карбида бора?

6. Афанасьева Людмила Евгеньевна – к.ф.-м.н., доцент кафедры технологии металлов и материаловедения Тверского государственного технического университета, отметила следующее замечание:

На рис. 6 дано сопоставление результатов компьютерного моделирования и экспериментального иДФК ПРЭМ изображения карбида бора. Полезно было бы нанести масштабную метку.

7. Дроздов Андрей Александрович – к.т.н., заместитель директора «ЦНИИЧермет им. И.П. Бардина», отметил следующие замечания:

1) Во второй главе автореферата следовало бы привести краткое описание объектов и их методов исследования, которое не требует ознакомления с диссертацией.

2) В автореферате разнятся размеры сферических частиц карбида бора, полученных методом лазерной абляции мишени BC_3 в воде. Так в параграфе 3.3 автореферата указан размер 250-450 нм, в заключении размер этих же частиц указывается как 0,01-2,5 мкм.

8. Зинин Павел Валентинович – к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник Научно-технологического центра уникального приборостроения РАН, – **без замечаний.**

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что оппоненты являются ведущими специалистами в области кристаллографии, физики твердого тела и структурных методов исследования, в частности, электронной микроскопии, а в ведущей организации активно проводятся работы по получению и исследованию структуры и свойств неорганических материалов и наноструктур.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований впервые описан механизм формирования частиц карбида бора в форме ромбических шестидесятигранников за счет циклического многократного двойникования. Показано, что возникающее при смыкании кристалла угловое несоответствие $\sim 5^\circ$ приводит к образованию границ двойникования высоких порядков.

Впервые предложен метод иДФК ПРЭМ для расшифровки структурных модификаций карбида бора и проанализированы границы его применимости. Показано, что метод позволяет различать атомные колонки бора и колонки, образованные углеродом, но при соблюдении определенных требований к эксперименту, которые также были сформулированы в работе.

Предложен новый метод формирования частиц карбида бора для применения в бор-нейтронозахватной терапии, основанный на лазерной абляции объемной мишени BC_3 в воде. Показано, что в такой реакции формируются сферические частицы карбида бора, окруженные углеродной оболочкой (~ 10 нм), а также графит и борная кислота.

В закаленном сплаве с составом $Al_{82}Cu_7Fe_{11}$ впервые обнаружена декагональная фаза, и определены её пространственная группа (пр. гр. $P10_5mc$) и параметры пятимерной элементарной ячейки ($a = 0.45$ нм, $c = 1.63$ нм).

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс методов электронной микроскопии для изучения связи между структурой (кристаллической и дефектной) и морфологией кристаллов карбида бора. Метод иДФК ПРЭМ продемонстрировал перспективы не только для определения структурных модификаций карбида бора, но также и для других материалов, состоящих из легких элементов. Точные знания о структуре материалов важны для объяснения и предсказания их свойств.

Значение полученных соискателем результатов исследований для практики подтверждается тем, что полученные данные могут быть использованы для совершенствования свойств сверхтвердых материалов на основе карбида бора, а также

в разработке методов получения частиц карбида бора с заданной морфологией для применения в медицине, инженерии, электроники и ядерной энергетике.

Благодаря повышенному содержанию Al и наличию квазикристаллических включений сплав $Al_{82}Cu_7Fe_{11}$ имеет перспективы для использования в аэрокосмической промышленности и других отраслях, поскольку это сплав с малым удельным весом и повышенной коррозионной стойкостью.

Оценка достоверности результатов диссертационной работы выявила, что в работе было использовано современное измерительное и аналитическое оборудование, а также специализированное программное обеспечение для обработки и анализа экспериментальных данных. Полученные в диссертационной работе результаты электронной микроскопии и рентгенофазового анализа хорошо согласуются между собой и с известными литературными экспериментальными данными по теме диссертации.

Личный вклад соискателя состоит в получении основных результатов работы. Автор принимал активное участие в планировании и проведении экспериментов, обработке и интерпретации экспериментальных данных, подготовке публикаций в рецензируемых научных изданиях, а также лично представлял результаты работы в виде устных докладов на ведущих международных и российских конференциях.

В ходе защиты диссертации не было высказано **критических замечаний** по содержанию работы. Соискатель Павлов И.С. ответил на все заданные ему в ходе заседания уточняющие вопросы.

Диссертация отвечает на ключевые вопросы поставленной научной проблемы и соответствует критерию внутреннего единства. Объединяющим фактором и основной идейной линией является установление связи между структурой, дефектами и морфологией кристаллов карбида бора.

Диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, которая полностью соответствует критериям, установленным Положением о порядке присуждения учёных степеней, утверждённым постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции).

На заседании 30 ноября 2023 года диссертационный совет принял решение присудить Павлову Ивану Сергеевичу ученую степень кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.20. – «кристаллография, физика кристаллов».

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 5 докторов наук по специальности 1.3.20. – «кристаллография, физика кристаллов», участвовавших в заседании, из 25 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 17, против – 0, недействительных бюллетеней – 0.

Заместитель председателя диссертационного совета,
доктор физико-математических наук

В.М. Каневский

И.о. учёного секретаря диссертационного совета,
доктор физико-математических наук, профессор

В.Е. Асадчиков

«30» ноября 2023 г.

Учёный секретарь
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН
кандидат физико-математических наук



А.Е. Крюкова