

Отзыв

официального оппонента Боргардта Николая Ивановича

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.

Диссертационная работа И.С. Павлова посвящена структурным исследованиям карбидов бора, полученных при разложении М-карборана и при лазерной абляции мишени с компонентным составом BC_3 . Работа выполнена с применением растровой электронной микроскопии (РЭМ), просвечивающей и просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПЭМ и ПРЭМ), а также рентгенофазового анализа (РФА). Изучение карбидов бора представляет большой интерес, так как они являются сверхтвердыми материалами, что обуславливает их применение для изготовления шлифовальных покрытий, пластин для бронежилетов и др. Высокое сечение захвата нейтронов позволяет использовать карбиды бора в качестве поглотителей в ядерной промышленности, а также для получения препаратов для бор-нейтронозахватной терапии. Диссертация состоит из введения, трех глав и заключения. Её содержание изложено на 123 страницах, включая 50 рисунков и 3 таблицы, список литературы содержит 171 наименование.

Во введении диссертации обоснована актуальность и практическая значимость исследования карбидов бора, приведены цели и задачи, сформулированы научная новизна и основные положения, выносимые на защиту, описана практическая значимость, подтверждена достоверность полученных результатов, охарактеризован личный вклад автора, представлены сведения об апробации работы и основных публикациях.

Тема диссертационной работы является актуальной для современных исследований, поскольку карбид бора, обладающий ромбоэдрической симметрией и сохраняющий стабильность в широком интервале концентраций углерода, представляет интерес для многих научно-технических приложений. Изменение его композиционного состава сопровождается перестройкой элементарной ячейки материала, при которой атомы бора могут занимать позиции атомов углерода, а атомы углерода – бора. Так как бор и углерод являются легкими и соседствующими в таблице Менделеева элементами, точное определение структуры карбидов бора при заданной стехиометрии является сложной задачей, и классические методы исследования не дают возможности ее однозначно решить. Однако, многие свойства материала определяются его структурой и знание позиций атомов может позволить предсказывать его свойства.

Двойникование карбида бора может приводить к формированию частиц с псевдо-пятерной симметрией. Такие частицы карбида бора вызывают интерес научного сообщества, так как для карбида бора предсказано существование квазикристаллической фазы, которая до сих пор не найдена. Обнаружение и описание квазикристаллов является нетривиальной задачей, которая требует предварительной отработки методик, чему и посвящен один из параграфов диссертации. В качестве модельного объекта изучен сплав $Al_{82}Cu_7Fe_{11}$, который получен при высокоскоростной кристаллизации, приводящей к образованию квазикристаллов. Подобные сплавы применяются в аэрокосмической промышленности, но исследуемый материал отличался от уже описанных ранее сплавов повышенным содержанием Al.

В первой главе описаны кристаллическая структура ромбоэдрического карбида бора и его структурные модификации, обнаруженные в материалах с различным композиционным составом. Представлен метод интегрированного фазового контраста (иДФК) ПРЭМ и охарактеризованы его преимущества по сравнению с классическими подходами электронной микроскопии, а также рентгеновской и нейтронной дифракции. Рассмотрены кристаллические дефекты, встречающиеся в карбидах бора, представлены литературные данные о частицах карбида бора с псевдо-пятерной симметрией. Приведен обзор литературы, посвященный предсказанию квазикристаллической фазы карбида бора, методам их изучения и описания, а также представлены технологии получения частиц карбида бора, используемых для бор-нейтронозахватной терапии.

Во второй главе приведены методы синтеза частиц карбида бора с псевдо-пятерной симметрией, карбидов бора для бор-нейтронозахватной терапии и сплава $Al_{82}Cu_7Fe_{11}$, а также описано оборудование и программное обеспечение, примененное в выполненных в исследованиях.

В третьей главе представлены основные результаты работы. В ней описана кристаллическая структура и механизм формирования частиц карбида бора в форме ромбических шестидесятигранников. Методами высокоразрешающей ПЭМ, ПРЭМ и электронной дифракции показано, что частицы не являются квазикристаллами, а образуются за счет циклического многократного двойникования. С помощью оценочных расчетов свободной энергии Гиббса показано, что этот процесс отличается от подобного двойникования в наночастицах с ГЦК структурой или с решеткой типа алмаза.

С применением метода иДФК ПРЭМ получены микрофотографии карбида бора и с использованием моделирования изображений рассмотрены перспективы такого подхода для определения позиций атомов бора и углерода в элементарной ячейке этого кристаллического материала. Для проведения моделирования разработано оригинальное программное обеспечение, к которому автором диссертации предоставлен открытый доступ.

Методами ПЭМ, ПРЭМ, РФА, электронной дифракции и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа исследованы частицы карбида бора, формируемые при лазерной абляции мишени BC_3 в воде. Отмечено, что такие частицы могут представлять интерес для бор-нейтронозахватной терапии.

В последнем параграфе главы представлены отработанные методы обнаружения и описания квазикристаллов на примере сплава $Al_{82}Cu_7Fe_{11}$, в котором обнаружены декагональные квазикристаллы и определена их пространственная группа ($P10_5mc$) и параметры пятимерной элементарной ячейки ($a = 0.45$ нм, $c = 1.63$ нм).

Одним из наиболее важных результатов диссертационной работы является экспериментальное обнаружение и изучение механизма формирования частиц карбида бора с псевдо-пятерной симметрией, которые оказались не квазикристаллами. Приготовление с помощью метода фокусированного ионного пучка электронно-микроскопических образцов отдельных частиц размерами 5-15 мкм со сложной морфологией поверхности является трудоемкой процедурой, требующей профессиональных навыков высокого уровня и опыта экспериментальной работы. На основании анализа результатов растровой и высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии, а также электронной дифракции автором диссертации построена трехмерная модель частиц в форме ромбических шестидесятигранников, формируемых за счет многократного циклического двойникования.

Большой интерес с методической точки зрения представляет часть работы, в которой на примере сплава $Al_{82}Cu_7Fe_{11}$, полученного методом спиннингования, обнаружены декагональные квазикристаллы и продемонстрированы многомерные

подходы к их кристаллографическому описанию. Их формирование в подобных сплавах, по-видимому, обусловлено увеличением доли Al, приводящему к уменьшению удельного веса, однако квазикристаллы в сплавах с таким составом ранее не наблюдались, что подчеркивает методологическую значимость работы.

Результаты диссертационной работы получены при непосредственном участии ее автора. Экспериментальные исследования выполнялись с применением хорошо апробированных и обладающих высокой степенью достоверности методов растровой и просвечивающей электронной микроскопии, энергодисперсионного рентгеновского микроанализа, а также рентгенофазового анализа. Полученные результаты и научные выводы основываются на взаимодополняющих экспериментальных данных.

Научные положения и результаты диссертации опубликованы в 8 работах, включая 4 тезиса докладов на различных конференциях и симпозиумах и 4 статьи в рецензируемых журналах, которые входят в Перечень изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки России и реферируемых в базах данных Scopus и Web of Science.

В диссертационной работе имеется ряд недочетов, перечисленных ниже.

1. Из диссертационной работы останется не ясным, позволяет ли представленный метод ИДФК ПРЭМ однозначно идентифицировать структурные конфигурации карбида бора на основе экспериментальных микрофотографий с присущими им артефактами. Предложенные автором рекомендации по анализу изображений статистическими методами следовало апробировать на ПРЭМ-микрофотографии карбида бора, приведенной в диссертационной работе.

2. Результаты работы, посвященные исследованиям частиц карбида бора для бор-нейтронозахватной терапии, представлены в диссертации излишне конспективно. В частности, отсутствуют описание процедуры определения размера частиц, сведения о количестве измеренных частиц, на основе которых получена гистограмма на рис. 42 в, что затрудняет корректную интерпретацию приведенных данных.

3. Хотя диссертация достаточно ясно изложена, хорошо оформлена и проиллюстрирована, в ее тексте встречаются стилистические и грамматические погрешности (стр. 43, 70, 102 и др.), терминологические неточности и англоязычные вставки (стр. 80, 94), есть недостатки в форматировании текста, в котором имеются недостаточно заполненные страницы (стр. 66, 86 и др.), рисунки, расположенные через 1 – 3 страницы после их упоминания в тексте (рис. 8, 30 и др.).

Отмеченные недостатки не влияют на значимость полученных в диссертационной работе результатов и ее общую положительную оценку. Текст автореферата в полной мере отражает содержание диссертации.

Диссертационная работа Павлова И.С. полностью удовлетворяет всем требованиям, установленным разделом II «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842, и предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.20. - Кристаллография, физика кристаллов, а ее автор заслуживает присуждения ему искомой степени.

Официальный оппонент,

13.11.2023

Н.И. Боргардт

доктор физико-математических наук, профессор,

директор Института физики и прикладной математики

Национального исследовательского университета «МИЭТ»

Подпись Николая Ивановича Боргардта заверяю,

ученый секретарь МИЭТ,

кандидат технических наук, доцент



А.В. Козлов

Сведения о месте работы оппонента:

124498, г. Москва, г. Зеленоград, площадь Шокина, дом 1.

Национальный исследовательский университет «МИЭТ»

Директор Института физики и прикладной математики

Начальник научно-исследовательской лаборатории электронной микроскопии

Телефон: (499) 720-85-58

Электронная почта: borgardt@miee.ru

Согласен на обработку персональных данных