

**Зинин Павел Валентинович**

**Получение новых бор- и азотсодержащих углеродных наноматериалов при давлениях до 80 ГПа и исследование их упругих и оптических свойств**

**Специальность: 1.3.8 – Физика конденсированного состояния**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание учёной степени  
доктора физико-математических наук**

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Научно-технологический центр уникального приборостроения Российской академии наук

**Ведущая организация:**           наименование организации

Защита состоится **число месяц год в 00 часов 00 минут** на заседании диссертационного совета **ШИФР СОВЕТА**, созданного на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)» (МФТИ, Физтех)

**по адресу:** 141701, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский переулок, д. 9.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МФТИ и на сайте организации <https://mipt.ru>

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2023 г.

**Учёный секретарь**  
диссертационного совета

**Фамилия Имя Отчество**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования

Начиная с 1979 года, возможность синтеза новых сверхтвёрдых материалов в системе В-С-N вызывает большой интерес. В 1979 году Лю и Коэн предсказали возможность получения гипотетической фазы нитрида углерода  $\beta$ - $C_3N_4$ , в которой из-за ожидаемой короткой длины химических связей и низкой ионности объёмный модуль упругости может быть даже выше, чем у алмаза. С тех пор было предпринято множество экспериментальных попыток синтезировать и охарактеризовать сверхтвёрдый материал с композицией  $C_3N_4$ . Однако отсутствие достаточного количества образцов для определения точной структуры сделало все утверждения об их синтезе неубедительными. Между тем, стало понятно, что в дополнение к алмазу, кубические BN (с-BN),  $V_4C$ , твердые фазы карбонитрида бора ( $BC_2N$ ), нитрида углерода ( $C_3N_4$ ) и фаз  $BC_x$ , также могут рассматриваться в качестве потенциальных сверхтвёрдых материалов, у которых твёрдость выше 40 ГПа.

Как правило, синтез сверхтвёрдых углеродных материалов требует высоких давлений (20–40 ГПа) и высоких температур ( $\sim 2000$  К). К началу работы над диссертацией фундаментальные исследования по синтезу новых твердых фаз  $BC_x$ , а также работы по определению упругих и оптических свойств углеродных материалов с большой концентрацией бора ( $BC_x$ ) и углерода ( $C_3N_4$ ) практически отсутствовали.

Почему важны эти материалы? Считается, что применение алмазов может позволить вывести электронику на новый уровень развития. Это связано с тем, что алмазы имеют самый низкий коэффициент теплопроводности и высокую твёрдость. Алмазы также прозрачны. К сожалению, из-за большой ширины запрещенной зоны ( $> 5$  эВ), нелегированные алмазы являются изоляторами и не могут быть использованы в качестве материала для электроники. Но, как и другие материалы с большой запрещенной зоной, проводимость алмаза может быть увеличена путём легирования его некоторыми элементами. В настоящее время в большинстве случаев в качестве легирующей примеси используют бор. Легированные бором алмазы являются p-полупроводниками.

Сверхпроводимость ( $T_c \sim 4$  К) была обнаружена в алмазах, легированных бором в процессе синтеза при высоких давлениях ( $\sim 9$  ГПа) и температуре (2500–2800 К), а также в поликристаллических гомоэпитаксиальных тонких алмазных плёнках, легированных бором. Однако максимальная температура сверхпроводящего перехода,  $T_c \sim 55$  К, была предсказана при концентрации бора между 20–30 % (с- $BC_3$ , с- $BC_4$ ). Такие материалы были синтезированы недавно.

Возможность получения алмазоподобных  $BC_x$  наноматериалов позволяет провести изучение проводимости и сверхпроводимости таких материалов, а также их упругих свойств. Сочетание высокого модуля упругости и высокой проводимости, которые могут быть настроены путём изменения соотношения В/С, и возможность напыления нанослоистых систем делает эти материалы привлекательными для широкого диапазона приложений в промышленности, особенно в электронной промышленности.  $BC_x$  наноалмазы являются потенциальными высокотемпературными сверхпроводниками, и их изучение имеет большое значение для понимания природы высокотемпературной сверхпроводимости. Преимущество применения алмазоподобных материалов в электронных устройствах заключается также и в том, что они могут существенно улучшить эксплуатационные характеристики изделий, в том числе и их срок службы, т.к. они химически инертны и устойчивы к механическим повреждениям. Возможность напыления алмазоподобных  $BC_x$  плёнок микронной и наноразмерной толщины с высокой концентрацией бора открывает путь широкого применения таких материалов в промышленности.

В последнее время графитоподобные нитриды углерода стали привлекать внимание возможностью их эффективного использования в задачах по расщеплению воды оптическими методами, по фоторазложению органических загрязнителей, по фотосинтезу под действием видимого света. Поиск новых фаз  $C_3N_4$  материалов представляет фундаментальный интерес и для физики твёрдого тела. Изучение свойств новых фаз  $C_3N_4$  материалов способно пролить свет на фундаментальные основы природы связи атомов азота в твёрдых фазах  $C_3N_4$  материалов. Ожидается, что понимание физической природы флуоресценции С-N наноматериалов приведёт к созданию новых флуоресцентных материалов на основе нитрида углерода с рекордными значениями квантового выхода флуоресценции, что, в свою очередь, позволит создать новые люминесцентные маркеры, безопасные для биологических клеток.

### **Цели и задачи диссертационной работы**

Целью исследований данной диссертации является получение и измерение упругих, электрических и сверхпроводящих свойств нового класса графитовых и алмазоподобных материалов из В-С-N треугольника,  $BC_x$  и  $CN_x$  материалов с высоким содержанием бора и азота, синтезированных при высоком и низком давлениях и высокой температуре. Условия получения В-С-N гетероалмазов и алмазоподобных В-С-N фаз должны быть аналогичными тем, которые используются при получении алмазоподобных углеродных материалов и кристаллических алмазов. Размеры образцов, получаемых в условиях высоких давлений и температур, обычно не превышают десятки микрон, являются твёрдыми и часто сильно

флуоресцентными, поэтому характеристика таких образцов требует разработки уникальных приборов и методов измерений.

Для достижения указанной цели в работе решались следующие задачи:

1. Изучение фазовой диаграммы систем В-С и С-N для получения новых бор- и азотсодержащих алмазоподобных углеродных материалов. Для этого требуется:

а) разработка средств и методов измерения для исследования фазовых переходов в системах  $BC_x$  и  $CN_x$  при высоких давлениях и температурах в камерах высокого давления с алмазными наковальнями (КВДАН), включая разработку установки лазерного нагрева в КВДАН, а также реализацию метода измерения распределения температуры на поверхности образца при лазерном нагреве, необходимого в силу сильной неоднородности этого распределения;

б) создание вакуумной установки импульсного лазерного осаждения алмазоподобных наноплёнок  $BC_x$  и разработка методов напыления с использованием этой установки. Изучение колебательных спектров и электрических свойств таких наноплёнок, полученных при различных режимах напыления.

2. Разработка средств и методов измерения для исследования получаемых углеродных материалов. Для этого требуется:

а) создание установки высокочастотного импульсного лазерного ультразвука для исследования поведения акустических свойств В-С-N материалов при высоких давлениях и температурах, а также для измерения упругих свойств В-С наноплёнок;

б) разработка теории распространения поверхностных акустических волн в твёрдых анизотропных плёнках, необходимой для изучения распространения поверхностных акустических волн и для измерения упругих свойств новых алмазоподобных В-С-N плёнок;

в) разработка количественных методов исследования рассеяния Мандельштама-Бриллюэна (МБР) и количественных методов измерения с использованием акустической микроскопии для изучения упругих свойств новых В-С-N материалов и для изучения упругих свойств новых  $BC_x$  и  $CN_x$  материалов, полученных при нормальных условиях и в условиях высоких давлений и температур;

г) разработка средств и методов измерения комбинационного рассеяния света (КРС) в нормальных условиях и в условиях высоких давлений и температур для изучения колебательных спектров синтезируемых образцов микронного размера новых материалов и В-С-N наноплёнок.

3. Поиск необычных свойств новых  $BC_x$  и  $CN_x$  материалов, таких как высокие модули упругости, высокая проводимость, высокая люминесценция и нелинейные оптические свойства.

## Научная новизна результатов и выводов

1. Впервые была синтезирована кубическая фаза  $\text{BC}_3$  (с- $\text{BC}_3$ ) путём прямого превращения из графитоподобной фазы g- $\text{BC}_3$  при давлении 39 ГПа и температуре 2200 К в нагреваемой лазером камере высокого давления с алмазными наковальнями. Набор данных рентгеновской дифракции (РД), электронной дифракции (ЭД), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ) позволяет нам заключить, что полученная фаза представляет собой гетеро-наноалмаз с- $\text{BC}_3$ .

2. Была создана первая в России установка по лазерному нагреву в камере высокого давления с алмазными наковальнями (ЛН-КВДАН). Уникальность установки состоит в том, что в ней был предложен и опробован новый метод измерения пространственного распределения температуры на поверхности образцов с относительной ошибкой измерений 2–3 % с пространственным разрешением 2 мкм, находящихся в условиях высоких давлений (вплоть до 100 ГПа) и температур в КВДАН, нагреваемых лазером высокой мощности (100 Вт). Основным компонентом системы является двойной перестраиваемый акустооптический фильтр (ДАОФ), синхронизированный с видеокамерой. Было продемонстрировано, что использование такого фильтра позволяет определять распределение температуры в диапазоне от 1000 до 3000 К с относительной ошибкой измерений 2–3 % с пространственным разрешением 2 мкм при высоких давлениях в КВДАН. Для измерения распределения температуры был предложен новый «гибридный метод» решения обратной задачи пирометрии, позволяющий проводить определение температуры и излучательной способности поверхности нагретого тела по данным мультиспектральных измерений спектра теплового излучения.

3. Было впервые предложено использование двойного перестраиваемого акустооптического фильтра для визуализации относительного распределения мощности инфракрасного излучения (ИК, 1070 нм) на поверхности образца в КВДАН. Одновременное измерение относительного распределения мощности инфракрасного излучения (ИК, 1070 нм) на поверхности образца и распределения температуры при лазерном нагреве образца в условиях высокого давления даёт возможность совместного контроля формы пятна ИК лазера и распределения температуры на поверхности нагреваемого образца. Использование двойного перестраиваемого акустооптического фильтра и анализ динамики спекл-паттернов позволяет определять температуру плавления металлов при лазерном нагреве.

4. Исследования синтеза новых фаз  $\text{BC}_x$  при низком и высоком давлениях дают основания сделать следующие выводы: (1) **химическое осаждение из газовой фазы при низком давлении при температуре 950 К приводит к синтезу «алмазоподобных карбидов бора» с высокими**

**концентрациями бора ( $0,66 < x < 4$ ), в которых доля  $sp^2$  связей и упругие свойства зависят от концентрации бора; (2) с увеличением концентрации бора уменьшается доля связей углерода с  $sp^2$ -гибридизацией и увеличивается доля связей с  $sp^3$ -гибридизацией, а также увеличивается модуль упругости.**

5. Для получения алмазоподобных  $BC_x$  плёнок было предложено использовать осаждение из газовой фазы. Данная идея базировалась на наблюдении, полученном в рамках диссертационной работы, что бор в газовой фазе является **катализатором образования  $sp^3$  связей** при осаждении углеродных материалов. Алмазоподобные  $BC_x$  плёнки были впервые получены методом импульсного лазерного осаждения. В качестве мишеней использовались таблетки, изготовленные из прессованного порошка графита с добавлением порошка бора в соотношении  $B/C=1/3$ . Важным выводом проведённых экспериментов является подтверждение теоретического предположения о том, что **кубические фазы с большим содержанием бора являются более стабильными, а соответствующие графитоподобные фазы – метастабильными.**

6. Исследование, проведённое с использованием атомно-силового микроскопа (АСМ) с проводящим наконечником, показало, что **проводимость плёнок имеет «зернистую» структуру**, содержащую области с низкой проводимостью, расположенные внутри зёрен плёнки, и области с высокой проводимостью, совпадающие с границами зёрен. Измерения, проведённые на поверхностях пиролитического графита и плёнки  $BC_3$  на подложке  $Al_2O_3$ , впервые продемонстрировали, что удельное сопротивление контактного наконечника внутри областей высокой проводимости плёнок  $BC_3/Al_2O_3$  в 410 раз ниже, чем у графита.

7. Для напыления тонких алмазоподобных борсодержащих плёнок была создана **вакуумная технологическая установка, в которой получены тонкие плёнки из образца  $g-BC_3$  методом импульсного лазерного осаждения.** Установка позволяет достигать вакуума до  $10^{-8}$  Па благодаря двухкамерной конструкции установки и малому объёму камеры. Использование установки импульсного лазерного осаждения позволило получить **алмазоподобные проводящие  $BC_3$  покрытия на зонд для атомно-силового микроскопа.**

8. Была разработана **теория распространения поверхностных акустических волн в слоистой системе, в которой скорости акустических волн в слое выше, чем в подложке.**

9. Были впервые проведены точные измерения **упругих свойств сверхтвёрдого, объёмного аморфного углерода, синтезированного из  $C_{60}$ , при давлении 13–13,5 ГПа и температуре 900–1000 °С.** Впервые были определены модули упругости **нанокристаллического  $c-BC_2N$  методом МБР.**

10. Измерения методом МБР при высоких давлениях фазы  $g-C_3N_4$  от 8 до 41,5 ГПа и методом электронного неупругого рентгеновского рассеяния от

5 до 26 ГПа не выявили структурного фазового перехода и, в отличие от графита, регибридизации  $sp^2-sp^3$  при этом давлении. Сравнение результатов наших измерений методами МБР и КРС с результатами, проведёнными для графита, показывает, что **наноматериалы, содержащие С-N-кольца, такие как С-N-нанотрубки, наночастицы или гипотетический С-N-графен, должны быть прочнее, чем те, которые содержат только С-С кольца.**

11. В рамках диссертационной работы была создана установка высокочастотного лазерного ультразвука в камере с алмазной наковальней (ЛУ-КАН), которая была совмещена с системой лазерного нагрева (ЛН) (ЛУ-ЛН-КВДАН), что позволило провести измерения скорости продольных и поперечных акустических волн при высоких давлениях и температурах, а также упругих свойств наноплёнок.

12. Были проведены первые измерения **спектров КРС графитовой фазы  $g-C_3N_4$  с использованием глубокого ультрафиолетового (УФ, 244 нм) и ближнего инфракрасного (ИК, 785 нм) лазеров для возбуждения КРС.** Показано, что спектры комбинационного рассеяния фаз  $g-C_3N_4$  существенно отличаются от спектров, измеренных с помощью КРС в видимой области. Спектры комбинационного рассеяния фазы  $g-C_3N_4$  демонстрируют два интенсивных пика около 691 и 988  $cm^{-1}$ .

13. Измерения спектров флуоресценции и квантового выхода графитовой ( $g-C_3N_4$ ) и сферической ( $s-C_3N_4$ ) модификаций нитрида углерода показали: (а) спектры флуоресценции модификаций  $s-C_3N_4$  и  $g-C_3N_4$  имеют сходные формы и расположение максимумов; однако **интенсивность флуоресценции в максимуме более чем на два порядка выше для  $s-C_3N_4$ , чем для  $g-C_3N_4$ ;** (б) измерения выявили необычно высокие значения квантового выхода флуоресценции для  $s-C_3N_4$ , достигающие 32 % при использовании лазера с длиной волны возбуждения 532 нм.

14. Обнаружен эффект усиления **антистоксовой флуоресценции для полых сфер из нитрида углерода.** Наклон логарифмической кривой (0,96) для интенсивности антистоксового пика позволяет сделать вывод о том, что тепловой механизм ответственен за усиление антистоксовой флуоресценции в наночастицах  $s-C_3N_4$ , возбуждаемых зелёным лазером высокой интенсивности.

15. Первое систематическое изучение деградации графитоподобного нитрида углерода показало, что при **длительном хранении  $g-C_3N_4$  постепенно теряет свои флуоресцентные свойства.** Была предложена модель деградации флуоресценции, основанная на измерениях инфракрасной спектроскопии.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

1. Совмещение системы лазерного нагрева в камере высокого давления с двойным перестраиваемым акустооптическим фильтром (ЛН-КВДАН-ДАОФ) позволяет одновременно контролировать (1) **относительное**

**распределение мощности** инфракрасного лазера (ИК, 1070 нм) на поверхности образца в камерах высокого давления; (2) **измерять распределение температуры** при лазерном нагреве образца при высоких давлениях. Разработанный метод может быть использован для *дистанционного измерения распределения температуры* в металлургической промышленности, планетологии и вулканологии.

2. Исследования упругих свойств и химических связей  $BC_x$  плёнок привели к гипотезе о возможности получения алмазоподобных плёнок методом осаждения из газовой фазы без водорода, который является катализатором образования  $sp^3$ -связанных атомов углерода. Эта гипотеза была подтверждена в экспериментах по осаждению алмазоподобных  $BC_x$  плёнок методом импульсного лазерного осаждения. Были получены алмазоподобные проводящие плёнки с рекордной для таких плёнок проводимостью. Сочетание высокого модуля упругости и высокой проводимости, значениями которых можно управлять путём изменения соотношения В/С, и возможность напыления нанослоистых систем, делает эти материалы привлекательными для широкого диапазона применений в промышленности, особенно в электронной промышленности. Преимущество алмазоподобных материалов в электронных устройствах заключается также и в том, что они должны увеличить продолжительность жизни изделий, т.к. они химически инертны и устойчивы к механическим повреждениям. Возможность напыления алмазоподобных  $BC_x$  плёнок микронной и наноразмерной толщины с высокой концентрацией бора открывает путь широкого применения таких материалов в промышленности.

3. Разработанная установка высокочастотного импульсного лазерного ультразвука открывает возможность не только изучать упругие свойства веществ при высоких давлениях, но и проводить измерения толщины и упругих свойств наноплёнок. Точность и простота таких измерений может быть использована для контроля толщины наноплёнок в электронной индустрии.

4. Разработанная в рамках диссертации теория распространения поверхностных акустических волн в упрочняющих покрытиях открывает возможность измерения упругих свойств таких покрытий, которые имеют широкое применение в электронике, нефтяной и автомобильной индустрии.

5. Разработанный новый гибридный метод обработки спектров теплового излучения позволяет не только сократить время вычислений для получения температуры нагретых тел и их излучательной способности, но и даёт возможность оценить ошибки измерений этих величин при дистанционном зондировании, и может быть использован для дистанционного зондирования Земли, Солнца и других планет.

6. Обнаружение аномально высокой флуоресценции  $s-C_3N_4$  наночастиц может привести к широкому применению этих наночастиц в области

светодиодной техники, поскольку в их изготовлении будут использоваться доступные и недорогие материалы, содержащие углерод и азот.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Высокие давления (40 ГПа и выше) и температуры вблизи 2000 К обеспечивают получение нанокристаллической кубической фазы с-BC<sub>3</sub> прямой трансформацией графитоподобной g-BC<sub>x</sub> фазы в алмазоподобную фазу.
2. Удельное сопротивление наноплёнок с толщиной от 20 до 300 нм и высокой концентрацией бора (BC<sub>x</sub>, 1 < x < 7), получаемых методом импульсного лазерного осаждения, достигает низких значений вплоть до ~1,4 мОм·см при 300 К, и оно уменьшается примерно в два раза при понижении температуры до ~100 К. Проводимость таких плёнок носит гранулярный характер.
3. Использование двойного акустооптического фильтра, позволяющего измерения пространственного распределения температуры на поверхности нагретых лазером образцов, и разработка нового алгоритма решения обратной задачи пирометрии, «гибридного метода», позволяют увеличить точность определения температур фазовых переходов в материалах в установке лазерного нагрева в камерах высокого давления.
4. Комбинация методов импульсного лазерного ультразвука и спектроскопии Мандельштама–Бриллюэна и использование разработанной теории распространения поверхностных волн в упрочняющих слоях, в которых скорость сдвиговой волны в слое выше, чем скорость подложки, позволяет (а) измерять скорости продольных и поперечных акустических волн в камерах высокого давления, (б) определять скорость поверхностной волны Рэлея при высоких температурах вплоть до 1070 К, (в) проводить измерения скорости скользящей продольной акустической волны в железе при давлении 22 ГПа и температуре 2590 К, а также (г) проводить измерения упругих

свойств наноплёнок с толщинами до нескольких нанометров, (д) проводить измерения упругих свойств алмазоподобных  $BC_x$  плёнок, а также плёнок из кубической фазы  $c-BN$ , модулей упругости нанокристаллического гетероалмаза  $c-BC_2N$ , синтезированного в условиях высоких давлений и температур, упругих констант сверхтвёрдого аморфного углерода, полученного из  $C_{60}$  при давлении 13–13,5 ГПа и температуре 900–1000 °С, упругих свойств  $g-C_3N_4$  при высоких давлениях от 8 до 41,5 ГПа.

5. Измерения спектров комбинационного рассеяния света фаз графитоподобных и алмазоподобных фаз с большим содержанием азота ( $g-C_3N_4$ ,  $g-BC_xN$ ,  $c-BC_2N$ ) возможно только с использованием ультрафиолетовых (244 нм) и инфракрасных (785 нм) лазеров.
6. Аномально высокий уровень флуоресценции, а также эффект усиления антистоксовой флуоресценции наблюдается лишь у сферической модификации нитрида углерода ( $s-C_3N_4$ ). У графитоподобной формы нитрида углерода  $g-C_3N_4$  квантовый выход флуоресценции на порядок ниже, чем у  $s-C_3N_4$ , и она в течение месяца теряет свои флуоресцентные свойства.
7. Наноматериалы, содержащие C-N-кольца, обладают жёсткостью выше, чем материалы, содержащие только C-C кольца. Это показано в работах по применению методов комбинационного рассеяния света и неупругого рассеяния рентгеновских лучей для изучения поведения  $g-C_3N_4$  при давлениях до 26 ГПа и для изучения фазовых переходов в меламине до 60 ГПа, в которых искажение C-N кольца не наблюдалось, в то время как в графите химические связи с  $sp^2$  гибридизацией переходят в связи с  $sp^3$  гибридизацией уже при 40 ГПа..

### **Апробация работы**

Основные результаты исследований докладывались на следующих международных и всероссийских конференциях:

1. Акустооптические и радиолокационные методы измерений и обработки информации, ARMIMP (Суздаль, 2014; Москва, 2017; Москва, 2018: Суздаль, 2023; Суздаль, 2024).
2. XXVII международная научная конференция. Волновая электроника и инфокоммуникационные системы (Санкт-Петербург, 2024).
3. Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления (Троицк, 2019; Москва, 2021; Москва, 2022; Москва, 2024).
4. Международная научно-техническая конференция. Оптические методы исследования потоков (Москва, 2023).
5. New Carbon Nanomaterials: Ultrathin Diamond Films (Москва, 2021).
6. Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (Троицк, 2018; Троицк, 2021).
7. IUCr High-Pressure Commission Workshop HPW-21 (Новосибирск, 2021).
8. EUROMAT, Materials Science and Technology in Europe (Stockholm, Sweden, 2019).
9. International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena (Moscow, 2019).
10. International Conference, Advanced Carbon Nanostructures (Saint-Petersburg, 2019, Saint-Petersburg, 2021).
11. European High Pressure Research Group Meeting (Aviero, Portugal, 2018).
12. High Pressure Mineral Physics Seminar (Saint Malo, France, 2017).
13. XXXII International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter (Эльбрус, 2017).
14. International Conference, GeoRaman (Honolulu, USA, 2004; Новосибирск, 2016).
15. Finnish-Russian Photonics and Laser Symposium PALS'15 (Саратов, 2015).
16. AIRAPT, International Conference on High Pressure Science and Technology (Honolulu, USA, 1999; Tokyo, Japan, 2009; Madrid, Spain, 2015).
17. Всероссийская акустическая конференция (Москва, 2014).
18. American Geological Fall Meeting (San Francisco, USA, 2006, 2008, 2010, 2013).
19. Microscopy and Microanalysis (Honolulu, USA, 2005).
20. Review of Progress in Quantitative Nondestructive Evaluation (Golden, USA, 2004),
21. International Symposium on Acoustical Imaging (Saarbrucken, Germany, 2003).
22. Materials Research Society Meeting (San Francisco, USA, 2001: San Francisco, USA, 2013).
23. US-Japan Symposium on Advances in NDT (Honolulu, USA, 1999).
24. Augustusburg Conference of Advanced Science, ACAS'99. (Halle-Wittenberg. Germany, 1999).
25. Annual Meeting of the American Society of Mechanical Engineers (ASME) (Anaheim, USA, 1998)

Работа выполнялась в рамках госбюджетного финансирования и при поддержке грантов: «Создание метода акустооптической видеоспектрометрии и его аппаратно-программного обеспечения для исследования пространственного распределения температуры при лазерном нагреве образцов, находящихся в алмазных наковальнях при сверхвысоких давлениях» (проект РФФИ 15-37-20646, 2015-2016), (в качестве исполнителя); "Изучение особенностей распространения коротких импульсов фокусированного ультразвука в слоистых системах для получения 3D акустических изображений и повышения точности методов локального измерения упругости" (проект РФФИ 15-02-04994-А, 2015-2016), (в качестве исполнителя); "Синтез В-С гетероалмазов при высоких и низких давлениях и исследования проводящих, сверхпроводящих и упругих свойств этих материалов" (проект РФФИ № 17-12-01535, 2017-2019), (в качестве руководителя); «Теоретическое и экспериментальное исследование твёрдости и прочности ультра- и сверхтвёрдых материалов. Расширение шкалы твёрдости» (проект РФФИ 12-12-00258, 2019-2021) (в качестве исполнителя).

По теме диссертации опубликовано 83 статей в изданиях, включённых в перечень ВАК и/или международные базы цитирования Web of Science и Scopus, 6 патентов РФ и 8 глав в монографиях, изданных в издательствах Academic Press, CRC Press, Taylor & Fransis, Wiley-VCH.

#### **Личный вклад автора**

Все результаты, представленные в работе, получены диссертантом лично, либо в соавторстве при его непосредственном участии.

#### **Структура и объем диссертации**

Диссертационная работа состоит из Введения, 8 глав и заключения, изложена на 279 страницах и содержит 96 рисунков, 7 таблиц, и 527 библиографических ссылок.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

В разделе **Общая характеристика работы** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы её основные задачи, показана научная новизна и практическая значимость результатов, представлены выносимые на защиту научные положения, а также структура диссертации.

Во **введении, в главе 1** (1) обсуждается потребность получения новых алмазоподобных и графитоподобных  $BC_x$  и  $CN_x$  материалов, и (2) проведён анализ литературных источников по возможности получения таких материалов при высоких и нормальных давлениях. Рассматриваются возможные сочетания необычных упругих, оптических и электрических свойств этих материалов, таких как твёрдость, проводимость,

сверхпроводимость и флуоресценция. Показано, что область стабильности алмазоподобных  $BC_x$  и  $CN_x$  материалов находится в области высоких давлений ( $> 40$  ГПа), поэтому их получение требует создания установки, позволяющей нагревать вещества при высоких давлениях.

В главе 2 рассматриваются методы получения гетероалмазов и алмазоподобных  $BC_x$  материалов: лазерный нагрев в КВДАН и импульсное лазерное осаждение. Приведено описание разработанной в России установки по лазерному нагреву в камерах высокого давления с алмазными наковальнями (ЛН-КВДАН) (Рисунок 1). Уникальность установки состоит в том, что в ней впервые был предложен и опробован новый метод для измерения пространственного распределения температуры на поверхности образцов с относительной ошибкой измерений 2–3 % с пространственным разрешением 2 мкм, находящихся в условиях высоких давлений (вплоть до 100 ГПа) и температур в КВДАН, нагреваемых лазером высокой мощности (100 Вт). Основным компонентом системы является двойной перестраиваемый акустооптический фильтр, синхронизированный с видеокамерой. Было продемонстрировано, что использование такого фильтра позволяет определять распределение температуры в диапазоне от 1000 до 3000 К с относительной ошибкой измерений 2–3 % с пространственным разрешением 2 мкм при высоких давлениях в КВДАН.

Для уменьшения времени расчёта излучательной способности и температуры поверхности нагретого тела, а также для определения экспериментальных ошибок измерений была предложена новая процедура решения задачи методом наименьших квадратов для уравнения Планка («гибридный метод»), позволяющая свести минимизацию функции суммы квадратов отклонений к одномерному поиску минимума. Было продемонстрировано, что установка позволяет изучать поведение вещества при высоких давлениях (до 80 ГПа) и температурах вплоть до 2400 К, а значит и получать новые алмазоподобные фазы из В-С-N системы.

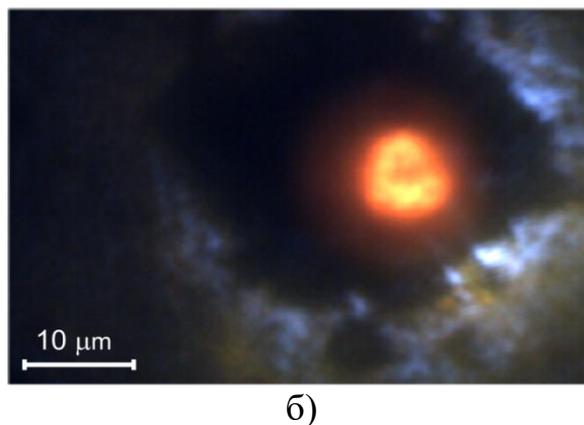
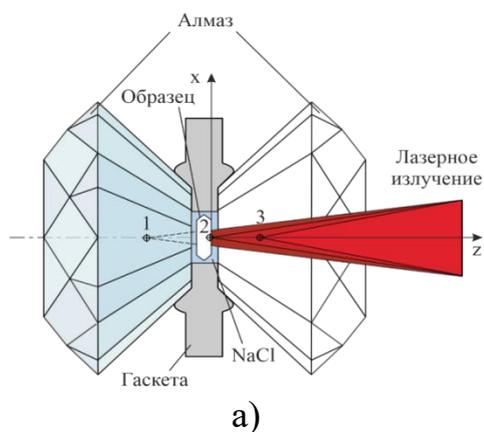


Рисунок 1. (а) Схематическое изображение лазерного нагрева в камере высокого давления с алмазными наковальнями. Стрелки на поверхности алмазов показывают направление приложения силы сжатия, (б) изображение образца пластины (Pt) во время лазерного нагрева. Мощность лазера 35 Вт.

Показано, что использование двойного акустооптического фильтра и анализ динамики спеклов позволяют не только определить температуру плавления вольфрамовой пластины, но и дают возможность изучить процесс плавления вольфрама при лазерном нагреве. Резкое изменение флуктуации спеклов особенно заметно при приближении температуры к температуре плавления. Положение максимума дисперсии спеклов возникает при температуре, когда достигается точка плавления.

Для напыления тонких алмазоподобных борсодержащих плёнок была создана вакуумная технологическая установка, в которой были получены тонкие плёнки из образца g-BC<sub>3</sub> методом импульсного лазерного осаждения (Рисунок 2). Установка позволяет достигать вакуума до 10<sup>-8</sup> Па благодаря двухкамерной конструкции установки и малому объёму камеры. Экспериментально полученные плёнки относятся к алмазоподобным.

В главе 3 рассматривается разработка методов изучения упругих, электрических и колебательных свойств В-С материалов. Описана разработка теории распространения поверхностных акустических волн в слоистой системе, в которой скорости акустических волн в слое выше, чем в подложке. Разработанная теория распространения поверхностных волн в таких средах позволила (1) описать распространение волн и (2) предсказать существование интерфейсных акустических волн. Существование таких волн было обнаружено в экспериментах с использованием рассеяния Мандельштама-Бриллюэна (МБР). Для изучения свойств сверхтвёрдых В-С-N образцов микронного размера, полученных в условиях высоких давлений и температур, использовалась спектроскопия МБР. Показано, что понимание физических механизмов МБР для твёрдых полупрозрачных и прозрачных тел и плёнок на подложке позволяет решать проблему акустической характеристики В-С-N материалов.

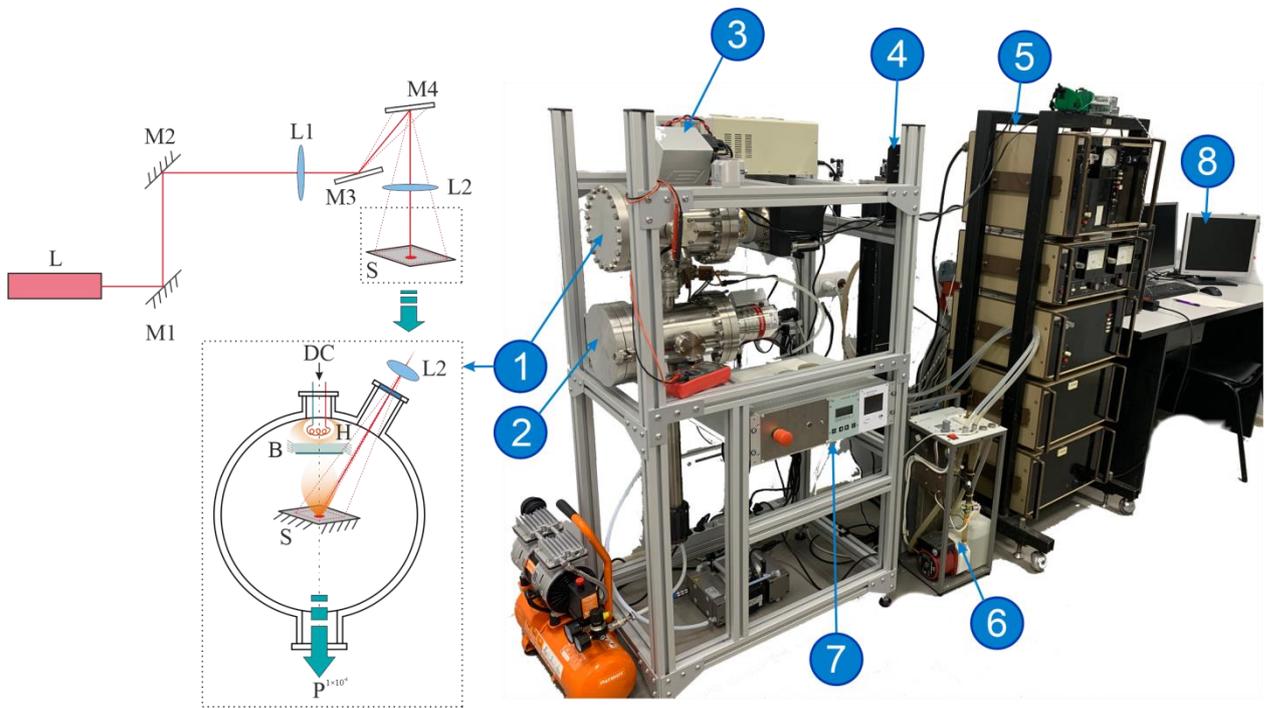


Рисунок 2. Схема вакуумной установки для напыления тонких плёнок методом лазерной абляции.  $M_1$ ,  $M_2$  – зеркала;  $L_1$ ,  $L_2$  – фокусирующая система линз;  $M_3$ ,  $M_4$  – сканирующие зеркала;  $H$  – нагреватель;  $B$  – подложка;  $S$  – мишень;  $P$  – вакуумная система. 1 – камера низкого вакуума от  $10^{-7}$  до  $10^{-10}$  Па, 1 – загрузочная камера до  $10^{-7}$  Па, 3 – сканатор, 4 – излучатель лазера, 5 – стойка вторичного электропитания, 6 – блок охлаждения лазера, 7 – блок управления турбомолекулярным насосом и турбиной, 8 – компьютер управления.

В разделе приведена теория поверхностной функции Грина для полубесконечных и слоистых анизотропных сред, разработанная А. Эвери. Применение МБР и метода функции Грина позволило провести измерения упругих свойств сверхтвёрдых  $BC_x$  и  $CN_x$  материалов и плёнок (Рисунок 3).

В рамках диссертационной работы был предложен новый метод и создана установка для измерения объёмных скоростей продольных и сдвиговых волн непрозрачного железного слоя в камерах высокого давления – лазерный ультразвук. Была разработана установка, на которой было проведено первое измерение скорости акустической волны в железе при давлениях вплоть до 24 ГПа в камере высокого давления в конфигурации "точечный источник – точечный приёмник" (Рисунок 4).

Было продемонстрировано, что метод лазерного ультразвука в сочетании с лазерным нагревом позволяет определить скорость поверхностной волны Рэлея при высокой температуре. В сплаве платины/родия (PtRh) измерения проводились при 1070 К. Измерения скорости скользящей продольной волны в железе проводились при давлении 22,0 ГПа и температуре 2590 К.

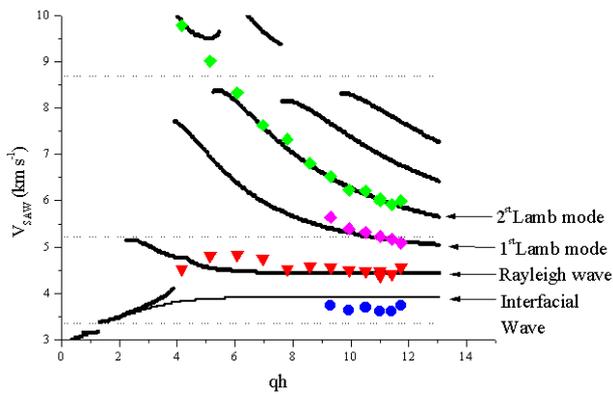


Рисунок 3. Дисперсионные кривые, рассчитанные с использованием функции Грина и экспериментальных результатов  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{GaAs}$ . Пунктирные линии — это сдвиговая отсечка (нижняя линия), продольная отсечка для GaAs (средняя линия) и продольная отсечка для  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (верхняя линия).

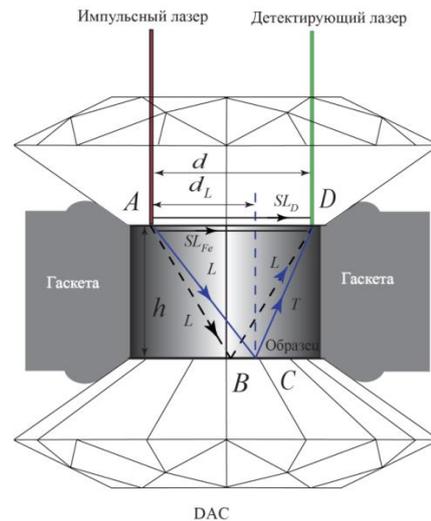


Рисунок 4. Схема распространения звуковых волн в КВДАН (конфигурация на отражение).

В главе 4 показаны первые прямые преобразования  $g\text{-BC}_3$  фазы в новую алмазоподобную фазу  $\text{BC}_3$  при высокой температуре (2200 K) и высоком давлении (39 ГПа). Использование методов рентгеновской дифракции, электронной трансмиссионной микроскопии, спектроскопии характеристических потерь энергии электронами позволило прийти к заключению, что полученная фаза является кубической нанофазой  $s\text{-BC}_3$  с размером зёрен 3–5 нм (Рисунок 5). Данные спектроскопии характеристических потерь энергии электронов показали, что атомы в кубической структуре соединены ковалентными связями в состоянии  $sp^3$  гибридизации.

В главе 5 описано использование импульсного лазерного осаждения из газовой фазы для получения алмазоподобных  $\text{BC}_x$  плёнок. Такой подход базировался на предположении, что атомы бора в газовой фазе являются катализаторами образования  $sp^3$  связей при осаждении углеродных материалов. В качестве мишеней использовались таблетки, изготовленные из прессованного алмазного порошка с добавлением порошка бора в соотношении  $\text{B/C}=1/3$ . Установлено, что внедрение атомов бора сопровождалось образованием химических связей с  $sp^3$  гибридизацией, а формирование графитовых  $sp^2$ -связей подавлялось.

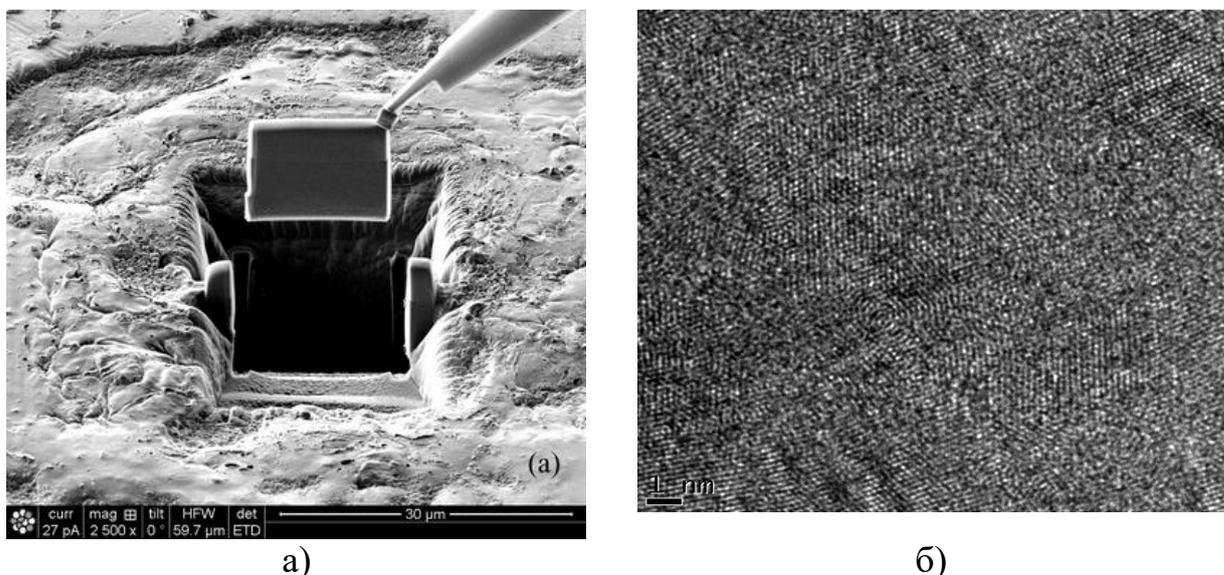


Рисунок 5. (а) СЭМ изображение удаления небольшого участка фазы  $c\text{-BC}_3$  на микроманипуляторе *in situ*. (б) ПЭМ-изображение фазы  $c\text{-BC}_3$  высокого разрешения, которое демонстрирует, что  $c\text{-BC}_3$  представляет собой единую однородный нанокристаллический материал размером зерен около 3-5 нм.

Один из важных выводов экспериментов по лазерному напылению заключается в подтверждении теоретического предположения о том, что кубические фазы с большим содержанием бора являются более стабильными, а соответствующие графитоподобные фазы – метастабильными. Следовательно, синтез  $\text{BC}_x$  фаз с большим содержанием бора всегда сопровождается формированием химических связей с  $sp^3$  гибридизацией. Это означает, что напыление тонких алмазоподобных  $\text{BC}_x$ -плёнок с большой концентрацией связей с  $sp^3$  гибридизацией возможно без водорода, катализатора формирования химических связей с  $sp^3$  гибридизацией при напылении чистого углерода.

Исследования на атомно-силовом микроскопе с проводящим наконечником показали, что проводимость  $\text{BC}_x$  плёнок, полученных методом импульсного лазерного осаждения, имеет «зернистую» структуру, содержащую области с высокой проводимостью, расположенные внутри зёрен плёнки, и области с низкой проводимостью, совпадающие с границами зёрен (Рисунок 6). Пространственное распределение зон проводимости после лазерного отжига имеет нерегулярную структуру, а его рисунок похож на рисунок песчаных дюн. Было показано, что удельное сопротивление контакта между наконечником и образцом внутри областей высокой проводимости плёнок  $\text{BC}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  в 410 раз ниже, чем у графита.

Использование установки импульсного лазерного осаждения позволило получить алмазоподобное проводящее  $\text{BC}_3$  покрытие зонда для атомно-силового микроскопа.

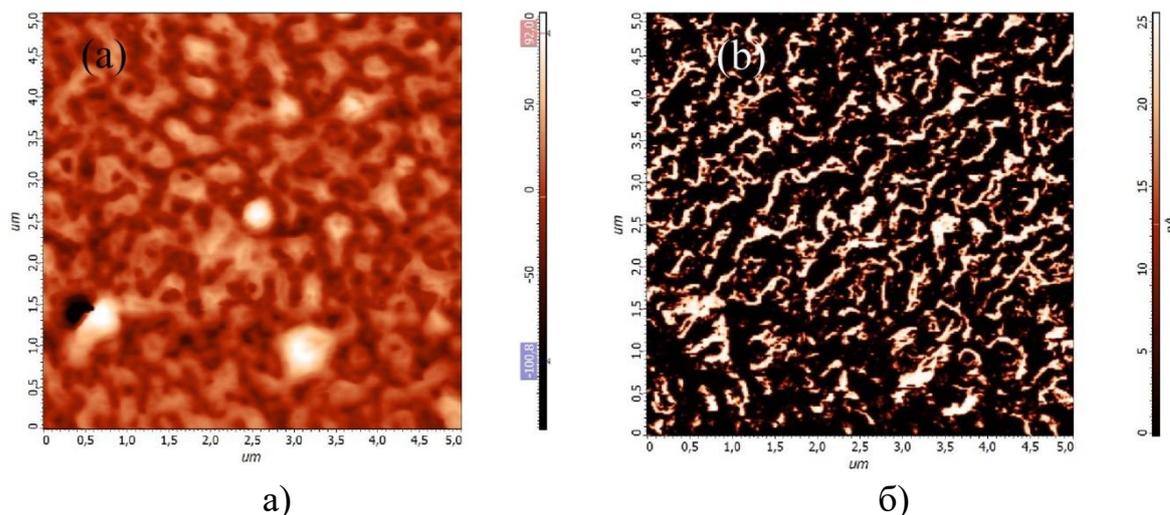


Рисунок 6. АСМ-изображения  $VC_3/Al_2O_3$  после импульсного лазерного осаждения: (а) АСМ-изображение поверхности образца; (б) АСМ-изображение поверхности образца, показывающее распределение проводимости.

В главе 6 приведены данные о проведении первых измерений упругих свойств сверхтвёрдого аморфного углерода (из  $C_{60}$ ) и нанокристаллического  $c-VC_2N$ , полученных при высоких давлениях и температурах. Экспериментальные значения скорости звука, показателя преломления, объёмного коэффициента и модуля сдвига близки к таковым для алмаза, что указывает, в основном, на наличие алмазоподобных связей  $sp^3$  в этих аморфных фазах и демонстрирует эффективность технологии синтеза под высоким давлением алмазоподобного аморфного углерода (на основе  $sp^3$ )

Исследования по синтезу новых фаз  $VC_x$  при низком и высоком давлении дают основания сделать следующие выводы: (1) химическое осаждение из газовой фазы при низком давлении при 950 К приводит к синтезу «алмазоподобных карбидов бора» с высокой концентрацией бора ( $0,66 < x < 4$ ), в которых как доля  $sp^2$ -связей, так и упругие свойства зависят от концентрации бора, (2) с увеличением концентрации бора мы видим уменьшение доли  $sp^2$ -связей углерода (и, соответственно, увеличение доли содержания  $sp^3$ -связей), а также увеличение модулей упругости. После лазерного нагрева при высоком давлении доля  $sp^3$  углеродных связей увеличивается в фазах  $VC_x$ , а связь атомов бора становится похожей на связь с  $c-VC_3$ . Во время синтеза или осаждения при низком давлении высокая концентрация бора приводит к образованию тетраэдрических участков в осаждённых фазах  $VC_x$ . Наша технология напыления открывает путь для промышленного применения твёрдых материалов  $VC_x$ .

Измерения фазы  $g-C_3N_4$  методом МБР при высоких давлениях (8-41,5 ГПа) и методом комбинационного неупругого рассеяния рентгеновских лучей в диапазоне давлений от 5 до 26 ГПа не выявили структурного фазового перехода. Сравнение результатов наших измерений (с помощью

МБР и неупругого комбинационного рассеяния рентгеновских лучей) с результатами, полученными для графита, показывает, что наноматериалы, содержащие С-N-кольца, такие как С-N-нанотрубки, наночастицы или гипотетический С-N-графен, должны быть прочнее, чем те, которые содержат только С-С кольца. Этот факт позволяет заключить, что гипотетический  $C_3N_4$  графен может быть самым жёстким одномерным материалом с толщиной слоя один атом.

В главе 7 представлены расчёты гексагональных графеноподобных  $BC$ ,  $BC_3$  и  $BC_7$  структур и проведено сравнение энергии колебаний этих структур с энергией вибрации графена. Высоочастотные колебания “G” (при  $1559\text{ см}^{-1}$  в графене) похожи на колебания в структурах В-С, но В слегка искажает атомное смещение мод, связанных с гексагональными структурами С (Рисунок 7). С другой стороны, графеноподобные  $BC$ ,  $BC_3$  и  $BC_7$  имеют второй тип высоочастотных колебаний решётки “D” (около  $1350\text{ см}^{-1}$ ), которого нет в графене, и на который сильно влияет В. Для изучения графитовых фаз  $BC_x$  ( $g\text{-}BC_x$ ) применялась ультрафиолетовая (УФ) и видимая спектроскопия комбинационного рассеяния света. Спектры комбинационного рассеяния фаз  $g\text{-}BC_x$ , возбуждаемых УФ-лазером на длине волны 244 нм, имеют один основной пик: пик G (примерно на  $1590\text{ см}^{-1}$ ) и не имеют пика D (около  $1350\text{ см}^{-1}$ ), характерного для спектров комбинационного рассеяния неупорядоченных графитовых фаз. Пик D можно обнаружить во всех фазах  $g\text{-}BC_x$ , если для возбуждения комбинационного рассеяния используются зелёные (534 нм) или ближние инфракрасные (785 нм) лазеры. Было обнаружено, что положения пиков G и D не зависят (в пределах экспериментальных ошибок) от соотношения В/С.

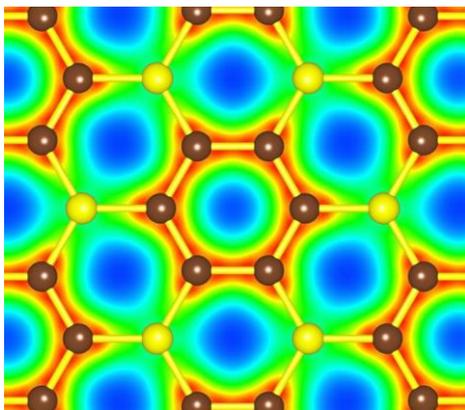


Рисунок 7. Распределение плотности электронного заряда  $g\text{-}BC_3$ .

Использование комбинационного рассеяния для изучения фазового перехода в графитовой фазе  $g\text{-}BC_8$  при высоких давлениях до 84 ГПа показало, что, как и в случае с графитом, (а) в  $g\text{-}BC_8$  при давлении 35 ГПа происходит фазовый переход, и (б)  $g\text{-}BC_8$  превращается в фазу высокого давления. Фазовый переход при высоком давлении в системе  $BC_8$  обратим.

В главе 8 приведены результаты измерения спектров комбинационного рассеяния света (КРС) новой сверхтвёрдой фазы кубического  $\text{BC}_2\text{N}$  с лазерным возбуждением в УФ и в видимом диапазонах. Пик КРС на частоте  $1326\text{ см}^{-1}$  был отнесён к продольной оптической (LO) моде кубического  $\text{BC}_2\text{N}$ , в то время как поперечная оптическая (TO) мода в спектрах отсутствует. Измерения комбинационного рассеяния в ближнем ИК диапазоне фазы  $g\text{-BC}_x\text{N}$ , полученные различными методами, показали, что сигналы комбинационного рассеяния у всех неупорядоченных фаз имеют пики, аналогичные неупорядоченному графиту. Смещение D пика в  $g\text{-BC}_x\text{N}$  ( $1300\text{ см}^{-1}$ ) по сравнению с положением этого пика у графита ( $1355\text{ см}^{-1}$ ) можно объяснить дисперсией положения D пика с длиной волны возбуждения. Линия КРС с центром в  $1260\text{ см}^{-1}$  наблюдается только для образцов с высокой степенью кристалличности и только для спектров КРС, полученных при высоких давлениях и температурах.

Приведены результаты первых измерений спектров комбинационного рассеяния графитовой фазы  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  с использованием лазерного возбуждения в ультрафиолетовом (244 нм) и ближнем инфракрасном (785 нм) диапазонах оптического спектра (Рисунок 8). Показано, что спектры комбинационного рассеяния УФ и ИК фаз  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  существенно отличаются от спектров КРС, измеренных в видимой области. Спектры УФ и ИК КРС фазы  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  имеют два интенсивных пика на частотах  $691$  и  $988\text{ см}^{-1}$ . Эти пики предварительно отнесены к различным типам дыхательных мод кольца s-триазина.

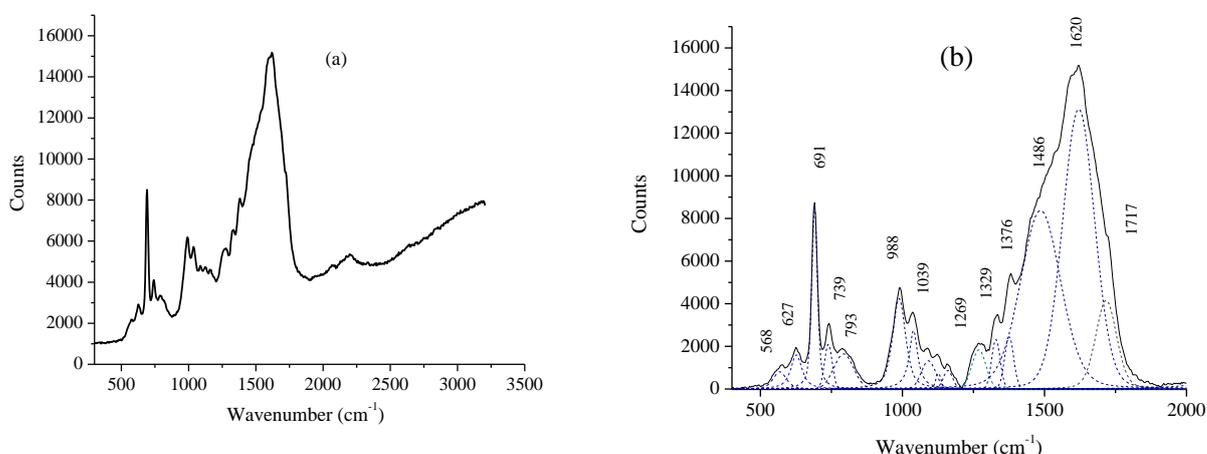


Рисунок 8. УФ спектр КРС (244 нм) фазы  $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{I})$ : (a) исходный спектр без коррекции фона; (b) низкочастотный диапазон спектра после коррекции фона и смещения. Время интеграции составило 10 минут, увеличение УФ объектива 40х, мощность лазера 0,3 мВт.

Измерения спектров флуоресценции и квантового выхода графитовой ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ) и сферической ( $s\text{-C}_3\text{N}_4$ ) модификаций нитрида углерода показали: (a) Спектры флуоресценции модификаций  $s\text{-C}_3\text{N}_4$  и  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  имеют сходные

формы и расположение максимумов. Однако интенсивность флуоресценции в максимуме более чем на два порядка выше для  $s\text{-C}_3\text{N}_4$ , чем для  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ . (б) Измерения выявили необычно высокие значения квантового выхода флуоресценции для  $s\text{-C}_3\text{N}_4$ , достигающие 32 % при использовании лазера с длиной волны возбуждения 532 нм. При использовании лазера с длиной волны 633 нм интенсивность при длине волны 617 нм (ниже длины волны лазера) составляет 44 % от интенсивности флуоресценции при максимуме флуоресценции при длине волны 647 нм. Высокое значение квантового выхода люминесценции для  $s\text{-C}_3\text{N}_4$  объясняется сферической формой фазы. (в) Количественные измерения флуоресценции  $s\text{-C}_3\text{N}_4$  показали, что они могут быть использованы в качестве эффективного флуоресцентного зонда.

Измерения спектров флуоресценции графитовой ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ) и сферической ( $s\text{-C}_3\text{N}_4$ ) модификаций нитрида углерода в зависимости от интенсивности зеленого лазера показали, что при увеличении интенсивности лазерного излучения максимум флуоресценции смещается в антистоксову сторону для полых сфер из нитрида углерода (Рисунок 9). Такое явление не наблюдалось для частиц графитоподобного нитрида углерода. Максимум антистоксовой флуоресценции наночастиц  $s\text{-C}_3\text{N}_4$  наблюдался при длине волны 480 нм. Стоксовый (обычный) компонент увеличивает интенсивность лазера до 98 мВт, а затем начинает снижаться (Рисунок 9а).

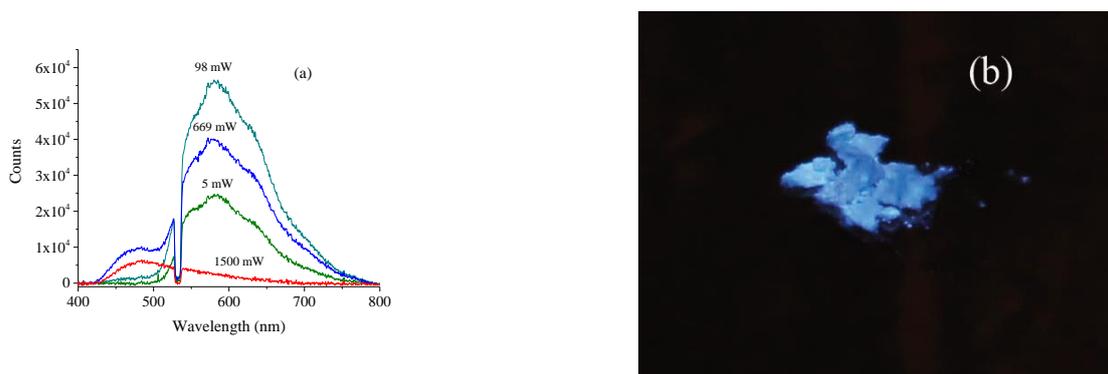


Рисунок 9. (а) Зависимость сигнала флуоресценции  $s\text{-C}_3\text{N}_4$  от мощности. (б) Фотографии порошка  $s\text{-C}_3\text{N}_4$ , освещённого зелёным лазером мощностью 1500 мВт.

Отношение интенсивности антистоксового пика (с центром на длине волны 480 нм) к интенсивности стоксова пика (с центром на длине волны 582 нм) составляло  $I_{484/582} = 6,4 \cdot 10^{-3}$  при низком уровне интенсивности (5 мВт) с использованием зеленого импульсного лазера, тогда как оно увеличилось до  $I_{484/582} = 2,27$  при высоком уровне интенсивности лазера (1500 мВт). Наклон логарифмической кривой (0,96) для интенсивности антистоксового пика позволяет сделать вывод о том, что тепловой механизм ответственен за усиление антистоксовой флуоресценции в наночастицах  $s\text{-C}_3\text{N}_4$ , возбуждаемых зелёным лазером высокой интенсивности.

Первое систематическое изучение деградации графитоподобного нитрида углерода показало, что при длительном хранении  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  постепенно теряет свои флуоресцентные свойства. Изучение изменения положения пиков инфракрасного поглощения по спектру позволяет дать объяснение деградации флуоресценции  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ . Можно выявить три основных механизма. Первый механизм и третий механизм – это присоединение водорода к центрам с не поделённой парой электронов, что приводит к критическому изменению флуоресцентных свойств. Вторым механизмом – адсорбция воды, которая накапливается не только на поверхности материала, но и, возможно, проникает между слоями, что влечёт некоторое ухудшение флуоресценции.

Изучение поведения наиболее интенсивных пиков спектра КРС меламина на частотах 677 и 985  $\text{см}^{-1}$  не показывает никакого фазового перехода или каких-либо признаков образования связей  $sp^3$  вплоть до давлений 60 ГПа. Сравнение поведения пиков КРС графита и меламина под давлением приводит нас к выводу, что  $\text{C}_3\text{N}_3$ , или кольцо C-N, более жесткое, чем кольцо графита C-C. Прогнозируется, что для синтеза твердой фазы  $\text{C}_3\text{N}_4$  необходимо найти способ нагрева  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  до 2000–2500 К при давлениях выше 60 ГПа. Наблюдалось, что моды при 3100–3500  $\text{см}^{-1}$  снижались («смягчались»), а интенсивность пиков снижалась под действием высокого давления.

## СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах, включённых в перечень ВАК и/или международные базы цитирования Web of Science и Scopus

1. **Zinin**, P.V., Ming, L.C., Kudryashov, I., Konishi, N., Sharma, S.K. Raman spectroscopy of the  $\text{BC}_3$  phase obtained under high pressure and high temperature // J. Raman Spectrosc. 2007. V.38, №. 10. P. 1362-1367.
2. **Zinin**, P.V., Ming, L.C., Ishii, H.A., Jia, R., Acosta, T., Hellebrand, E. Phase transition in  $\text{BC}_x$  system under high-pressure and high-temperature: Synthesis of cubic dense  $\text{BC}_3$  nanostructured phase // J. Appl. Phys. 2012. V.111, №. 11. P. 114905.
3. **Zinin**, P.V., Liu, Y.S., Burgess, K., Ciston, J., Jia, R., et al. Elastic properties,  $sp^3$  fraction, and Raman scattering in low and high pressure synthesized diamond-like boron rich carbides // J. Appl. Phys. 2014. V.116, №. 13. P. 9.
4. **Zinin**, P.V., Ryabova, A.V., Davydov, V.A., Khabashesku, V., Boritko, S., et al. Anomalous fluorescence of the spherical carbon nitride nanostructures // Chem. Phys. Lett. 2015. V.633, P. 95-98.
5. Jia, R., Amulele, G., **Zinin**, P.V., Odake, S., Eng, P., et al. Elastic and inelastic behavior of graphitic  $\text{C}_3\text{N}_4$  under high pressure // Chem. Phys. Lett. 2013. V.575, P. 67-70.

6. **Zinin**, P.V., Ming, L.C., Sharma, S.K., Khabashesku, V.N., Liu, X.R., et al. Ultraviolet and near-infrared Raman spectroscopy of graphitic C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> phase // Chem. Phys. Lett. 2009. V.472, №. 1-3. P. 69-73..
7. Hubble, H.W., Kudryashov, I., Solozhenko, V.L., **Zinin**, P.V., Sharma, S.K., Ming, L.C. Raman studies of cubic BC<sub>2</sub>N, a new superhard phase // J. Raman Spectrosc. 2004. V.35, №. 10. P. 822-825.
8. Tkachev, S.N., Solozhenko, V.L., **Zinin**, P.V., Manghnani, M.H., Ming, L.C. The elastic moduli of the superhard cubic BC<sub>2</sub>N phase by Brillouin scattering // Phys. Rev. B 2003. V.68, №. 68. P. 052104(3).
9. **Zinin**, P.V., Solozhenko, V.L., Malkin, A.J., Ming, L.C. Atomic force microscopy studies of cubic BC<sub>2</sub>N, a new superhard phase. // J. Mater. Sci. 2005. V.40, №. 11. P. 3009-3011.
10. **Zinin**, P.V., Ming, L.C., Kudryashov, I., Konishi, N., Manghnani, M.H., Sharma, S.K. Phase transformation in the BC1.6 phase under high pressure and high temperature // J. Appl. Phys. 2006. V.100, №. 1. P. 013516.
11. Lowther, J.E., **Zinin**, P.V., Ming, L.C. Vibrational energies of graphene and hexagonal structured planar B-C complexes // Phys. Rev. B. 2009. V.79(2009). №. 3. P. 033401
12. **Zinin**, P.V., Ming, L.C., Sharma, S.K., Liu, Y., Hong, S.M. Ultraviolet Raman spectroscopy of the graphitic BC<sub>x</sub> phases // Diam. Relat. Mater. 2009. V.18, №. 9. P. 1123-1128.
13. Fominski, V.Y., Romanov, R.I., Vasil'evskii, I.S., Safonov, D.A., Soloviev, A.A., et al. Pulsed laser modification of layered B-C and mixed BC<sub>x</sub> films on sapphire substrate // Diam. Relat. Mater. 2021. V.114, P. 108336.
14. Fominski, V.Y., Romanov, R.I., Vasil'evskii, I.S., Safonov, D.A., Soloviev, A.A., et al. Structural, electrical and mechanical properties of BC<sub>x</sub> films prepared by pulsed laser deposition from mixed and dual boron-diamond/graphite targets // Diam. Relat. Mater. 2019. V.92, №. 1. P. 266-277.
15. В.Ю. Фоминский, Р.И. Романов, А.А. Соловьев, И.С. Васильевский, Д.А. Сафонов, А.А. Иванов, П.В. **Zinin**, В.П. Филоненко. Особенности импульсного лазерного отжига пленок BC<sub>3</sub> на сапфировой подложке.// *Письма в журн. техн. физики*. 2019. V.45, №. 9. P. 26-29.
16. Р. И. Романов, В. Ю. Фоминский, П. В. **Zinin**, И. А.Троян, Д. В. Фоминский, П. С. Джумаев, В.П. Филоненко. Влияние бора на структуру и проводимость тонких пленок, получаемых лазерной абляцией алмаза при 700°C”. *Письма в журн. техн. физики*. **44**(12) 16-24// Tech. Phys. Lett. 2018. V.44, №. 6. P. 511-514.
17. Ming, L.C., **Zinin**, P., Meng, Y., Liu, X.R., Hong, S.M., Xie, Y. A cubic phase of C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> synthesized in the diamond-anvil cell // J. Appl. Phys. 2006. V.99, №. 3. P. 033520.

18. Ming, L.C., **Zinin**, P.V., Liu, X.R., Nakamoto, Y., Jia, R. Synthesis of dense BC<sub>x</sub> phases under high-pressure and high-temperature // J. Phys .Conf. Ser. 2010. V.215, №. 1. P. 012135.
19. Богомолов, А.Б., **Zinin**, П.В., Павлов, И.Т., Галкин, А.С., Головин, А.Л., Исследование деградации флуоресцентных свойств графитовых структур нитрида углерода g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> // Светотехника. 2022. Т.5, №. С. 59-66.
20. **Zinin**, P.V., Prakapenka, V., Burgess, K., Odake, S., Chigarev, N., Sharma, S. Combined laser ultrasonics, laser heating and Raman scattering in diamond anvil cell system // Rev. Sci. Instrum. 2016. V.87, №. 12. P. 123908.
21. Machikhin, A.S., Batshev, V.I., **Zinin**, P.V., Shurygin, A.V., Khokhlov, D.D., et al. Acousto-optic videospectrometry for measuring the spatial temperature distribution in microobjects // Instruments Exp. Techn. 2017. V.2, P. 1–6.
22. Machikhin, A.S., **Zinin**, P.V., Shurygin, A.V., Khokhlov, D.D. Imaging system based on a tandem acousto-optical tunable filter for in situ measurements of the high temperature distribution // Opt. Lett. 2016. V.41, №. 5. P. 901-904.
23. Булатов, К.М., Быков, А.А., Гапонов, М.И., **Zinin**, П.В., Кутуза, И.Б., Мачихин, А.С., Мантрова, Ю.В., Разработка методов изучения поведения вещества в экстремальных условиях: высокие давления и температуры // Физические основы приборостроения. 2017. Т.6, №. 3 С. 72-82.
24. Bulatov, K.M., Mantrova, Y.V., Bykov, A.A., Gaponov, M.I., **Zinin**, P.V., et al. Multi-spectral image processing for the measurement of spatial temperature distribution on the surface of the laser heated microscopic object // Computer Optics. 2017. V.41, №. 6. P. 864-868.
25. Богомолов, А.Б., Кулаков, С.А., **Zinin**, П.В., Кутвицкий, В.А., Булатов, М.Ф. Получение флуоресцентных композитных материалов на основе графитоподобного нитрида углерода. // Оптика и спектроскопия. 2020. Т.128, №. 7. С. 910-913.
26. Bogomolov, A.B., **Zinin**, P.V., Kulakov, S.A., Kutvitsky, V.A., Bulatov, M.F., Kutuza, I.B. Effect of the nanoparticle composition on the fluorescence of carbon nitride coatings // J. Phys. Conf. Ser. 2019. V.1421, P. 012040.
27. Solozhenko, V., Solozhenko, E., **Zinin**, P., Ming, L., Chen, J., Parise, J. Equation of state and phase stability of turbostratic carbon nitride // J. Phys. Chem. Solids. 2003. V.64, №. 8. P. 1265-1270.
28. Odake, S., **Zinin**, P.V., Hellebrand, E., Prakapenka, V., Liu, Y.S., et al. Formation of the high pressure graphite and BC<sub>8</sub> phases in a cold compression experiment by Raman scattering // J. Raman Spectrosc. 2013. V.44, №. 11. P. 1596-1602.
29. **Zinin**, P.V., Kudryashov, I., Konishi, N., Ming, L.C., Solozhenko, V.L., Sharma, S.K. Identification of the diamond-like B-C phase by confocal Raman spectroscopy // Spectrochim. Acta, Part A. 2005. V.61, №. 10. P. 2386-2389.

30. **Zinin, P.**, Acosta-Maeda, T.E., Misra, A.K., Sharma, S.K. Enhancement of the anti-Stokes fluorescence of hollow spherical carbon nitride nanostructures by high intensity green laser // *Nanomaterials*. 2021. V.11, P. 2529.
31. P.S. Martyanov, P.V. **Zinin** and S.A. Titov. "Development of a high frequency ultrasonic setup for measuring the parameters of thin films". *Journal of Physics: Conference Series*. 2021. V. 2127. P. 012057.
32. **Zinin, P.**, Burgess, K., Prakapenka, V., Sharma, S.K., Chigarev, N., Gusev, V. Combined laser ultrasonics, and Raman scattering in diamond anvil cell system operating in the transmission configuration // *J. Phys .Conf. Ser.* 2017. V.950 P. 042013
33. **Zinin, P.V.**, Bykov, A.A., Machikhin, A.S., Troyan, I.A., Bulatov, K.M., et al. Measurement of the temperature distribution on the surface of the laser heated specimen in a diamond anvil cell system by the tandem imaging acousto-optical filter // *High Pressure Res.* 2019. V.39, №. 1. P. 131-149.
34. Chigarev, N., **Zinin, P.**, Li-Chung, M., Amulele, G., Bulou, A., Gusev, V. Laser generation and detection of longitudinal and shear acoustic waves in a diamond anvil cell // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V.93, №. 18. P. 181905.
35. Machikhin, A.S., **Zinin, P.V.**, Shurygin, A.V. Acousto-optic Imaging System for In-situ Measurement of the High Temperature Distribution in Micron-size Specimens // *Physics Procedia* 2015. V.70, №. P. 733-736.
36. Мачихин, А.С., Батшев, В.И., **Zinin, П.В.**, Шурыгин, А.В., Хохлов, Д.Д., et al. Акустооптический видеоспектрометр для измерения пространственного распределения температурв микрообъектов // *Приборы и техника эксперимента* 2017. V.2, P. 1-6.
37. Мантрова, Ю.В., **Zinin, П.В.**, Булатов, К.М., Быков, А.А. Измерение распределения коэффициента излучения и температуры поверхности вольфрама, нагретого излучением мощного лазера // *Оптический журнал* 2020. V.87, №. 11. P. 10-20.
38. **Zinin, P.**, Mantrova, Y., Grishaev, P., Bulatov, K., Kutuza, I. Analysis of statistical uncertainties of non-contact temperature and emissivity measurements in the optical and near infrared ranges // *Measurement*. 2024. V.229, P. 114376.
39. Bulatov, K.M., **Zinin, P.V.**, Mantrova, Y.V., Bykov, A.A., Gaponov, M.I., et al. Simultaneous measurements of the two-dimensional distribution of infrared laser intensity and temperature in a single-sided laser-heated diamond anvil cell // *Comptes Rendus Geoscience* 2019. V.351, №. 2-3. P. 286-294.
40. Bulatov, K.M., **Zinin, P.V.**, Bykov, A.A. Determination of the Melting Point of Solids by the Imaging Acousto-Optical Filter // *J. Surf. Investigat.* 2020. V.14, №. 5. P. 1092-1096.
41. **Zinin, П.В.**, Быков, А.А., Ляшенко, А.И., Белых, А.Ю., Андреев, А.В., et al., Разработка метода импульсного лазерного напыления для получения алмазоподобных наноплёнок с большой концентрацией бора // *Физические основы приборостроения* 2022. Т.11, №. 4 С. 1-6.

42. Филоненко, В.П., Ножкина, А.В., Романов, Р.И., **Zinin**, П.В., Титов, С.А., *et al.*, Синтез новых материалов в системе бор-углерод // Стекло и керамика 2017. №. 12 С. 15-20.
43. Filonenko, V.P., **Zinin**, P.V., Zibrov, I.P., Anokhin, A.S., Kukueva, E.V., Lyapin, S.G., V.Y., F. Synthesis of star-shaped boron carbide microcrystallites under high pressure and high temperatures // Crystals. 2018. V.8, №. 12. P. 448.
44. **Zinin**, P.V., Nozhkina, A.V., Romanov, R.I., Filonenko, V.P., Titov, S.A., *et al.* Synthesis, characterization of elastic and electrical properties of diamond-like BC<sub>x</sub> nano-phases synthesized under high and low pressures // MRS Adv. 2018. V.3, №. 1-2. P. 45-52.
45. **Zinin**, P.V., Romanov, R.I., Fominski, V.Y., Filonenko, V.P., Troyan, I.A., *et al.* Influence of nanosecond laser irradiation on the structure and conductivity of BC<sub>x</sub> films // J. Phys .Conf. Ser. 2019. V.1238, P. 012008.
46. Андреев, А.В., Белых, А.Ю., Быков, А.А., **Zinin**, П.В., Ляшенко, А.И., *et al.*, Разработка метода импульсного лазерного напыления для получения алмазоподобных наноплёнок с большой концентрацией бора // Физические основы приборостроения 2022. Т.11, №. 4 С. 1-6.
47. Bykov, A.A., **Zinin**, P.V., Bulatov, K.M., Filonenko, V.P., Kutuza, I.B. Raman spectroscopy for studying the synthesis of conducting BC<sub>3</sub> hetero-diamonds in a high pressure cell under high temperature // J. Phys .Conf. Ser. 2020. V.1556, P. 012045.
48. Popov, M.Y., Churkin, V.D., Kulnitskiy, B.A., Kirichenko, A.N., Bulatov, K.M., *et al.* Transformation of diamond to fullerene-type onions at pressure 70 GPa and temperature 2400 K // Nanotechnology. 2020. V.31, №. 31. P. 315602.
49. Churkin, V., Kulnitskiy, B., **Zinin**, P., Blank, V., Popov, M. The Effect of Shear Deformation on C-N Structure under Pressure up to 80 GPa // Nanomaterials. 2021. V.11, №. 4. P. 828.
50. Khorobrykh, F., Bulatov, K., Kutuza, I., **Zinin**, P., Kulnitskiy, B., *et al.* High pressure and high temperature phase transformations of covalent triazine-based frameworks // Mater. Chem. Phys. 2023. V.308, P. 128312.
51. **Zinin**, P.V., Manghnani, M.H., Tkachev, S., Zhang, X., Lyapin, A.G., Brazhkin, V.V., Trojan, I.A., Acoustic microscopy and surface Brillouin scattering of amorphous carbon pressure-synthesized from C<sub>60</sub>, in Materials Research Society Symposium Proceedings Vol.675. Nanotubes, Fullerenes, Nanostructured and Disordered Carbon. Symposium. 2001, MRS. p. W11.9.1-W11.9.6.
52. Burgess, K., Prakapenka, V., Hellebrand, E., **Zinin**, P.V. Elastic characterization of platinum/rhodium alloy at high temperature by combined laser heating and laser ultrasonic techniques // Ultrasonics. 2014. V.54, №. 4. P. 963–966.

53. **Zinin**, P.V., Chigarev, N., Mounier, D., Bulou, A., Ming, L.C., Acosta, T., Gusev, V. Evaluation of elastic properties of iron in diamond anvil cell by laser ultrasonics technique // *J. Phys. Conf. Ser.* 2010. V.215, №. 1. P. 012053.
54. Lefeuvre, O., **Zinin**, P., Briggs, G.A.D., Every, A. Surface wave dispersion beyond cutoff for a fast layer on a slow substrate // *Appl. Phys. Lett.* 1998. V.72, №. 7. P. 856-857.
55. **Zinin**, P., Lefeuvre, O., Briggs, G.A.D., Zeller, B.D., Cawley, P., Kinloch, A.J., Thompson, G.E. Anomalous behaviour of leaky surface waves for stiffening layer near cutoff // *J. Appl. Phys.* 1997. V.82, №. 3. P. 1031-1035.
56. Lefeuvre, O., **Zinin**, P., Briggs, G.A.D. Leaky surface waves propagating on a fast on slow system and the implications for material characterization // *Ultrasonics*. 1998. V.36, №. 1-5. P. 229-232.
57. Lefeuvre, O., Pang, W., **Zinin**, P., Comins, J.D., Every, A.G., et al. Determination of the elastic properties of a barrier film on aluminium by Brillouin spectroscopy // *Thin Solid Films* 1999. V.350, №. 1-2. P. 53-58.
58. **Zinin**, P., Lefeuvre, O., Briggs, A. Measurement of a stiffening layer density by acoustic microscopy // *J. Mater. Sci. Lett.* 1999. V.18, №. 4. P. 259-261.
59. **Zinin**, P., Lefeuvre, O., Briggs, A., Zeller, B.D., Cawley, P., et al. Determination of density and elastic constants of a thin phosphoric acid-anodized oxide film by acoustic microscopy // *J. Acoust. Soc. Am.* 1999. V.106, №. 5. P. 2560-2567.
60. **Zinin**, P., Manghnani, M., Tkachev, S., Askarpour, V., Lefeuvre, O., Every, A. Brillouin spectroscopy of surface modes in thin-film  $\text{Si}_3\text{N}_4$  on GaAs // *Phys. Rev. B*. 1999. V.60, №. 4. P. 2844-2850.
61. **Zinin**, P., Manghnani, M.H., Zhang, X., Feldermann, H., Ronning, C., Hofsass, H. Surface Brillouin scattering of cubic boron nitride films // *J. Appl. Phys.* 2002. V.91, №. 7. P. 4196-4204.
62. Berezina, S., **Zinin**, P.V., Schneider, D., Fei, D., Rebinsky, D.A. Combining Brillouin spectroscopy and laser-SAW technique for elastic property characterization of thick DLC films // *Ultrasonics*. 2004. V.43, №. 2. P. 87 - 93.
63. Weise, W., **Zinin**, P., Boseck, S., Angular spectrum approach for imaging of spherical-particles in reflection and transmission SAM, in *Acoustical Imaging*, P. Tortoli and L. Masotti, Editors. 1996, Plenum Press: New York. p. 707-712.
64. **Zinin**, P., Weise, W., Lobkis, O., Boseck, S. The theory of three-dimensional imaging of strong scatterers in scanning acoustic microscopy // *Wave Motion*. 1997. V.25, №. 3. P. 213-236.
65. Weise, W., **Zinin**, P., Boseck, S. Modelling of inclined and curved surfaces in the reflection scanning acoustic microscope // *J. Microsc.* 1994. V.176, №. 3. P. 245-253.
66. Weise, P., **Zinin**, T. Wilson, G. A. D. Briggs, S. Boseck. Imaging of spheres with the confocal scanning optical microscope // *Optics Lett.* V. 21. № 22. P. 1800-1802.

67. Weise, W., **Zinin**, P., Boseck, S. Modeling of inclined and curved surfaces in the reflection scanning acoustic microscope // *J. Microsc.* 1994. V.176, №. Pt3. P. 245-253.
68. Schubert, F., Koehler, B., **Zinin**, P. Numerical time-domain simulation of wave propagation and scattering in acoustic microscopy for subsurface defect characterization // *Testing, Reliability, and Application of Micro- and Nano-Material Systems III* 2005. V.5766, P. 106-117.
69. **Zinin**, П.В., Пракапенка, В., Вургесс, К., Великовский, Д.Ю., Экспериментальное изучение генерации и распространения коротких наносекундных акустических импульсов при высоких давлениях в алмазных наковальнях методом лазерного ультразвука” // *Ученые Записки Физического Факультета МГУ.* 2014. Т.6, №. С. 146314.
70. Chigarev, N., **Zinin**, P., Mounier, D., Bulou, A., Ming, L.C., T., A., Gusev, V. Analysis of ultrasonic echoes induced by pulsed laser action on iron film in a diamond anvil cell // *High Pressure Res.* 2010. V.30, №. 1. P. 78-82.
71. Chigarev, N., **Zinin**, P., Mounier, D., Bulou, A., Zerr, A., Ming, L.C., Gusev, V. Laser ultrasonic measurements in a diamond anvil cell on Fe and the KBr pressure medium // *J. Phys. Conf. Ser.* 2011. V.278, P. 017012.
72. **Zinin**, P., Liu, X.R., Jia, R., Sharma, S.K., Ming, L.C., Kutuza, I.B., Troyan, I. Bonding, elastic and vibrational properties in low and high pressure synthesized diamond-like BCx phases // *J. Phys. Conf. Ser.* 2017. V.278, P. 2011.
73. A. A. Bykov, I. B. Kutuza, P. V. **Zinin**, A. S. Machikhin, I. A. Troyan, K. M. Bulatov, V. I. Batshev, Y. V. Mantrova, M. I. Gaponov, V. B. Prakapenka, S. K. Sharma. Combined laser heating, and tandem acoustooptical filter for 2-D temperature distribution on the surface of the heated microobject // *J. Phys. Conf. Ser.* 2018. V. 946. P. 012085.
74. Быков, А.А., Андреев, А.В., Корнеева, А.А., Краснобородько, С.Ю., **Zinin**, П.В., Импульсное лазерное осаждение проводящего алмазоподобного покрытия на зонды для атомно-силового микроскопа // *Физические основы приборостроения.* 2023. Т.12, №. 4 С. 100-105.
75. Manghnani, M.H., Tkachev, S., **Zinin**, P.V., Zhang, X., Brazhkin, V.V., Lyapin, A.G., Trojan, I.A. Elastic properties of superhard amorphous carbon pressure-synthesized from C<sub>60</sub> by surface Brillouin scattering // *Phys. Rev. B* 2001. V.6412, №. 12. P. 121403.
76. Белых, А.Ю., Булатов, К.М., Хоробрых, Ф.С., **Zinin**, П.В. Лазерный ультразвук для измерения скорости ультразвуковых волн в образце из фуллерена при давлении в 12 Гигапаскалей // *Физические основы приборостроения.* 2023. Т.12, №. 4 С. 54-59.
77. Павлов, Е.В. Бармина, М.И. Жильникова, Г. А. Шафеев, П.В. **Zinin**, В.П. Филоненко, А.Л. Васильев. Получение сферических наночастиц карбида бора, инкапсулированных в графитовую оболочку. Российские нанотехнологии. 2022. V. 17. № 6. P. 723-729.

78. Manghnani, M.H., Wang, Y., Li, F., **Zinin**, P., Rafaniello, W., Elastic and vibrational properties of B<sub>4</sub>C to 21 GPa, in *Advances in High Pressure Physics*, M.H. Manghnani, W. Nellis, and M.F. Nicol, Editors. 2000, Universities Press: India. p. 945-950.
79. Lowther, J.E., **Zinin**, P.V., Ming, L.C. Vibrational energies of graphene and hexagonal structured planar B-C complexes // *Phys. Rev. B* 2009. V.79, №. 3. P. 033401.
80. **Zinin**, П.В., Великовский, Д.Ю., Шарма, С.К., Мисра, А.К., Филоненко, В.П., et al., Спектроскопия комбинационного рассеяния графитоподобных В-С-Н материалов в ближней инфракрасной области // *Стекло и керамика*. 2019. №. 12 С. 3 – 10.
81. Н.А. Иванцова, М.А. Ветрова, Е.Н.Кузин, Н.Н.Гаврилова, Д.С.Захарова, А.Б.Богомоллов, П.В.**Zinin**. Фотоокислительная деструкция нитрофураля в присутствии графитового нитрида углерода. *Хим. промышленность сегодня*. 2022. №. 1. P. 6-13.
82. Liu, X.R., **Zinin**, P.V., Ming, L.C., Acosta, T., Sharma, S.K., Misra, A.K., Hong, S.M. Raman spectroscopy of melamine at high pressures // *J. Phys .Conf. Ser.* 2010. V.215, №. 1. P. 012045.
83. Otake, S., **Zinin**, P.V., Ming, L.C. Raman spectroscopy of melamine at high pressures up to 60 GPa // *High Pressure Res.* 2013. V.33, №. 2. P. 392-398.

#### Главы в монографиях

1. Riedel, R., Wiehl, L., Zerr, A., **Zinin**, P., Kroll, P., Superhard Materials, in *Handbook of Solid State Chemistry*, Dronskowski, Kikawa, and Stein, Editors. 2017, Wiley-VCH: Weinheim. p. 175-200.
2. **Zinin**, P.V., Arnold, W., Weise, W., Berezina, S., Theory and Applications of Scanning Acoustic Microscopy and Scanning Near-Field Acoustic Imaging, in *Ultrasonic Nondestructive Evaluation: Engineering and Biological Material Characterization*, T. Kundu, Editor. 2012, Taylor & Francis: Boca Raton. p. 612-687.
3. Beghi, M.G., Every, A.G., **Zinin**, P.V., Brillouin Scattering Measurement of SAW Velocities for Determining Near-Surface Elastic Properties, in *Ultrasonic Nondestructive Evaluation: Engineering and Biological Material Characterization*, T. Kundu, Editor. 2004, CRC Press: Boca Raton. p. 581-651.
4. **Zinin**, P.V., Quantitative Acoustic Microscopy of Solids, in *Handbook of Elastic Properties of Solids, Liquids, and Gases. Volume I: Dynamic Methods for Measuring the Elastic Properties of Solids*, M. Levy, et al., Editors. 2001, Academic Press: New York. p. 187-226.
5. **Zinin**, P.V., Quantitative Acoustic Microscopy, in *Modern Acoustical Techniques for the Measurement of Mechanical Properties*, M. Levy and H.E. Bass, Editors. 2001, Academic Press: New York. p. 135-187.
6. Beghi, M.G., Every, A.G., Prakapenka, V., **Zinin**, P.V., Measurement of the Elastic Properties of Solids by Brillouin Spectroscopy, in *Ultrasonic*

Nondestructive Evaluation: Engineering and Biological Material Characterization, T. Kundu, Editor. 2012, Taylor & Francis: Boca Raton. p. 540-612.

7. **Zinin**, P.V.Weise, W., Theory and applications of acoustic microscopy, in Ultrasonic Nondestructive Evaluation: Engineering and Biological Material Characterization, T. Kundu, Editor. 2004, CRC Press: Boca Raton. p. 654-724.
8. **Zinin**, P.V.Manghnani, M.H., Elasticity Characterization of Covalent (B-C-N-Si) Hard Materials and Films by Brillouin scattering, in Advances in Materials Characterization, G. Amarendra and M.H. Manghnani, Editors. 2006, CRC Press: London. p. 184-211.

### Патенты

1. К.М Булатов, П.В. **Zinin**. Способ калибровки пространственной спектральной чувствительности мультиспектральной камеры. Патент на изобретение. № 2820544 от 05 июня 2024 г., НТЦ УП РАН.
2. А.Б. Богомолов, М.Ф. Булатов, П.В. **Zinin**, Кутвицкий В.А., Кулаков, С.А. Светодиод белого света с композитным люминофором. Патент на изобретение. № 2780382, 2022.
3. А.Б. Богомолов, М.Ф. Булатов, П.В. **Zinin**, Кутвицкий В.А., Кулаков, С.А. Способ получения композитного фотокатализатора на основе нитрида углерода и диоксида титана активным под действием электромагнитного излучения видимого и ультрафиолетового диапазона. Патент на изобретение. № RU 2 758 946 С1, 2021.
4. М.Ф. Булатов, П.В. **Zinin**, Богомолов, А.Б., Кутвицкий В.А., Кулаков, С.А. Способ получения нитрида углерода, обладающего аномально высоким уровнем флуоресценции под действием лазерного излучения видимого диапазона. Патент на изобретение. № RU 2690810 С1, 2019.
5. А.Б. Богомолов, М.Ф. Булатов, П.В. **Zinin**, Кутвицкий В.А., Кулаков, С.А. Способ получения композитного материала, обладающего высоким уровнем флуоресценции под действием электромагнитного излучения видимого диапазона. Патент на изобретение. RU 2 725 796 С1, 2020.
6. А.С. Мачихин, А.А. Быков, П.В. **Zinin**. «Способ бесконтактного измерения пространственного распределения температуры и излучательной способности объекта». Патент на изобретение. RU 2715089, 2020.

### Публикации в других рецензируемых изданиях

1. V.A. Brotsman, N. S. Lukonina, A. A. Eliseev, I. N. Ioffe, A. A. Goryunkov, F. S. Khorobrykh, S. A. Klimin, B. A. Kulnitskiy, E. A. Skryleva, I. B. Kutuza, P. V. **Zinin**, M. Yu. Popov. "Thermal and high-pressure induced transformation of homofullerene C<sub>60</sub>(CF<sub>2</sub>)". Mater. Chem. Phys. 2024. V. 331. p 130142.
2. Ю.В. Мантрова, П.А. Гришаев, П.В. **Zinin**, К.М. Булатов. «Учёт линейной зависимости излучательной способности нагретых тел от длины

- волны в пирометрии». Физ. основы приборостроения. 2023. V. 12. № 4. P. 46-53.
3. К.М. Булатов, А.А. Быков, П.В. **Zinin**, И.В. Малыхина. Калибровка мультиспектральных оптических систем с использованием акустооптического фильтра. Физ. основы приборостроения. 2023. V. 12. № 2. P. 32-37.
  4. P. Titov, A.V. Burlakova, P.V. **Zinin**, A.N. Bogachenkov. "Measurement of ultrasound in yolk and blastula of fish embryo in vivo". Ultrason. 2023. V. 132. P. 106963.
  5. К.М. Булатов, П.В. **Zinin**, П.А. Носов, Н. А. Храмов. «Моделирование каустики пучка инфракрасного лазера в ячейке высокого давления». Приборы и техника эксперимента. 2023. №1. P. 1-8.
  6. К.М. Bulatov, P.V. **Zinin**, A.A. Bykov, I.V. Malykhina. "RGB color camera for dynamical measurements of high temperature distribution on a surface of the heated solid". Computer Optics. 2023. V. 47. № 1. P. 48-52.
  7. Pavlov, A. L. Vasiliev, A. Ivanova, V. P. Filonenko, I. P. Zibrov, P. V. **Zinin**. "Analysis of the structure of star-shaped pentagonal boron carbide microcrystals". Scripta Mater. 2023. V. 222 P. 115023.
  8. М.В. Ванюшин, П.В. **Zinin**, П.А. Носов. "Исследование возбуждения колебаний в объектах миллиметрового масштаба". Физические основы приборостроения. 2022. V. 11. № 4. P. 30-39.
  9. С. А. Титов, А. Б. Бурлаков, П. В. **Zinin**, А. Н. Богаченков. Измерение скорости звука в тканях эмбрионов костистых рыб. Известия Академии Наук. Серия Физическая. 2021. V. 85. № 1. P. 140-144.
  10. M.Y. Popov, V. D. Churkin, B. A. Kulnitskiy, A. N. Kirichenko, K. M. Bulatov, A. A. Bykov, P. V. **Zinin**, V. Blank. Transformation of diamond to fullerene-type onions at pressure 70 GPa and temperature 2400 K. Nanotechnology. 2020. V. 31. P. 315602.
  11. С. А. Титов, П. В. **Zinin**. Формирование ультразвуковых изображений через слои с неизвестными параметрами. Акустич. Журн. 2020. V. 66. № 2. P. 198-203.
  12. С. А. Титов, П. В. **Zinin**. Ультразвуковая визуализация в слоистых объектах с помощью разложения пространственно – временного сигнала в спектр плоских волн. Известия Академ. Наук. Сер. Физ. 2020. V. 84. №. 1. P. 96-100.
  13. А. А. Bykov, P. V. **Zinin**, K. M. Bulatov, D. D. Khokhlov, I. V. Kutuza. Compensation of spectral image shift in AOTF-based system. J. Phys. Conf. Ser. 2019. V. 1421. P. 012031.
  14. P. Anastasiadis, P. V. **Zinin**. High-frequency time-resolved scanning acoustic microscopy for biomedical applications. Open Neuroimaging J. 2018. V. 12. № 1. P. 69-85.
  15. A.V. Spivak, E.S. Zakharchenko, E.V. Limanov, K.M. Bulatov, A.A. Bykov, L.S. Ismailova, P.V. **Zinin**, O.G. Safonov, Yu. A. Litvin. Investigation at 25 - 45

- GPa of solid solutions of the lowermantle ferrobridgmanite (Mg,Fe)SiO<sub>3</sub> in a diamond anvil cell with laser heating. *Experiment in GeoSci.* 2018. V. 24. № S1. P. 101-104.
16. P. **Zinin**, L. Tatsumi-Petrochilos, L. Bonal, J. Hammer, S. Gilder, M. Fuller. Raman spectroscopy of the titanomagnetites: calibration of the intensity of Raman peaks as a sensitive indicator of the Ti content. *Amer. Mineralogist.* 2011. V. 96. № 10. P. 1537-1546.
  17. V. **Zinin**, J. S. Allen III. Reply to Comment on Deformation of biological cells in the acoustical field of the oscillating bubble. *Phys. Rev. E.* 2010. V. 82. № 3. P. 033901.
  18. L. Dong, P. V. **Zinin**, L. C. Ming, J. P. Cowen. Iron coated pottery granules for arsenic removal from drinking water. *J. Hazard. Mater.* 2009. V. 168. № 2-3. P. 626–632.
  19. S. Beard, B. R. Frost, P. Fryer, A. McCaig, R. Searle, B. Ildefonse, P. **Zinin**, S. K. Sharma. Onset and progression of two-stage serpentinization and magnetite formation in olivine-rich troctolite, core 227, IODP hole U1309D. *J. Petrology.* 2009. V. 50. № 3. P. 387-403.
  20. A. K. Misra, S. K. Sharma, L. Kamemoto, P. V. **Zinin**, Q. Yu, N. Hu, L. Melnick. Novel micro-cavity substrates for improving the Raman signal from sub-micron size materials. *Appl. Spectrosc.* 2009. V. 63. № 3. P. 373-377.
  21. V. **Zinin**, J. S. Allen III. "Deformation of biological cells in the acoustical field of the oscillating bubble". *Phys. Rev. E.* 2009. V. 79. № 2. P. 021910.
  22. E. C. Weiss, R. M. Lemor, G. Pilarczyk, P. V. **Zinin**. Mechanical properties of single cells". *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Contr.* 2007. V. 54. № 11. P. 2257-2271.
  23. P. V. **Zinin**, A. Misra, L. Kamemoto, Q. Yu, S. K. Sharma. Emulated transmission confocal Raman microscopy. *J. Opt. Soc. Amer.* 2007. M. 24. № 11. P. 2779-2783.
  24. E. C. Weiss, R. M. Lemor, G. Pilarczyk, P. Anastasiadis, P. V. **Zinin**. Imaging of focal contacts of chicken heart muscle cells by high-frequency acoustic microscopy. *Ultrasound Med. Biol.* V. 33. (8) 1320-1326 (2007).
  25. K. Bernland, B. Köhler, P. V. **Zinin**, D. Fei, D. A. Rebinsky. Combined FIB technique with acoustic microscopy to detect steel-DLC interface defects. *Diam. Relat. Mater.* V. 15. № 9. P. 1405-1411.
  26. P. V. **Zinin**, J. S. Allen III, V. M. Levin. The mechanical resonances of bacteria cells. *Physical. Review E.* 2005. V. 72 P. 61907.
  27. D. Fei, D. A. Rebinsky, P. **Zinin**, B. Koehler, "Imaging defects in thin DLC coatings using high frequency scanning acoustic microscopy". in D.O. Thompson, D. E. Chimenti eds., *Rev. Progress Quantitative Nondestruct. Eval.* 2004. V. 24B. Plenum Press, New York. P. 976-983.
  28. P. **Zinin**, M. H. Manghnani, C. Newton, R. A. Livingston. Acoustic microscopy of steel reinforcing bar in concrete. *J. Nondestruct. Eval.* 2002. V. 21. № 4. P. 283-287.

29. P. **Zinin**, M. H. Manghnani, Y. C. Wang R. A. Livingston. Detection of cracks in concrete composites using acoustic microscopy. *NDT&E Internat.* 2000. V. 33. № 5. P. 283 – 287.
30. M. Prasad, M. H. Manghnani, Y. C. Wang, P. **Zinin**, R. A. Livingston. “Acoustic microscopy of Portland cement mortar aggregate/paste interfaces”. *J. Mater. Sci.* 2000. V. 35. № 14. P. 3607-3613.
31. W. Weise, P. **Zinin**, G. A. D. Briggs, T. Wilson, S. Boseck. Examination of the two-dimensional pupil function in coherent scanning microscopes using spherical particles. *J. Acoust. Soc. Amer.* 1998. V. 104. № 1. P. 181-191.
32. P. **Zinin**, W. Weise, T. Zhai, G. A. D. Briggs, S. Boseck. Determination of the defocused transfer function of a confocal reflection microscope by imaging of a sphere. *Optik.* 1997. V. 107. № 2. P. 45-48.
33. W. Weise, P. **Zinin**, T. Wilson, G. A. D. Briggs, S. Boseck. Imaging of spheres with the confocal scanning optical microscope. *Optics Lett.* 1996. V. 21. № 22. 1800-1802.
34. O. I. Lobkis, K. I. Maslov, T. Kundu, P. V. **Zinin**. Spherical inclusion characterization by acoustic microscope: Axisymmetric case. *J. Acoust. Soc. Amer.* V. 1996. V. 99. № 1. P. 33-45.
35. O. I. Lobkis, T. Kundu, P. V. **Zinin**. A theoretical analysis of acoustic microscopy for spherical cavities. *Wave Motion.* 1995. V. 21. № 2. P. 183-201.
36. K. I. Maslov, P. V. **Zinin**, O. I. Lobkis, T. Kundu.  $V(z)$  curves formation of solid spherical microparticles in scanning acoustic microscopy. *J. Microsc.* 1995. V. 178. № 2. P. 125-133.
37. P. **Zinin**, W. Weise, O. Lobkis, O. Kolosov, S. Boseck. Fourier optics analysis of spherical particles image formation in reflection acoustic microscopy. *Optik.* 1994. V. 98. № 2. P. 45-60.
38. W. Weise, P. **Zinin**, S. Boseck. Modeling of inclined and curved surfaces in the reflection scanning acoustic microscope. *J. Microsc.* 1994. V. 176. № 3. 245-253.
39. P. V. **Zinin**, O. V. Kolosov, O. I. Lobkis, K. I. Maslov. Imaging of spherical objects in a reflecting acoustic microscope. *Acoustical Phys.* 1993. V. 39. № 4. P. 343-346.
40. P. V. **Zinin**. A theoretical analysis of sound attenuation mechanisms in blood and in the erythrocyte suspensions. *Ultrason.* 1992. V. № 30. № 1. P. 25-34.
41. O. V. Kolosov, K. Yamanaka, O. I. Lobkis, P. V. **Zinin**. Direct spatial evaluation of the point-spread function of axially symmetric and asymmetric acoustic imaging focusing systems using a spherical ball reflector. *NDT & E International.* V. 25. (4-5), 219-220 (1992).
42. O. V. Kolosov, O. I. Lobkis, K. I. Maslov, P. V. **Zinin**. The effect of the focal plane position on the images of spherical objects in the reflection acoustic microscope. *Acoust. Lett.* 1992. V. 16. № 4. P. 84-88.
43. P. V. **Zinin**. Theory of ultrasound attenuation in blood and erythrocyte suspensions. *Biophys. (USSR).* 1992. V. 37. № 1. P. 92-97.

44. P. V. **Zinin**, O. I. Lobkis. Formation of sphere images in acoustic microscope. *Sov. Phys. Acoust.* 1991. V. 37. № 4. P. 365-368.
45. O. I. Lobkis, P. V. **Zinin**. Acoustic microscopy of spherical object. Theoretical approach. *Acoust. Lett.* 1990. V. 14. № 9. P. 168-172.
46. P. V. **Zinin**, V. M. Levin, R. G. Maev. Natural oscillation of biological microspecimens. *Biophys. (USSR)*. 1987. V. 32. № 1. P. 202-210.
47. P. V. **Zinin**, V. M. Levin, R. G. Maev. Sound attenuation in a suspension of structured microscopic particles. *Soviet Phys. Acoust.* 1987. V. 33. № 5. P. 515-518.
48. P. V. **Zinin**, V. M. Levin, O. I. Lobkis, R. G. Maev. Radiation pressure forces in the focal region of acoustic microscope. *Soviet Phys. Acoust.* 1986. V. 32. № 6. P. 489-492.
49. P. V. **Zinin**, O. I. Lobkis, R. G. Maev. Sound scattering by a disk in the focal region of an acoustic microscope. *Soviet Phys. Acoust.* 1986. V. 32. № 5. P. 428-429.
50. V. M. Levin, R. G. Maev, P. V. **Zinin**. Biological microobject's natural oscillations. General approach. *Studia Biophys.* 1985. V. 109. № 2-3. P. 191-197.

### **Выражаю благодарность**

1. Сотрудникам НТЦ УП РАН за помощь в создании установок лазерного нагрева в камерах высокого проведения и проведении экспериментов: И.Б. Кутузе, К.М. Булатову, А.А. Быкову, А.С. Мачихину, С.А. Титову, М.Ф. Булатову, С. Ю. Краснобородько, Ф. С. Хоробрых, А. М. Ломоносову, В.Э. Пожару, В.И. Батшеву, О. В. Польшиковой
2. Аспирантам НТЦ УП РАН: П.А. Гришаеву, А.Б. Богомолу, Ю. В. Мантровой
3. Сотрудникам других институтов: Ю.М. Попову, В.П. Филоненко, И. А.Трояну, И. С. Павлову, Р. И. Романову, А. Л. Васильеву, А. Ивановой, С.В. Рашенко

Подписано в печать 16.05.2022 г.

Заказ № 04. Тир. 100. П.л. 1,25.

Отпечатано в ФГБУН НТЦ УП РАН,  
117342, Москва, ул. Бутлерова, д. 15.