

Aszteroida-becsapódáshoz  
köthető összetett  
gyémántszerkezetek

MTA doktori rövid értekezés tézisei

Németh Péter PhD

ELKH Csillagászati és Földtudományi Kutatóközpont  
Földtani és Geokémiai Intézet

Budapest, 2023

# 1. Bevezetés

Az aszteroida-becsapódások eredményeként létrejövő sokk-metamorfózis naprendszerünk alapvető bolygóformáló geológiai folyamata. A becsapódáskor keletkező hatalmas – több km/s – sebességű lökeshullám rövid ideig (nano – mikromásodpercekig) tartó gyors nyomás- és hőmérsékletváltozásokat gerjeszt [1]. Az esetenként akár több 10 GPa-t elérő nyomás és 1000 °C feletti hőmérséklet, valamint ezzel együtt járó szélsőséges termodinamikai viszonyok új, különleges szerkezetek képződéséhez vezethetnek, amelyek vizsgálatával betekintést nyerhetünk a lökeshullám átalakító folyamatába [2-6].

Körülbelül 50 000 évvel ezelőtt egy feltehetőleg 11 km/s sebességgel száguldó, megközelítőleg 60 méteres – főként vas és nikkellal ötvözetből álló – aszteroida csapódott be Észak-Arizona felföldi területére, a mai Flagstaff településtől (Arizona, USA) keletre, létrehozva a mintegy 200 m mély és 1,2 km átmérőjű Meteor-krátert, vagy más néven Barringer-krátert [7]. A becsapódás, amely becslések szerint 10 megatonna TNT-nek – több, mint 600 hirosimai atombomba együttes erejének – felelt meg, intenzív lökeshullámot generált, amely egyaránt érintette a becsapódás területén lévő kőzeteket, valamint az aszteroidából fennmaradt Canyon Diablo vasmeteorit darabjait [7].

Kutatók már 1891-től a Canyon Diablo meteorit fém szerkezetébe ágyazott, erős savaknak ellenálló, nagykeménységű és kocka alakú szén – a közleményekben gyakran gyémántnak nevezett – anyag jelenlétéről számoltak be

[8-12]. Ez a „gyémánt” hamarosan a kutatások középpontjába került. 1967-ben Frondel és Marvin a vasmeteorit darabjaiból egy új – a jólismert köbös szimmetriájú gyémánttól eltérő – hexagonális szerkezetű gyémántmódosulatot írtak le [13]. Feltételezték, hogy az új anyag kialakulása az extrém becsapódási körülményekhez köthető és a módosulatot a híres krisztallográfus, Dame Kathleen Lonsdale tiszteletére lonsdaleitnek nevezték el [13]. Az anyag azonosítása röntgendiffrakciós (XRD) felvételeken alapult. A kutatók megjegyzték, hogy a felvétel megjelenésében hasonlított a wurtzit (ZnS) kétrétegű hexagonális polimorfjához, eltekintve a lonsdaleit eltérő cellaméretéből adódó különbségektől [13].

A Canyon Diablo lonsdaleit leírásával egyidejűleg több kutatócsoport is hexagonális gyémánt jelenlétéről számolt be többek között a Goalpara meteoritból, illetve grafitos anyag nagynyomású és magas hőmérsékletű szintézisének eredményeként [14-16]. Ezeknek az első, 1960-as évekbeli hexagonális gyémánt meghatározásoknak mindegyike Laue és Debye-Scherrer filmes felvételek XRD adatain alapult. Sajnos az eredeti, nyers XRD felvételek nem állnak rendelkezésre, és a közleményekben a [14] kivételével csak a megfigyelt  $d$ -értékek és a hozzájuk tartozó, vizuálisan leolvasott intenzitásértékek táblázatai találhatóak. Ezek jó egyezést sugallanak a hexagonális gyémánttal, de elrejtik a diffrakciós felvételeken megjelenő komplexitást.

Az első leíró tanulmányok után a kutatók számos olyan természetes és szintetikus anyagról számoltak be, amelyek diffrakciós adatai megegyeztek a lonsdaleitével, és a lonsdaleit ásványnevet a hexagonális gyémánt szinonimájaként

használták. Többek között azonosították meteoritokból [17-21], becsapódáshoz köthető impakt szerkezetekből (például Popigai és Ries kráter) [22-24], valamint üledékes kőzetekből [25]. Képződését a becsapódás eredményeként létrejött lökéshullám átalakító folyamatának tudták be, megjelenését földi és földönkívüli aszteroida-becsapódás jelzésére alkalmazták [17-25]. A sokk-képződés mellett ultrametamorf kőzetekből is leírták [26]. Kialakulásához 18 GPa és 1100 °C közeli képződési viszonyokat rendeltek [15, 27], továbbá azonosították grafitos anyag 20-200 GPa közötti sokk-metamorfózisának eredményeként is [16, 28-30]. Számos tanulmány utalt rá, hogy a grafit, köbös és hexagonális gyémántok között kristálytani összenövés van [15, 31-33], illetve hogy a hexagonális gyémánt fontos szerepet játszik a grafit – köbös gyémánt átalakulás során [32, 34]. Az évek során a lonsdaleit az anyagtudósok figyelmének is a középpontjába került. Elméleti számítások arra utaltak, hogy keménysége 58%-kal felülmúlja a gyémántét, vagyis alkalmas lehet iparilag hasznosítható, extrakeménységű termék előállítására [35]. Azonban komoly kihívás elé állította a kutatókat, hogy önálló, egyfázisú kristályait nem találták meg, illetve nem sikerült szintetizálni. Kérdések merültek fel a korábbi cikkekkel kapcsolatban, és több adat is arra utalt, hogy a lonsdaleit azonosításához használt szerkezeti jellemzők nem egyediek és a lonsdaleitet leíró tanulmányok felülvizsgálata szükséges (T1-T7).

Doktori értekezésem a lonsdaleit (hexagonális gyémánt) kutatási eredményeit mutatja be. A témával először 2008-ban találkoztam egy kéthónapos arizonai tanulmányút során.

Laurence A.J. Garvie, az Arizonai Állami Egyetem (ASU) meteoritgyűjteményének kurátora keltette fel az érdeklődésem a becsapódásos eredetű gyémántok, illetve a primitív – legkevésbé átalakult – meteoritokban előforduló nanogyémántok, azokon belül is a lonsdaleit szerkezeti kérdései iránt. Az ASU egyedülálló meteoritgyűjteményében számos Canyon Diablo vasmeteoritdarab található, továbbá ebből a gyűjteményből választották ki az 1960-as évek [13, 14] lonsdaleit leírásához használt példányokat. Az egyetem nagyfelbontású elektronmikroszkópjával végzett első méréseim a Canyon Diablo és Gujba meteoritok széntartalmú anyagán egy egyedi, kivételesen összetett gyémántszerkezet jelenlétére utaltak. Ezek a vizsgálatok sarkalltak arra, hogy pályázatokat adjak be a témához kapcsolódóan. 2012 és 2014 között a HUMAN MB08A „Mesterséges és természetes nanogyémántok szerkezete” című pályázat keretében lehetőségem nyílt, hogy az ASU csúcstechnológiás elektronmikroszkópjával vizsgáljam meg a lonsdaleit kérdést a Canyon Diablo, Gujba, Orgueil és Murchison meteoritok széntartalmú anyagán, valamint a Popigai kráterből származó mintákon. 2014 és 2017 között az MTA Bolyai János Kutatási Ösztöndíj pályázata, majd 2017 és 2020 között a „Különleges gyémánt nanoszerkezetek nyomában” című OTKA KH126502 pályázatom biztosított anyagi fedezetet a kutatás folytatásához. A pályázatok megvalósításába bevont hazai és külföldi kutatóknak köszönhetően újabb atomi felbontású transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) vizsgálatok készültek és egészültek ki szinkrotron XRD mérésekkel, valamint az adatok legkorszerűbb elemzésével, Raman mérésekkel és sűrűségfüggvényes (DFT) elméleten alapuló

szerkezetmodellezéssel. A vizsgálatokkal célom volt megismerni a Canyon Diablo meteoritból származó – az 1960-as években lonsdaleitként leírt – típusanyag, valamint a Gujba, Orgueil, Murchison és a Popigai minták összetett szerkezetét, illetve közelebb kerülni az összetett szerkezeteket létrehozó folyamatok megértéséhez, tulajdonságainak és anyagtudományi alkalmazhatósági lehetőségeinek megismeréséhez.

## 2. Minták és analitikai módszerek

Nagykeménységű, savaknak ellenálló szénszemcséket oldottunk ki a Canyon Diablo vasmeteoritból a [36] közleményben leírt eljárás szerint: a meteorit összetört darabjait 2 napig desztillált vízzel hígított sósavas oldattal hagytuk reagálni, majd többször is desztillált vízzel átmostuk. Az oldásból visszamaradt anyagban a néhány tíz mikrontól – milliméteresig terjedő méretű fekete szemcséket lítium-heteropolivolfamát (sűrűsége:  $2,9 \text{ g/cm}^3$ ) oldatban történő centrifugálással koncentráltuk. További szénszemcséket vontunk ki két sokk-metamorfózis jeleit mutató grafit (ASU#34\_140, ASU#34\_141) és egy grafit-troilit (FeS) ASU#34\_SH mintából. A Gujba meteoritból mm-es fekete darabokat szeparáltunk, ezeket két napon át erős kémiai savakkal (HCl, HNO<sub>3</sub>) kezeltünk, majd többször mostuk desztillált vízben [37]. A Canyon Diablo és Gujba anyagok savazását főként Laurence A.J. Garvie végezte, én a válogatásba, a TEM, XRD és Raman mintaelőkészítésbe kapcsolódtam be. Az Orgueil és a Murchison meteoritdarabok intenzív savazása után visszamaradt – nanogyémánt tartalmú –

anyagot Gary Huss bocsátotta rendelkezésre. Ezen mintákból főként TEM vizsgálat készült. Popigai impakt gyémántszemcsék kinyeréséhez a gyémánttartalmú kőzetet Nikolay V. Sobolev, Sergey A. Vishnevsky és Alla M. Logvinova külföldi kollegák porrá zúztak, majd olvadt NaOH-ban 550 °C-on 1 órán át melegítették, ezután vizes sósavban feloldották és desztillált vízzel mosták. A feltárásból visszamaradt anyagból fénymikroszkóp alatt 0,1 – 0,5 mm méretű változatos színű (színtelen, sárga, kék, sötétszürke, fekete) szemcséket válogattak ki és küldtek el XRD, TEM és Raman vizsgálatokra.

Az XRD mérések egyrészt egy  $\text{MoK}_\alpha$  sugárforrású ( $\lambda = 0,071073$  nm) Bruker SMART APEX és egy Rigaku-Oxford Diffraction Supernova egykristály diffraktométerrel, másrészt egy 2x2 mikrométeres szinkrotronnyalábbal ( $\lambda = 0,03738$  nm) az ESRF-EBS ID27 beamline létesítményében történtek a T1 és T6 közleményekben megadott módon együttműködésben Tom Groy, Mara Murri és Mohamed Mezouar kutatókkal. Az adatok feldolgozásához az MCDIFFaX szoftvert használtam együttműködve Christoph G. Salzmann és Rachael L. Smith kutatókkal.

Az elektrondiffrakciós számolásokhoz a Single Crystal szoftvert (CrystalMaker Software Ltd, Oxford, England) alkalmaztam 10 nm-es vastagságú köbös gyémánt, hexagonális gyémánt, rendezetlen köbös és hexagonális rétegekből álló gyémánt és kétrétegű grafit szerkezetekre a T7 közleményben megadott peremfeltételekkel. A rendezetlen gyémántszerkezet kristálytani adataihoz a STACKY programmal [38] generált 60

köbös és 60 hexagonális réteget rendezetlenül tartalmazó szerkezetet használtam.

A TEM-es vizsgálathoz a desztillált vízben szuszpendált szemcséket achátmozsárban, valamint két nagykeménységű wolfrám-karbid kocka között törtem össze, majd a szuszpenzióból  $\sim 2$   $\mu\text{l}$ -t TEM rézrostélyokra szárítottam. A kiválasztott szemcsékből Illés Levente  $\sim 10 \times 2$  mikrométer területű és  $\sim 40\text{-}50$  nm vastagságú lamellákat készített, és fókuszált ionnyalábbal (FIB) vékonyított egy Thermo Scientific Scios 2 Dual Beam készülékben. Az összetört szemcséket egy JEOL JEM 4000EX (400 keV; 0,17 nm pontfelbontású), valamint Toshihiro Aoki-val együttműködve egy CEOS CESCOR korrektorral felszerelt JEOL ARM200F (200 keV; 0,08 nm pontfelbontású) készülékben vizsgáltam és nagyfelbontású LAABF (gyűjtési szög: 11 mrad) és HAADF (gyűjtési szög: 80 mrad) felvételeket készítettem. A FIB lamellákat Fogarassy Zsolttal és Pécz Bélával együttműködve egy Philips CM 20 (200 keV; 0,25 nm pontfelbontású) és egy gömbihiba-korrigált Thermo Fisher Scientific FEI THEMIS 200 (200 keV; 0,07 nm pontfelbontású) mikroszkópban vizsgáltam. A nagyfelbontású képek értékeléséhez és gyors Fourier transzform (FFT) számoláshoz a Gatan Digital Micrograph 3.6.1 szoftvert használtam. A háttérszűrt képek számolásához  $0.06 \text{ nm}^{-1}$ -méretű Lorentz maszkolást használtam a hexagonális elrendezésű és  $\sim 0,21$  nm  $d$ -értékű reflexiókra. A grafén rétegek  $d$ -értékeinek pontos meghatározásához a Velox szoftvert használtam. Megjegyzem, hogy a dolgozatban a nemzetközi konvencióknak megfelelően  $hkil$  ( $i = -(h + k)$ ) indexelést alkalmazom a hexagonális



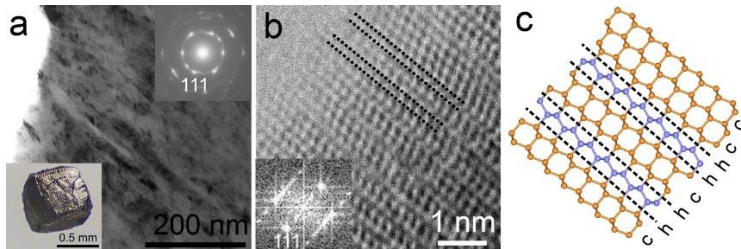
gyémánt, a rendezetlen c/h rétegekből álló gyémánt és a grafit, illetve grafén reflexiók, kristálytani síkok és irányok jelölésére. A grafén szót használom az egy - tíz réteget tartalmazó és a grafitot a tíznél nagyobb rétegszámú szerkezetek leírására.

A DFT módszeren alapuló diafit szerkezeteket Kit McColl és Furio Cora számolta a T3 közleményben megadott módon. Nagyfelbontású képszimulációhoz a simulaTEM szoftvert alkalmaztuk 200 keV gyorsítófeszültség, -40,546 nm defókusz, 0,01 mm gömbi hiba, 3,8 nm fókuszterjedés és 30° azimut szög értékek mellett Rachael L. Smith kutatóval együttműködve. A Raman mérések egy Renishaw inVia confocal micro-Raman készülékben történtek 785 és 514,5-nm hullámhosszú lézerrel Olympus 50× tárgylencsén keresztül. Az adatok kiértékelésében Paul McMillan, Hector J. Lancaster és Chris Howard kutatókkal dolgoztam együtt.

### **3. Tudományos eredmények (tézisek):**

1. Atomi felbontású elektronmikroszkópos vizsgálattal rámutattam, hogy a lonsdaleit típusanyaga – a Canyon Diablo nagykeménységű szénszemcsék – nagyszámú rétegződési hibát tartalmaznak (1. ábra). Az (111) köbös gyémántrétegek és a mindössze 1-3 rétegvastagságú (0001) hexagonális gyémántrétegek szabálytalan ismétlődésének eredményeként a köbös gyémánt  $\langle 011 \rangle$  projekciójából készült diffrakciós felvételeken és TEM/STEM képekből számított FFT-ken diffúz, elnyújtott csóvák jelennek meg a köbös gyémánt diffrakcióinak környezetében. A lonsdaleitre jellemző  $d$ -értékek a diffrakciós felvételek diffúz csóváinak tartományában találhatóak. Különálló, diszkrét  $h0\bar{h}l$  hexagonális gyémánt reflexiók még

nagyon kicsi ( $\sim 1 \text{ nm}^2$ ) területből számított FFT-n sem azonosíthatók (1. ábra). Az eredmények alapján arra a következtetésre jutottam, hogy a korábbi elektronmikroszkópos felvételeken alapuló lonsdaleit meghatározások megkérdőjelezhetők. A tézisponthoz kapcsolódó publikációk: T1, T6, T7.



**1. ábra.** Nagyszámú rétegződési hiba a lonsdaleit típusanyagából, a Canyon Diablo meteoritból. (a) Egy jellegzetes kocka alakú, nagykeménységű szénzsemcse (bal alsó sarok) kiszáraztatású TEM és elektrondiffrakciós felvétele. (b) Kőbős (c) és hexagonális (h) rétegzettségű gyémánt ultranagyfelbontású STEM képe és a képből számított FFT. (c) Rendezetlen c/h rétegzettségű gyémánt szerkezeti modellje.

2. Megállapítottam, hogy a rendezetlen c/h rétegekből álló gyémántszerkezet miatt a kőbős szimmetria nem érvényesül a nanométeres mérettartományban és komplex (011) ikerösszenövés jön létre. Az összenövés eredményeként diffrakciós felvételeken és FFT-ken kettő, egymással 71 fokos szöget bezáró elnyújtott csóva jelenik meg. Az ikerösszenövés hozzájárul a jellegzetes gyűrűs határolt területű elektrondiffrakció létrejöttéhez és a kis (10 000 – 50 000x) nagyítású TEM felvételeken megfigyelhető „fűrészfogszerű”

alakzatok megjelenéséhez. A tézisponthoz kapcsolódó publikációk: T1, T7.

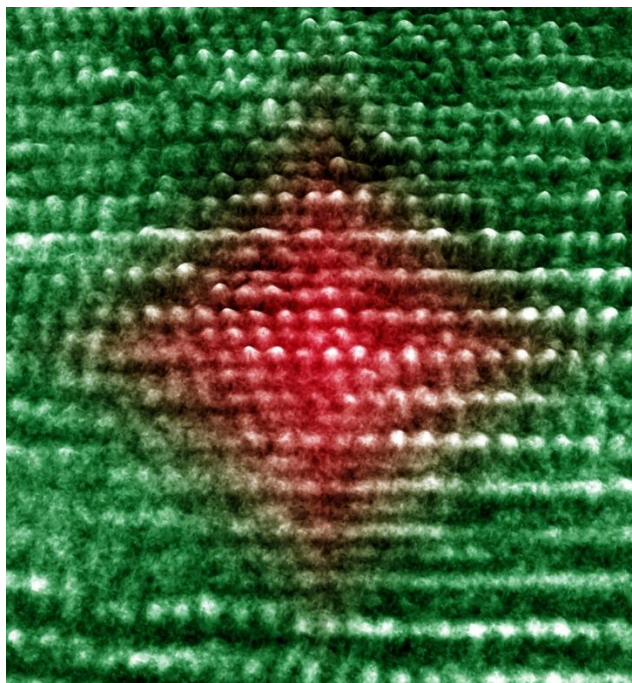
3. Bemutattam, hogy a Canyon Diablo lonsdaleit XRD felvételén megjelenő köbös gyémánthoz tartozó diffrakciós csúcsoakat és azok aszimmetrikus kiszélesedéseit rendezetlen köbös és hexagonális rétegekből álló összetett gyémántszerkezet, nem pedig a köbös és hexagonális gyémántok fizikai keveréke magyarázza. Felhívtam a figyelmet, hogy a hexagonális gyémánt diffrakciójához tartozó 0,151 nm  $d$ -érték egyáltalán nem, a 0,218, 0,193 és 0,116 nm  $d$ -értékek pedig csak, mint rosszul azonosítható maximumok jelennek meg a köbös gyémánthoz tartozó aszimmetrikus kiszélesedéseken. Az XRD felvételek legkorszerűbb MCDIFFaX elemzése arra utalt, hogy számos korábban XRD módszerrel azonosított hexagonális gyémánt meghatározás megkérdőjelezhető. A tézisponthoz kapcsolódó publikáció: T7.

4. Megkérdőjeleztem a hexagonális szimmetriára utaló nagyfelbontású elektronmikroszkópos képek, valamint a diffrakciós felvételek és FFT-k 0,218 nm  $d$ -értékű hexagonális elrendezésű –  $10\bar{1}0$  indexű – diffrakciós pontjai alapján történő lonsdaleit (hexagonális gyémánt) meghatározást. Elektron diffrakciós felvételek számolásával és atomi felbontású elektronmikroszkópos vizsgálattal rámutattam, hogy a  $\langle 0001 \rangle$  projekciójú hexagonális gyémánt diffrakciós felvétele nem különíthető el a  $\langle 0001 \rangle$  projekciójú rendezetlen köbös és hexagonális rétegekből álló gyémántszerkezettől és a diffrakciós mérés hibahatárán belül (1-3%) magyarázható  $\langle 1\bar{2}1 \rangle$  köbös gyémánt és  $\langle 0001 \rangle$  grafén rétegek kristálytani

összenövésével, úgynevezett diafit 2 szerkezettel. A köbös gyémánt ( $\bar{1}13$ ) kristálylapján történő összenövést először  $\{113\}$  ikresedéssel magyaráztam, azonban a DFT számolások rámutattak, hogy az egyensúlyi szerkezet diafit 2 összenövésnek felel meg. Bemutattam, hogy a diafit 2 szerkezet felismerése a köbös gyémánt (022) és (113) 0,126 nm és 0,107 nm  $d$ -értékű rácssíktávolságának azonosítására alkalmas ultranagyfelbontású elektronmikroszkóppal lehetséges. Felhívtam a figyelmet, hogy a szerkezet rejtve marad konvencionális – a gyémánt (022) rácssíkseregének felbontására nem alkalmas – elektronmikroszkópokkal készült képeken. A tézisponthoz kapcsolódó publikációk: T1-T7.

5. Egy új anyagcsaládot – a gyémánt-grafit nanoszerkezetek változatos összenövéseiből álló diafitot – határoztam meg és szerkezeti leírását végeztem el. Megállapítottam, hogy a kristálytani összenövés módja szerint elkülöníthető az (111) köbös gyémánt és a néhány (0001) grafénsík váltakozásából felépülő diafit 1, és a köbös gyémánt ( $\bar{1}13$ ) kristálylapján összenőtt  $\langle 1\bar{2}1 \rangle$  projekciójú köbös gyémánt és  $\langle 0001 \rangle$  projekciójú grafénsíkok váltakozásából felépülő diafit 2 nanokompozit. A diafit 1 és diafit 2 típusú szerkezetek, valamint az egyes szerkezetek egymásra merőleges vetületei a nanométeres skálán kristálytanilag egymással szorosan összenőnek (2. ábra). A diafit szerkezetek a grafithez és a gyémánthoz hasonlóan alacsony energiaállapotúak, laboratóriumi körülmények között előállíthatók, és várhatóan atmoszférikus körülmények között kinetikailag stabilak. A diafit nanoszerkezetek gyémánt, grafén és a kettő közötti határfelület egységeiből állnak. Ezeknek az egységeknél és az

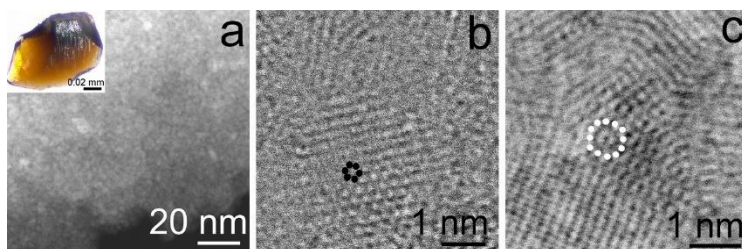
elemi cella méretének változtatásával építhetők fel a diafit 1 és diafit 2 szerkezetek. Ebből a szempontól a diafit szerkezetek poliszomatikus sorozatot alkotnak, amely megfontolás lehetőséget teremt a természetben előforduló diafit tagjainak osztályozására. A tézisponthez kapcsolódó publikációk: T3-T4.



**2. ábra.** Diafit (kristálytanilag összenőtt gyémánt-grafit) szerkezet a Canyon Diablo meteoritból. A piros gyémánt szimbóllummal körvonalazott központi rész ( $\sim 1,5$  nm) jelöli a nanokristályos köbös gyémántot, a zöld szín pedig a grafítot. A piros és a zöld közötti átmeneti szín a gyémánt és grafít átmeneti kötéstípusára utal.

6. Hatos és tizenkettes forgási szimmetriát mutató nanoméretű szén szemcséket azonosítottam nanogyémántok vizsgálatára során

és megállapítottam, hogy a különleges szimmetria megjelenése a diafitszerkezetnek köszönhető (3. ábra). Szerkezeti modellezéssel rámutattam, hogy a hatos és tizenkettes szimmetria csak a szemcsék bizonyos vetületeiben jelenik meg elektronmikroszkópi felvételeken, a nanogyémántok általános orientációiban a különleges szimmetria rejtve marad, ezért a diafitszerkezet felismerése komoly kihívást jelenthet. A DFT számításokkal meghatározott diafitok spektroszkópi sajátosságai jó egyezést mutattak a kísérleti eredményekkel. Ebből arra a következtetésre jutottam, hogy a nanogyémántoknál megfigyelt – a gyémántszerkezettel nem összeegyeztethető – különleges spektroszkópi sajátosságok a diafitszerkezetben – a gyémánt és grafén határfelületén – lévő  $sp^2$  és  $sp^3$  hibridállapotú szénatomoktól származnak. A tézisponthoz kapcsolódó publikáció: T5.



**3. ábra.** *Hatos és tizenkettes forgási szimmetriájú, diafit 2 szerkezetre utaló nanogyémántok. (a) 1-3 nm méretű nanogyémánt szemcsék aggregátumainak kiszáradt sötétlátóteres STEM felvétele az Orgueil meteoritból. Fénymikroszkópos kép (bal felső sarok) egy intenzív savazás után visszamaradt ~ 100  $\mu\text{m}$ -es méretű Murchison nanogyémánt halmazról. (b) Hatszöges szimmetriát (fekete pontok) mutató szemcsévilágoslátóteres STEM képe az Orgueil mintából. (c) Tizenkettes forgási szimmetriát (fehér pontok) mutató nanogyémánt STEM felvétele az Orgueil meteoritból.*

7. A Canyon Diablo lonsdaleit ultranagyfelbontású TEM/STEM és szinkrotron röntgendiffrakciós vizsgálatával bemutattam a rendezetlen köbös és hexagonális rétegekből álló gyémánt, a diafit 1 és diafit 2 egységek változatos összenövéseit és az összenövés eredményeként létrejövő rendkívül összetett kristályszerkezetet (1-2. ábra). Elektronendiffrakciós felvételek számolásával meghatároztam a hexagonális gyémánt, a köbös gyémánt, a rendezetlen köbös és hexagonális rétegekből álló gyémánt, a kétrétegű grafit, a diafit 1 és diafit 2 szerkezetek közötti háromdimenziós kristálytani kapcsolatot. Rámutattam, hogy a gyémánt és a grafén határfelületén lévő szénatomok egyedi környezete miatt a grafénrétegek közötti távolság jelentősen eltér (0,31 nm) a megszokottól (0,334 nm). Felhívtam a figyelmet, hogy a diafit szerkezete lehet a felelős az impakt gyémántok különleges spektroszkópi sajátosságaiért. A tézisponthoz kapcsolódó publikációk: T6-T7.

8. Bemutattam, hogy a Canyon Diablo lonsdaleit nem egy diszkrét (különálló) fázis, hanem rendezetlen köbös és hexagonális rétegekből álló gyémánt és diafit szerkezetek nanokompozitja. Felhívtam a figyelmet, hogy habár a lonsdaleit és a hexagonális gyémánt szavak egymás szinonimájaként használatosak, szükség lenne a lonsdaleit anyag és a hexagonális gyémánt szerkezet elkülönítésére. Javasoltam, hogy a híres krisztallográfus, Dame Kathleen Lonsdale tiszteletére elnevezett lonsdaleit anyagnév maradjon meg és jelölje a Canyon Diablo nagykeménységű szénszemcsék típusanyagát, de egészüljön ki azzal a megjegyzéssel, hogy az anyag szerkezete rendezetlen köbös és hexagonális rétegekből álló gyémánt és diafit nanokompozitjának feleltethető meg.

Javasoltam továbbá, hogy a hexagonális gyémánt kifejezés a kizárólag hexagonális rétegződésű gyémánt szerkezetre legyen használatos. Ez a nevezéktan feloldja az irodalmi adatok megkérdőjelezhető lonsdaleit és hexagonális gyémánt hozzárendeléseit és lehetőséget teremt a jövőben előállítandó, tisztán hexagonális szerkezetű anyag keretbe helyezésére. A tézisponthoz kapcsolódó publikációk: T6, T7.

9. Rámutattam, hogy a Canyon Diablo, Popigai, Gujba, Murchison és Orgueil mintákban azonosított összetett szerkezetek a széntartalmú anyagok széles körében fordulhatnak elő, és felhívtam a figyelmet a szerkezetben rejlő föld- és anyagtudományi alkalmazási lehetőségekre. Rávilágítottam, hogy a grafén és gyémánt szerkezetek közötti különböző összenövési típusok felismerése révén közelebb kerülhetünk az aszteroida-beccsapódások során fellépő nyomás- és hőmérsékletviszonyok jobb megértéséhez. Nem csak egy aszteroida-beccsapódás során létrejövő dinamikus lökéshullám, hanem magas nyomású és hőmérsékletű statikus összenyomás, valamint kémiai gőzfázisú leválasztás is létrehozhatja a diafit szerkezeteket. Felhívtam a figyelmet, hogy a diafitok szabályozott előállításával nemcsak ultrakemény, hanem képlékeny, valamint a vezetőtől a szigetelőig hangolható elektronikai tulajdonságokkal rendelkező anyagokat is tervezhetünk. A felfedezés megnyitja az ajtót az izgalmas mechanikai és elektronikus tulajdonságokkal rendelkező új típusú gyémántszerű anyagok előtt; új alkalmazások jöhetnek létre a csiszolóanyagoktól az elektronikán át a nanomedicináig és a lézertechnológiáig. A tézisponthoz kapcsolódó publikációk: T3-T6.



## 4. Irodalomjegyzék

*A tézisek alapjául szolgáló publikációk (PhD fokozatszerzés óta)*

T1. Németh P, Garvie LAJ, Aoki T, Dubrovinskaia N, Dubrovinsky L, Buseck PR. 2014. Lonsdaleite is faulted and twinned cubic diamond and does not exist as a discrete material. *Nat. Commun.* 5, 5447. <https://www.nature.com/articles/ncomms6447>

T2. Németh P, Garvie LAJ, Buseck PR. 2015. Twinning of cubic diamond explains reported nanodiamond polymorphs. *Sci. Rep.* 5, 18381. <https://www.nature.com/articles/srep18381>

T3. Németh P, McColl K, Smith RL, Murri M, Garvie LAJ, Alvaro M, Pécz B, Jones AP, Corà F, Salzmán CG, McMillan PF. 2020. Diamond-graphene composite nanostructures. *Nano Lett.* 5, 3611-3619. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.nanolett.0c00556>

T4. Németh P, McColl K, Garvie LAJ, Salzmán CG, Murri M, McMillan PF. 2020. Complex nanostructures in diamond. *Nat. Mater.* 19 (11), 1126-1131. <https://www.nature.com/articles/s41563-020-0759-8>

T5. Németh P, McColl K, Garvie LAJ, Salzmán CG, Pickard CJ, Corà F, Smith RL, Mezouar M, Howard CA, McMillan PF. 2021. Diaphite-structured nanodiamonds with six- and twelve-fold symmetries. *Diam. and Relat. Mater.* 119, 108573. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925963521003368>

T6. Németh P, Lancaster HJ, Salzmán CG, McColl K, Fogarassy Zs, Garvie LAJ, Illés L, Pécz B, Murri M, Corà F, Smith RL, Mezouar M, Howard CA, McMillan PF. 2022. Shock-formed carbon materials with intergrown sp<sup>3</sup>- and sp<sup>2</sup>-bonded nanostructured units. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 119 (30), e2203672119. <https://www.pnas.org/doi/10.1073/pnas.2203672119>

T7. Németh P, Garvie LAJ, Salzmán CG. 2023. Canyon Diablo lonsdaleite is a nanocomposite containing c/h stacking disordered diamond and diaphite. *Philos. Trans. Royal Soc. A.* 20220344 in press

<https://doi.org/10.1098/rsta.2022-0344>

*További hivatkozott irodalmak (a téziseket bizonyító publikációk nélkül)*

1. Sharp TG, DeCarli PS. 2006. Shock Effects in Meteorites. In D.S.M.J. Lauretta, H.Y., Ed. Meteorites and the Early Solar System II, p. 653-678. The University of Arizona Press. <https://www.lpi.usra.edu/books/MESSII/9040.pdf>
2. Chen M, Sharp TG, El Goresy A, Wopenka B, Xie X. 1996. The Majorite-Pyrope + Magnesio-wüstite Assemblage: Constraints on the History of Shock Veins in Chondrites. *Science*, 271, 1570-1573. <https://www.science.org/doi/10.1126/science.271.5255.1570>
3. El Goresy A, Dera P, Sharp T, Prewitt CT, Chen M, Dubrovinsky, L, Wopenka B, Boctor NZ, Hemley RJ. 2008. Seifertite, a dense orthorhombic polymorph of silica from the Martian meteorites Shergotty and Zagami. *European Journal of Mineralogy*, 20, 523-528. [https://www.schweizerbart.de/papers/ejm/detail/20/58172/Seifertite\\_a\\_dense\\_orthorhombic\\_polymorph\\_of\\_silic?af=crossref](https://www.schweizerbart.de/papers/ejm/detail/20/58172/Seifertite_a_dense_orthorhombic_polymorph_of_silic?af=crossref)
4. Sharp TG, Lingemann CM, Dupas C, Stöffler D. 1997. Natural occurrence of MgSiO<sub>3</sub>-ilmenite and evidence for MgSiO<sub>3</sub>-perovskite in a shocked L chondrite. *Science*, 277, 352-355. <https://www.science.org/doi/10.1126/science.277.5324.352>
5. Sharp TG, El Goresy A, Wopenka B, Chen M. 1999. A post-stishovite SiO<sub>2</sub> polymorph in the meteorite Shergotty: implications for impact events. *Science*, 284, 1511-1513. <https://www.science.org/doi/10.1126/science.284.5419.1511>
6. Németh P, Garvie, Garvie LAJ. 2020. Extraterrestrial, shock-formed, cage-like nanostructured carbonaceous materials. *Am. Mineral.* 2020, 105 (2), 276– 281. <https://doi.org/10.2138/am-2020-7305>
7. Ninninger HH. 1956. Arizona's Meteorite Crater, 230 pp., World Press, Inc., Denver, Colorado.

8. Foote AE. 1891. A new locality for meteoritic iron with a preliminary notice of the discovery of diamonds in iron. *Am. J. Sci.* S3-42 (251), 413—417. <https://doi.org/10.2475/ajs.s3-42.251.413>
9. Kunz GF, Huntington OW. 1893. On the diamond in the Canyon Diablo meteoric iron and on the hardness of carborundum, *Am. J. Sci.* 146, 470-473. <https://doi.org/10.2475/ajs.s3-46.276.470>
10. Ksanda CJ, Henderson EP. 1939. Identification of diamond in the Canyon Diablo iron. *Am. Mineral.* 24, 677-680. [http://www.minsocam.org/ammin/AM24/AM24\\_677.pdf](http://www.minsocam.org/ammin/AM24/AM24_677.pdf)
11. Lipschutz M, Anders E. 1961. The record in the meteorites-IV: origin of diamonds in iron meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 24, 83–105. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(61\)90009-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(61)90009-6)
12. Carter NL, Kennedy GC. 1964. Origin of Diamonds in the Canyon Diablo and Novo Urei meteorites. *Journal of Geophysical Research* 69 (12), 2403-2421. <https://doi.org/10.1029/JZ069i012p02403>
13. Frondel C, Marvin UB. 1967. Lonsdaleite, a hexagonal polymorph of diamond. *Nature* 214, 587–589. <https://www.nature.com/articles/214587a0>
14. Hanneman RE, Strong HM, Bundy FP. 1967. Hexagonal diamonds in meteorites: implications. *Science* 155, 995–997. <https://doi.org/10.1126/science.155.3765.995>
15. Bundy FP, Kasper JS. 1967. Hexagonal diamond- a new form of carbon. *J. Chem. Phys.* 46 (9), 3437-3446. <https://doi.org/10.1063/1.1841236>
16. Cowan GR, Dunnington BW, Holtzman AH. 1968. Process for synthesizing diamond. US patent 3401019-A. <https://patents.google.com/patent/US3401019A/en>
17. Daulton TL, Eisenhour DD, Bernatowicz TJ, Lewis RS, Buseck PR. 1996. Genesis of presolar diamonds: comparative high-resolution transmission electron microscopy study of meteoritic and terrestrial nano-diamonds. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 4853–4872. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(96\)00223-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(96)00223-2)
18. Le Guillou C, Rouzaud JN, Remusat L, Jambon A, Bourot-Denise M. 2010. Structures, origin and evolution of various carbon phases in

- the ureilite Northwest Africa 4742 compared with laboratory-shocked graphite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 4167-4185. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.03.038>
19. Kvasnytsya V, Wirth R, Dobrzhinetskaya L, Matzel J, Jacobsen B, Hutcheon I, Tappero R, Kovalyukh M. 2013. New evidence of meteoritic origin of the Tunguska cosmic body. *Planet. Space Sci.* 84, 131–140. <https://doi.org/10.1016/j.pss.2013.05.003>
20. Nakamuta Y, Toh S. 2013. Transformation of graphite to lonsdaleite and diamond in the Goalpara ureilite directly observed by TEM. *Am. Mineral.* 98, 574–581. <https://doi.org/10.2138/am.2013.4341>
21. Nestola F, Goodrich CA, Morana M, Barbaro A, Jakubek RS, Christ O, Brenker FE, Domeneghetti MC, Dalconi MC, Alvaro M, Fioretti AM, Litasov KD, Fries MD, Leoni M, Casati NPM, Jenniskens P, Shaddad MH. 2020. Impact shock origin of diamonds in ureilite meteorites. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 117(41), 25310-25318. <https://doi.org/10.1073/pnas.1919067117>
22. Masaitis V L. 1998. Popigai crater: Origin and distribution of diamond-bearing impactites. *Meteorit. Planet. Sci.* 33, 349–359. <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.1998.tb01639.x>
23. Ohfuji H, Irifune T, Litasov K, Yamashita T, Isobe F, Afanasiev V P. 2015. Natural occurrence of pure nano-polycrystalline diamond from impact crater. *Sci. Rep.* 5, 14702. <https://doi.org/10.1038/srep14702>
24. Hough R M, Gilmour I, Pillinger C T, Arden J W, Gilkes K W R, Yuan J, Milledge H J. 1995. Diamond and silicon carbide in an impact melt rock from the Ries impact crater. *Nature* 378, 41-44. <https://doi.org/10.1038/378041a0>
25. Kennett DJ, Kennett JP, West A, West GJ, Bunch TE, Culleton BJ, Erlandson JM, Que Hee SS, Johnson JR, Mercer C, Shen F, Sellers M, Stafford TW Jr, Stich A, Weaver JC, Wittke JH, Wolbach WS. 2009. Shock-synthesized hexagonal diamonds in Younger Dryas boundary sediments. *Proc. Natl Acad. Sci. USA* 106, 12623–12628. <https://doi.org/10.1073/pnas.0906374106>

26. Shumilova TG, Mayer E, Isaenko SI. 2011. Natural monocrystalline lonsdaleite. *Doklady Earth Sciences* 441, 1552–1554. <https://doi.org/10.1134/S1028334X11110201>
27. Bundy FP, Bassett WA, Weathers MS, Hemley RJ, Mao HU, Goncharov AF. 1994. The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated through 1994. *Carbon* 34, 141–153. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(96\)00170-4](https://doi.org/10.1016/0008-6223(96)00170-4)
28. Erskine DJ, Nellis WJ. 1991. Shock-induced martensitic phase-transformation of oriented graphite to diamond. *Nature* 349, 317–319. <https://doi.org/10.1038/349317a0>
29. DeCarli PS. 1995. Shock wave synthesis of diamond and other phases. Materials Research Society, San Francisco, California. *MRS Online Proceedings Library (OPL)* 383, 21. <https://doi.org/doi:10.1557/PROC-383-21>
30. Turneaure SJ, Sharma SM, Volz TJ, Winey JM, Gupta YM. 2017. Transformation of shock-compressed graphite to hexagonal diamond in nanoseconds. *Sci. Adv.* 3, eaao3561. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aao3561>
31. Yagi T, Utsumi W, Yamakata M, Kikegawa T, Shimomura O. 1992. High-pressure diffraction study of the phase-transformation from graphite to hexagonal diamond at room temperature. *Phys. Rev. B.* 46, 6031–6039. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.6031>
32. Khaliullin RZ, Eshet H, Kuhne TD, Behler J, Parrinello M. 2011. Nucleation mechanism for the direct graphite-to-diamond phase transition. *Nat. Mater.* 10, 693–697. <https://doi.org/10.1038/nmat3078>
33. Isobe F, Ohfuji H, Sumiya H, Irifune T. 2013. Nanolayered diamond sintered compact obtained by direct conversion from highly oriented graphite under high pressure and high temperature. *J. Nanomater.* 380136 (1–6). <https://doi.org/10.1155/2013/380165>
34. Erskine DJ, Nellis WJ. 1991. Shock-induced martensitic phase-transformation of oriented graphite to diamond. *Nature* 349, 317–319. <https://doi.org/10.1038/349317a0>
35. Pan Z, Sun H, Zhang Y, Chen C. 2009. Harder than diamond: superior indentation strength of wurtzite BN and lonsdaleite. *Phys.*

- Rev. Lett. 102, 055503.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.055503>
36. Garvie LAJ, Németh P. 2009. The structure of Canyon Diablo “diamonds”. LPSC 40, 1346.  
<https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2009LPI...40.1346G/abstract>
37. Garvie LAJ, Németh P, Buseck PR. 2014. Transformation of graphite to diamond via a topotactic mechanism. *Am. Mineral.* 99(2-3), 531-538. <https://doi.org/10.2138/am.2014.4658>
38. Playford HY, Whale TF, Murray B, Tucker MG, Salzmann CG. 2018. Analysis of stacking disorder in ice I using pair distribution functions. *J. Appl. Crystallogr.* 51, 1211–1220.  
<https://doi.org/10.1107/S1600576718009056>