

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Зелениной Елены Владимировны «Разработка твердотельных радиoluminesцентных источников света повышенной яркости», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по научной специальности 1.4.15. Химия твердого тела

Актуальность темы

Основными достоинствами радиoluminesцентных источников света (РИС), являющихся предметом диссертационного исследования являются полная автономность работы в течение многих лет и независимость от внешних источников энергии. Однако, сфера применения наиболее широко распространенных газонаполненных РИС ограничена по причине их недостаточно высокой яркости, хрупкости и возможной утечки радиоактивного газа (трития) в атмосферу при разрушении РИС. Поэтому актуальной задачей является разработка конструкции экологически безопасных твердотельных радиoluminesцентных источников света (ТРИС), а также повышение яркости люминофоров, входящих в их состав и качества включающих и связующих матриц. Безопасные ТРИС повышенной яркости смогут найти широкое применение в качестве источников аварийного освещения, в военной сфере, в горнодобывающей промышленности, на взрывоопасном производстве и в других подобных областях. В частности, актуальность проводимых исследований подтверждается тем фактом, что работа по созданию технологии твердотельных РИС была в 2018 году финансово поддержана ГК «Росатом».

Практическая ценность работы

Результатом работы явилось создание лабораторных экспериментальных образцов твердотельных РИС. Разработанные люминофорные экраны регулируемой толщины нашли свое применение для контроля равномерности поверхности наноструктурированных полевых катодов для вакуумных электронных устройств в исследованиях ФТИ им. Иоффе.

Синтезированные радиoluminesцентные люминофоры продемонстрировали 80 % улучшение яркости за счет применения электронно-лучевого модифицирования образцов. Установлена связь структурных и спектрально-яркостных параметров радиoluminesцентных люминофоров ZnS:Cu,Br.

Автором проделан большой объем работы по синтезу значительного количества серий люминофоров, систематизации, анализу и сопоставлению полученных экспериментальных данных. Проведен синтез, исследование и сравнение цеолитовых матриц трех структурных типов; опробованы различные методики нанесения люминофорных покрытий. Все это позволило подобрать наиболее оптимальные концентрации исходных компонентов, определить факторы,

влияющие на люминесценцию исследуемых структур, улучшить свойства полученных люминофоров и матриц и разработать экспериментальный образец твердотельного тритиевого светисточника. Установлено, что полученные лабораторные образцы сравнимы по характеристикам с газонаполненными РИС и при этом значительно превосходят их по компактности.

Новизна научных положений, выводов и рекомендаций

В ходе диссертационного исследования соискателем был получен ряд новых научных результатов, позволивших разработать химико-технологические принципы создания и исследования новых радиolumинесцентных структур. К ним можно отнести следующие:

- В диссертационном исследовании впервые установлены корреляции фазового состава $\text{ZnS}:\text{Cu},\text{Br}$ радиolumинофоров со спектрально-яркостными характеристиками при возбуждении ионизирующим излучением трития. Показано, что росту яркости радиolumинесценции способствует формирование смешанной сфалеритно-вюрцитной структуры ZnS с включением вюрцитной фазы до 40 %.

- Показана целесообразность использования электронно-лучевого модифицирования исходной шихты и готового люминофора для формирования указанной структуры.

- Впервые были исследованы кислотно-основные свойства поверхности исходных и электронно-модифицированных радиolumинофоров состава $\text{ZnS}:\text{Cu},\text{Br}$ в зависимости от состава и условий синтеза. Предложена схема строения активных центров на поверхности РЛФ.

- Соискателем в ходе исследования на примере воды показана эффективность использования синтетических цеолитовых структур типа Beta, в качестве матриц-носителей в ТРИС для иммобилизации трития в форме сверхтяжелой воды ($^3\text{H}_2\text{O}$). Показатели влагоемкости полученных образцов вдвое выше, чем у известных цеолитовых матриц для РИС. Это позволяет аккумулировать активность в меньшем объеме цеолита, и повысить компактность ТРИС.

Степень достоверности результатов.

Степень достоверности результатов проведенных соискателем ученой степени исследований подтверждена воспроизводимостью экспериментальных данных, осуществлением комплексных исследований с использованием современных физико-химических методов анализа, использованием стандартизованных методик и соответствием результатов современному уровню знаний в исследуемой области науки представленным в публикациях других ученых. Вынесенные на защиту положения, в которых представлены основные научные и практические результаты, полученные в диссертационном исследовании, подкреплены обширным экспериментальным материалом и обширными данными по его обработке и интерпретации.

Публикация и апробация материалов диссертации

По материалам диссертации Зелениной Е. В. опубликовано 25 печатных работ, в том числе 5 статей в научных изданиях, индексируемых в международных базах данных (Web of Science, Scopus, Springer), 20 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях.

Оценка содержания диссертации и автореферата

Объем диссертационного исследования составляет 145 страниц, включая 18 таблиц и 56 рисунков. Приведены ссылки на 184 источника, большую часть которых составляют зарубежные публикации. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав с описанием проведенных исследований, заключения, списка литературы и 3 приложений.

Во введении отражена актуальность и разработанность темы, новизна и актуальность исследования, сформулированы цели, задачи, а также положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет литературный обзор и содержит описание особенностей радиolumинесценции, раскрывающий современное состояние исследований в области способов синтеза люминофоров на основе ZnS, путей и способов управления их структурой и характеристиками. Помимо этого приведен обзор технологий радиolumинесцентных источников света и материалов, используемых для их изготовления. Обзор завершается обоснованием выбранных для исследования радиационно-стойких неорганических материалов, включая цеолитовые матрицы, люминофорные экраны, а также люминофоры состава ZnS:Cu,Br и предпочитаемый способ их синтеза.

Во второй главе описаны свойства исходных веществ, применяемых для синтеза люминофоров и матриц, методики синтеза и модифицирования, а также приборы и методы исследования структуры, свойств и характеристик исследуемых объектов.

Третья глава посвящена разработке методики твердофазного синтеза радиolumинофоров с повышенной яркостью. Исследовано влияние на характеристики синтезируемых люминофоров различных стадий синтеза, таких как отмывка, отжиг в различных атмосферах, содержание активатора в шихте, а также температура синтеза. Установлены зависимости между спектральными и яркостными параметрами и вариациями фазового состава люминофоров. Для повышения яркости опробованы как тепловые, так и нетепловые воздействия на кристаллическую решетку матрицы ZnS. При помощи рентгенофазового анализа исследованы изменения фазового состава в зависимости от различных воздействий. При помощи малоуглового рассеяния нейтронов исследованы изменения микроструктуры люминофоров при электронно-лучевом модифицировании. Изучено, как электронно-лучевое модифицирование влияет на состав поверхности синтезированных люминофоров, построены распределения центров адсорбции,

выдвинуты предположения о том, как изменения кислотно-основного состава поверхности могут быть связаны с изменениями фазового состава и радиолуминесцентных характеристик люминофоров.

В четвертой главе проведена разработка матриц для твердотельных РИС. Исследована применимость цеолитовых матриц различных структурных типов для иммобилизации трития в форме паров сверхтяжелой воды. Помимо сорбционных характеристик синтезированных матриц исследована также их способность связывать кристаллизованную воду, что является важным фактором, обеспечивающим удержание трития в матрице.

Также проведена разработка технологии люминофорных экранов для тритиевых РИС, сделано сравнение двух способов нанесения экрана. Разработана модифицированная золь-гель методика осаждения люминофорных покрытий регулируемой толщины из раствора калиевого стекла; экспериментально установлен оптимальный состав раствора и толщина экрана для наиболее эффективной радиолуминесценции.

Описаны изготовленные с применением данной методики экспериментальные образцы твердотельных РИС с нанесением люминофорного покрытия на тритиевый источник. Автором показано, что эти образцы не уступают по яркостным показателям промышленным газовым РИС, при этом значительно превосходя их по компактности.

Материал диссертации хорошо структурирован, каждая глава содержит подробное описание исследования и собственные выводы. В итоге исследования можно видеть, что задачи, поставленные автором диссертации, решены в полном объеме, и это отражено в заключении.

В автореферате в достаточной степени отражены смысл и содержание диссертационной работы.

Замечания к диссертационной работе

- 1) В работе широко используется понятие поверхности: поверхностная плотность слоя люминофора; поверхностные кислотно-основные центры; поверхностные центры люминесценции; элементный анализ поверхности и т.д. Однако за исключением глубины проникновения бета излучения численные оценки толщин этих поверхностных слоев не приводятся. Это затрудняет понимание используемых в работе модельных представлений.
- 2) На стр. 29 написано: «Радиолуминесценция представляют собой процесс взаимодействия возбуждающих электронов ... с дефектами ... на поверхности зерен» Представляется, что это не совсем так. Возбуждающие радиоэлектроны рожают на порядки большее количество свободные носители, которые и взаимодействуют с дефектами.

- 3) В литературном обзоре подписи к рисункам не имеют ссылок. Для некоторых из них оказывается проблематично разыскать ссылки и в самом тексте. Это затрудняет восприятие диссертации.
- 4) На стр. 70 есть абзац: «При проведении отмывки для серии, отоженной на воздухе, было потеряно 80% от первоначальной массы люминофора. Это говорит о том, что окисел, образовавшийся при низкотемпературном отжиге, был выведен с отмывкой. При отмывке серий, подвергнутых отжигу в азотной атмосфере, потери составили от 30 до 50 %. Результаты рентгенофазового анализа (рис. 16) подтверждают это» Необходимо было пояснить, что именно и каким образом подтверждает РФА.
- 5) На стр. 72 утверждается со ссылкой на рис. 18: «Для серий отоженных на воздухе и в азоте увеличение содержания оксида цинка при росте содержания вюрцитной фазы позволяет предположить, что вюрцит легче подвергается окислению при отжиге.» Трудно с этим согласиться. Левый рисунок свидетельствует о том, что в воздушной атмосфере оксида образуется больше, но за счет какой из фаз – неизвестно. На правом рисунке видно, что отжиг в азоте сильнее снижает содержание вюрцитной фазы, чем отжиг на воздухе. Это скорее указывает на предпочтительное окисление сфалеритной фазы.
- 6) На всех концентрационных зависимостях свойств люминофоров наблюдается минимум при концентрации меди 0.05 вес.%. Даже в том случае, если объяснение этому не найдено, не следовало обходить молчанием эту закономерность, прослеживаемую через всю работу.

Тем не менее, приведенные замечания не оказывают существенного влияния на представленные результаты работы и не снижают ценности полученных диссертантом результатов и выводов.

Диссертация соответствует технической отрасли науки и паспорту специальности 1.4.15. Химия твердого тела, в частности: формуле паспорта специальности по пунктам 1, 2, 5, 7-10, так как в диссертационной работе разработаны новые материалы и методики синтеза, исследованы особенности синтеза и свойства люминесцентных материалов для радиolumинесцентных источников света; обоснована технология твердофазного синтеза люминофоров на основе $\text{ZnS}:\text{Cu}, \text{Br}$ и предложены способы повышения их эффективности путем электронного модифицирования; установлены закономерности связи структуры и фазового состава исследуемых люминофоров с их радиolumинесцентными характеристиками.

Заключение

Диссертационная работа Зелениной Е. В. выполнена на достойном научно-техническом уровне и представляет законченное исследование. В работе изложены новые научно-обоснованные технологические решения и разработки, имеющие существенное значение для развития технологии получения люминесцентных материалов и изделий на их основе.

Из всего вышеизложенного можно заключить, что диссертационная работа соответствует критериям п.п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (с изм. от 26.05.2020. ред. от 11.09.2021), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата технических наук, а соискатель Зеленина Елена Владимировна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

Официальный оппонент,

Доктор химических наук, 02.00.04 – физическая химия

заведующий кафедрой лазерной химии и лазерного материаловедения
федерального государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования

«Санкт-Петербургский
государственный университет»
профессор

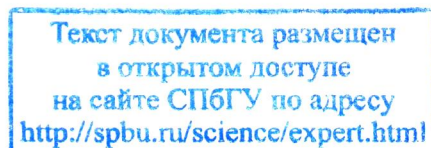
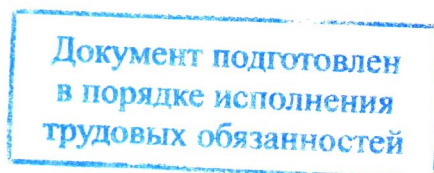
Тверьянович Юрий Станиславович

199034, Россия, Санкт-Петербург,

Университетская наб., д. 7–9

телефон: 8-911-751-50-94,

e-mail: y.tveryanovich@spbu.ru



с отзывом официального
оппонента оттока кандидата

Зеленина Е.В. 12.01.22