

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

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

### Актуальность темы:

Объектом исследования в диссертации являются материалы для твердотельных радиolumинесцентных источников света (ТРИС). Радиolumинесцентные технологии являются весьма востребованными как альтернативные источники света, благодаря своей энергетической автономности и долговечности. Выпускаемые в настоящее время РИС содержат тритиевый газ, и создание эффективных радиolumинесцентных светоисточников с радиоизотопом, связанным в твердой матрице, безусловно, служит повышению безопасности, однако снижает эффективность энергопреобразования. Для решения этой проблемы актуально создание радиolumинесцентных материалов с управляемой структурой и оптическими свойствами при возбуждении тритием. Также актуальной является разработка эффективных связующих матриц – как матриц носителей радиоизотопа, так и матриц включения люминофора – которые будут создавать минимум препятствий для радиolumинесценции. Актуально исследование для технологии ТРИС цеолитов, которые широко применяются для связывания радиоактивных отходов. Катодolumинофорные экраны для электронно-лучевых трубок достаточно хорошо изучены, однако люминофорным покрытиям для радиolumинесцентных источников в литературе уделено мало внимания, и разработка таких экранов тоже является актуальной.

### Общая характеристика работы

Целью работы является разработка материалов и методик для изготовления твердотельных радиolumинесцентных источников света на основе трития. В качестве задач определены: исследование взаимосвязей кристаллической структуры и люминесцентных свойств люминофоров состава  $\text{ZnS}:\text{Cu}, \text{Br}$ ; разработка подходов к управлению структурой и свойствами радиolumинофоров; синтез связующих алюмосиликатных

матриц с высокой сорбционной емкостью, а также разработка конструкции и методики изготовления тритиевых ТРИС повышенной яркости.

В результате работы

- разработана методика синтеза радиолуминофоров с повышенной яркостью;
- обосновано применение электронно-лучевого модифицирования для повышения яркости радиолуминесценции до 80%.
- Показана эффективность использования синтетических цеолитовых структур типа Beta с сорбционной емкостью вдвое выше, чем у известных цеолитовых матриц для иммобилизации трития.
- Разработана методика изготовления люминофорных экранов регулируемой толщины; определена оптимальная поверхностная плотность люминофорного экрана для ТРИС.
- Кроме этого были сконструированы и изготовлены лабораторные образцы твердотельных радиолуминесцентных источников света с характеристиками, не уступающими промышленным газовым светоисточникам.

Все это имеет несомненную практическую и научную ценность.

Автором проведен самостоятельный синтез всех испытанных серий радиолуминофоров; обоснована улучшенная технология синтеза и проведена полная обработка данных по спектральным, яркостным и структурным характеристикам люминофоров. Следует отметить личный вклад автора в обоснование конструкции ТРИС; и модифицировании методики нанесения люминофорных экранов. Автором проделан большой объем работы по систематизации, анализу, сопоставлению полученных экспериментальных данных. Все это позволило подобрать наиболее оптимальные концентрации исходных компонентов, определить факторы, влияющие на люминесценцию исследуемых структур, улучшить свойства полученных люминофоров и матриц.

### **Степень обоснованности научных положений и выводов, сформулированных в диссертации**

Анализ диссертационной работы показал, что основные научные положения и выводы автора теоретически и экспериментально обоснованы. Это подтверждается корректной постановкой задач, глубокой методической проработкой всех этапов экспериментальных исследований. Тщательное

описание применяемых в работе методов исследований не вызывает нареканий.

Исследование полученных структур проводилось с применением современных высокоэффективных методов анализа. Для определения состава вещества проводился рентгенофазовый анализ образцов. Изучение фазового состава и структурных характеристик составляющих фаз проводилось с помощью методов рентгеновской дифрактометрии. Элементный состав люминофоров определен при помощи приставки для элементного анализа сканирующего электронного микроскопа. Состояние поверхности люминофоров оценивалось методом кислотно-основных индикаторов. Исследование мезоструктуры люминофоров было осуществлено методом малоуглового рассеяния нейтронов.

### **Достоверность и новизна научных положений, выводов и рекомендаций**

Достоверность научных положений определяется использованием комплекса современных методов исследования оптических, спектральных, структурных свойств рассматриваемых систем и подтверждена воспроизводимостью результатов исследований.

В ходе диссертационного исследования соискателем был получен **ряд новых научных результатов**, позволивших разработать химико-технологические принципы создания и исследования новых радиолюминесцентных структур. К наиболее значимым научным результатам можно отнести следующие:

- предложена методика твердофазного синтеза радиолюминофоров состава  $\text{ZnS}:\text{Cu}, \text{Br}$ , определены оптимальные параметры синтеза, концентрация активатора в шихте, обосновано применение электронно-лучевой обработки шихты и готового люминофора обеспечивающие получение материалов с улучшенными яркостными характеристиками;

- установлены корреляции фазового состава и яркостных характеристик радиолюминесценции, прослежено влияние электронно-лучевой обработки на изменение структуры синтезированных люминофоров, показано, что изменение свойств поверхности в результате электронного модифицирования связано с фазовым превращением сфалерит / вюрцит.

- синтезированы и изучены алюмосиликатные цеолитовые матрицы, обоснована перспективность применения цеолита типа Beta с сорбционной емкостью, вдвое превосходящей известные аналоги, в качестве матрицы для трития.

– разработана золь-гель методика изготовления люминофорных экранов регулируемой толщины, определена оптимальная экрана для ТРИС ( $3,5 - 4,5 \text{ мг/см}^2$ ) и изготовлены экспериментальные образцы ТРИС. Кроме этого с применением данной методики изготовлены экраны для ТРИС и для контроля равномерности поверхности наноструктурированных катодов для вакуумных электронных устройств.

Участие автора в проведении полного комплекса экспериментальных исследований и в получении результатов, представляющих новизну, не вызывает сомнения.

Вынесенные Зелениной Е. В. 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.

Достоверность научных положений, результатов и выводов подтверждается большим объемом экспериментов, применением широкого комплекса современных методов исследования, сопоставлением полученных данных с результатами других исследователей, работающих в этой тематике, а также апробацией результатов на научных семинарах и конференциях различного уровня и публикациями в рейтинговых журналах.

### **Оценка содержания диссертации и автореферата**

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав с описанием проведенных исследований, заключения, списка литературы и 3 приложений. Список литературы включает 184 библиографических записи, больше половины из них составляют ссылки на зарубежные публикации.

**Во введении** отмечена актуальность темы диссертации, автор раскрывает перспективы радиolumинесцентных источников света, подчеркивает важность разработки и исследования новых люминофоров и матриц для них, объясняет, чем продиктован выбор люминофоров на основе ZnS. Поставленная цель работы соответствует ее содержанию, положениям, выносимым на защиту и выводам.

**В первой главе** приведен обширный анализ литературных источников в области радиolumинесценции как процесса; рассмотрены способы синтеза люминофоров на основе цинк-сульфидов и различные факторы и особенности, влияющие на их яркость. Рассмотрены достоинства и

недостатки каждого метода, обоснован выбор в пользу реализованного в работе твердофазного метода синтеза и выбор активаторов и соактиваторов.

Рассмотрены методы модифицирования поверхности как способ повышения яркости люминесценции.

Автором выполнен обзор твердотельных радиolumинесцентных светоисточников, в том числе радиolumинесцентных самосветящихся красок на основе тритированного органического материала, смешиваемого с неорганическим люминофором, газонаполненных РИС, твердотельных РИС.

Рассмотрены материалы, применяемые для их изготовления, в том числе радиоизотопы, люминофоры, связующие материалы, матрицы включения и рабочие параметры разработанных ранее твердотельных РИС. Обоснован выбор неорганических матриц-носителей радиоизотопа и матриц включения люминофора.

**Во второй главе** приведены характеристики исходных веществ и вспомогательных материалов, применяемых для синтеза люминофоров, цеолитовых матриц и люминофорных экранов. Также автором подробно описаны методы исследования состава, оптических и структурных свойств образцов, с указанием соответствующих измерительных приборов, принципов их работы и погрешностей.

**Третья глава** посвящена изучению влияния различных особенностей твердофазного синтеза люминофоров на основе  $\text{ZnS}:\text{Cu},\text{Br}$  на их структуру радиolumинесцентные свойства. Рассмотрено влияние стадий отмывки и отжига люминофоров в различных атмосферах, исследовано влияние электронно-лучевой обработки шихты и готового люминофора на структурные и спектрально-яркостные характеристики. Установлена взаимосвязь изменений фазового состава люминофора и яркости люминесценции. Установлен оптимальный процент включения активатора (составивший 0,03 % масс) и условия синтеза для достижения наилучших рабочих характеристик радиolumинофора. Показано, что наилучшие характеристики обеспечиваются при двукратном электронно-лучевом модифицировании, где первоначально облучаются исходные шихты, а затем во второй уже синтезированные образцы. Констатируется положительное влияние электронно-лучевой обработки, достигнуто повышение яркости радиolumинесценции на 80%.

**В четвертой главе** исследована эффективность алюмосиликатных цеолитов в качестве матриц для трития. Были синтезированы и изучены несколько различных структур. Показано, что лучшими влагопоглотительными свойствами и характеристиками по связыванию кристаллической воды обладает цеолит со структурой Beta. Также в главе представлены исследования по разработке радиolumинофорных экранов для ТРИС. При помощи разработанной золь-гель методики получены экраны различной толщины и установлены оптимальные параметры. Представлены данные по изготовленным экспериментальным образцам твердотельных РИС и проведено их сравнение с промышленными образцами газовых РИС.

В заключении обобщены основные выводы по проведенным исследованиям. В приложениях представлены справочные расчеты погрешностей измерений, а также акты приемки и испытаний лабораторных образцов ТРИС. Материал изложен четко и структурно, каждая глава содержит подробное описание определенного фронта исследовательских работ и содержит собственные выводы. Поставленные в работе задачи решены в полном объеме с применением современных методов исследования структурных и оптических свойств полученных люминофоров.

В автореферате достаточно полно отражены содержание, основные положения и выводы диссертационной работы.

### **Соответствие паспорту специальности**

Представленная диссертация соответствует технической отрасли науки и паспорту специальности 1.4.15. Химия твердого тела, в частности: формуле паспорта специальности, так как в диссертации решаются проблемы разработки методов синтеза твердофазных соединений и материалов, конструирование новых типов твердофазных соединений и материалов; проводится изучение строения твердофазных соединений и установление закономерностей «состав – структура – свойство» для них; рассматривается структура и динамика дефектов и свойства поверхности изучаемых соединений.

Это соответствует пунктам паспорта специальности паспорта специальности по пунктам 1, 2, 5, 7-10, так как в диссертационной работе разработаны и исследованы особенности синтеза и свойства люминесцентных материалов для радиolumинесцентных источников света; разработана технология твердофазного синтеза люминофоров на основе  $\text{ZnS:Cu,Br}$  и предложены способы повышения их эффективности путем

электронного модифицирования; установлены закономерности связи фазового состава исследуемых люминофоров с их радиoluminesцентными характеристиками.

Таким образом, работа Зелениной Е. В. является актуальной и соответствует паспорту специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

### **Степень полноты публикации результатов работы**

Результаты диссертационного исследования отражены в 25 опубликованных работах. Основные научные результаты диссертации опубликованы в 5 рецензируемых научных изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science, Scopus, Springer. Материалы исследований прошли апробацию на 20 научных конференциях различного уровня.

### **Вопросы и замечания, относящиеся к диссертационной работе**

1. Требуется пояснить, чем обусловлен выбор концентрационного диапазона активаторов в синтезируемых люминифорах.

2. Пороговые значения формирования структурных дефектов в ZnS по данным стр. 75 диссертации, составляют 190 кэВ для атомов S и 235 кэВ для атомов Zn. Электронно-лучевое модифицирование проводилось электронами с энергией 900 кэВ. Возможно ли использование меньших энергий ускоренных электронов для электронно-лучевого модифицирования?

3. При электронном модифицировании готовых люминофоров происходит ли со временем релаксации привнесенных дефектов структуры? Сохраняются ли фазовые изменения?

4. Если не ставится задача увеличения включенной активности, то насколько актуальна разработка сорбирующих цеолитовых матриц повышенной емкости?

5. Также по тексту работы было обнаружено некоторое количество опечаток и повторов, что свидетельствует о некоторой небрежности.

6. Использование рисунков и таблиц других авторов требует ссылки в их наименовании.

Следует отметить, что сделанные замечания не меняют общего положительного впечатления о диссертационной работе и не снижают ценности полученных диссертантом результатов и выводов.

### **Заключение**

Диссертационная работа Зелениной Е. В. является законченной научно-квалификационной работой, выполненной автором самостоятельно на

высоком научно-техническом уровне. В работе изложены новые научно-обоснованные технологические решения и разработки, имеющие существенное значение для развития технологии получения люминесцентных материалов и изделий на их основе.

По своей актуальности, практической значимости, научной новизне, степени обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций 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 её автор, Зеленина Елена Владимировна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

Официальный оппонент,  
профессор кафедры «Экология  
и производственная безопасность»  
федерального государственного  
бюджетного образовательного учреждения  
высшего образования «Балтийский  
государственный технический университет  
«ВОЕНМЕХ» им. Д.Ф. Устинова»

доктор технических наук  
по специальности 05.17.02 –  
Технология редких, рассеянных  
и радиоактивных элементов, профессор

 Тамара Николаевна Патрушева

190005, Россия, Санкт-Петербург,  
1-я Красноармейская ул., д. 1  
телефон: 89531583944,  
e-mail: [pat55@mail.ru](mailto:pat55@mail.ru)

Подпись Т.Н. Патрушевой удостоверяю. Ученый секретарь М.Н. Охочинский



С отзывом официального  
оппонента ознакомлена

