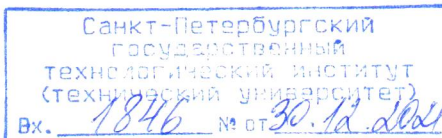




МИНОБРНАУКИ РОССИИ

федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский политехнический
университет Петра Великого»
(ФГАОУ ВО «СПбПУ»)



УТВЕРЖДАЮ

И.о. проректора
по научно-организационной деятельности
ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский
Политехнический университет
Петра Великого»



д.т.н., доц. Ключков Юрий Сергеевич

_____ 2021 г.

22.12.2021 N НОД-31/21.00x

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» на диссертационную работу Зелениной Елены Владимировны «Разработка твердотельных радиолюминесцентных источников света повышенной яркости», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по научной специальности 1.4.15. Химия твердого тела

Актуальность диссертационного исследования Зелениной Е. В. обосновывается тем, что в настоящее время технология газонаполненных тритиевых световых источников является единственной промышленно внедренной технологией радиолюминесцентных световых источников как в России так и в мире. Востребованность технологии производства эффективных твердотельных радиолюминесцентных источников света (ТРИС) определяется их безопасностью, автономностью и долговечностью. Разработка новых материалов, как матриц, так и люминофоров, и подходов к их совмещению в единой конструкции, обоснована необходимостью решения проблемы малого пробега бета-частиц трития в твердых материалах. Выбор неорганических структур обусловлен, в том числе, их большей радиационной стойкостью. Эффективность ТРИС может быть повышена за счет увеличения процента насыщения твердотельного носителя радиоизотопом, либо за счет улучшения эффективности конструктивных материалов и люминофоров. Автором обоснована актуальность синтеза радиолюминофоров с улучшенными яркостными характеристиками и матриц с высокой емкостью.

Научная новизна диссертационного исследования состоит в обнаружении зависимостей между фазовым составом и рабочими характеристиками синтезированных люминофоров ZnS:Cu,Br , а также в исследовании влияния электронно-лучевого воздействия на яркость радиолюминесценции. Автором была предложена схема строения активных центров поверхности синтезированных радиолюминофоров. Заслуживает

внимания описание кислотно-основных свойств поверхности радиолуминофоров в их связи с люминесцентными характеристиками.

Теоретическая и практическая значимость работы:

Автором синтезированы радиолуминофоры, демонстрирующие рост яркостных характеристик материала до 80% за счет управления фазовым составом при помощи электронно-лучевого воздействия. Проведенный синтез алюмосиликатных матриц с сорбционной емкостью, вдвое превышающей емкость аналогичных матриц для связывания трития, также представляет практическую ценность. Представленная в диссертации методика изготовления люминофорных экранов регулируемой толщины представляет практический интерес в применении, в том числе, для целей, лежащих вне тематики данной работы. Помимо этого, с применением разработанных подходов, автором были реализованы макетные образцы твердотельных источников света и представлены их характеристики.

Соответствие тематики диссертационной работы паспорту специальности:

Содержание диссертации Зелениной Е. В. соответствует паспорту специальности 1.4.15. Химия твердого тела (пункты 1, 3, 7, 8).

Оценка содержания диссертации и степени ее завершенности

Диссертация состоит из введения, заключения и четырех глав. Общий объем работы составляет 145 страниц, включая 56 рисунков и 18 таблиц. Список литературы содержит 184 наименования.

Во введении приведены актуальность работы, степень разработанности темы исследований, цель диссертационной работы, ее научная новизна, теоретическая и практическая значимость, представлены положения, выносимые на защиту, степень достоверности и апробации работы.

В главе I обобщены исследования по вариантам технологий и материалов для твердотельных радиолуминесцентных источников света, проведен обзор способов синтеза цинкосульфидных радиолуминофоров, рассмотрены факторы, влияющие на их рабочие характеристики, сделан обзор путей повышения яркости радиолуминесценции.

В главе 2 приведены методики синтеза люминофоров и матриц, описаны аналитические методики и приборы для исследований.

Третья глава посвящена влиянию особенностей синтеза на структурные и радиолуминесцентные характеристики цинксульфидных люминофоров состава $\text{ZnS}:\text{Cu}, \text{Br}$ с различными концентрациями активатора (меди). Рассмотрено влияние различных стадий синтеза на радиолуминесцентные характеристики. Изучено влияние атмосферы низкотемпературного отжига на фазовый состав и спектрально-яркостные характеристики

радиолюминофоров. Проведено исследование влияние условий синтеза и электронно-лучевого модифицирования исходной шихты и готовых люминофоров на спектрально-яркостные характеристики при возбуждении ионизирующим излучением. Установлено повышение яркости радиолуминесценции на 20% вследствие электронно-лучевой обработки шихты, и на 80% при повторном модифицировании готового люминофора. Исследованы фазовые изменения, протекающие в люминофорах под воздействием электронно-лучевой обработки. Установлены корреляции фазового состава люминофора и повышения интенсивности зеленых центров люминесценции, способствующих увеличению яркости. Исследована связь строения поверхности электронномодифицированных люминофоров $ZnS:Cu, Vg$ с их люминесцентными характеристиками. Предложена схема строения активных кислотно-основных центров на поверхности радиолюминофоров. Также показана временная устойчивость электронных дефектов структуры при модифицировании готовых люминофоров.

Четвертая глава описывает исследование синтезированных автором алюмосиликатных матриц для иммобилизации трития. Показано, что цеолит со структурой Beta обладает лучшими влагопоглощательными свойствами и характеристиками по связыванию кристаллической воды. Также описана разработанная золь-гель методика осаждения люминофорного покрытия из суспензии в растворе жидкого калиевого стекла. Получены образцы люминофорных покрытий различной толщины. Представлены изготовленные опытные образцы твердотельных радиолуминесцентных источников света и продемонстрированы их характеристики.

Выводы, приведенные в тексте диссертации основаны на наиболее важных экспериментальных результатах работы и полностью обоснованы.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием комплекса современного аналитического оборудования и подтверждается воспроизводимостью результатов и экспериментальных данных, полученных с помощью различных экспериментальных методов, сопоставлением их между собой и с данными, известными из литературных источников.

По результатам исследования опубликовано 25 работ, в том числе 5 статей в рецензируемых изданиях (Scopus, WoS, Springer), а также тезисы докладов на восьми международных конференциях.

Результаты работы могут быть рекомендованы для использования в научных организациях и лабораториях: Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе, Московский государственный университет, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра

Великого, Государственный Оптический Институт им С. И. Вавилова, АО «РНЦ «Прикладная химия (ГИПХ)», Ставропольский завод химических реактивов и люминофоров и ряд других, занимающихся разработкой новых люминесцентных материалов и устройств на их основе.

Вопросы и замечания по диссертационной работе

1. В методике синтеза использовались корундовые тигли с углеродной засыпкой, которые могут как реагировать с шихтовыми материалами в условиях синтеза, так и служить источником примесей (например железа или магния). Остается непонятен выбор корундовых тиглей. Почему не был проведен синтез в углеродных тиглях, что существенно упростило бы процедуру синтеза и трактовку результатов.
2. Отжиг полученных образцов в ряде случаев проводился в атмосфере азота и при этом происходило существенное окисление (образование оксида цинка). Этот результат не имеет рационального объяснения.
3. В работе использовался хлорид меди в качестве активатора люминесценции ZnS, однако вопрос влияния хлора на излучательные характеристики в работе не рассматривается.
4. В работе максимум яркости указан при содержании меди 0,03 масс.%. Однако синтез образцов проводится с шагом 0,02%. Поэтому положения максимумов, указанные в работе (рис.15, рис.17 и т.д.) возможно требуют дальнейшей корректировки и точно не могут считаться оптимальными.
5. При исследовании цеолитов было бы желательно привести больше данных о структуре пор, также в таблице 13 не указаны погрешности измерения.
6. При создании лабораторных образцов ТРИС фактически не изучались оптические свойства покрытий, полученных разными методами, в том числе, коэффициент оптического поглощения, показатель преломления.
7. В ряде случаев, на экспериментальных зависимостях остается непонятным на основании чего автор проводит линии тренда по экспериментальным точкам. Например, на рис. 33 представлено изменение спектрального состава радиoluminesценции в зависимости от фазового состава люминофора. При этом вид кривых 1 и 2 («без модифицирования» и «модифицированная шихта») не выглядит обоснованным, особенно экстраполяция за пределы экспериментальных точек - фактически сигмообразная кривая построена по 2 точкам.

Рис. 52, кривая 1 наблюдается линейное увеличение светового потока от напряжения на катоде точки лежал на прямой линии, однако автором по ним проведена аппроксимация экспоненциальной зависимостью.

Указанные замечания не снижают ценности работы

Заключение

На основании рассмотрения материала диссертации, автореферата и выступления соискателя на научном семинаре, ведущая организация считает, что диссертация Зелениной Елены Владимировны представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, выполненную автором самостоятельно на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. В ней содержатся научно обоснованные решения задач по разработке новых подходов к управлению структурой и свойствами радиолуминофоров, обоснованию эффективности алюмосиликатных матриц высокой емкости и общей разработке конструкции и методики изготовления твердотельных тритиевых светоисточников повышенной яркости.

По актуальности, новизне практической значимости и уровню проведенных исследований работа соответствует требованиям 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), а её автор, Зеленина Елена Владимировна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

Отзыв обсужден и одобрен на заседании ВШ Физики и технологии материалов. протокол № 3 от 16/12/ 2021 г.

К.ф.-м.н., зав. лабораторией
Клинков Виктор Артемович
Email: klinkov_va@spbstu.ru
Тел.: +7/981/887-5686

д.т.н., профессор высшей школы
физики и технологии материалов
Толочко Олег Викторович
Email: tolochko_ov@spbstu.ru
Тел.: +7/904/515-4192

к.х.н., директор высшей школы
физики и технологии материалов
Семенча Александр Вячеславович
Email: asemencha@spbstu.ru
Тел.: +7/981/819-6730

С отзывом ведущей
организации ознакомлена

Зеленина Е.В. 10.01.22

