

Відгук отримано 24.02.2021
Талове середнє ДД 64.051.006
Андрій Фрошак

1

Голові спеціалізованої вченої ради
ДФ 64.051.006
Харківського національного
університету
імені В. Н. Каразіна
61022, м. Харків, майдан Свободи, 4

Відгук

опонента, доцента кафедри фізико-математичних дисциплін факультету техногенно-екологічної безпеки Національного університету цивільного захисту України, доктора технічних наук, старшого наукового співробітника Кудіна Олександра Михайловича на дисертаційну роботу Реброва Олександра Леонідовича «Тверді розчини на основі хлоридів Калію та Стронцію, активовані Європієм: одержання, очистка та сцинтиляційні властивості», що подана на здобуття ступеня доктора філософії з галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія

Актуальність теми дисертації. На сьогодні матриці на основі галогенідів лужних та лужноземельних металів широко використовуються для виготовлення нових перспективних сцинтиляційних матеріалів, що містять активуючу добавку галогеніду рідкісноземельного елемента. Застосування подібних активаторів висуває досить суворі вимоги до чистоти розплавів-матриць. Наявність оксигенвмісних домішок негативно впливає як на процес спрямованої кристалізації, так і на функціональні характеристики одержаних матеріалів за рахунок утворення у кінцевих кристалах включень як газоподібної, так і твердофазної природи, і втрати активуючої добавки. Такі утворення у галогенідних сцинтиляторах суттєво знижують їх радіаційну стійкість і світловий вихід за рахунок утворення центрів розсіювання світла.

Видалення оксигенвмісних домішок з розплаву як до, так і в процесі росту кристала, є досить складною проблемою, яка і на сьогодні не втратила своєї актуальності і потребує специфічного підходу для кожного конкретного випадку. Методи обробки галогенідних розплавів у реактивному газовому середовищі виглядають досить привабливими, але їх теоретичні основи є недостатньо розробленими. Незважаючи на це, в НТК Інститут монокристалів досить довго і успішно використовують реактивну атмосферу для керованого впливу на домішковий склад розплаву, теплові умови росту кристалів, видалення розчинених газів, тощо. Вважається, що керування

фізико-хімічними процесами у розплаві через атмосферу над ним є універсальним, ефективним і найбільш оперативним методом впливу.

Отже, при розробці нових матеріалів на основі мішаних галогенідів лужних та лужноземельних металів, активованих Eu^{2+} , актуальною є задача проведення ретельних фізико-хімічних досліджень відповідних ростових розплавів і з'ясування можливості використання відповідних твердих розчинів у якості сцинтиляційних матеріалів та розробки заходів, що дозволяють поліпшити процес одержання таких матеріалів і їх властивості.

Актуальність роботи підтверджується тим, що вона виконувалась в межах проєктів відомчого замовлення НАН України і конкурсного проєкту МОН України, в яких автор роботи виступав виконавцем.

Обґрунтованість і достовірність одержаних результатів і висновків роботи не викликає сумнівів, оскільки вони забезпечені використанням добре відпрацьованих стандартних і оригінальних авторських методик проведення фізико-хімічних і матеріалознавчих експериментів і добре апробованих методів обробки експериментальних даних. Зазначу, що дослідження функціональних властивостей одержаних автором сцинтиляційних монокристалів проводилось з використанням відповідної вимірювальної бази Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України – одного з найвідоміших у світі розробників сцинтиляторів.

Результати і висновки роботи не суперечать основним принципам сучасної хімії, фізики і матеріалознавства.

Наукова новизна результатів, одержаних автором, є безсумнівною, оскільки у наявній науковій літературі практично відсутні відомості про дослідження впливу складу мішаних розплавів на основі хлоридів калію і стронцію на їх оксокислотні властивості, перебіг процесів очищення розплавів у залежності від їх кислотності. Автором вирошено монокристали нового сцинтиляційного матеріалу, що має певну практичну перспективу. Одержані результати і теоретичні оцінки є важливими для подальшого розвитку хімії оксидних сполук у розтоплених хлоридах.

Відзначу найбільш важливі на мою думку наукові результати:

- Проведено дослідження розчинності оксидів магнію та європію у розплавах системи KCl-SrCl_2 , встановлено закономірності впливу температури, складу розплаву і атмосфери на перебіг процесів розчинення.
- Доведено можливість введення активуючої добавки (Eu^{2+}) у ростові розплави системи KCl-SrCl_2 і запропоновано ефективний спосіб відновлення всіх форм європію у ступінь окиснення +2.

- Вирощено монокристали твердих розчинів $K(Sr_{1-x}Eu_x)_2Cl_5$ і досліджено залежність їх сцинтиляційних властивостей від концентрації активатора. Сама сполука KSr_2Cl_5 є інконгруентною, отже процес вирощування був надзвичайно трудомістким.

Практичне значення отриманих результатів, перш за все, полягає в тому, що отримані нові теоретичні фізико-хімічні і матеріалознавчі результати можуть служити основою для розробки та створення технологій вирощування монокристалів нових галогенідних сцинтиляторів, активованих додаванням рідкісноземельних елементів.

Автором запропоновано новий спосіб введення активуючої добавки рідкісноземельного елемента у розплав для вирощування галогенідних монокристалів. Спосіб захищено патентом на корисну модель України. Вважаю, що цей результат є найбільш вагомим з практичної точки зору.

Дисертація є кваліфікаційною науковою працею, яка має суттєве наукове і практичне значення, виставлена автором для публічного захисту, її зміст свідчить про особистий внесок автора в науку, який полягає у вирішенні актуальної науково-практичної задачі.

Робота є завершеним дослідженням, результати якого викладені у цілком логічній послідовності, та оформлена відповідно з вимогами Міністерства освіти і науки України. Мова роботи є технічно грамотною, а стиль подання інформації є лаконічним, термінологія цілком відповідає тематиці наукового дослідження.

Результати роботи є новими і не містять запозичень з наукових робіт інших авторів. Автор надав посилання на всі роботи, що стосуються особливостей проведених ним досліджень. Вважаю, що робота повною мірою відповідає вимогам академічної доброчесності і не містить академічного плагіату.

Повнота викладення основних результатів дисертації в опублікованих працях. Основні положення та результати дисертації викладено повністю у 6 наукових статтях у фахових виданнях, включених до наукометричної бази SCOPUS. Результати були апробовані на 8 науково-технічних конференціях. Практично важливу розробку захищено патентом на корисну модель України. Фізико-хімічні результати роботи додатково були оприлюднені у розділі колективної монографії (Elsevier – Chemtec Publishing).

Зауваження до роботи:

1. Найбільш суттєве зауваження стосується концентраційних залежностей світлового виходу та енергетичного розділення. В табл. 5.1 та на рис. 5.15

вони приведені від вмісту Європію в шихті, а не у кристалі. Не визначено коефіцієнт розподілу E_u по об'єму булі. Тому, оптимальна концентрація активатору визначена дуже приблизно.

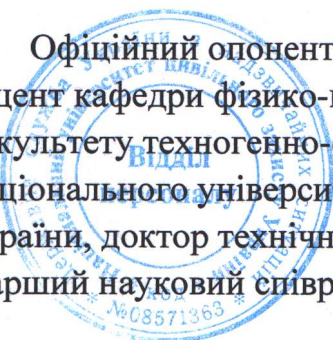
2. Зауваження до методу виготовлення зразків. На стор. 60 автор пише: «... з прозорих частин яких виготовляли детектори для дослідження функціональних властивостей. Для цього зразкам надавали циліндричну форму, а поверхню шліфували та полірували порошком електрокорунду, що містив частинки різного розміру. Оброблені зразки запаковували в алюмінієві контейнери з кварцовим вікном. Для більш ефективної світлопередачі поверхню кристалу, що прилягала до кварцу, змащували оптичним контактом, а вхідну частину кристалу вкривали трьома шарами стрічки TETRATEX». Бажано, щоб частинки абразиву мали приблизно однаковий розмір, вікно було зі скла К8, яке має менший показник заломлення ніж кварц, оптичний контакт створюють за допомогою імерсійного шару, слід було вказати яку саме рідину використовували.
3. Зразки розміром $\varnothing 12 \times 2$ мм відносяться до так званих «рентгенівських детекторів». Для такого типорозміру існує спеціальна технологія виготовлення, що включає матування бічної поверхні і нижнього торця заради зменшення частини захопленого світла. Складається враження, що автор не обговорює ці аспекти тому, що в його розпорядженні не було ні одного цілком прозорого зразка.
4. Рис. 4.3. Де розташовуються на діаграмі точки, що відповідають так званому «плато» на рис. 4.2.
5. Якість фотографії на рис. 5.1 залишає бажати кращого, на відміну від аналогічного фото на рис. 5.7.
6. Зауваження відносно помилкових термінів. Читаємо на стор. 61: «Сигнал з **фотоаноду** ФЕП подавали на осцилограф ... надходив на **фотокатод** ФЕП». Що таке **фотокатод** добре відомо. Термін **фотоанод** я чую вперше. Також зауважу, що помножувальна система ФЕП включає не **діоди**, а діоди.
7. Рис. 5.9. Наведено 1 спектр збудження і емісійні спектри для 4 зразків з різним співвідношенням фаз. Невже у всіх цих зразків спектр збудження однаковий.

Загальні висновки. Дисертаційна робота Реброва Олександра Леонідовича є завершеною науковою роботою, в якій вирішені поставлені часткові наукові задачі. Отримано нові наукові результати, які в сукупності

дозволяють вирішити сформульовану в дисертації загальну наукову задачу розробки нових фізико-хімічних підходів до одержання монокристалів твердих розчинів на основі мішаних хлоридів калію та стронцію, активованих європієм, як високоефективних сцинтиляційних матеріалів.

Зміст дисертаційної роботи відповідає спеціальності 102 – Хімія, задовольняє вимогам наказу Міністерства освіти і науки України від 12.01.2017 р. № 40 «Про затвердження вимог до оформлення дисертацій» і «Порядку проведення експерименту з присудження ступеня доктора філософії» (постанова Кабінету Міністрів України від 6.03.2019 р., № 167), а її автор Ребров Олександр Леонідович заслуговує присудження ступеня доктора філософії з галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія.

Офіційний опонент
доцент кафедри фізико-математичних дисциплін
факультету техногенно-екологічної безпеки
Національного університету цивільного захисту
України, доктор технічних наук,
старший науковий співробітник,



Олександр КУДІН

Підпис Кудіна О. М. затверджую

Пробігний фрежівець В.П.Куч, 35
А. Буцеттис
24.02.2021