

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Коваленко Максима Алексеевича «Высокотемпературная гелиевая дефектоскопия и молекулярно-динамическое моделирование анионодефектных кристаллов диоксида церия», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.14 – Термофизика и теоретическая теплотехника.

Диссертация Коваленко М.А. ориентирована на решение *актуальных* задач, связанных с несколькими направлениями исследований. Это, во-первых, экспериментальные исследования растворимости и диффузии гелия в диокside церия, легированном гадолинием, они имеют непосредственное отношение к нуждам атомно-водородной энергетики, разработкам и применению уранового топлива, новых методов исследования дефектной структуры оксидов, применяемых в атомной энергетике. Во-вторых, отмечу *актуальность* теоретических исследований в диссертации. Они связаны с молекулярно-динамическим моделированием характеристик массопереноса и точечных дефектов в оксидах, выполнением численных расчетов по этим вопросам. Разработка надежных вычислительных процедур особенно важна для тех направлений исследований, в которых постановка экспериментов является слишком затратной и трудоемкой. Атомная энергетика к таковым, несомненно, относится.

В диссертации 4 главы. В первой изложена методика экспериментов по измерению растворимости и коэффициентов диффузии гелия в диокside церия, легированном гадолинием, а также методика приготовления образцов и их аттестации. Я много занимался и занимаюсь аналогичными исследованиями растворимости и диффузии примесей легких элементов в твердых телах, и могу отметить, что Коваленко М.А. является высококвалифицированным экспериментатором, владеющим сложной техникой и методиками. Здесь нужно иметь в виду, что концентрации гелия в образцах по причине его почти полной химической нейтральности очень низкие, что обуславливает сложность и трудоемкость выполненных в работе экспериментов. В главе 1 фигурируют несколько результатов, связанных с объявленными целями работы и ее *научной новизной*. Они касаются модификации метода гелиевой дефектоскопии применительно к задачам диссертации и применению этого метода для исследования цериевой керамики, легированной гадолинием. Это было сделано впервые. По содержанию главы 1 у меня есть следующие замечания и пожелания:

- В работе не выполнен анализ систематических ошибок при измерении растворимости и коэффициентов диффузии гелия, связанных с возможным влиянием скорости поверхностных реакций на получаемые результаты. Особенно это актуально для диффузии и для обоих свойств при низких температурах;
- Я считаю неудачным выбор методики для измерения коэффициентов диффузии гелия. Конечно, я имею в виду конкретно оксиды церия. При использовании этой методики образцы отжигаются в вакууме, при этом оксиды церия теряют кислород, у них изменяется дефектная структура, коэффициенты диффузии гелия и другие свойства. Это может привести к некорректным результатам по коэффициентам диффузии гелия. Возможно, я не прав, диссертант вправе отстаивать свою точку зрения. Кроме того, если я правильно понял, в методике не предусмотрен контроль за содержанием кислорода в образцах при операциях над ним. Это странно, учитывая склонность оксидов церия к потере кислорода при вакуумных отжигах. Прошу также прокомментировать фразу: «образцы ... восстанавливают исходную стехиометрию по кислороду при последующем отжиге на воздухе». Разве такая обратимость обеспечивает получение корректных результатов по коэффициентам диффузии?

Вторая глава посвящена описанию оригинальной схемы метода молекулярной динамики. В главе произведен обзор литературы по потенциалам межчастичного взаимодействия, обоснован и осуществлен выбор потенциалов для изучаемых в работе трехкомпонентных ионных кристаллов. Выполнена необходимая апробация потенциалов межчастичного взаимодействия, в частности, по температурной зависимости периода решетки трехкомпонентного кристалла церий – гадолиний - кислород. Разработанная схема была ориентирована на теоретическое изучение объемных и поверхностных структурных и транспортных свойств оксидов, поэтому объектом теоретических исследований в работе были нанокристаллы. Этот момент я считаю важным и положительным в диссертации, т.к. в настоящее время имеются экспериментальные данные, свидетельствующие о сильном отличии дефектных структур и, соответственно, связанных с ними объемных и поверхностных свойств оксидных наночастиц. Все это имеет большое значение для теории и практики, однако имеет место недостаточная теоретическая разработка этого вопроса. Отмечу также, что во второй главе были получены несколько результатов, которые упоминаются в разделах «Научная новизна» и «Теоретическая и практическая значимость» работы. Это разработка пакета

программ для метода молекулярной динамики, а также алгоритма для аппроксимации поверхности нанокристалла формой октаэдра со скошенными вершинами. Вопрос о равновесной форме наночастиц в литературе слабо изучен, и можно только приветствовать усилия диссертанта в этом направлении. У меня есть вопрос к диссертанту по аппроксимации поверхности наночастицы. В диссертации говорится о том, что разработанные алгоритмы расчета позволили корректно аппроксимировать поверхность наночастицы октаэдром с усеченными вершинами. В такой формулировке для меня осталось неясным, является ли эта форма рабочей моделью, гипотезой или теоретическим результатом, подлежащим экспериментальной проверке и вытекающим из достаточно общих принципов?

В третьей главе изложены и обсуждены экспериментальные данные по растворимости и диффузии гелия в диокside церия, легированном гадолинием. Результаты, полученные в этой главе, широко представлены в разделах работы Научная новизна и Основные результаты. На мой взгляд, они определяют лицо диссертации. Высокой оценки заслуживают результаты по растворимости гелия, в первую очередь отмечу корректную методику экспериментальных исследований и логически завершенную схему обсуждения результатов. В диссертации показано, что химически нейтральный элемент гелий очень даже заметно растворяется в исследованном оксиде с формированием прочной химической связи. Концентрации гелия не являются запредельно низкими, энергия связи атома гелия с кристаллом высока - составляет несколько десятых эВ. Убедительным является заключение, оно осторожно названо в диссертации гипотезой, о том, что равновесными позициями для атомов гелия в кристалле являются примесные анионные вакансии, у которых в первой координационной сфере отсутствуют катионы гадолиния. Этот результат был получен с помощью разработанной в диссертации оригинальной схемы метода молекулярной динамики, включающей выбор потенциалов межчастичного взаимодействия. Этот момент мне представляется важным, он демонстрирует органическую связь экспериментальных и теоретических разделов работы. У меня следующий вопрос по части работы, связанной с исследованиями растворимости гелия: диссертант говорит о разработке и применении методики гелиевой дефектоскопии для исследования дефектной структуры кристаллов, это сильное утверждение, оно основано на наличии нескольких плато на кривых растворимость – давление, но хотелось бы

услышать о физических или химических причинах таких плато. Растворимость газов в твердых телах – это классическая область исследований, таких плато, насколько я в курсе, не регистрировали в случае других газов и вдруг именно для растворимости гелия, причем во многих материалах, обнаруживаются плато и, как следствие, появляются аргументы в пользу методики гелиевой дефектоскопии. В чем тут дело?

В четвертой главе с помощью разработанной в диссертации методики получен целый набор оригинальных теоретических, точнее, расчетных результатов. Это, в частности, данные о зависимости температуры плавления оксидных наночастиц от концентрации в них гадолиния, закономерности изотопического эффекта при диффузии изотопов кислорода ^{16}O и ^{18}O в объеме и вблизи поверхности нанокристалла, информация о том, что катионы оксида практически не диффундируют в объем нанокристалла, а перемешаются исключительно по его поверхности, расчетные данные по коэффициентам диффузии гелия в диокside урана, детальные сведения о механизме релаксации поверхности нанокристалла в равновесной форме октаэдра с усеченными вершинами и многие другие. Хотя я в первую очередь экспериментатор, тем не менее считаю, что полученные результаты в своем большинстве важные и актуальные для практического применения; приведены аргументы в пользу их достоверности, например, данные по энергии образования дефектов Шоттки. Но в любом случае, это квалифицированное научное исследование с серьезными для практики и методики численных расчетов результатами, значение которых в будущем может оказаться значительным.

На меня диссертация Коваленко М.А. произвела очень хорошее впечатление. Это относится к актуальности темы, важности полученных результатов для теории и практики. В целом ряде случаев можно говорить о том, что получены новые научные результаты, достоверность которых обоснована и не вызывает сомнений. Сделанные мной замечания не свидетельствуют о моих сомнениях в высоком уровне работы, они высказаны в порядке научной дискуссии. Диссертация написана ясным языком и легко читается. Автореферат полностью соответствует тексту диссертации. Анализ публикаций по теме диссертации показывает, что основные результаты опубликованы, рейтинг научных журналов вполне достаточен для диссертации любого уровня.

На мой взгляд, диссертация «Высокотемпературная гелиевая дефектоскопия и молекулярно-динамическое моделирование анионодефектных кристаллов диоксида церия» удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям и п.п. 9-11 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ. Считаю, что автор диссертации Коваленко Максим Алексеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника.

Официальный оппонент, ведущий научный сотрудник
лаборатории нанокомпозитных мультиферроиков
ФГБУН Институт физики металлов УрО РАН имени М.Н. Михеева,
кандидат физико-математических наук

Выходец Владимир Борисович

Почтовый адрес места работы автора отзыва:

620219, Россия, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской 18,
тел. +792¹ 82, адрес электронной почты vykhod@imp.uran.ru,

26 мая 2021/

(печать)

