

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу МАЛЬЧУКОВОЙ ЕВГЕНИИ ВАЛЕРЬЕВНЫ «Структурная эволюция допированных оксидных стекол под действием ионизирующей радиации», представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

1. Актуальность темы диссертации определяется необходимостью обеспечения ядерной, радиационной и экологической безопасности при обращении с отработавшим ядерным топливом и радиоактивными отходами на предприятиях атомного энергопромышленного комплекса России. Решение этих важных задач напрямую связано с необходимостью разработок и создания новых радиационно-стойких материалов предназначенных для утилизации ядерных отходов. Изучение радиационных эффектов в таких материалах требует проведения большого объема ускоренных высокодозных радиационных испытаний, проводимых в исследовательских реакторах. Безопасность хранения ядерных отходов определяется способностью матрицы, в которую они помещены, связывать и удерживать в виде твердых растворов большое число радионуклидов в течение длительного времени и надежно изолировать их от проникновения в окружающую среду до их полного распада. Стекла сложного состава представляются одним из наиболее перспективных материалов для иммобилизации ядерных отходов - они и стабильны, и долговечны. И хотя известно, что стекла характеризуются высокой стойкостью к коррозии в водных средах, обладают малой восприимчивостью к действию радиации и могут удерживать в своем составе почти все элементы таблицы Менделеева, работы по изучению химической и радиационной устойчивости комплексных стекол различных составов активно ведутся в лабораториях России, Франции, Англии и США. В связи с изложенным тема диссертационной работы Мальчуковой Е.В., целью которой является установление универсальных закономерностей поведения оксидных стекол упрощенной композиции (модельные ядерные стекла) при воздействии внешнего β -излучения в зависимости от природы и количества допирующих ионов переходных металлов и редкоземельных элементов, представляется несомненно актуальной. Работа проводилась в рамках научно-исследовательских программ "Loi Bataille" и VESTALE, связанных с государственным управлением по утилизации высокоактивных отходов и финансируемых Французским Комиссариатом по Атомной Энергии в сотрудничестве с EDF, AREVA, ANDRA.

2. Достоверность и новизна результатов.

Методика эксперимента описана во второй главе; последовательно рассмотрены вопросы, связанные с процедурами синтеза алюмоборосиликатных стекол, их допирования ионами переходных металлов (Cr, Mn) и редкоземельных элементов (Sm, Gd, Ce, Eu и Nd). Источником ионизирующей радиации для облучения образцов дозами $10^5 \div 10^9$ Гр служил ускоритель электронов Ван дер Граафа (2,5 МэВ, 200 мкА). Для исследования наводимых при облучении стекол структурных нарушений были проведены измерения спектров электронного парамагнитного резонанса (спектрометр EMX Bruker), спектров комбинационного рассеяния при возбуждении излучением Ag^+ лазера на микроспектрометре DILOR XY, спектров фотолюминесценции и возбуждения люминесценции на спектрофотометре Hitachi F-4500, спектров и кинетики затухания люминесценции, возбуждаемой излучением высших гармоник Nd:YAG лазера. С использованием комплекса этих методик автором получен впечатляющий своим объемом массив новых данных о влиянии примесей редких земель и переходных металлов на радиационно-оптические характеристики алюмоборосиликатных стекол.

Существенный интерес представляет цикл исследований радиационно-стимулированных процессов в стеклах с хромом и марганцем (глава 3), результаты которых позволили автору установить, что внедрение ионов переходных металлов в оксидные стекла приводит к существенному снижению эффективности радиационного создания собственных дефектов структуры стеклянной матрицы вплоть до их полного исчезновения при достижении некоторых пороговых значений концентрации ионов Cr и Mn, и сделать вполне обоснованное заключение о том, что генерированные радиацией электронно-дырочные пары с большей эффективностью принимают участие в окислительно-восстановительных процессах, протекающих между различными зарядовыми состояниями ионов переходных металлов, чем в процессах дефектообразования путем разрыва Si-O-Si связи. Анализ ЭПР данных и спектров комбинационного рассеяния Sm-, Gd-, Eu-, Ce- и Nd-допированных алюмоборосиликатных стекол (глава 4) обнаружил уменьшение структурных модификаций и количества собственных радиационных дефектов при увеличении концентрации P3 иона (не до полного исчезновения, как в случае переходных металлов). Показано, что допирование P3 ионами ведет к уменьшению количества собственных радиационных дефектов, ограничивает подвижность щелочного иона при воздействии ионизирующей радиации и, в конечном счете, влечет уменьшение модифи-

каций структуры стекла, наведенных радиацией. При этом степень ограничения напрямую связывается с относительной стабильностью зарядовых состояний РЗ иона. Различие влияния ионов переходных металлов и редкоземельных элементов объясняется химической природой этих двух групп элементов, в частности, ионизационными потенциалами. По результатам третьей и четвертой глав сформулированы первое и второе защищаемые положения.

В результате исследования локального окружения РЗ ионов в алюмоборосиликатном стекле в зависимости от концентрации допанта и дозы ионизирующего излучения (глава 5) автором установлена возможность существования структурных морфологий РЗ ионов, различающихся симметрией окружающих лигандов. Показано, что воздействие облучения приводит не только к изменению зарядового состояния РЗ ионов, но и к их перераспределению между различными положениями в матрице алюмоборосиликатного стекла. Для стекол, допированных ионами Gd, подтверждена гипотеза фазового разделения и низкой растворимости в алюмоборосиликатном стекле, что подтверждено существованием гадолиневых магнитных кластеров. Подробный анализ спектров люминесценции алюмоборосиликатных стекол обнаружил, что влияние условий синтеза и облучения быстрыми электронами на характеристики окружения восстановленных ионов проявляется идентичным образом: образованные структурные положения одинаковы. Результаты пятой главы отражены в третьем, четвертом и пятом защищаемых положениях. Представленные в работе результаты исследований хорошо продуманы, качественно и количественно проанализированы, сопоставлены, где это возможно, с результатами других авторов; новизна и достоверность результатов и основных защищаемых положений не вызывает сомнений.

3. Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.

Анализ представленных в работе результатов исследований выполнен на основе современных представлений о строении электронной и ядерной подсистем стеклообразных сред сложного состава, механизмах радиационно-стимулированных явлений в неорганических материалах, в соответствии с законами физической и геометрической оптики, взаимодействия электромагнитного излучения с веществом, с привлечением статистических методов обработки и с учетом большого объема имеющегося в лите-

ратуре фактического материала о процессах создания точечных дефектов, структурной эволюции многокомпонентных стекол под действием ионизирующей радиации. Развиваемые автором модельные представления о природе выявленных закономерностей базируются на результатах экспериментов и проведенных расчетов, достоверность которых обеспечивается использованием современных и апробированных экспериментальных методик, статистическим характером экспериментальных исследований, анализом погрешностей измерений, применением современных аттестованных компьютерных математических программ. Они в достаточной мере обоснованы количественными оценками параметров процессов, не противоречат современным представлениям о рассматриваемых явлениях, теоретическим оценкам и данным других авторов. Сформулированные в диссертации научные положения, выводы и рекомендации представляются, таким образом, достаточно надежными и вполне обоснованными.

4. Замечания и вопросы по работе.

1. В какой степени прогноз, сделанный с помощью очень упрощенных моделей, может оказаться полезным для реализации на практике? Какова репрезентативность результатов моделирования эффектов саморадиации внешними облучениями для реальных условий захоронения радиоактивных отходов? Во время хранения матрица будет постоянно подвергаться облучению небольшой мощности дозы ($\sim \text{Гр с}^{-1}$) и влиянию различной температуры облучения ($\sim 10^2 \text{ }^\circ\text{C}$, в зависимости от количества продуктов деления в матрице). В представленном исследовании, как указывается, использовались очень высокие интегрированные дозы (до $4 \cdot 10^9 \text{ Гр}$) при комнатной температуре.

2. Указывается, что под действием ионизирующего излучения в модельном стекле происходит образование молекулярного кислорода (обнаруживается по спектрам комбинационного рассеяния). Продемонстрировано уменьшение его количества при внедрении ионов переходных металлов. Однако, данных для редкоземельных ионов не представлено. В Sm-допированных β -облученных стеклах было обнаружено присутствие H_2 , CO и CO_2 . Где в этих исследованиях данные по молекулярному кислороду?

3. Эффекты от воздействия облучения стекол ионизирующей радиацией объясняются автором исключительно действием механизмов с участием генерированных радиацией электронно-дырочных пар. Однако, структурные нарушения под действием высокоэнергетичного корпускулярного излучения могут быть созданы путем обычного ударного смещения атомов;

облучение заряженными частицами сопровождается накоплением избыточного объемного заряда. Роль этих явлений в структурной эволюции стекол под действием ионизирующего излучения в работе не обсуждается.

4. Текст диссертации неплохо выверен. В то же время, досадными недостатками являются отсутствие ряда обсуждаемых в тексте рисунков (рис.4.3.5, с.105; рис.4.4.6, с.113; рис.4.7.8, с.200), неверно данная на с.201 ссылка на рис.5.21 (на самом деле – рис.5.22). В диссертации отсутствует также список используемых автором сокращений.

Высказанные замечания не затрагивают защищаемых автором положений и не снижают в целом высокой оценки диссертационной работы.

5. Общая оценка работы

Диссертация Мальчуковой Е.В. представляет собой законченное фундаментальное исследование закономерностей структурных изменений оксидных стекол при воздействии внешнего β -излучения в зависимости от природы и количества допирующих ионов, результаты которого в должной мере опубликованы в реферируемых научных изданиях и апробированы на представительных конференциях. Выводы работы соответствуют поставленным задачам. Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Совокупность представленных в работе результатов, теоретических положений и выводов позволяет квалифицировать ее как работу, в результате которой решена научная проблема, имеющая важное техническое значение: обоснована возможность проведения экспериментов по моделированию радиационных эффектов в ядерных стеклах упрощенной композиции в условиях высоких доз электронного облучения и предсказания поведения реальных стекол на основе полученных данных. Результаты работы могут быть использованы в организациях атомной промышленности, занимающихся совершенствованием и разработкой современных методов обращения с радиоактивными отходами: ФГПУ «Маяк», ФГПУ «Радон»; в ООО «НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике при ФТИ им. А.Ф. Иоффе» при разработке солнечных модулей с защитными радиационно-оптическими покрытиями. Представленные в работе материалы могут быть использованы в учебном процессе при подготовке методических указаний, учебных пособий и монографий по радиационной физике аморфных материалов в СПбГПУ, МЭИ, МГУ, а также при разработке технологий и материалов в ВНИИНМ им. академика А.А. Бочвара, ГОИ им. Вавилова, Физическом институте им. П.Н.Лебедева РАН (ФИАН).

Диссертационная работа «Структурная эволюция допированных ок-

сидных стекол под действием ионизирующей радиации» по актуальности, уровню, научной новизне и практической значимости полученных результатов, а также по оформлению полностью отвечает требованиям ВАК РФ к докторским диссертациям, установленным п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ (№ 842 от 24 сентября 2013 г.), а ее автор Мальчукова Евгения Валерьевна заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент:

профессор кафедры высоковольтной электрофизики
и сильноточной электроники, доктор физ.-мат. наук
по специальности 01.04.10 Физика полупроводников
и диэлектриков, профессор

Яковлев Виктор Юрьевич
«18» января 2016 г.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Томский политехнический университет», 634050,
г.Томск, пр. Ленина, 30; тел. 8(3822)606333, e-mail tpu@tpu.ru

Подпись В.Ю.Яковлева удостоверяю

Ученый секретарь ФГАОУ ВО
«Томский политехнический университет»

Ананьева
Ольга Афанасьевна