

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию 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

Актуальность избранной темы диссертационной работы, посвященной систематическому исследованию радиационных эффектов в оксидных стеклах, не вызывает сомнений.

Данная работа имеет важное практическое значение в связи с проблемой поиска материалов с высокой радиационной стойкостью, которые могли бы служить в качестве матрицы при утилизации ядерных отходов.

С точки зрения физики твердого тела несомненный научный интерес представляет детальный механизм воздействия ионизирующей радиации на структуру допированного стеклообразного твердого тела на атомно-молекулярном уровне.

Среди различных классов твердых тел стекла представляют интересную альтернативу кристаллам благодаря таким преимуществам как легкость синтеза и низкая стоимость, гибкость используемых составляющих и высокая коррозионная стойкость. Стекло практически не загрязняет грунтовые воды ни химическими, ни радиоактивными токсикантами.

Целью диссертационной работы является получение новых, ранее неизвестных экспериментальных данных и создание новых физических моделей изучаемых явлений. В частности, особое внимание уделяется установлению универсальных закономерностей, описывающих структурную эволюцию допированных переходными металлами и редкоземельными элементами модельных стекол при воздействии внешнего  $\beta$ -излучения, в зависимости от природы и количества допирующих ионов. Это очень важная и сложная задача. До настоящего времени многие аспекты влияния электронного воздействия на микроструктуру оксидных стекол еще далеко не изучены и непонятны.

Диссертационная работа состоит из Введения, шести глав, заключения и списка литературы из 368 наименований. Общий объем работы составляет 276 страниц, включает 19 таблиц и 143 рисунка.

Первая глава работы носит обзорный характер.

Во второй главе обоснован выбор объектов исследований, приведено описание экспериментальных методов, аппаратур, установок. Хочу отметить внушительный объем работ по изготовлению большого количества образцов для исследований. Проведена значительная подготовительная работа.

Третья глава посвящена изучению влияния включения ионов переходных металлов – хрома и марганца – на структуру модельного стекла. Показано, что при внедрении даже небольшого количества этих ионов полностью “гасятся” радиационно-наведенные структурные изменения. Дается объяснение данного факта.

В четвертой главе представлен обширный экспериментальный материал по исследованию оптических свойств и механизмов зарядового преобразования редкоземельных ионов – самария Sm, гадолиния Gd, европия Eu, церия Ce и неодима Nd, внедренных в алюмоборосиликатные стекла. Автором обнаружены такие новые явления как фото-термо-стимулированная перезарядка ионов самария, передача энергии между ионами гадолиния и механизм восстановления ионов европия. Приводятся разработанные модели этих явлений.

Показано, что допирование редкоземельными ионами в конечном итоге приводит к усилению радиационной стойкости алюмоборосиликатного стекла. Используются спектры комбинационного рассеяния света, ЭПР спектры и другие современные структурные методы исследования.

В пятой главе детально, подробно описаны результаты комплексного исследования локального окружения редкоземельных ионов в алюмоборосиликатном стекле. Получены новые ценные результаты по определению роли редкоземельных ионов в укреплении радиационной стойкости структуры рассматриваемого стекла.

Так, например, показано, что для ионов гадолиния и европия характерно наличие положений, обладающих высокой и низкой симметрией локального окружения. Гадолиний – допированные алюмоборосиликатные стекла оказываются

наиболее стабильной матрицей, поскольку действие  $\beta$ -облучения приводит к росту положений высокой симметрии и, следовательно, к упрочнению химических связей в исследуемом стекле.

В шестой главе представлены результаты исследования редкоземельных – содопированных алюмоборосиликатных стекол с целью поиска условий синтеза, определяющих повышение его радиационно-оптической устойчивости.

Результаты по структурной эволюции под действием  $\beta$ -облучения двух серий самарий, гадолиний-содопированного и самарий, европий-содопированного стекол свидетельствуют о наличии редкоземельного-содопирования и его влияния на поведение облученной стеклянной матрицы. Был обнаружен нелинейный характер зависимости количества ионов гадолиния, локализованных в высокосимметричных позициях, с ростом соотношения содопантов.

Представленная работа Мальчуковой Е.В. – масштабное, цельное и многоплановое исследование процессов воздействия ионизирующего (электронного) излучения на допированные оксидные стекла. Безусловно, работа Мальчуковой Е.В. вносит существенный вклад в понимание радиационных эффектов в матрицах, предназначенных для утилизации ядерных отходов. Эта работа открывает новые перспективы в наименее изученной области долгосрочного поведения ядерных стекол - исследованию влияния внутренней радиации на микроструктурные свойства сдерживающей матрицы и соответствия структурной эволюции изменениям на макроуровне.

Автор достаточно корректно использует известные методы обоснования полученных результатов, научных положений, выводов и рекомендаций. Соискателем изучены и критически анализируются известные достижения и теоретические положения других ученых по вопросам радиационных эффектов в стеклообразных системах, начиная с пионерских работ доктора Бойзот (Boizot) (ссылки [2-5] в диссертации) по влиянию радиационного облучения на структуру модельной стеклянной матрицы, предназначенной для утилизации ядерных отходов. Достоверность экспериментальных данных обеспечивается использованием современных средств и методик (спектры ЭПР и комбинационного рассеяния, спектры фотолюминесценции, методика  $\beta$ -облучения и др.).

Автор получил целый ряд интересных результатов, многие из которых впервые. Все это показывает, что дальнейшее развитие работ в том же направлении вполне целесообразно.

К главным результатам можно отнести следующее:

1. Синтезирован новый класс алюмоборосиликатных стекол упрощенной композиции (5-оксидов), воспроизводящих структуру многокомпонентного ядерного стекла, используемого для утилизации радиоактивных отходов, и разработаны технологии моделирования поведения реальных ядерных отходов путем изучения электронных процессов, индуцированных внешним  $\beta$ -облучением.

2. Установлено, что допирование полиметаллами так же, как и редкоземельными ионами приводит к ограничению структурных модификаций в матрице модельного оксидного стекла.

3. Выявлено разнообразие положений ионов  $Gd^{3+}$  в структуре алюмоборосиликатного стекла. Под действием  $\beta$ -облучения происходит перераспределение ионов  $Gd^{3+}$  между двумя положениями — высокосимметричным и низкосимметричным: с увеличением дозы облучения количество  $Gd^{3+}$ -положений низкой симметрии уменьшается, в то время, как с высокой — увеличивается.

4. Обнаружено, что при лазерном возбуждении излучение в  $Gd^{3+}$ -допированном образце является следствием двухфотонного поглощения и представляет собой антистоксову УС-люминесценцию с повышением частоты. Предложены энергетическая схема и модель переноса энергии в  $Gd$ -допированном стекле.

5. Впервые для СТЕКОЛ: в  $\beta$ -облученном алюмоборосиликатном стекле, допированном ионами трехвалентного самария обнаружен обратимый окислительно-восстановительный процесс  $Sm^{2+} \leftrightarrow Sm^{3+}$  под действием лазерного излучения высокой плотности мощности фототермической природы.

6. Выявлены особенности структурной эволюции  $Sm,Gd$ - и  $Sm,Eu$ -содопированных алюмоборосиликатных стекол. Обнаружена нелинейная эволюция микроструктуры стекла, а также нелинейная зависимость количества радиационных дефектов от соотношения допантов, и предложен механизм обнаруженного поведения.

Диссертация представляет собой целостное и завершенное научное исследование. Выполнен большой объем экспериментальной работы и разработан целый ряд модельных представлений, и все это подчинено единой цели, которая была достигнута.

В целом качество **оформления** диссертации хорошее и соответствует известным требованиям ВАК. Работа снабжена достаточным иллюстративным материалом, библиография характеризуется полнотой, ссылки даны на основные литературные источники. Материал изложен строго и аргументированно, что позволяет критически оценить его и сравнить с известными аналогичными результатами других авторов. Структура работы отвечает последовательности решения ее задач.

Все разработки автора хорошо известны отечественным и зарубежным специалистам, поскольку они в полной мере отражены в **опубликованных статьях** и прошли широкую **апробацию**.

**Автореферат адекватно передает основное содержание диссертации. Он оформлен в соответствии с требованиями ВАК России, стиль изложения материала способствует пониманию содержанию проделанной работы.**

Несмотря на хорошее впечатление от работы в целом, по диссертации Мальчуковой Е.В. следует отметить ряд имеющихся недостатков.

1. Анализ структурных модификаций представлен для модельных стекол. Однако, как указывается, реальные ядерные стекла содержат до 30 оксидов. Как будут работать предложенные модели и механизмы в таких сложных композициях?

2. В диссертации рассмотрено влияние  $\beta$ -облучения на структурные свойства алюмоборосиликатного стекла. В связи с этим возникает вопрос: воздействие на структуру исследуемых стекол других типов облучения, например,  $\alpha$  и  $\gamma$ -облучения приводят к таким же последствиям или же есть отличия? Было бы неплохо отразить этот вопрос в первой главе, посвященной анализу имеющихся литературных данных.

3. В первой главе диссертации на стр. 26 в виде небольшой сноски мелким шрифтом дается краткая информация о неорганических стеклах. Этот материал следовало бы несколько расширить и привести в виде небольшого параграфа (“Особенности строения неорганических стекол”), поскольку

алюмоборосиликатное стекло является представителем класса неорганических стекол. После этого параграфа, где приводятся понятия о “стеклообразователях” и “модификаторах”, естественно перейти к параграфу “Структура алюмоборосиликатного стекла” (§1.3.1).

4. На мой взгляд, описанию литературных данных по радиационной стойкости стекол можно было бы уделить больше внимания. Тем более, как отмечено в диссертации, на сегодняшний день обнаруживается явный недостаток литературных данных по влиянию ионизирующей само-радиации на структурную эволюцию стекол, предназначенных для утилизации ядерных отходов (с.23).

5. Диссертация оформлена в целом аккуратно. Однако встречаются мелкие опiski. Например, в ссылке [110] в названии журнала “J. Non-Cryst. Solids” пропущено “J.”. В ссылке [260] не указана последняя страница (Р. 581 – ?).

Сделанные замечания, однако, не влияют на общую положительную оценку работы. При выполнении диссертационного исследования автор поставила сложные многоплановые задачи. Их масштаб и уровень полностью соответствуют докторской диссертации, а их решение является заметным вкладом в радиационную физику аморфных материалов. Работа Е. В. Мальчуковой по содержанию, форме, актуальности, новизне, широте охвата материала и совокупности научных результатов отвечает всем требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям. Она соответствует специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния, а ее автор, заслуживает присуждения ей искомой ученой степени.

Официальный оппонент  
доктор физико-математических наук,  
профессор кафедры общей физики  
Бурятского государственного  
университета

\_\_\_\_ Д.С. Сандитов

Подпись официального оппонента заверяю:  
Ученый секретарь университета

\_\_\_\_ Т.В. Паликова

25 января 2016 года