

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

Изучение и понимание механизмов радиационных эффектов в стеклах имеет огромное значение как для многих разделов фундаментальных исследований, так и для целого ряда важнейших прикладных задач. Это связано, в первую очередь, с необходимостью использования радиационно-стойких материалов в средах, где они подвергаются воздействию ионизирующего излучения. Так, процессы взаимодействия излучения с многокомпонентным боросиликатным стеклом занимают особое место в ядерной энергетике, поскольку определяют стабильность и долговечность стеклянных матриц, предназначенных для иммобилизации продуктов распада отработанного радиоактивного ядерного топлива, в условиях их длительного хранения.

Воздействие ионизирующего излучения приводит к изменениям в структуре ядерных стекол, изменяя, тем самым, их физико-химические свойства, и оказывая влияние на условия хранения радиоактивных отходов. Поскольку «будущее» отвержденных радиоактивных элементов определяется способностью материала, в который они помещены, не только удерживать в виде твердых растворов большое число радионуклидов, но и надежно изолировать их от проникновения в окружающую среду в течение тысяч лет, моделирование радиационных эффектов в боросиликатных стеклах упрощенной композиции и прогнозирование их поведения представляется **актуальной научно-практической задачей**. В диссертации Мальчуковой Евгении Валерьевны предлагаются способы решения данной задачи на основе исследований автора и анализа известных данных.

Цель диссертационной работы – определить связь между изменениями в структуре ядерного стекла упрощенной композиции и окислительно-восстановительными процессами, происходящими в ПМ и РЗ-допированных и содопированных оксидных стеклах под действием ионизирующего излучения и установить универсальные закономерности их поведения при воздействии внешнего β -излучения в зависимости от природы и количества допирующих ионов, – весьма своевременна важна.

Научная новизна полученных результатов, в первую очередь, синтез боросиликатных стекол упрощенной композиции (5 оксидов), воспроизводящих структуру многокомпонентного ядерного стекла, используемого для утилизации радиоактивных отходов; разработка методики моделирования поведения реальных ядерных отходов путем изучения электронных процессов, индуцированных внешним β -облучением; обоснование критериев ограничения структурных модификаций в матрице модельного оксидного стекла, допирование ионами как переходных металлов, так и редкоземельных элементов; обоснование условий повышения радиационно-оптической стойкости выбора в содопированных РЗ ионами алюмоборосиликатных стеклах подтверждает тот факт, что задачи, поставленные для достижения указанной цели, успешно решены.

Это же показывает и **практическая значимость** проведенной работы, заключающаяся, в основном, в том, что модельные оксидные стекла упрощенной композиции, допированные редкоземельными ионами, обладают высокой радиационной стойкостью, обуславливающей использование их реальных многокомпонентных аналогов при утилизации отходов атомной промышленности. В отличие от уже известных матриц, они включают, помимо актинидов, и другие компоненты отходов — продукты деления. По устойчивости при воздействии радиации такие матрицы не уступают имеющимся

материалам или их превосходят. Практическая ценность предлагаемого решения состоит также в том, что дорогостоящие компоненты (редкие земли, цирконий) находятся в самих отходах.

Достоверность и обоснованность выводов и результатов работы убедительно доказаны. **Апробация работы** вполне успешна, личный вклад достаточен для оценки степени участия автора в получении результатов исследований. Основные положения диссертационного исследования изложены в опубликованных научных статьях и сборниках научных трудов (27 наименований, из них 18 статей в журналах, рекомендуемых ВАК). Ход и результаты исследования на разных его этапах докладывались соискателем и обсуждались на многочисленных международных и национальных конференциях, симпозиумах и семинарах.

Диссертационная работа состоит из введения, главы аналитического обзора, пяти глав с результатами исследований, заключения и списка цитируемой литературы из 368 наименований; имеет общий объем 276 страниц и включает 19 таблиц и 143 рисунка.

Во введении обосновывается актуальность работы, сформулирована ее цель, задачи исследований, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

Первая глава представляет собой аналитический обзор, посвященный изложению основных экспериментально-теоретических представлений о стабильности стекол, предназначенных для хранения ядерных отходов и закономерностях воздействия ионизирующей радиации на структуру матрицы модельного оксидного стекла. В ней представлены результаты по образованию собственных радиационных дефектов и структурной эволюции матрицы 5-и оксидного алюмоборосиликатного стекла под воздействием ионизирующего излучения, а также обсуждаются возможные модели механизмов, обуславливающих структурную эволюцию и влияющих на радиационную стойкость алюмоборосиликатного стекла. Указывается, что миграция щелочного иона, из позиции зарядового компенсатора ответственна и за модификации в структуре, и за образование собственных дефектов стекла. Поэтому, любой фактор, блокирующий его передвижение, приведет к ограничению радиационных изменений в структуре и обеспечит повышение устойчивости стекла к облучению. В качестве возможных рассматриваются два фактора: полищелочной эффект и блокировка создания собственных радиационных дефектов стекла путем внедрения ионов переходных металлов и редкоземельных элементов.

Во второй главе обоснован выбор объектов исследований, приведены их важнейшие физико-химические характеристики, описана подготовка выбранных стекол к измерениям. Кроме того, приведено описание экспериментальных методик проведения β -облучения, а также аппаратуры для регистрации спектров ЭПР и комбинационного рассеяния, спектров фотолюминесценции и возбуждения фотолюминесценции, применявшейся в проводимых исследованиях, для достижения намеченных в диссертации целей.

В третьей главе проведен анализ влияния примесей переходных металлов на структурные модификации стеклянной матрицы и установлены общие закономерности радиационно-стимулированных процессов в оксидных стеклах, допированных ионами хрома и марганца. Оба переходных элемента являются поливалентными и могут быть представлены в матрице стекла в нескольких зарядовых состояниях в зависимости от условий синтеза. Воздействие ионизирующего излучения приводит не только к модификациям структуры стекла, но и стимулирует протекание окислительно-восстановительных реакций ионов переходных металлов. При этом переходные элементы выступают в роли протекторов стеклянной матрицы, значительно понижая возможность изменений ее структуры и оказывая влияние на процесс создания собственных радиационных дефектов в стекле. Ограничение структурной эволюции связывается с блокированием подвижности ионов натрия, обусловленной присутствием ионов

переходных металлов, конкурирующих с элементами стеклянной матрицы за захват электронно-дырочных пар.

В четвертой главе изучены радиационно-оптические свойства алюмоборосиликатных стекол, допированных редкоземельными ионами (Sm, Gd, Ce, Eu и Nd); с позиций учета роли поливалентных элементов проанализирована взаимосвязь окислительно-восстановительного процесса РЗ ионов с образованием радиационных дефектов и структурной эволюцией стеклянной матрицы. Показано, что эффективность структурной эволюции под действием ионизирующего излучения зависит от концентрации РЗ иона и от его природы. Проведенный анализ данных электронного парамагнитного резонанса и спектров комбинационного рассеяния для алюмоборосиликатных стекол, допированных Sm, Gd, Eu, Ce и Nd, подтвердил гипотезу о возможности ограничения подвижности щелочного иона при воздействии ионизирующей радиации допированием РЗ ионами и, как следствие, уменьшения количества собственных радиационных дефектов и модификаций структуры стекла, наведенных радиацией. Эффективность ограничения структурных модификаций зависит от относительной стабильности 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 пятой главе описаны результаты комплексного исследования локального окружения РЗ ионов на основе проведения люминесцентного и спектрально-кинетического анализа и сравнения полученных экспериментальных данных для облученных и необлученных АБС стекол. Анализ данных во многих случаях оказался нетривиальным и потребовал тщательности для получения качественно адекватного результата. Изучение данных ЭПР и спектров люминесценции РЗ-допированных алюмоборосиликатных стекол (РЗ = Sm, Gd, Eu, Ce и Nd) в зависимости от концентрации допанта и дозы ионизирующего излучения показало присутствие различных положений РЗ ионов в стекле, отличающихся симметрией окружающих лигандов: было обнаружено, что при облучении изменяется не только к зарядовое состояние РЗ иона, но и его локальное окружение. Показано, что происходит перераспределению между различными положениями РЗ иона в матрице алюмоборосиликатного стекла, что находит отражение как в спектрах ЭПР, так и люминесценции. Также, для стекол, допированных ионами Gd обосновано существование гадолиниевых магнитных кластеров. В пятой главе последовательно обосновываются третье, четвертое и пятое защищаемые положения.

В шестой главе представлены результаты комплексного исследования РЗ-содопированных алюмоборосиликатных стекол (РЗ=Sm, Gd и Sm, Eu) с целью поиска условий синтеза, определяющих повышение его радиационно-оптической устойчивости. В данной главе представлены интересные результаты по влиянию РЗ-содопирования на поведение алюмоборосиликатного стекла под действием электронного облучения. Гипотеза о возможности повышения радиационной стойкости при содопировании путем концентрационных соотношений содопантов, открывает новые горизонты для изучения механизмов, позволяющих минимизировать как образование собственных радиационных дефектов, так и структурную эволюцию алюмоборосиликатного стекла.

В заключении представлены основные результаты и выводы на их основе.

Автореферат правильно передает основное содержание диссертации. Он оформлен в соответствии с требованиями ВАК РФ, стиль изложения материала способствует пониманию содержания проделанной работы.

По диссертационной работе можно сделать следующие замечания:

1. В работе указывается, что за структурные модификации, создание собственных дефектов и образование молекулярного кислорода под действием ионизирующей радиации ответственна миграция щелочного иона. Для переходных металлов анализ

образования молекулярного кислорода проведен, а что происходит в случае РЗ допирования? Таких данных в работе найдено не было.

2. Поскольку гадолиний ($4f^7 5d^1 6s^2$) обладает особой устойчивостью в 3-х валентном состоянии, гипотеза о протекании процесса восстановления 3-х валентного иона гадолиния до двухвалентного состояния в исследуемых стеклах представляется сомнительной.

3. Ион самария также является поливалентным, однако в исследуемых стеклах до облучения в двухвалентном состоянии не проявляется. Какие получены данные по оптической основности алюмоборосилиткатных стекол, содержащих самарий?

4. Существуют ли данные о взаимосвязи микроструктурных изменений под действием ИИ и физическими свойствами (механические свойства, плотность и т.д.) для исследуемых стекол?

5. Следует отметить, что в тексте диссертации обнаруживаются опечатки, технические несогласования и стилистические погрешности.

Сделанные замечания, однако, не снижают научную ценность и практическую значимость выполненной работы и не меняют общей положительной оценки. В целом работа Мальчуковой Е.В. выполнена на высоком научно-техническом уровне, полностью решает поставленные задачи и является самостоятельным законченным исследованием.

Данная диссертация 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, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент –

Заведующий лабораторией Иркутского филиала
федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института лазерной физики
Сибирского отделения Российской академии наук,
докт. физ.-мат. наук, доцент

Зилов Сергей Анатольевич

Подпись официального оппонента Зилова С.А. удостоверяю
Ученый секретарь ИФ ИЛФ СО РАН



Кузнецов Андрей Викторович

664033, Иркутск, ул. Лермонтова, д. 130а, ИФ ИЛФ СО РАН,
тел. (3952) 512160, факс. (3952) 511438, моб. 89642124160, адрес эл. почты –
zilov@ilph.irk.ru

21.01.2016 г.