



На правах рукописи

ВЛАСОВ Максим Игоревич

**РАДИАЦИОННО-ОПТИЧЕСКИЕ, ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И
ДОЗИМЕТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АНИОНОДЕФИЦИТНОГО ОКСИДА
АЛЮМИНИЯ В МАКРО- И НАНОСТРУКТУРИРОВАННОМ
СОСТОЯНИИ**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2016

Работа выполнена в ФГБУН Институт промышленной экологии Уральского отделения Российской академии наук и на кафедре экспериментальной физики ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, доцент
Сюрдо Александр Иванович

Официальные оппоненты: **Осипов Владимир Васильевич**,
доктор физико-математических наук, профессор,
ФГБУН Институт электрофизики Уральского отделения
Российской академии наук, заведующий лабораторией
квантовой электроники;

Зубков Владимир Георгиевич,
доктор физико-математических наук, старший научный
сотрудник,
ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского
отделения Российской академии наук, главный научный
сотрудник лаборатории фазового и структурного анализа

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Томский
политехнический университет»

Защита состоится « 04 » марта 2016 г. в 15 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.285.02 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, аудитория И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <http://dissovet.science.urfu./news2/>

Автореферат разослан « _____ » _____ 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Ищенко
Алексей Владимирович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы

Изучение люминесцентно-оптических свойств оксида алюминия (Al_2O_3) в различных его фазовых состояниях является актуальной задачей научного и прикладного значения. Указанное обусловлено тем, что данный материал имеет широкое применение во многих областях науки и техники, а возможности модификации его свойств и расширения сфер его применения до сих пор не исчерпаны.

Анионодефицитный Al_2O_3 в α -фазе ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$), называемый также анионодефицитным или анионодефектным корундом, был предложен в начале 80-х годов 20-го века как один из перспективных материалов для термолюминесцентной (ТЛ)[†] дозиметрии [1]. На основе монокристаллического $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ были созданы ТЛ-детекторы ионизирующих излучений ТЛД-500 [2]. Благодаря своим уникальным люминесцентным и дозиметрическим свойствам в конце 20-го и начале 21-го века они были признаны одними из наиболее чувствительных [3]. Расширяющееся с конца 20-го века применение эффекта оптически стимулированной люминесценции (ОСЛ) для считывания дозиметрической информации, с одной стороны, и обнаруженные рекордно высокие ОСЛ-отклики у детекторов ТЛД-500, с другой, дали новый мощный импульс в изучении радиационно-оптических свойств $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ и ОСЛ-свойств, в частности [4, 5].

Для успешного использования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ в качестве ОСЛ- или ТЛ-детектора, а также для расширения его функциональных возможностей, необходимо понимание физики процессов, происходящих в нем при облучении, ОСЛ- и ТЛ- считывании. Несмотря на свою более чем 35- летнюю историю, многие из них, связанные, например, с запасанием энергии в кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ и ее последующим высвобождением, остаются не до конца выясненными [5, 6]. Существует множество подходов к описанию природы центров захвата, обуславливающих основной и высокотемпературные пики ТЛ, несколько моделей рекомбинационных процессов, протекающих при ТЛ- или ОСЛ-считывании [6, 7, 8]. Однако однозначно трактующиеся результаты, свидетельствующие в пользу того или иного представления, пока отсутствуют, что стимулирует дальнейшие исследования в данном направлении и поиск ответов на имеющиеся вопросы.

Особую роль в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ играют глубокие центры захвата (ловушки), опустошаемые термически при температурах $T > 550$ К. В ряде работ [7, 9, 10] продемонстрировано их влияние на ТЛ- и ОСЛ- параметры $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$. В частности, известно, что заполнение в ходе термооптической обработки (ТОО) глубокой ловушки, опустошаемой при 720 К, увеличивает выход ТЛ в основном пике и приводит к появлению в нем интенсивного свечения при $h\nu = 3.7$ эВ [11]. Тем не менее, процессы ТЛ и особенно ОСЛ в кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$, подвергнутых ТОО, изучены недостаточно и продолжение комплексных исследований в данном направлении представляется актуальным. Более того, такие исследования будут способствовать расширению

[†] Список основных сокращений приведен на с. 23.

применения α - $\text{Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ в ОСЛ- дозиметрии, а также получению новых сведений о природе центров захвата и люминесценции.

Важным и перспективным представляется также изучение люминесцентно-оптических свойств наноразмерного оксида алюминия. Актуальность данного направления исследований обусловлена тем, что некоторые вещества при переходе из макро- в наносостояние приобретают новые уникальные свойства, в том числе люминесцентно-оптические [12]. Фундаментальный интерес к наноразмерному Al_2O_3 заключается в выявлении таких свойств и поиск их возможного применения в люминесцентной дозиметрии. В частности, на основе наноструктурированного Al_2O_3 возможно создание тонких детектирующих слоев, массовая толщина которых составляет ~ 5 мг/см². Согласно Нормам радиационной безопасности НРБ-99/09 подобные детекторы крайне необходимы для определения поглощенных доз в кожных покровах при облучении бета- и мягким (<15 - 30 кэВ) фотонным излучениями.

Цель и задачи работы

Целью работы является установление роли анионного дефицита и сопутствующей ему и изменяемой термооптической обработкой дефектности в формировании люминесцентных свойств оксида алюминия в макро- и наноструктурированном состоянии.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. Модернизировать экспериментальную установку для расширения ее функционального потенциала, а именно, предусмотреть возможность изменения в широких пределах интенсивности и спектрального состава стимулирующего излучения, используемого при возбуждении ОСЛ и при ТОО, а также разработать методику и ее аппаратную реализацию, которые позволили бы исследовать 3D-спектрограммы ТЛ в диапазоне температур 300-800 К.

2. Провести систематическое изучение ОСЛ- и ТЛ-свойств монокристаллов α - $\text{Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ с заполненной в ходе ТОО глубокой ловушкой, в частности при варьировании энергии (длины волны) стимулирующего излучения и степеней заполнения основной и глубокой ловушек. Установить взаимосвязь между фототрансфером носителей, ОСЛ- и ТЛ-выходами с особым акцентом на выходы ТЛ при 450 и 720 К, обусловленные опустошением основной и глубокой ловушками.

3. Исследовать влияние ТОО, в том числе при изменении ее продолжительности и спектра оптического излучения, на оптические, люминесцентно-кинетические и эмиссионные свойства монокристаллов α - $\text{Al}_2\text{O}_{3-\delta}$. С учетом полученных результатов исследований и литературных данных предложить и обосновать возможные механизмы преобразования активных центров в монокристаллах α - $\text{Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ при проведении ТОО.

4. Разработать способ получения тонких наноструктурированных покрытий на основе оксида алюминия, обеспечивающий их максимальные ТЛ- и ОСЛ- отклики.

Изучить структурно-морфологические и люминесцентно-кинетические свойства синтезированных образцов, определить возможную природу активных излучающих центров и провести сравнительный анализ свойств с монокристаллами $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$.

5. Оценить возможности применения полученных тонких наноструктурированных покрытий на основе оксида алюминия в люминесцентной дозиметрии β - и мягкого фотонного излучений.

Методы и методология исследований

Одной из особенностей работы, направленной на изучение роли анионного дефицита в формировании физических свойств широкощелевых оксидов, является использование более 10 методов исследований вышеуказанных объектов. Основные среди них – ТЛ, ОСЛ, фотолюминесценция и оптическое поглощение. Кроме того, для подтверждения обнаруживаемых закономерностей и получения дополнительных уточняющих данных применены рентгено- и катодолюминесценция (РЛ и КЛ), термо- и фотостимулированная экзоэлектронная эмиссия (ТСЭЭ и ФСЭЭ). При изучении структурно-морфологических особенностей нанокристаллических покрытий на основе Al_2O_3 использованы также рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия, дифференциально сканирующая калориметрия и термогравиметрия.

Научная новизна:

1. Установлено, что специальная ТОО кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ ($T= 670\text{ K}$, $h\nu= 4.1\text{ эВ}$, $W= 225\text{ мДж/см}^2$) позволяет существенно увеличить соотношение сигнал/шум и выходы не только ТЛ в основном пике при 450 K , но и ОСЛ за счет смещения спектра высвечивания в ультрафиолетовую область. Впервые выявлена также зависимость параметров ТЛ от спектра и от суммарной энергии оптической стимуляции при ТОО.

2. Обнаружено, что при заполнении в ходе специальной ТОО глубокой ловушки в спектрах пиков ТЛ при 450 и 720 K преобладающим становится свечение с максимумами при $3.6\text{-}3.7\text{ эВ}$, не связанное с F^+ -центрами. Выдвинуто и обосновано предположение о том, что ТОО кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ способствует преобразованию имеющихся в них центров Al_1 -типа в новые, которые, как и F^+ -центры, излучают при $T= 300\text{ K}$ вблизи 3.8 эВ , но имеют значительно большее время жизни в возбужденном состоянии $\sim 300\text{ мс}$.

3. Впервые в подвергнутых специальной ТОО образцах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ для основной и глубокой ловушек, обуславливающих ТЛ-пики соответственно при 450 и 720 K , проведено сравнительное изучение спектров их оптического опустошения. Обнаружено, что спектр опустошения глубокой ловушки имеет максимум вблизи 3.1 эВ , меньшую полуширину и сдвинут на $\sim 0.2\text{ эВ}$ в высокоэнергетическую область относительно спектра опустошения основной ловушки.

4. Выявлена взаимосвязь фототрансфера носителей заряда с выходами и кинетиками ТЛ и ОСЛ в подвергнутых ТОО образцах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$. Показано, что при

стимуляции синим излучением кривая затухания ОСЛ формируется в результате одновременно-последовательного фототрансфера носителей из глубокой ловушки через основную на центры излучательной рекомбинации либо минуя основную ловушку непосредственно на указанные центры. Получено, что наибольший вклад в выход ОСЛ дает последовательный фототрансфер.

5. Методом испарения мишени импульсным электронным пучком впервые получены тонкослойные (15-20 мкм) наноструктурированные анионодефицитные покрытия из Al_2O_3 , обладающие существенными ТЛ- и ОСЛ- выходами. Установлено, что наибольшие значения выходов достигаются при одновременном максимально возможном содержании в покрытиях анионных вакансий и γ -фазы, и они соизмеримы с подобными для $\alpha-Al_2O_{3-\delta}$

6. Обнаружено, что ТЛ- и ОСЛ- свойства наноструктурированных образцов $\gamma-Al_2O_{3-\delta}$, как и кристаллов $\alpha-Al_2O_{3-\delta}$, формируются в результате излучательных переходов в центрах F-типа, которые имеют близкие люминесцентно-кинетические параметры.

Защищаемые положения:

1. В монокристаллах $\alpha-Al_2O_{3-\delta}$, подвергнутых специальной термооптической обработке, фототрансфер носителей из глубокой ловушки происходит при оптической стимуляции излучением с энергией квантов более 2.5 эВ и локальными максимумами при 3.1 и 5.9 эВ одновременно на основную ловушку и на центры излучательной рекомбинации. В процессе такого фототрансфера устанавливается динамическое равновесие между степенями заполнения основной и глубокой ловушек, которое проявляется в виде медленного компонента на кривой ОСЛ.

2. Термооптическая обработка при 670 К с применением УФ- излучения с $h\nu = 3.8-4.6$ эВ создает в монокристаллах $\alpha-Al_2O_{3-\delta}$ дефекты, излучающие в области 3.8 эВ с $\tau = 300$ мс при 300 К. Наиболее вероятно они являются сложными, создаются преобразованием Al_i^+ - центров и отличаются от них пространственным взаиморасположением междоузельного иона алюминия и кислородной вакансии.

3. Наибольшие ТЛ- и ОСЛ- выходы у тонких наноструктурированных покрытий на основе оксида алюминия, полученных испарением мишени импульсным электронным пучком в вакууме, достигаются тогда, когда в них имеется максимально возможная концентрация анионных вакансий, а в фазовом составе преобладает γ -фаза.

4. В образцах тонких наноструктурированных покрытий на основе $\gamma-Al_2O_{3-\delta}$, полученных испарением мишени импульсным электронным пучком, люминесцентные свойства, в том числе при термической и оптической стимуляции, определяются, как и в кристаллах $\alpha-Al_2O_{3-\delta}$, излучательными переходами с участием центров F-типа.

Теоретическая значимость

Полученные в работе результаты имеют существенное значение для физики конденсированного состояния, поскольку расширяют представления о релаксационных процессах с участием центров захвата и люминесценции в $\alpha-Al_2O_{3-\delta}$, создаваемых в

результате термооптической обработки. Предложенные модели вновь обнаруженных центров люминесценции и выявление их роли в фототрансфере носителей из глубоких ловушек на более мелкие и на центры излучательной рекомбинации также приносит определенный вклад в теорию люминесценции. Существенными с фундаментальной точки зрения являются результаты сравнительных исследований люминесцентно-кинетических свойств анионодефицитных образцов оксида алюминия в макро- и наноструктурированном состоянии.

Практическая значимость

Синтезированные тонкие наноструктурированные покрытия на основе оксида алюминия (патент РФ на изобретение №2507629 от 20.02.2014) имеют толщину ~17 мкм, что позволяет измерять с наименьшими погрешностями индивидуальные эквиваленты доз в кожных покровах при облучении β - и мягким фотонным (≤ 30 кэВ) излучениями. Они обладают рекордно высокими среди наноструктурированных фосфоров выходами ТЛ и ОСЛ, которые линейно зависят от дозы в диапазоне 10 – 5000 мГр, определенном нормативными документами (НРБ-99/09, МУ 2.6.1.56-2002). Следовательно, полученные данные могут лечь в основу разработки новых дозиметров для измерения индивидуальных эквивалентов доз в кожных покровах и хрусталике глаза. Результаты работы могут быть также использованы при решении экологических проблем в атомно-промышленном комплексе, в частности, при оценке последствий радиационных аварий, сопровождающихся, как правило, β -загрязнением территорий.

Не менее важными с точки зрения практического применения являются также результаты, полученные при исследовании явления фототрансфера и его связи с откликами и кинетиками ТЛ и ОСЛ в α - $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\delta$. Во-первых, представленный в работе способ термооптической обработки (патент РФ на изобретение №2532506 от 10.11.2014) позволяет при определенных режимах регистрации значительно повысить ТЛ- и ОСЛ-выходы у α - $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\delta$. Во-вторых, установленные закономерности фототрансфера и его влияния на кинетику затухания ОСЛ в α - $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\delta$ делают возможным более точно оценивать поглощенные дозы при ОСЛ- считывании. Указанные результаты могут быть применены при создании дозиметрических комплексов, основанных на эффекте ОСЛ.

Личный вклад автора

Постановка цели и задач диссертационной работы, проведение большей части измерений и различных обработок образцов, интерпретация полученных результатов, формулирование выводов и защищаемых положений, а также подготовка основных публикаций по результатам работы выполнены совместно с научным руководителем.

Модернизация блока возбуждения оптически стимулированной люминесценции и изготовление дополнительного узла, позволяющего присоединять волоконно-оптический зонд спектрофлуориметра к базовому блоку универсального исследовательского комплекса, выполнены автором лично.

Измерения спектров катодолюминесценции проведены совместно с проф. каф. СЭ ТПУ, д.ф.-м.н. Яковлевым В.Ю., кривых термо- и фотостимулированной экзоэлектронной эмиссии – доц. каф. ФМПК УрФУ, к.ф.-м.н. Слесаревым А.И., спектров фотолуминесценции при возбуждении синхротронным излучением – проф. каф. ЭФ УрФУ, д.ф.-м.н. Пустоваровым В.А. Постановка задач выше описанных экспериментов и анализ их результатов выполнены автором вместе с научным руководителем при участии проф. каф. ЭФ УрФУ, д.ф.-м.н. Мильмана И.И. Образцы тонких наноструктурированных покрытий на основе оксида алюминия синтезированы сотрудниками ИЭФ УрО РАН, в.н.с., д.т.н. Соковниным С.Ю. и с.н.с., к.т.н. Ильвесом В.Г. Рентгенофазовый анализ проведен сотрудником ЦКП «Урал» ИМЕТ УрО РАН, к.ф.-м.н. Пряничниковым С.В., дифференциально сканирующая калориметрия, термогравиметрический и электронно-микроскопический анализы выполнены сотрудниками ИЭФ УрО РАН, м.н.с. Деминой Т.М. и с.н.с., к.ф.-м.н. Мурзакаевым А.М.

Достоверность и апробация результатов

Достоверность полученных результатов обеспечивается их внутренней согласованностью, использованием апробированных методик и аттестованных образцов, проведением калибровок измерительного оборудования, а также подтверждена публикациями и обсуждениями на конференциях.

Материалы диссертации представлены на 5 конференциях: 3RD International congress on radiation physics, high current electronics and modification of materials (г. Томск, Россия, 2012); 17th International conference on solid state dosimetry (г. Ресифи, Бразилия, 2013); Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния СПФКС-14 (г. Екатеринбург, Россия, 2013); 4th International congress on radiation physics, high current electronics and modification of materials (г. Томск, Россия, 2014); 9th International conference on luminescent detectors and transformers of ionizing radiation (г. Тарту, Эстония, 2015).

Результаты исследования изложены в 19 публикациях, в числе которых 10 статей, опубликованных в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК, 1 статья – в сборнике научных трудов, 6 тезисов докладов на международных и российских конференциях, 2 патента РФ на изобретение.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения. С учетом 12 таблиц, 69 рисунков и библиографического списка из 137 наименований, общий объем диссертации составляет 182 страницы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цели исследования, определены научная новизна полученных результатов и их практическая значимость, представлены защищаемые положения и апробация работы.

В **первой главе** рассмотрены характеристики известных в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ активных центров, проанализированы возможные механизмы их возбуждения, изучены возникающие противоречия, достоинства и недостатки предлагаемых моделей, обсуждено влияние глубоких ловушек на ТЛ- и ОСЛ- свойства кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$. В ней также анализируются такие способы заполнения глубоких ловушек, как высокодозное облучение и термооптическая обработка, указаны имеющиеся между ними различия. Кроме того, в главе обсуждается роль фототрансфера носителей из глубоких ловушек в формировании ОСЛ- сигнала.

Часть главы посвящена анализу имеющихся данных о люминесцентно-кинетических и дозиметрических свойствах наноструктурированных образцов Al_2O_3 , полученных с применением различных технологий. Из проведенного анализа следует, что в сравнении с кристаллами $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ их ТЛ- и ОСЛ- выходы на 2-3 порядка ниже.

В заключении главы на основе проведенного обзора литературных данных сформулированы задачи, которые необходимо решить для достижения цели работы.

Во **второй главе** приведено описание объектов исследования, основными среди которых были монокристаллы анионодефицитного корунда и тонкие наноструктурированные покрытия (ТНП) на основе Al_2O_3 , а также экспериментальных установок, методик проведения измерений и термооптической обработки.

Монокристаллы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ получены выращиванием в восстановительных условиях методом направленной кристаллизации (способ Степанова). Исследуемые образцы имели форму дисков диаметром 5 мм и толщиной 1 мм. Кроме того, для подтверждения обнаруженных закономерностей в ряде экспериментов изучены также монокристаллические образцы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$, полученные аддитивным окрашиванием.

ТНП на основе Al_2O_3 изготовлены методом испарения мишени импульсным электронным пучком (ИМИЭП) в вакууме на установке НАНОБИМ-2 [13]. В качестве мишени выступали круглые диски диаметром 60 мм и высотой до 20 мм, полученные спеканием прессовок, изготовленных на ручном прессе, из высокочистого (99.95%) нанопорошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ фирмы IAM (США). Образующиеся продукты испарения осаждались на охлаждаемые подложки из алюминия, стали, меди, тантала, графита и кварцевого стекла толщиной ~ 0.2 мм. Исследуемые образцы ТНП исходно содержали Al_2O_3 в аморфном состоянии с незначительным (до 10-20%) вкладом γ -фазы и были анионодефицитны за счет восстановительных условий получения.

Во второй части главы описаны экспериментальные установки с характеристикой их параметров, в том числе после проведенной модернизации, а также методики проведения измерений и термооптической обработки. ТОО применялась для создания и заполнения глубоких ловушек, опустошаемых вблизи 720 К, и заключалась в облучении образца, находящегося при температуре 550-670 К, излучением источников на основе ртутной лампы ДРТ-240 либо дейтериевой лампы ДДС-30. В ряде экспериментов, результаты которых представлены в главе 4, при ТОО из спектра

указанных источников оптическими фильтрами выделялось УФ-излучение требуемого спектрального диапазона.

В третьей главе представлены результаты систематических исследований ОСЛ- и ТЛ- свойств кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$, подвергнутых специальной термооптической обработке с использованием нефильтрованного УФ-излучения с $h\nu_{\text{max}} = 4.1$ эВ.

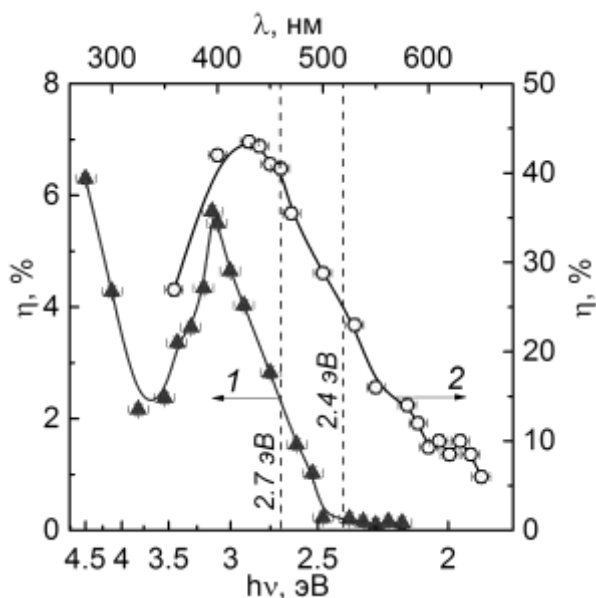


Рисунок 1 – Спектры оптического опустошения глубокой (1) и основной (2) ловушек в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$, опустошаемых термически вблизи 720 и 450 К соответственно

указанной глубокой ловушки изучен спектр оптического опустошения (Рисунок 1, кривая 1). Из его сопоставления со спектром оптического опустошения основной ловушки (кривая 2), уточненным для области $h\nu \leq 3.6$ эВ, следует, что их эффективности опустошения существенно различаются не только в абсолютных значениях, но и в зависимости от энергии (длины волны) стимулирующего излучения. Так, получено, что оптическое опустошение основной ловушки более эффективно, чем глубокой. Кроме того, как видно из рисунка 1, стимуляция зеленым излучением преимущественно опустошает основную ловушку, а синим – как основную, так и глубокую ловушки при более высокой эффективности опустошения основной.

Поэтому далее проведены сравнительные исследования ОСЛ образцов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ до и после ТОО, облученных тестовой дозой, при стимуляции зеленым ($h\nu_{\text{max}} = 2.4$ эВ) и синим ($h\nu_{\text{max}} = 2.7$ эВ) излучениями одинаковой удельной мощности $P = 16$ мВт/см², как наиболее употребительными в ОСЛ-дозиметрии. Получено, что при стимуляции зеленым излучением кривая ОСЛ может быть описана суммой двух экспонент с $\tau_1 = 7.7$ с и $\tau_2 = 27$ с, связанных, согласно данным остаточной ТЛ, с опустошением только основной ловушки. Если стимуляция проводится синим излучением, то дополнительно

В зависимости от спектра оптической стимуляции и степени заполнения глубокой ловушки в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ исследованы преобразования кривых затухания ОСЛ. Установлено, что наибольший выход ОСЛ и, следовательно, наиболее эффективное опустошение основной (дозиметрической) ловушки в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$, ответственной за пик ТЛ при 450 К, наблюдается тогда, когда спектр стимулирующего оптического излучения максимально приближен к спектральной зависимости выхода ОСЛ. Кроме того, получено, что значительное увеличение выхода ОСЛ, а также ТЛ-отклика в основном пике возможно путем заполнения при ТОО глубокой ловушки, обуславливающей пик ТЛ при 720 К. Для

опустошается глубокая ловушка с одновременным фототрансфером части носителей из нее на основную ловушку. Кривая ОСЛ описывается суммой трех экспонент: двух относительно быстрых с $\tau_1=5.8$ с и $\tau_2=28$ с, связанных с опустошением основной ловушки, и одной медленной с $\tau_3=205$ с, обусловленной фототрансфером.

Обнаружено, что на начальном этапе ($0 \leq t \leq 55$ с) оптической стимуляции синим излучением образцов, подвергнутых ТОО, между степенями заселения основной и глубокой ловушек начинает устанавливаться динамическое равновесие. В случае, когда основная ловушка заполнена выше равновесного уровня, на кривой ОСЛ наблюдается быстрый компонент затухания, связанный с ее опустошением до достижения равновесия (Рисунок 2а, кривая 1). Его вклад уменьшается до не выявляемого при опустошении основной ловушки до равновесного уровня (кривая 2). Если степень заполнения основной ловушки ниже равновесного уровня, то наблюдается этап «разгорания» (кривая 3). Согласно опытным данным оно вызвано заполнением основной ловушки носителями из глубокой до установления равновесия в результате фототрансфера.

При достижении динамического равновесия ($t \geq 150$ с) на кривых ОСЛ появляется медленный компонент (см. рис. 2а, кривые 1-3), параметры которого определяются степенью заполнения глубокой ловушки и эффективностью ее опустошения в зависимости от энергии (длины волны) и мощности возбуждающего света. Важно, что приведенные видоизменения кривых ОСЛ коррелируют с соответствующими кривыми остаточной ТЛ (Рисунок 2б, кривые 1-3). Экспериментально также доказано, что фототрансфер носителей из глубокой ловушки может происходить как через основную ловушку на центры излучательной рекомбинации, так и непосредственно, но с меньшей вероятностью, на указанные центры.

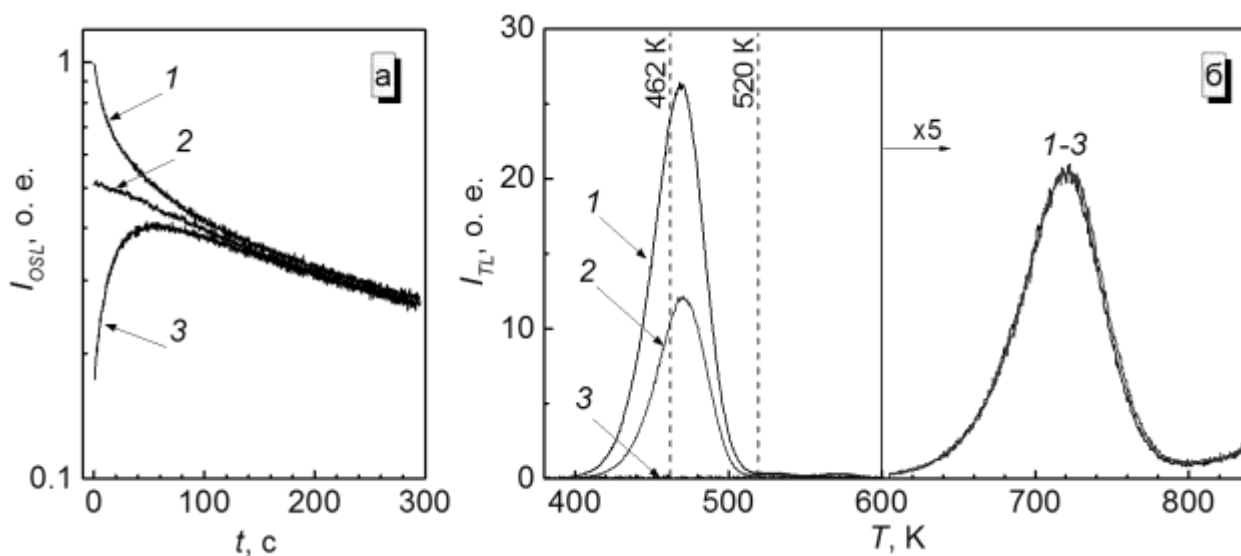


Рисунок 2 – Кривые ОСЛ (а) и остаточной ТЛ (б) образца $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$, подвергнутого ТОО и облучению тестовой дозой 32 мГр, измеренные до (1) и после предварительного отжига при 462 К (2) и 520 К (3)

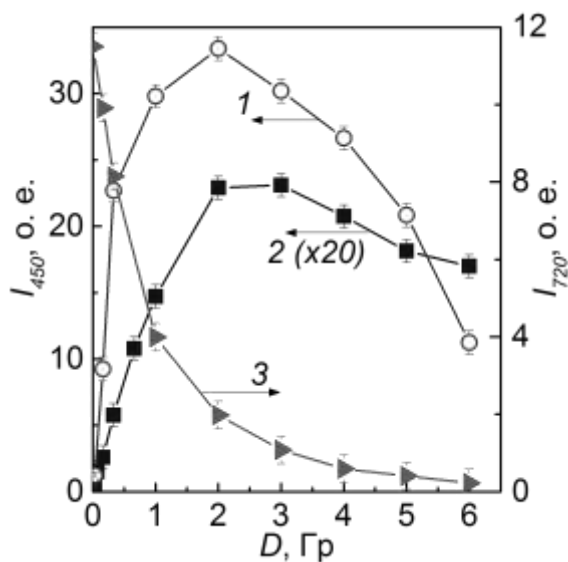


Рисунок 3 – Нормированные зависимости светосумм ТЛ от дозы рентгеновского облучения образца $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ в пиках при 450 К (1, 2) и 720 К (3) до (2) и после ТОО (1, 3)

уменьшается, достигая значения ~ 0.01 от исходного при дозе 6 Гр (кривая 3). Немаловажно также, что на кривых ТЛ исходных образцов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$, облученных большими дозами, вплоть до нескольких килогрей, пик при 720 К не регистрируется.

Для получения дополнительной информации об участии в релаксационных процессах различных активных центров, в том числе индуцированных ТОО, исследованы спектры РЛ. Получено, что у исходных, не подвергнутых ТОО образцов преобладающим в спектре РЛ является излучение F-центров при 3.0 эВ, которое сопровождается низкоинтенсивной РЛ F⁺-центров с максимумом полосы свечения $h\nu_{em} = 3.79$ эВ и ее полушириной $H = 0.36$ эВ. После ТОО РЛ F-центров уменьшается, а изначально слабое УФ-излучение значительно возрастает, смещается в низкоэнергетическую область ($h\nu_{em} = 3.76$ эВ) и уширяется ($H = 0.41$ эВ). Оно также становится преобладающим в пиках ТЛ при 450 и 720 К у образцов, подвергнутых ТОО, что, как установлено, и является причиной наблюдаемого значительного повышения выходов ТЛ и ОСЛ. Однако с ростом дозы рентгеновского облучения интенсивность обнаруженного УФ-свечения снижается, и спектр РЛ возвращается к исходному виду, коррелируя с деградацией пика ТЛ при 720 К.

В конце главы 3 из сопоставления необычного поведения пика ТЛ при 720 К в подвергнутых ТОО образцах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ с ростом дозы облучения и коррелированного изменения спектров РЛ констатируется, что дефекты, связанные с указанным пиком и новой УФ-полосой в спектре РЛ, имеют особые свойства. Такие дефекты создаются в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ только в результате ТОО, а разрушаются при фотостимуляции излучением с $h\nu = 2.5\text{-}3.6$ эВ, отжиге с $T_{отж} \geq 600$ К или облучении ионизирующим излучением.

С целью сравнительного изучения дозовых зависимостей ТЛ-выходов в пиках при 450 и 720 К исследованы кривые ТЛ у образцов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ до и после ТОО при рентгеновском облучении. Из анализа дозовых зависимостей для основного пика при 450 К следует, что ТОО способствует многократному увеличению ТЛ-выхода при дозах менее 1 Гр (Рисунок 3, кривые 1 и 2). Кроме того, как в исходных, так и подвергнутых ТОО образцах дозовые зависимости насыщаются при дозах ~ 2 Гр. С дальнейшим ростом дозы ТЛ-выходы падают, причем наиболее резкое их снижение регистрируется у подвергнутых ТОО образцов. Принципиально иные закономерности наблюдаются для пика ТЛ вблизи 720 К: с ростом дозы облучения выход в нем

Четвертая глава посвящена установлению возможной природы создаваемых термооптической обработкой дефектов. В ней представлены результаты комплексных исследований спектрально-оптических и люминесцентно-кинетических свойств кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$, исходных и подвергнутых ТОО, в том числе при изменении подводимой оптической плотности энергии $W_{\text{ТОО}}$ (или продолжительности $t_{\text{ТОО}}$) и спектра оптического излучения, используя время-разрешенные и поляризационные методы, а также регистрацию кривых ТЛ одновременно со спектральным составом, ТСЭЭ и ФСЭЭ.

При изучении влияния $W_{\text{ТОО}}$ обнаружено, что с ростом $W_{\text{ТОО}}$ до 0.23 Дж/см^2 ($t_{\text{ТОО}} = 300 \text{ с}$) ТЛ-отклики в пиках при 450 и 720 К резко увеличиваются (Рисунок 4, кривые 1 и 2). Дальнейшее повышение $W_{\text{ТОО}}$ приводит к некоторому их насыщению при $W_{\text{ТОО}} = 0.45 \text{ Дж/см}^2$, а при $0.45 \text{ Дж/см}^2 < W_{\text{ТОО}} \leq 1.8 \text{ Дж/см}^2$ – к снижению. Как установлено, наблюдаемое снижение обусловлено уменьшением вклада УФ-полосы с максимумом $h\nu_{\text{ем}} = 3.6\text{-}3.7 \text{ эВ}$ в общую светосумму, высвечиваемую в пиках ТЛ при 450 и 720 К. Одновременно появляется и растет пик ТЛ вблизи 900 К (кривая 3). При $1.8 \text{ Дж/см}^2 \leq W_{\text{ТОО}} \leq 5.4 \text{ Дж/см}^2$ падение выходов ТЛ при 450 и 720 К замедляется, а ТЛ-выход при 900 К продолжает незначительно увеличиваться. Установлено, что в спектре ТЛ при 900 К регистрируется излучение с $h\nu_{\text{ем}} = 3.0 \text{ эВ}$ и $H = 0.82 \text{ эВ}$. Отмечено, что его связь с F-центрами маловероятна, поскольку при $T > 500 \text{ К}$ их свечение испытывает сильное термическое тушение.

С целью обнаружения возможных проявлений новых дефектов в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$, создаваемых при ТОО, изучены спектры оптического поглощения (ОП). Из анализа спектров следует, что их детектируемые изменения регистрируются при $W_{\text{ТОО}} \geq 1.8 \text{ Дж/см}^2$ (Рисунок 5, кривые 1-4), т.е. при значениях $W_{\text{ТОО}}$ выше, чем достигает максимума ТЛ-выход при 720 К, связанный с новыми дефектами (см. рис. 4, кривая 2). Так, начиная с $W_{\text{ТОО}} = 1.8 \text{ Дж/см}^2$, зарегистрировано снижение ОП F-центров при 6.05 эВ и увеличение ОП F^+ -центров при 4.8 и 5.4 эВ. Следовательно, с ростом $W_{\text{ТОО}}$ антибатным образом изменяются концентрации F- и F^+ -центров: количество первых уменьшается, а вторых растет. С другой стороны, установлено, что указанные изменения концентраций F^+ - и F-центров не связаны с заполнением первой глубокой ловушки, ответственной за пик ТЛ при 720 К, поскольку ее опустошение при 820 К не влияет на вид спектра ОП (см. рис. 5, кривая 5). Однако оно четко коррелирует не только с заполнением второй глубокой ловушки, обуславливающей пик ТЛ вблизи 900 К, но и с ее термическим опустошением при 1020 К (кривая 6).

Следующий цикл опытов посвящен определению области спектра оптического излучения, которое используется при ТОО и способствует более эффективному созданию дефектов, обуславливающих пик ТЛ при 720 К и интенсивное широкополосное УФ-излучение с $h\nu_{\text{ем}} = 3.6\text{-}3.7 \text{ эВ}$ в спектрах ТЛ и РЛ. Установлено,

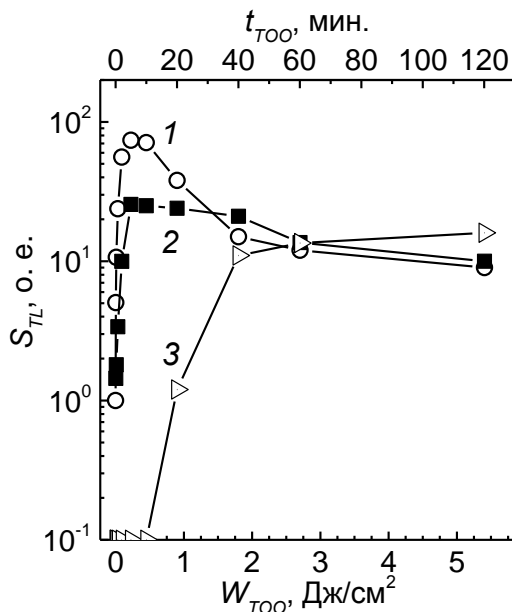


Рисунок 4 – Зависимости ТЛ- выходов от W_{TOO} в пиках при 450 К (1), 720 К (2) и 900 К (3) у облученного тестовой дозой образца $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ после ТОО

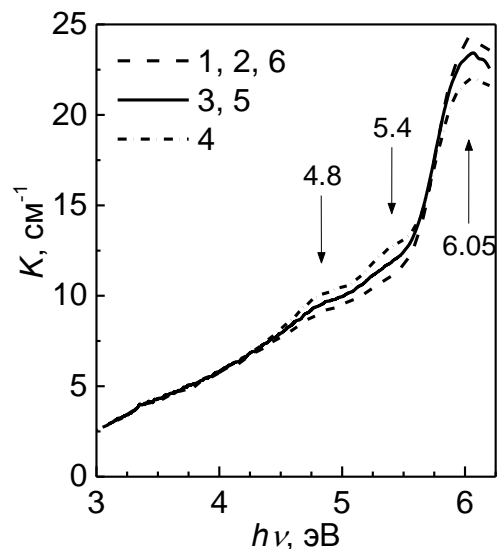


Рисунок 5 – Спектры ОП $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$, измеренные до (1) и после ТОО при W_{TOO} , равном 0.9 Дж/см² (2), 1.8 Дж/см² (3) и 2.7 Дж/см² (4), а также при $W_{TOO}= 1.8$ Дж/см² с последующим отжигом до 820 К (5) и 1020 К (6)

что наиболее эффективно такой пик ТЛ при 720 К создается излучениями из области $3.9 \text{ эВ} \leq h\nu \leq 4.4 \text{ эВ}$ ($280 \text{ нм} \leq \lambda \leq 320 \text{ нм}$; далее такой вид ТОО обозначен как ТОО₃₀₀).

Достаточно интересные результаты получены с использованием при ТОО жесткого УФ- излучения с $4.4 \text{ эВ} \leq h\nu \leq 6.2 \text{ эВ}$ ($200 \text{ нм} \leq \lambda \leq 280 \text{ нм}$; далее ТОО₂₅₀). Обнаружено, что даже при достаточно малых W_{TOO} , равных 0.04 Дж/см² ($t_{TOO}= 15$ с), на кривой ТЛ можно наблюдать одновременно два высокотемпературных пика вблизи 720 и 900 К. Как и в случае с ТОО₃₀₀ (см. рис. 5), изменения спектров ОП у образцов, подвергнутых ТОО₂₅₀, регистрируются при бóльших значениях W_{TOO} , начиная с 0.13 Дж/см², и показывают те же антибатные изменения концентраций F^+ - и F-центров, что и у образцов, подвергнутых ТОО₃₀₀ при $W_{TOO} \geq 1.8$ Дж/см². Указанные изменения ОП при ТОО₂₅₀ также хорошо коррелируют с ростом пика ТЛ при 900 К. Следовательно, такая энергетически малозатратная ТОО₂₅₀ может способствовать преобразованию дефектов, подобному тому, которое происходит при энергетически более емкой ТОО₃₀₀. Одновременно установлено, что после ТОО₂₅₀ при $0 \text{ Дж/см}^2 < W_{TOO} \leq 20 \text{ Дж/см}^2$ УФ-свечение с $h\nu_{em} = 3.6\text{-}3.7 \text{ эВ}$ в спектрах ТЛ при 450 и 720 К не обнаруживается. Поэтому дальнейшие исследования были направлены на более подробное изучение свойств кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$, подвергнутых ТОО₃₀₀.

Поскольку новый тип дефектов, образующийся в ходе ТОО₃₀₀ и обуславливающий пик ТЛ при 720 К и УФ- излучение в спектрах ТЛ и РЛ, не проявляется в спектрах ОП, далее был апробирован более чувствительный метод фотолюминесценции (ФЛ). Для обнаружения проявлений новых центров, излучающих, как и F^+ -центры, вблизи 3.8 эВ, исследованы время-интегрированные спектры

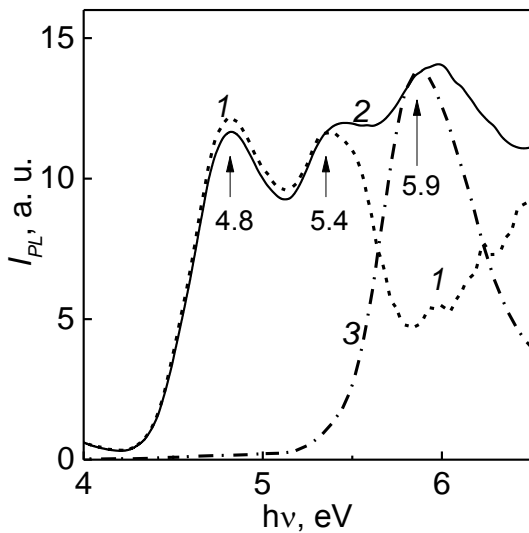


Рисунок 6 – Спектры возбуждения ФЛ образца $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-0.8}$ при $h\nu_{\text{em}} = 3.75$ эВ, $T = 300$ К до (1) и после ТОО₃₀₀ (2, 3), измеренные во время-интегрированном (1, 2) и время-разрешенном (3) режиме при $\delta t = 0.1$ мс, $\Delta t = 20$ мс

возбуждения в максимуме свечения $h\nu_{\text{em}} = 3.75$ эВ у исходных и подвергнутых ТОО₃₀₀ образцов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-0.8}$ (Рисунок 6, кривые 1 и 2, соответственно). Видно, что концентрация F^+ - центров, которую можно оценить по величине полос возбуждения с максимумами $h\nu_{\text{ex}1} = 4.8$ эВ и $h\nu_{\text{ex}2} = 5.4$ эВ, практически не изменяется относительно исходной. Однако наряду с проявлениями F^+ - центров в спектре возбуждения у подвергнутого ТОО₃₀₀ образца обнаруживается новая полоса с максимумом $h\nu_{\text{ex}} = 5.9$ эВ. Она более четко выделяется в разностном спектре и при регистрации спектра во время-разрешенном режиме (кривая 3) при $\delta t = 0.1$ мс, $\Delta t = 20$ мс, где Δt и δt – это длительность временного окна и его смещение относительно импульса возбуждения

соответственно.

ФЛ новых центров, возбуждаемая с $h\nu_{\text{ex}} = 5.9$ эВ, близка к ФЛ F^+ - центров и имеет следующие параметры при 300 К: $h\nu_{\text{em}} = 3.78$ эВ и $H = 0.40$ эВ. Однако их время жизни в возбужденном состоянии значительно превышает таковое для F^+ - центров (2.1 нс) и составляет 300 мс. Для обнаруженного УФ-излучения также с помощью поляризационных измерений определен коэффициент анизотропии $A_{\text{ФЛ}}$ и оценен угол α_2 между направлением излучающего диполя и оптической осью C_3 . Все спектрально-кинетические и поляризационные параметры нового центра, создаваемого при ТОО₃₀₀, и других известных в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ центров, излучающих вблизи 3.7-3.8 эВ, суммированы в таблице 1. Видно, что приведенные параметры нового центра по отдельности и в совокупности отличны от подобных для остальных известных центров и Е-экситона.

Таблица 1 – Параметры ФЛ активных центров и экситонов в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при $T = 300$ К

Параметр	Новый центр (дефект)	F^+ [14]	Al_i^+ [15]		Е- экситон [16]
			$T = 80$ К	$T = 300$ К	
$h\nu_{\text{ex}}$, эВ	~5.9	4.8, 5.4, 5.9	4.1		8.8
$h\nu_{\text{em}}$, эВ (H , эВ)	3.78 (0.40)	3.75 (0.36)	3.82 (0.18)	2.45 (0.30)	3.8 (0.5)
τ	300 мс	2.1 нс	<10 нс	56 мс	20 нс
$A_{\text{ФЛ}}$ (α_2)	0.68 (~60° ± 3°)	1.3 (51°)	≥5.12 (≤32°)	≤0.26 (≥70°)	0.8 (57.7°)

Следовательно, созданный в результате ТОО₃₀₀ новый тип дефектов (центров) имеет отличительные люминесцентно-кинетические характеристики, активно участвует в релаксационных и термостимулированных процессах. Необычным является их разрушение при воздействии ионизирующими излучениями и светом с $h\nu \geq 2.5$ эВ. Кроме того, установлено, что при стимуляции с $h\nu_{ex} = 5.9$ эВ они не только возбуждаются, но и разрушаются, а подводимая энергия $W_{стим}$ перераспределяется к F-центрам, возбуждаемым в той же области. Данный факт подтверждается снижением интенсивности ФЛ с $h\nu_{em} = 3.78$ эВ и ростом ФЛ с $h\nu_{em} = 3.0$ эВ при увеличивающейся $W_{стим}$ от 0 до 6.8 Дж/см^2 (Рисунок 7, кривые 1-3). Важно, что одновременно происходит снижение остаточной ТЛ в пике при 720 К.

При исследовании особенностей дефектообразования в ходе ТОО₃₀₀ также обнаружено, что создание новых центров сопровождается уменьшением концентрации Al_i^+ - центров, излучающих при $h\nu_{em} = 2.45$ эВ и $\tau = 60$ мс (Рисунок 8, кривые 1, 2). Согласно современным представлениям Al_i^+ - центр состоит из иона алюминия в октаэдрическом междуузлии и рядом расположенной катион-анионной вакансионной пары. Однако последующая стимуляция с $h\nu_{ex} = 5.9$ эВ при увеличивающейся $W_{стим}$ от 0 до 6.8 Дж/см^2 приводит к восстановлению концентрации Al_i^+ - центров до исходного уровня (кривые 2-5), коррелируя с разрушением созданных ТОО₃₀₀ дефектов (см. рис. 7). Поэтому, суммируя все полученные данные, предполагается, что генерируемый ТОО₃₀₀ новый тип центров имеет кристаллографическую структуру, близкую к Al_i^+ - центрам, и содержит междуузельный катион и анионную вакансию с несколько иным относительным расположением. Подтверждающими могут быть данные об ориентации излучающего диполя (см. табл. 1). Вероятно, интерстициал алюминия, колеблясь при

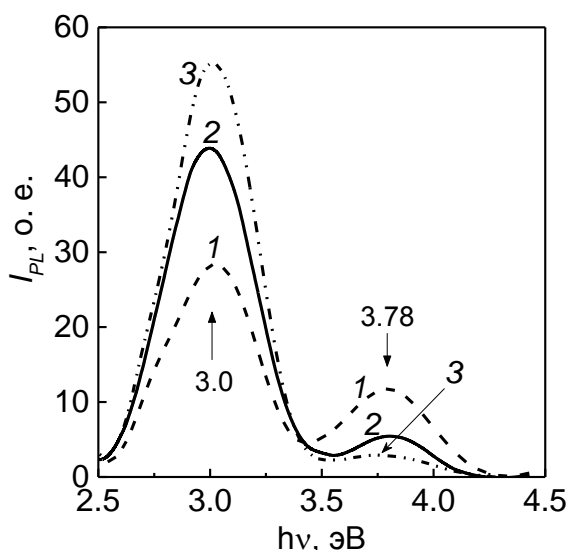


Рисунок 7 – Спектры ФЛ при $h\nu_{ex} = 5.9$ эВ, $\delta t = 200$ мс, $\Delta t = 20$ мс подвергнутого ТОО₃₀₀ образца $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$, измеренные до (1) и после предварительной стимуляции с $h\nu_{стим} = 5.9$ эВ при $W_{стим}$, равном 3.4 Дж/см^2 (2) и 6.8 Дж/см^2 (3)

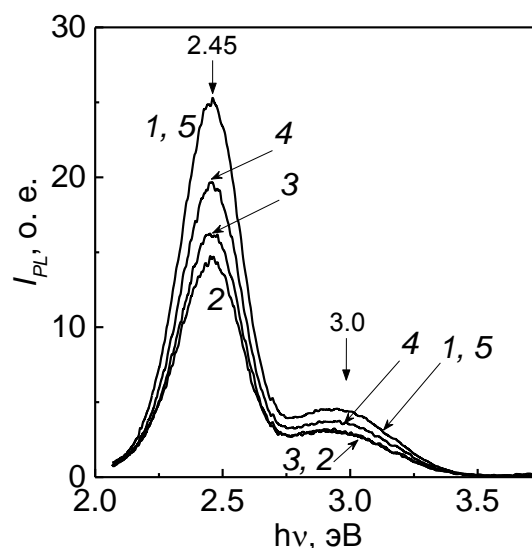


Рисунок 8 – Спектры ФЛ при $h\nu_{ex} = 4.1$ эВ, $\delta t = 0.1$ мс, $\Delta t = 20$ мс для исходного (1) и подвергнутого ТОО₃₀₀ (2-5) образца $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$, измеренные до (2) и после предварительной стимуляции с $h\nu_{стим} = 5.9$ эВ при $W_{стим}$, равном 0.9 Дж/см^2 (3), 3.4 Дж/см^2 (4) и 6.8 Дж/см^2 (5)

ТОО₃₀₀ в Al_i⁺-центре с большой амплитудой и преодолевая определенный энергетический барьер, смещается из окта- в ближайшую регулярную незанятую катионом тетраэдрическую позицию. Такое возможно, поскольку при ТОО₃₀₀ на Al_i⁺-центр одновременно воздействуют возбуждающее его оптическое излучение с $h\nu_{\max} = 4.1$ эВ ($\lambda_{\max} = 300$ нм) и фононы ($T = 670$ К).

Дополнительными аргументами в пользу предлагаемой модели центра и его образования могут быть также следующие, подтвержденные экспериментально. Данный тип центров не может быть создан в α -Al₂O_{3- δ} ни обучением различными видами и дозами ионизирующих излучений, в том числе при одновременном нагреве вплоть до 650 К, ни оптическими излучениями с $h\nu_{\max}$ от 2 до 6 эВ при $T < 570$ К, ни термообработкой до 1400 К с дополнительными закалкой и медленным охлаждением.

В пятой главе представлены результаты комплексных исследований структурных, люминесцентно-кинетических и дозиметрических свойств тонких наноструктурированных покрытий (ТНП) на основе оксида алюминия, полученных по технологии испарения мишени импульсным электронным пучком (ИМИЭП).

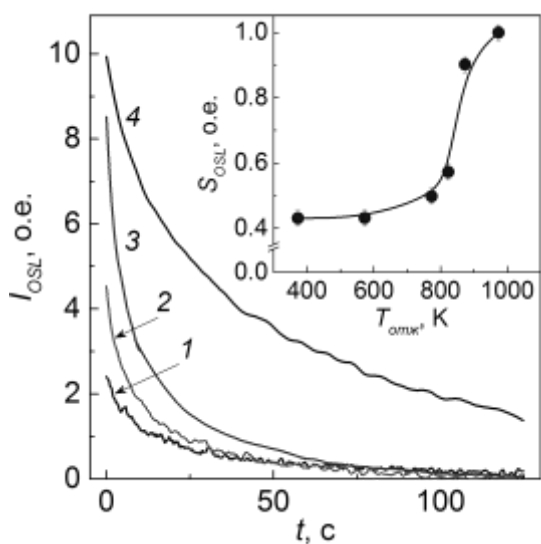


Рисунок 9 – Нормированные по массе кривые ОСЛ при стимуляции синим излучением образцов ТНП после отжига на воздухе при 570 К (1), 820 К (2) и 970 К (3), и α -Al₂O_{3- δ} (4), облученных тестовой дозой. На вставке: зависимость светосуммы ОСЛ образцов ТНП, облученных тестовой дозой, от $T_{отж}$

Для отработки технологии получения, модификации термообработкой и последующего изучения ОСЛ- свойств образцы ТНП осаждались на прозрачные подложки из кварцевого стекла. Кривые затухания ОСЛ при стимуляции синим излучением ($h\nu_{\max} = 2.7$ эВ) в зависимости от температуры термообработки образца представлены на рисунке 9 (кривые 1-3). Для сравнения также показана кривая ОСЛ для α -Al₂O_{3- δ} (кривая 4). Видно, что кинетика затухания ОСЛ у α -Al₂O_{3- δ} в ~ 2 раза медленней, а общая высвечиваемая светосумма почти в 3 раза больше, чем у ТНП после отжига при $T_{отж} = 970$ К. Тем не менее, начальные интенсивности сигналов у отожженного ТНП и у α -Al₂O_{3- δ} , нормированные к массе образцов, близки, что свидетельствует о высокой ОСЛ- активности

синтезированного материала. Кроме того, при увеличении $T_{отж}$ до 970 К наблюдается рост интенсивности ОСЛ. Однако последующее повышение $T_{отж}$ приводило к отслаиванию ТНП от размягчающейся подложки из кварцевого стекла, что не позволило исследовать данную зависимость при больших $T_{отж}$.

Поэтому далее изучены ТЛ- свойства у ТНП, осажденных на более термостойкие, но непрозрачные подложки из различных материалов (сталь, Al, Cu, Ta, C). Так, при использовании стальной подложки удалось увеличить $T_{отж}$ до 1420 К, сохраняя целостность ТНП. Обнаружено, что ТЛ у нанесенных на различные подложки ТНП имеют один сложный широкий пик с максимумом вблизи 460 К. Его полуширина превосходит аналогичную для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\delta$ в $\sim 2.5\text{-}3$ раза. Интенсивности ТЛ у ТНП в зависимости от типа подложки могут отличаться между собой до ~ 3.5 раз. Получено, что нормированные на массу чувствительного объема ТЛ-выходы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\delta$ и образцов ТНП на алюминиевой и стальной подложках сравнимы. Изучение спектрального состава ТЛ у ТНП показало, что в нем преобладает широкополосное УФ- излучение с максимумом при 3.5 эВ, в котором можно выделить 3 полосы гауссовой формы с максимумами при 3.2, 3.5 и 3.9 эВ и полуширинами 0.86, 0.62 и 0.43 эВ соответственно.

С целью изучения возможной модификации ТЛ- свойств в зависимости от фазового состояния Al_2O_3 образцы ТНП на стальной подложке подвергались термической обработке на воздухе. Установлено, что изохронный отжиг вплоть до 1300 К не влияет на форму основного пика, а его интенсивность увеличивается по мере отжига, достигая максимума при ~ 970 К (Рисунок 10а, кривые 1-3; Рисунок 10б). Дальнейшее повышение $T_{отж}$ приводит к уменьшению интенсивности ТЛ (см. рис. 10б). Более того, при $T_{отж} = 1420$ К (кривая 5) глов- кривая становилась сильно структурированной (см. рис. 10а, кривая 5).

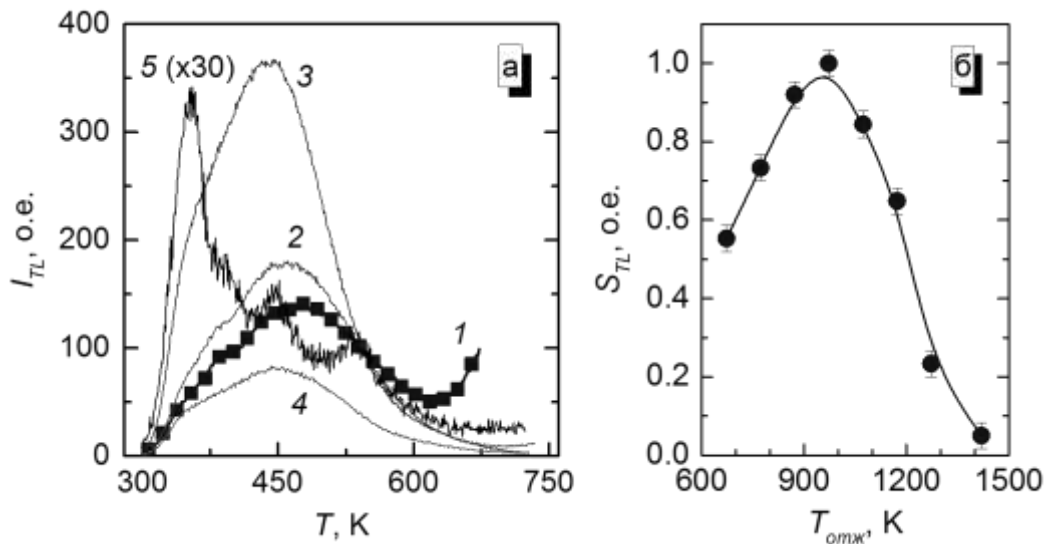


Рисунок 10 – (а) Кривые ТЛ образцов ТНП после отжига на воздухе при $T_{отж}$, равной 670 К (1), 770 К (2), 970 К (3), 1270 К (4) и 1420 К (5), облученных тестовой дозой; (б) Зависимость светосуммы ТЛ образцов ТНП, облученных тестовой дозой, от $T_{отж}$

Из совместного анализа данных ТЛ, ОСЛ, рентгенофазового и термогравиметрического исследований, а также дифференциально сканирующей calorиметрии установлено, что наилучшими люминесцентными свойствами обладают образцы, в которых имеется одновременно максимально возможное содержание

анионных вакансий и γ -фазы Al_2O_3 . Кроме того, показано, что наблюдаемые преобразования формы кривой ТЛ у образцов ТНП после отжига при 1420 К (см. рис. 10а, кривая 5) наиболее вероятно вызваны переходом оксида алюминия в α - фазу, а падение ТЛ- и ОСЛ- активности при $T_{отж} \geq 970$ К – с восстановлением его стехиометрического состава.

С целью получения анионодефицитного ТНП в α -фазе изучено влияние на ТЛ-свойства допирования испаряемой мишени оксидом железа Fe_2O_3 , который согласно литературным данным снижает температуру фазовых переходов. Обнаружено, что добавка в мишень 1% Fe_2O_3 приводит к снижению у получаемых ТНП температурного порога фазового перехода «аморфное состояние – α -фаза» с 1420 до ~ 720 К, минуя промежуточные γ -, δ - и θ -фазы. Однако введение в ТНП примеси железа существенно подавляет их ТЛ-активность, а глов-кривая становится, как в α -фазе, структурированной. Увеличение концентрации Fe_2O_3 до 3-5% приводит к еще большему подавлению ТЛ.

Для выяснения природы активных излучающих центров в синтезированных образцах ТНП изучены люминесцентные свойства с использованием синхротронного излучения (СИ). В результате обнаружена близость их оптических переходов с известными аналогичными в F- и F^+ -центрах в монокристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ (Таблица 2). Отмечено, что, наблюдаемые небольшие расхождения вполне возможны вследствие различных структурно-фазовых состояний сравниваемых объектов (γ -фаза – кубическая сингония, α -фаза – тригональная сингония), а также из-за влияния размерных эффектов (макро- и нанокристалл). Поэтому предполагается, что в образцах ТНП, содержащих преимущественно γ -фазу анионодефицитного Al_2O_3 , ТЛ- и ОСЛ- свойства также определяются излучательными переходами с участием центров F-типа.

Таблица 2 – Параметры синглет-синглетных переходов в монокристаллическом $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ и нанокристаллическом $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ (ТНП) при $T = 8$ К [14, 17]

Активные центры		$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$	ТНП ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$)
F	$h\nu_{ex}$, эВ	4.8, 5.2, 5.9, 6.4	3.9, 4.4, 5.3, 6.2
	$h\nu_{em}$, эВ	3.26	2.75
	τ , нс	1.6	4.3
F^+	$h\nu_{ex}$, эВ	4.8, 5.4, 5.9, 6.6	4.9, 5.2, 5.7, 6.4
	$h\nu_{em}$, эВ	3.80	3.85
	τ , нс	2.0	2.0

В дополнение к данным, полученным с использованием синхротронного излучения, изучены спектры РЛ и импульсной катодолуминесценции (ИКЛ), а также кривые ТСЭЭ. В результате обнаружены некоторые отличия в спектрах ФЛ, ИКЛ, ТЛ и

РЛ, а также в кинетиках ФЛ и КЛ, проявляющиеся в перераспределении высвечиваемых светосумм по полосам и в смещении максимумов. Они могут быть вызваны несколькими причинами, например, характером возбуждения (внутрицентральной или межзонной) либо условиями измерения (ИКЛ, ТЛ и РЛ регистрировались на воздухе, а данные ФЛ были получены в вакууме).

В завершении главы рассмотрены перспективы дозиметрического применения синтезированных ТНП для регистрации β - и мягкого фотонного излучений. Во-первых, расчетным путем показано, что применение подобных тонкослойных детекторов (массовая толщина активного слоя ТНП равна ~ 5 мг/см²) позволит снизить до 5 раз ошибки при оценке поглощенных доз от β -частиц с энергиями менее 150 кэВ. Во-вторых, исследованы некоторые дозиметрические свойства ТНП. Так, установлено, что дозовая зависимость ТЛ-отклика при облучении β -частицами от источника $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ имеет линейный характер в диапазоне доз от 10 до ~ 5000 мГр, что удовлетворяет требованиям НРБ-99/2009 в части нормируемых эквивалентных доз облучения. Важным положительным свойством синтезированных образцов ТНП является то, что их выход ТЛ практически не зависит от скорости нагрева β , уменьшаясь менее чем на 10% с ростом β от 0.5 до 4 К/с. Однако у ТНП обнаружен значительный фединг, заключающийся в потере дозиметрической информации при хранении в темноте при комнатной температуре. За первые 72 часа хранения после облучения теряется $\sim 10\%$ информации, за квартал – 30%, а за год – 60%. Основываясь на полученных данных, экспертной оценке отечественных и зарубежных специалистов, констатируется, что данный материал вполне может найти свое применение в дозиметрической практике.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено комплексное исследование радиационно-оптических, люминесцентно-кинетических и дозиметрических свойств образцов анионодефицитного оксида алюминия в макро- и наноструктурированном состояниях, подвергнутых специальным термо- и термооптическим обработкам.

Основные результаты работы заключаются в следующем:

1. Для кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}\delta$, подвергнутых специальной термооптической обработке (ТОО), систематически исследованы фототрансферные эффекты и их связь с ОСЛ- и ТЛ- свойствами. Такие исследования позволили установить механизмы фототрансфера и их роль в формировании ОСЛ- свойств. В частности, установлено, что фототрансфер носителей из глубокой ловушки, создаваемой и заполняемой при ТОО и опустошаемой излучательно при 720 К, осуществляется как на основную ловушку, так и на центры излучательной рекомбинации. В процессе такого фотопереноса устанавливается динамическое равновесие между степенями заполнения основной и глубокой ловушек, которое проявляется в виде медленного компонента на кривой ОСЛ.

2. На основе полученных данных подобраны оптимальные параметры оптической стимуляции, при которых вклад фототрансфера в кинетику ОСЛ минимален, а повышенный отклик ОСЛ, достигаемый за счет ТОО, сохраняется. Показано также, что повышение выхода ОСЛ возможно специальным подбором источника стимуляции: его спектр излучения должен быть максимально приближен к спектральной зависимости выхода ОСЛ.

3. У термооптически обработанных при различных режимах кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ проведены исследования спектрально-оптических и люминесцентно-кинетических свойств. Обнаружено, что при определенных режимах ТОО ($T=450\text{-}650\text{ К}$, $h\nu=3.1\text{-}5.7\text{ эВ}$, $W=40\text{-}1800\text{ мДж/см}^2$) образуются новые сложные дефекты. Их конфигурация может изменяться в зависимости от доминирующего излучения в спектре оптической стимуляции при ТОО и от продолжительности ТОО. В частности, при $h\nu=3.8\text{-}4.6\text{ эВ}$ и $W_{эфф}=100\text{-}500\text{ мДж/см}^2$ образуются дефекты, излучающие вблизи 3.8 эВ , возбуждающиеся при 5.9 эВ и имеющие время жизни в возбужденном состоянии $\sim 300\text{ мс}$ при $T=300\text{ К}$. С их появлением связано также интенсивное УФ-излучение при $3.6\text{-}3.8\text{ эВ}$, наблюдаемое в спектрах РЛ, ФТТЛ- и ТЛ-пиков при 450 и 720 К .

4. Установлено, что обнаруженный новый тип дефектов образуется только при указанных режимах ТОО, а разрушается при облучении образцов ионизирующим или оптическим ($с\ h\nu > 2.5\text{ эВ}$) излучением, либо при нагреве при $T \geq 600\text{ К}$. На основе сопоставления известных и полученных данных, в том числе спектрально-кинетических, поляризационных, связанных с разрушением и преобразованием в другие типы центров, предположено, что наиболее вероятно такие дефекты создаются в результате преобразования Al_i^+ -центров и отличаются от них пространственным взаиморасположением междоузельного иона алюминия и кислородной вакансии.

5. С использованием технологии испарения мишени импульсным электронным пучком получены тонкие наноструктурированные покрытия (ТНП) на основе анионодефицитного оксида алюминия в смешанной гамма-аморфной фазе. Впервые показано, что применяя дополнительную термообработку покрытий до 900 К , можно синтезировать анионодефицитный Al_2O_3 в γ -фазе, обладающий рекордно высокими ТЛ- и ОСЛ-откликами, сравнимыми с таковыми для кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Установлено, что максимальные ТЛ- и ОСЛ-выходы ТНП достигаются при одновременно максимально возможном содержании в них кислородных вакансий и γ -фазы Al_2O_3 .

6. Обнаружено подобие люминесцентно-кинетических свойств активных центров у синтезированных ТНП на основе анионодефицитного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и у монокристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, что позволило предположить их одинаковую природу, связь с центрами F-типа и близкую роль в формировании ТЛ- и ОСЛ-свойств. Кроме того, у ТНП изучены дозиметрические свойства, и на основе проведенного моделирования оценена необходимая толщина покрытий для регистрации с минимальными погрешностями слабопроникающих бета- и фотонных излучений.

Таким образом, в ходе работы выявлена совместная роль анионного дефицита и сопутствующей ему и изменяемой термооптической обработкой дефектности в формировании люминесцентных свойств оксида алюминия в макро- и наноструктурированном состоянии с различающимся фазовым составом. В этой связи, перспективным представляется распространение обнаруженных закономерностей на другие широкощелевые оксиды, в том числе, как в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, с пониженной симметрией. Не только с фундаментальной, но и с практической точек зрения также интересен поиск новых и усовершенствование известных, включая предложенный в работе, способов получения тонкослойных покрытий с массовой толщиной до 5 мг/см^2 , обладающих необходимым для люминесцентной дозиметрии комплексом свойств.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

Статьи в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК:

1. Власов М. И. Фототрансферные эффекты в люминесцентных детекторах ТЛД-500 и их связь с выходами термически и оптически стимулированной люминесценции // **М. И. Власов**, А. И. Сюрдо, И. И. Мильман, Р. М. Абашев // Известия РАН. Серия физическая. 2014. Т. 78. № 9. С. 1198-1200 (0.19 п.л./0.05 п.л.).

2. Сюрдо А. И. Оценка погрешностей измерения поглощенных доз кожными и глазными дозиметрами с отличающимися толщинами активных и защитных слоев // А. И. Сюрдо, А. В. Болдеш, **М. И. Власов**, И. И. Мильман // Аппаратура и новости радиационных измерений. 2014. №1. С. 2-8 (0.44 п.л./0.11 п.л.).

3. Власов М. И. Влияние фототрансферных эффектов на выходы, кинетики и спектры радио-, термо- и оптически стимулированной люминесценции в анионодефицитном корунде // **М. И. Власов**, А. И. Сюрдо, И. И. Мильман, Е. В. Моисейкин, Р. М. Абашев // Известия высших учебных заведений. Физика. 2014. Т. 57. № 12/3. С. 111-116 (0.38 п.л./0.08 п.л.).

4. Surdo A. I. Nanostructured layers of anion-defective gamma-alumina - New perspective TL and OSL materials for skin dosimetry. Preliminary results // A. I. Surdo, **M. I. Vlasov**, V. G. Il'ves, I. I. Milman, V. A. Pustovarov, S. Yu. Sokovnin // Radiation Measurements. 2014. V. 71. pp. 47-50 (0.25 п.л./0.04 п.л.).

5. Сюрдо А. И. Оптическая, эмиссионная и время-разрешенная спектроскопия тонких наноструктурированных слоев на основе гамма оксида алюминия // А. И. Сюрдо, **М. И. Власов**, В. Г. Ильвес, И. И. Мильман, В. А. Пустоваров, А. И. Слесарев, С. Ю. Соковнин, В. Ю. Яковлев // Известия высших учебных заведений. Физика. 2014. Т. 57. № 12/3. С. 203-207 (0.31 п.л./0.05 п.л.).

6. Соковнин С. Ю. Влияние допирования железом на свойства нанопорошков и покрытий на основе Al_2O_3 , полученных импульсным электронным испарением // С. Ю. Соковнин, В. Г. Ильвес, А. И. Сюрдо, И. И. Мильман, **М. И. Власов** // Российские нанотехнологии. 2013. Т. 8. №7-8. С. 46-56 (0.69 п.л./0.13 п.л.).

7. Surdo A. I. White Light-Emitting Diodes For Optical Stimulation Of Aluminum Oxide In OSL Dosimetry // A. I. Surdo, I. I. Milman, **M. I. Vlasov** // Radiation Measurements. 2013. V. 59. pp. 188-192 (0.31 п.л./0.1 п.л.).

8. Vlasov M. I. Luminescence and Dosimetric Properties of $(\text{Er}^{3+}, \text{Dy}^{3+})\text{:YAG}$ Crystals // **M. I. Vlasov**, A. I. Surdo, I. I. Milman, E. V. Moiseikin, V. I. Solomonov // Известия высших учебных заведений. Физика. 2012. Т. 55. № 11/3. С. 252-255 (0.25 п.л./0.05 п.л.).

9. Сюрдо А. И. Люминесцентные и дозиметрические свойства тонких наноструктурированных слоев оксида алюминия, полученных испарением мишени

импульсным электронным пучком // А. И. Сурдо, И. И. Мильман, **М. И. Власов**, В. Г. Ильвес, С. Ю. Соковнин // Письма в ЖФТ. 2012, Т. 38, В. 23, С. 55-63 (0.56 п.л./0.12 п.л.).

10. Surdo A. I. Optically And Thermally Stimulated Luminescence Of Nanopowders And Thin Films Of Aluminum Oxide // A. I. Surdo, S. Yu. Sokovnin, I. I. Milman, V. G. Il'ves, **M. I. Vlasov**, R. M. Abashev, A. V. Boldesh // Известия высших учебных заведений. Физика. 2012. Т. 55. № 11/3. С. 231-235 (0.31 п.л./0.05 п.л.).

Патенты:

11. Патент РФ на изобретение № 2532506. Способ термолучевой обработки вещества ТЛ-ОСЛ твердотельного детектора ионизирующих излучений на основе оксида алюминия / Соловьев С. В., **Власов М. И.**, Литовченко Е. Н., Моисейкин Е. В., Сарычев М. Н., Хохлов Г. К., Мильман И. И., Сурдо А. И.; опубл.: 10.11.2014 Бюл. 31.

12. Патент РФ на изобретение № 2507629. Способ получения тонкослойного, основанного на эффектах термически и/или оптически стимулированной люминесценции детектора заряженных частиц ядерных излучений на основе оксида алюминия / Ильвес В. Г., Соковнин С. Ю., Сурдо А. И., **Власов М. И.**, Мильман И. И.; опубл.: 20.02.2014 Бюл. 5.

Прочие публикации:

13. Vlasov M. The features of the OSL and TL properties of the anion-defective corundum crystals exposed to the thermo-optical treatment // **M. Vlasov**, A. Surdo, I. Milman // Abstract book of the 9th International conference on luminescent detectors and transformers of ionizing radiation. 20-25 September 2015, Tartu, P. 59 (0.06 п.л./0.02 п.л.).

14. Surdo A. On the nature of the slow emission at 3.8 eV in α -Al₂O_{3- δ} crystals // A. Surdo, **M. Vlasov**, I. Milman, R. Abashev // Abstract book of the 9th International conference on luminescent detectors and transformers of ionizing radiation. 20-25 September 2015, Tartu, P. 51 (0.06 п.л./0.015 п.л.).

15. Vlasov M. I. Influence of the phototransfer effects on the TL and OSL yields, kinetics and emission spectra in TLD-500 detectors // **M. I. Vlasov**, A. I. Surdo, I. I. Milman, E. V. Moiseikin, R. M. Abashev // Abstract book of the 4th International congress on radiation physics, high current electronics and modification of materials. Tomsk, 2014, P. 419 (0.06 п.л./0.015 п.л.).

16. Surdo A. I. Optical, emission and time-resolved spectroscopies of the thin nanostructured layers based on anion-defective gamma-alumina // A. I. Surdo, **M. I. Vlasov**, V. G. Il'ves, I. I. Milman, V. A. Pustovarov, A. I. Slesarev, S. Yu. Sokovnin, V. Yu. Yakovlev // Abstract book of the 4th International congress on radiation physics, high current electronics and modification of materials. Tomsk, 2014, P. 418 (0.06 п.л./0.008 п.л.).

17. Власов М. И. Фототрансферные явления в анионодефицитном корунде и их взаимосвязь с выходами и кинетиками ТЛ и ОСЛ // **М. И. Власов**, А. И. Сурдо, И. И. Мильман, Р. М. Абашев // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: вузовско-академический сборник научных трудов. Екатеринбург, УрФУ, 2013. Вып. 32, С. 16-23 (0.5 п.л./0.14 п.л.).

18. Surdo A. I. Nanostructured layers of anion-defective alumina – new perspective TL and OSL materials for skin dosimetry // A. I. Surdo, V. G. Il'ves, I. I. Milman, V. A. Pustovarov, S. Yu. Sokovnin, **M. I. Vlasov**, V. Yu. Yakovlev // Abstract book of the 17th International conference on solid state dosimetry. 22-27 September 2013, Recife, P. 103 (0.06 п.л./0.01 п.л.).

19. Surdo A. I. Optically And Thermally Stimulated Luminescence Of Nanopowders And Thin Films Of Aluminum Oxide // A. I. Surdo, S. Yu. Sokovnin, I. I. Milman, V. G. Il'ves, **M. I. Vlasov**, R. M. Abashev, A. V. Boldesh // Abstract book of the 3RD International congress on radiation physics, high current electronics and modification of materials. Tomsk, 2012, P. 50-52 (0.19 п.л./0.03 п.л.).

СПИСОК ОСНОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ

F⁺ - / F-центры – кислородные вакансии с одним и двумя электронами соответственно;

ОП – оптическое поглощение;

ОСЛ / ТЛ – оптически / термически стимулированная люминесценция;

ТНП – тонкое наноструктурированное покрытие;

ТОО – термооптическая обработка;

ФТТЛ – фототрансферная ТЛ;
ФЛ / РЛ – фото- / рентгенолюминесценция.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. с. 1072461 СССР, МКИ С 09 К 11/30. Вещество для твердотельного дозиметра / М. С. Аксельрод, В. С. Кортков, И. И. Мильман, А. И. Мунчаев, А. П. Чиркин (СССР). – 3472355/18-25 ; заявл. 19.07.82 ; опуб.15.12. 84, Бюл. № 46. – 212 с.
2. Akselrod M. S. Thermoluminescent and exoemission properties of new high-sensitivity TLD α - Al_2O_3 :C crystals / M. S. Akselrod, V. S. Kortov // *Radiation Protection Dosimetry*. – 1990. – V. 33. – P. 123–126.
3. Characterisation of Al_2O_3 for Use in Thermally and Optically Stimulated Luminescence Dosimetry / S. W. S. McKeever, M. S. Akselrod, L. E. Colyott, N. A. Larsen, J. C. Polf, V. Whitley // *Radiation Protection Dosimetry*. – 1999. – V. 84. – P. 163–166.
4. Optically stimulated luminescence of Al_2O_3 / M. S. Akselrod, A. C. Lucas, J. C. Polf, S. W. S. McKeever // *Radiation Measurements*. – 1998. – V. 29. – P. 391–399.
5. Yukihiro E. G. Optically Stimulated Luminescence: Fundamentals and Applications / E. G. Yukihiro, S. W. S. McKeever. – Chichester: Wiley, 2011. – 370 p.
6. Surdo A. I. Thermoactivated spectroscopy in dosimetric α - Al_2O_3 / A. I. Surdo // *Radiation Measurements*. – 2007. – V. 42. – P. 763–766.
7. Роль глубоких ловушек в люминесценции анион-дефектных кристаллов Al_2O_3 :C / И. И. Мильман, Е. В. Моисейкин, С. В. Никифоров, С. В. Соловьев, И. Г. Ревков, Е. Н. Литовченко // *Физика твердого тела*. – 2008. – Т. 50. – В. 11. – С. 1991–1995.
8. Nikiforov S. V. Effect of deep traps on sensitivity of TLD-500 thermoluminescent detectors / S. V. Nikiforov, V. S. Kortov // *Radiation Measurements*. – 2010. – V. 45. – P. 527–529.
9. Effect of high-dose irradiation on the optically stimulated luminescence of Al_2O_3 :C / E. G. Yukihiro, V. H. Whitley, S. W. S. McKeever, A. E. Akselrod, M. S. Akselrod // *Radiation Measurements*. – 2004. – V. 38. – P. 317–330.
10. Kortov V.S., Milman I. I., Nikiforov S.V., Moiseykin E.V. The role of deep traps in the luminescence mechanism of anion-defective single crystals of aluminum oxide // *Phys.Stat. Sol.* – 2005 – N. 1, pp. 515- 518.
11. Термо-фотоиндуцированное преобразование центров люминесценции в анион-дефектных кристаллах α - Al_2O_3 / С. В. Соловьев, И. И. Мильман, А. И. Сурдо // *Физика твердого тела*. – 2012. – Т. 54. – В. 4. – С. 683–690.
12. Гусев А. И. Нанокристаллические материалы / А. И. Гусев, А. А. Ремпель. – М.: Физматлит, 2000. – 224 с.
13. Соковнин С.Ю. Применение импульсного электронного пучка для получения нанопорошков некоторых оксидов металлов / С.Ю. Соковнин, В.Г. Ильвес. – Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2011. – 318 с.
14. Surdo A. I. Luminescence of F and F^+ centers in corundum upon excitation in the interval from 4 to 40 eV / A. I. Surdo, V. S. Kortov, V. A. Pustovarov // *Radiation Measurements*. – 2001. – V. 33. – P. 587–591.
15. Springis M. J. Visible luminescence of colour centers in sapphire / M. J. Springis, J. A. Valbis // *Physica Status Solidi (B)*. – 1984. – V. 123. – P.335–343.
16. Люминесценция автолокализованных экситонов в α - Al_2O_3 / П. А. Кулис, З. А. Рачко, М. Е. Спрингис, И. А. Тале, Я. Л. Янсонс // *Известия академии наук латвийской ССР. Серия физических и технических наук*. – 1987. – № 2. –С. 30-33.
17. UV luminescence of F-centers in aluminum oxide / A. I. Surdo, V. S. Kortov, V. A. Pustovarov, V. Yu. Yakovlev // *Physica Status Solidi (c)*. – 2005. – V. 2. – I. 1. – P. 527-530.