



*На правах рукописи*

АБАШЕВ Ринат Мансурович

**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ  
КРИСТАЛЛОВ АНИОНОДЕФИЦИТНОГО КОРУНДА И ЕЕ СВЯЗЬ С  
СОБСТВЕННЫМИ И ПРИМЕСНЫМИ ДЕФЕКТАМИ**

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 – 2018

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

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

Официальные оппоненты: **ЗУБКОВ Владимир Георгиевич**,  
доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, главный научный сотрудник лаборатории фазового и структурного анализа;

**СПИРИНА Альфия Виликовна**,  
кандидат физико-математических наук,  
ФГБУН Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, старший научный сотрудник лаборатории квантовой электроники

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

Защита состоится «07» декабря 2018 г. в 17:00 ч на заседании диссертационного совета Д 212.285.02 на базе ФГАОУ ВО «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 ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?d=51&rid=285505>

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Ищенко  
Алексей Владимирович

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность и степень разработанности темы исследования.** Моно- и поликристаллический анионодефицитный корунд ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ ) широко используется как основа детекторов ТЛД-500 или  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  в твердотельной дозиметрии с использованием эффектов термически и оптически стимулированной люминесценции (ТЛ и ОСЛ) [1, 2, 3]. Область применения детекторов ТЛД-500 до последнего времени ограничивалась диапазоном доз  $10^{-6}$  – 10 Гр, характерным для индивидуальной дозиметрии. Однако с начала двухтысячных годов наблюдается существенный рост интереса к исследованиям дозиметрических и люминесцентных свойств накопительных детекторов, включая ТЛД-500, направленным на изучение возможности регистрации больших и сверхбольших доз [4, 5, 6, 7]. Такой интерес, с одной стороны, обусловлен расширяющимся применением импульсных рентгеновских и электронных источников микро-, нано- и субнаносекундной длительности в радиационных технологиях, контроле, медицине, а также при изучении быстропротекающих физических и химических процессов [8, 9, 10]. С другой – возникающими при измерении поглощенных доз трудностями, обусловленными повышенными температурами окружающей среды, сильными электромагнитными помехами и значительными импульсными мощностями доз, то есть там, где не работают электронные, фотохромные, ЭПР- и другие дозиметры [8, 11].

Недавние исследования ТЛ-, ОСЛ- и спектрально-оптических свойств кристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$  показали возможность дальнейшего расширения диапазона регистрируемых доз вплоть до 100 Гр [4, 5, 12]. В них отмечено, что определяющую роль в таком расширении играют более глубокие ловушки носителей заряда, чем обуславливающие основной дозиметрический ТЛ-пик при 450 К и ОСЛ-сигнал. В [5, 12] указанный вывод подтвержден наблюдением конверсии F- в  $\text{F}^+$ -центры (анионные вакансии с двумя и одним электроном соответственно), регистрируемой при пошаговом отжиге в области 800-1000 К и фиксируемой по изменению обуславливающих их полос оптического поглощения (ОП). Такая  $\text{F} \rightarrow \text{F}^+$ -конверсия сопровождалась экстремальными изменениями ТЛ- и ОСЛ-выходов, связанных с опустошением основной ловушки, причем эти изменения не имели одинаковой характер у трех типов исследуемых образцов  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ . Природа глубоких ловушек в [5, 12] также определялась по виду  $\text{F}^+ \leftrightarrow \text{F}$ -конверсии. Так, согласно [5, 12, 13] фиксируемая при пошаговом отжиге в области 800-1000 К  $\text{F} \rightarrow \text{F}^+$ -конверсия однозначно свидетельствует о дырочной природе глубокой ловушки, хотя никаких других доказательств не приводится. Более того, ни в одной из известных нам работ нет совместно полученных данных об изменениях концентраций  $\text{F}^+$ - и F-центров, определенных при пошаговом отжиге, и о высокотемпературной ТЛ, измеренной до 1000 К. Отсутствие таких данных обусловлено существенными трудностями измерения высокотемпературной ТЛ при  $T > 600$  К. Кроме того, в [4, 5, 12] не рассматривается возможность участия в обсуждаемых процессах примесных центров типа  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Ti}^{3+}$ , а также сложных комплексных центров, основными

элементами которых являются интерстициалы алюминия, анионные и катионные вакансии в разных зарядовых состояниях. Тем не менее, в [14, 15, 16] показано их вовлечение в релаксационные процессы в области не только основного, «титанового» и «хромового» ТЛ-пиков при 450, 470 и 580 К соответственно, но и высокотемпературных при 720 и 900 К, создаваемых в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$  специальной термооптической обработкой. Образование сложных центров, в том числе и ранее не обнаруживаемых, подтверждено данными радио- и фотолюминесценции (РдЛ и ФЛ) и их кинетиками.

Таким образом, дальнейшее изучение физики релаксационных процессов в сильно облученном  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ <sup>\*</sup>, происходящих в ходе ТЛ- и ОСЛ-считываний, в том числе при повышенных температурах, привлекая наряду с оптико-абсорбционным спектральные радио- и фотолюминесцентные и люминесцентно-кинетические методы исследования, является актуальной задачей. Важным также является сравнительное изучение с использованием указанных методов особенностей запасаания и течения ТЛ- и ОСЛ- процессов в кристаллах  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ , облученных непрерывным и импульсным рентгеновским и электронным излучением в существенно расширенном диапазоне доз, мощностей доз и температур. Полученные результаты позволят расширить возможности практического применения  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$  и будут полезны с фундаментальной точки зрения.

Поэтому **целью работы** является поиск в кристаллах  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$  возможной связи между особенностями термолюминесценции в области 300-1000 К и преобразованием простых и сложных центров собственного и примесного типа, вызванными высокодозным непрерывным и импульсным облучением.

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

1. Подбор образцов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$  с существенно неизменяемыми ТЛ-свойствами при многократном высокодозном облучении и установление для них общих закономерностей накопления и перераспределения запасенной энергии в расширенном диапазоне доз, мощностей доз и температур при непрерывном и импульсном облучении рентгеновским и электронным излучениями.
2. Изучение ТЛ при  $T > 600$  К и ее спектров, сравнение их с аналогичными для основного ТЛ-пика, выявление возможных связей ТЛ-выходов и наблюдаемых свечений в высокотемпературной области с девозбуждением известных центров собственной и примесной природы, либо их тушащего действия, что предполагает также специальный подбор образцов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ , определение у них примесного состава и концентраций активных центров.
3. Выявление в сильно облученных кристаллах  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$  взаимосвязи между фототрансфером носителей и ОСЛ- и ТЛ-выходами, обусловленными опустошением основной и глубоких ловушек.

---

<sup>\*</sup>Здесь и далее по тексту автореферата под понятием образец (кристалл или  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ ), подвергнутый «высокодозному облучению», а также «сильно облученный образец» подразумевается такой, доза облучения которого составляет не менее 50 Гр.

4. Разработка методик и нагревательных устройств, позволяющих без перемещений в одном цикле пошагового отжига в диапазоне  $T_a=300-1400$  К исследовать в облученных образцах  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$  изменения по данным ОП концентраций активных центров, их ФЛ-откликов и ФЛ-кинетик, спектрального состава ТЛ, а также сопоставить на финальном этапе весь массив полученных данных с соответствующими ТЛ-кривыми.
5. Поиск взаимосвязей и установление закономерностей в изменениях ТЛ-свойств, ТЛ-спектров, концентраций и ФЛ-откликов не только  $F^+$ -,  $F$ -, но и других активных центров при пошаговом отжиге вплоть до  $T_a=1400$  К.
6. Разработка модели рекомбинационных процессов с участием  $F^+$ - и  $F$ -центров в облученном  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ , теоретически подтверждающей некоторые из экспериментально полученных закономерностей, базирующейся на современных представлениях об электронной структуре  $F$ - и  $F^+$ -центров и учитывающей соотношение между их концентрациями, а также энергетическую структуру, активность и степень заселенности электронных ловушек.

**Объекты исследований.** Объектами исследования являлись анионодефицитные образцы монокристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$  и детекторы ТЛД-500 на их основе с отличающимися концентрациями активных центров  $F$ -типа, ТЛ-выходами в основном и высокотемпературных пиках и известным примесным составом.

**Методы и методология исследований.** При исследовании кристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$  в работе использовались следующие методы: ТЛ, ОСЛ, ФЛ и кинетики ФЛ, ОП. Кроме того, для получения дополнительных данных о роли собственных дефектов и примесей в релаксационных процессах применялись также рентгено- и катодоллюминесцентный методы. Для изучения примесного состава исследуемых кристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$  использовался рентгенофлуоресцентный метод.

#### **Научная новизна:**

1. Установлено, что ТЛ-выход образцов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$  и детекторов ТЛД-500 коррелирует со средней концентрацией анионных вакансий, если она определяется усреднением суммарных концентраций  $F^+$ -и  $F$ -центров, измеренных локально в нескольких точках.
2. В сильно облученных рентгеновским излучением образцах кристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$  и детекторах ТЛД-500 обнаружен высокотемпературный ТЛ-пик при 830 К, выход в котором антикоррелирован с ТЛ-выходами в пиках при 400 и 520 К и с концентрацией примесного  $Ti^{3+}$ . В его спектре имеется одна широкая УФ-полоса с  $h\nu_{em}=4.1$  эВ и  $H=0.86$  эВ, которая не связана с переходами ни в одном из известных центров. Обуславливающая его глубокая ловушка имеет в спектре опустошения полосу с  $h\nu_m=5.2$  эВ и  $H=1.6$  эВ, и УФ-излучения из указанной полосы не инициируют фотоперенос носителей заряда на другие более мелкие ловушки, включая основную дозиметрическую. Показано, что природа ТЛ-пика при 830 К связана с радиационно-

и термостимулированной перестройкой дефектного образования, в состав которого входят анионные вакансии и френкелевские дефекты в катионной подрешетке.

3. В температурном интервале 300 – 1000 К систематически изучена ТЛ и ее особенности у кристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$  и детекторов ТЛД-500, облученных непрерывным и импульсными рентгеновскими и электронными излучениями в диапазоне доз  $10^{-3}$  –  $3 \cdot 10^7$  Гр и мощностей доз  $0.5 \cdot 10^{-3}$  –  $10^{11}$  Гр/с. Установлено, что в отличие от непрерывного, когда насыщение дозовых зависимостей ТЛ-выходов в пиках при 450, 580 и 830 К происходит соответственно при 2, 40 и  $2 \cdot 10^3$  Гр, при импульсном наносекундном облучении верхний предел регистрируемых доз может быть увеличен соответственно вплоть до  $\sim 2 \cdot 10^2$ ,  $\sim 2 \cdot 10^3$  и  $\sim 6 \cdot 10^6$  Гр вследствие появления на дозовых зависимостях вместо насыщения вторых линейных участков, вид которых связан с время-импульсными и мощностными параметрами излучений.
4. Высокодозное облучение двух типов кристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$  – с ТЛ-пиком при 830 К и без него – существенно различным способом проявляется в их ОСЛ-свойствах. Показано, что быстрый компонент в кинетике затухания ОСЛ у образцов обоих типов обусловлен опустошением ловушки, обуславливающей основной дозиметрический пик при 450 К, а медленный компонент наблюдается только у образцов с ТЛ-пиком при 830 К.
5. Комплексные исследования облученных кристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$  с ТЛ-пиком при 830 К и без него, проведенные при пошаговом отжиге в диапазоне 300-1400 К и включающие изучение изменений концентраций простых ( $F^-$ ,  $F^{+}$ ) и сложных центров ( $\text{Al}_i^{+}$ ,  $F_2^{+}$  и др.), их ФЛ-выходов, спектров ТЛ в области основного пика при 450 К и приобретенной ТЛ-чувствительности, а также их сопоставление с ТЛ-кривыми показали, что указанные изменения жестко связаны с отсутствием или наличием ТЛ-пика при 830 К, а ход термостимулированных процессов определяется не только опустошением электронных и дырочных ловушек с сопутствующими  $F^+ \rightarrow F^-$  и  $F \rightarrow F^+$  видами конверсии, но и созданием и преобразованием сложных центров.
6. Предложены физическая и математическая модели, описывающие рекомбинационные процессы с участием F-центров и учитывающие наличие синглет-синглетных излучательных переходов в F-центрах, термостимулированные преобразования активных центров, включая взаимную конверсию  $F^+$  и F-центров, изменения их ФЛ-откликов. Модели позволили описать сложную кинетику люминесценции F-центров при их внутрицентровом и рекомбинационном возбуждении, изменяющуюся в зависимости от активности и заселенности электронных ловушек.

#### **Защищаемые положения:**

1. ТЛ-выход в основном пике при 450 К у образцов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$  и детекторов ТЛД-500 пропорционален средней концентрации анионных вакансий, определяемой усреднением суммарных концентраций  $F^+$  и F-центров.

2. С ростом дозы облучения кристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$  идет последовательное заполнение ловушек, обуславливающих пики ТЛ при 450, 580 и 830 К, а вид дозовых зависимостей для ТЛ-выходов в указанных пиках и их насыщение связаны с время-импульсными и мощностными параметрами излучений.
3. ТЛ-выход в пике при 830 К антибатен содержанию примеси титана в образцах  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ , в его спектре свечения имеется одна широкая УФ-полоса с  $h\nu_{\text{em}}=4.1$  эВ и  $H=0.86$  эВ, спектр опустошения обуславливающей его ловушки содержит УФ-полосу с  $h\nu_{\text{m}}=5.2$  эВ и  $H=1.6$  эВ, излучения из которой не инициируют трансфер носителей заряда на другие более мелкие ловушки, включая основную, однако ее наличие существенно усложняет кинетики ОСЛ.
4. Характер изменений при пошаговом отжиге концентраций простых ( $F^-$ ,  $F^{+}$ ) и сложных центров ( $\text{Al}_i^+$ ,  $F_2^+$  и др.), их ФЛ-выходов, спектров ТЛ в области основного пика при 450 К и приобретенной ТЛ-чувствительности связан с особенностями кривых термовысвечивания у  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ , а в диапазоне 800 -1000 К – с отсутствием или наличием ТЛ-пика при 830 К, ход термостимулированных процессов определяется не только опустошением электронных и дырочных ловушек с сопутствующими  $F^+ \rightarrow F^-$  и  $F^- \rightarrow F^+$ -видами конверсии, но и созданием и преобразованием сложных центров.

**Теоретическая значимость.** Экспериментальные и теоретические результаты, полученные в работе при изучении высокотемпературной ТЛ анионодефицитного корунда, имеют существенное значение для физики конденсированного состояния, поскольку расширяют представления о релаксационных процессах с участием центров захвата и люминесценции в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ , облученных непрерывным и импульсными рентгеновскими и электронными излучениями, а также в расширенном температурном и дозовом диапазонах. Сравнительные исследования оптических и спектрально-кинетических свойств кристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ , их примесного состава наряду с ТЛ, ОСЛ и фототрансферной ТЛ (ФТТЛ) вносят определенный вклад в теорию люминесценции и позволяют лучше понять роль собственной анионной и примесной дефектности в формировании высокотемпературной ТЛ при  $T > 600$  К.

**Практическая значимость.** При высокодозном облучении кристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$  и детекторов ТЛД-500 на ТЛ-кривых обнаружен новый пик при 830 К, отклик в котором пропорционален дозе. Его использование в дозиметрической практике наряду с основным и хромовым пиками при 450 и 580 К позволяет существенно расширить диапазон регистрируемых доз, а при измерении больших доз увеличить температуру применения до 700 К. Так, при непрерывном облучении детекторы ТЛД-500 могут быть использованы в диапазоне от долей мкГр до единиц кГр. В случае импульсного наносекундного облучения верхний предел может быть увеличен до единиц МГр (Патент РФ на изобретение №2570107).

Результаты изучения ОСЛ в сильно облученном  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$  и связанных с ней фототрансферных эффектов имеют важное практическое значение для ОСЛ-

дозиметрии, поскольку в образцах без ТЛ-пика при 830 К существенно сокращается и упрощается процедура обнуления накопленной дозиметрической информации. Более того, в таких детекторах при ОСЛ-считывании минимальны проявления фототрансфера, что позволяет повысить точность измерения поглощенных доз. Вышеприведенное стало основой при разработке устройства для измерения аварийных доз облучения (Патент РФ на полезную модель №146319).

На основании изучения в протонно-облучаемых образцах  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_{3-\delta}$  протонолюминесценции, наведенной радиоактивности и инициируемых последней мгновенных и отложенных эффектов, таких как радио-, термолюминесценция и ОСЛ, предложена и запатентована конструкция фотоэлектрического модуля космического базирования с покрытием из  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ , существенно повышающего эффективность генерации электрической энергии, особенно в области солнечной тени. (Патент РФ на изобретение №2584184).

**Личный вклад автора.** Определение цели и задач диссертационной работы, интерпретация полученных результатов, формулирование выводов и защищаемых положений выполнены совместно с научным руководителем.

Автором лично проведены экспериментальные исследования ОСЛ, высокотемпературной ТЛ и ее спектральных особенностей, а также изменений концентраций, ФЛ-откликов и их кинетик для центров F-типа и других активных центров, в том числе примесной природы, при пошаговом отжиге облученных образцов  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ . Кроме того, изготовлен нагревательный модуль, позволяющий реализовывать линейный нагрев образцов в диапазоне  $T_a=300$ -1400 К при  $\beta=2$  К/с и изотермическую выдержку при  $T=300$ -1170 К внутри кюветных отделений Cary-60 и Cary Eclipse, а также выполнена проверка его градуировки по температуре.

Элементный анализ исследуемых образцов  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_{3-\delta}$  проведен с.н.с Н.П. Горбуновой и м.н.с. Л.А. Татариновой, сотрудниками лаборатории физических и химических методов исследования Института геологии и геохимии УрО РАН.

**Достоверность и апробация работы.** Достоверность изложенных в работе основных результатов и выводов подтверждена отсутствием противоречий с известными общепринятыми представлениями, соответствующими публикациями в рецензируемых журналах из первой и второй квартилей, а также их обсуждением на международных и отечественных конференциях. Точность экспериментальных результатов обеспечена многократностью измерений с использованием апробированных методик и аттестованных образцов, проведением калибровок измерительного оборудования, в том числе используя прописанные в технической документации процедуры. При обработке экспериментальных данных применены методы математической статистики.

Основные результаты диссертации представлялись на 7 всероссийских и международных конференциях: Всероссийских школах-семинарах по проблемам



физики конденсированного состояния СПФКС-14 и СПФКС-15 (г. Екатеринбург, Россия, 2013 г.; 2014 г.); 4<sup>th</sup> and 5<sup>th</sup> International congress on energy fluxes and radiation effects (г. Томск, Россия, 2014 г.; 2016 г.); 9<sup>th</sup> International conference on luminescent detectors and transformers of ionizing radiation (г. Тарту, Эстония, 2015 г.); 18<sup>th</sup> International conference on solid state dosimetry (г. Мюнхен, Германия, 2016 г.); 19<sup>th</sup> International conference on defects in insulating materials (г. Лион, Франция, 2016 г.).

**Публикации.** Основные результаты исследований опубликованы в 22 научных работах, включая 10 статей в ведущих российских и зарубежных рецензируемых научных журналах из списка ВАК, Scopus, Web of Science; 2 патента РФ на изобретение и патент РФ на полезную модель.

**Объем и структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы. Ее объем составляет 185 страниц, включая 57 рисунков, 7 таблиц и библиографический список из 181 наименования.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы, определены цели и задачи исследования, изложены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, сформулированы защищаемые положения.

В **первой главе** основное внимание уделено центрам люминесценции и захвата в анионодефицитных кристаллах корунда и их роли в формировании термолюминесцентных свойств в диапазоне 300-1000 К. В ней также рассмотрены оптические и дозиметрические (термолюминесцентные) свойства кристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ . Приводятся сведения о центрах люминесценции собственного и примесного типа и сложных дефектных образований на их основе, которые являются активными участниками рекомбинационных процессов в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ . Анализируются подходы и модельные представления, используемые при описании процессов, протекающих в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$  как во время облучения, так и при последующей термической и оптической стимуляции. Отдельное внимание уделено характеристикам дефектов, обуславливающих глубокие ловушки, влиянию степени их заселенности на ТЛ-, ОСЛ- и ФТТЛ-свойства  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ . Отмечена противоречивость опытных данных и модельных представлений, описывающих изменения ОСЛ-отклика, а также ТЛ-выхода в основном пике и его спектрального состава в зависимости от степени заполнения глубоких ловушек. На основе проведенного обзора литературы в конце главы сформулированы задачи, которые необходимо решить для достижения цели работы.

Во **второй главе** представлены данные о примесном составе исследуемых в работе монокристаллических образцов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$  и детекторов ТЛД-500 на их основе, описаны экспериментальные методики и установки для исследования ОП, ФЛ, ТЛ, ОСЛ, рентгенолюминесценции (РЛ) и импульсной катодолюминесценции (ИКЛ). Особое внимание уделено методикам проведения измерений ТЛ и ОСЛ, в том числе ТЛ при

повышенных температурах, и специально разработанным методикам комплексного изучения спектрально-оптических свойств сильно облученных кристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$  при пошаговом отжиге в диапазоне 300-1400 К. Их отличительной чертой является исследование на каждой ступени пошагового отжига не только изменений ТЛ- и ОСЛ-свойств, но и спектрально-абсорбционных, спектрально-люминесцентных, люминесцентно-кинетических свойств. С использованием современной тепловизионной техники в нагревательных устройствах, специально сконструированных для решения поставленных задач, оценены температурные градиенты и отклонения от линейности нагрева с одновременной проверкой градуировки применяемых датчиков температуры.

В главе 2 также описана разработанная методика оценки равномерности распределения анионных вакансий в исследуемых образцах. На основании полученных данных построены 2D-топограммы распределения анионных вакансий, установлены корреляции между ТЛ-выходом и рассчитанной средней концентрацией анионных вакансий, а также предложены критерии для подбора образцов. С учетом выявленной неравномерности распределения вакансий в образцах сформулированы требования к их установке внутри кюветных отделений спектрофлуориметра Cary Eclipse и спектрофотометра Cary-60 для исследования спектрально-оптических, спектрально-люминесцентных и люминесцентно-кинетических свойств сильно облученных образцов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$  в ходе их пошагового отжига в диапазоне 300 - 1400 К.

В третьей главе приведены результаты комплексных исследований ТЛ в расширенном диапазоне температур  $T=300\text{--}1000$  К и ОСЛ образцов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ , включая детекторы ТЛД-500, облученных непрерывными и импульсными рентгеновскими и электронными излучениями в диапазоне доз  $10^2 - 10^7$  Гр.

При систематическом изучении ТЛ у сильно облученных образцов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$  и детекторов ТЛД-500 в диапазоне температур 300-1000 К установлено, что высокотемпературный ТЛ-пик при 830 К наблюдается только в 40-60% случаев. На рисунке 1 показаны типичные ТЛ-кривые рентгенооблученных детекторов ТЛД-500 из партий с максимальным (кривая 1), средним (кривая 2) и минимальным (кривая 3) ТЛ-выходом в пике при 830 К ( $S_{830}$ ). Из анализа исследованных ТЛ-кривых также получено, что наибольшим ТЛ-выходом в пике при 830 К обладают образцы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ , имеющие одновременно максимальный ТЛ-выход в пике при 450 К и минимальные в пиках при 400 и 520 К (см. рисунок 1, кривая 1).

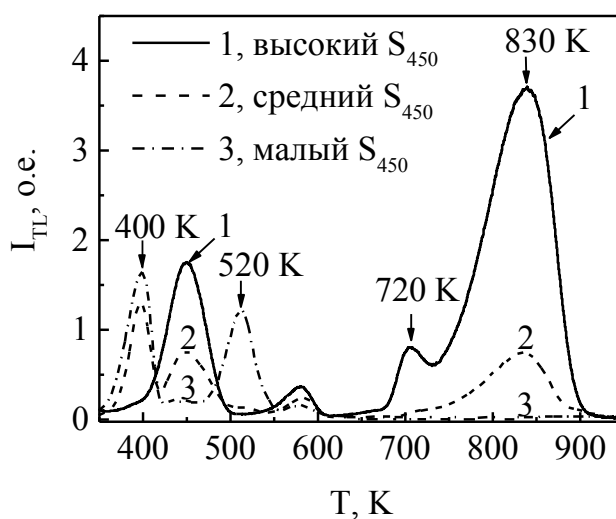


Рисунок 1– Типичные ТЛ-кривые трех рентгенооблученных детекторов ТЛД-500 с отличающимися ТЛ-выходами в основном и высокотемпературном пиках при  $D=1$  кГр

Облучение образцов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$  электронами с над- и подпороговыми энергиями позволило установить, что ударный механизм образования дефектов, обуславливающих ТЛ-пик при 830 К, маловероятен. Предположено, что основными причинами его возникновения являются перезарядка примесных центров, либо образование новых, либо перезарядка/преобразование имеющихся сложных центров собственного, например,  $F_n$ -типа или собственно-примесного типа в результате ионизационного механизма и термоактивационных перестроек, как это показано для основного пика при 450 К в [15].

Систематические исследования ТЛ-методами в расширенном интервале температур 300-1000 К процессов накопления и перераспределения запасенной энергии в кристаллах  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$  при облучении в диапазоне доз  $10^{-2} \div 10^7$  Гр и мощностей доз  $0.02 - 3 \cdot 10^{11}$  Гр/с показали следующее (рисунки 2-4):

- при непрерывном во времени рентгеновском и импульсном микросекундном электронном облучении с ростом дозы  $D$  идет последовательное заполнение ловушек, обуславливающих ТЛ-пики при 450, 580 и 830 К, которое сопровождается последовательным насыщением соответствующих дозовых зависимостей  $S_{450\_const}(D)$ ,  $S_{580\_const}(D)$  и  $S_{830\_const}(D)$  (см. рисунок 2, кривые 1-3 соответственно);
- при импульсном наносекундном рентгеновском и электронном облучении с длительностью импульса  $\tau_p=10$  нс и импульсной мощностью дозы  $P_p=5 \cdot 10^6 \div 26 \cdot 10^{10}$  Гр/с на дозовых зависимостях  $S_{450\_pulse}(D)$  (рисунок 3),  $S_{580\_pulse}(D)$  и  $S_{830\_pulse}(D)$  (рисунок 4) для ТЛ-пигов при 450, 580 и 830 К вслед за первыми линейными участками при граничных дозах соответственно 2, 40 и  $2 \cdot 10^3$  Гр появляются вторые с меньшими углами наклона  $\alpha$  и дозовыми коэффициентами  $k=\text{tg}(\alpha)$ , увеличивающимися с ростом  $P_p$  (см. рисунок 3, кривые 1-3);

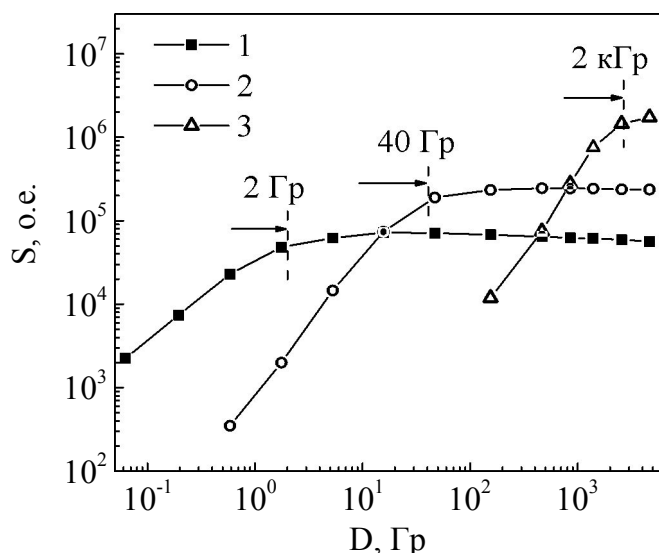


Рисунок 2 – Дозовые зависимости  $S_{450\_const}(D)$  (1),  $S_{580\_const}(D)$  (2) и  $S_{830\_const}(D)$  (3) для образца  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ , облученного непрерывным во времени рентгеновским излучением

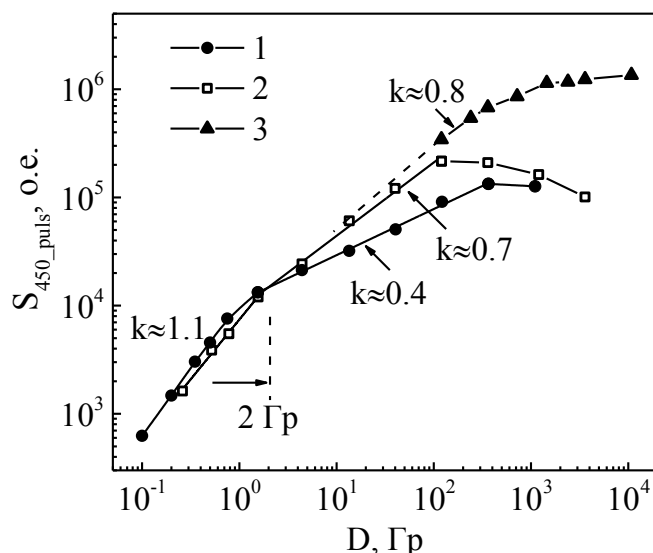


Рисунок 3 – Дозовые зависимости ТЛ-выхода в пике ТЛ при 450 К у образца  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ , облученного импульсным рентгеновским (1, 2) и электронным (3) излучением с  $P_p$ : 1 –  $5 \cdot 10^6$  Гр/с; 2 –  $2.6 \cdot 10^7$  Гр/с; 3 –  $1.2 \cdot 10^{10}$  Гр/с

- в области первых линейных участков дозовые зависимости  $S_{450\_const}(D)$  и  $S_{450\_pulse}(D)$  (см. рисунки 2 и 3),  $S_{580\_const}(D)$  и  $S_{580\_pulse}(D)$ ,  $S_{830\_const}(D)$  и  $S_{830\_pulse}(D)$  (см. рисунки 2 и 4) остаются неизменными независимо от типа облучения, непрерывного или импульсного;
- при непрерывном и импульсном наносекундном облучении верхний предел доз, регистрируемых детекторами ТЛД-500 на основе  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}\delta$ , может быть увеличен соответственно до 2 кГр и 6 МГр (см. рисунок 4, кривые 1 и 2).

На основе вышеприведенных результатов предложен и запатентован способ измерения высоких и сверхвысоких доз, накопленных в ТЛ-детекторах из  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}\delta$ , в том числе при облучении в условиях повышенных температур окружающей среды (Патент РФ на изобретение № 2570107).

Для установления возможной связи люминесценции, наблюдаемой в ТЛ-пике при 830 К, с уже известными типами дефектов собственной ( $F^-$ ,  $Al_i^-$  и  $F_n^-$ -типа) и примесной ( $Cr^{3+}$ ,  $Ti^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ) природы изучены спектры термовысвечения и опустошения. В спектре ТЛ-пика при 830 К зарегистрировано новое широкополосное УФ-свечение с максимумом  $h\nu_{em} = 4.1$  эВ и полушириной  $H=0.85$  эВ (рисунок 5, кривая 1). Показано, что оно не связано с известными излучательными переходами  $F^+$ - и  $F^-$ -центров.

Для глубокой ловушки, ответственной за пик при 830 К, измерен спектр оптического опустошения, который имеет одну полосу с  $h\nu_m=5.2$  эВ и  $H=1.6$  эВ (рисунок 5, кривая 2). Отмечено, что она не перекрывается со спектральной областью дневного света, что указывает на крайне низкую вероятность фотоопустошения ловушки, связанной с ТЛ- пиком при 830 К, в отличие, например, от подобной для основного ТЛ-пика при 450 К [17].

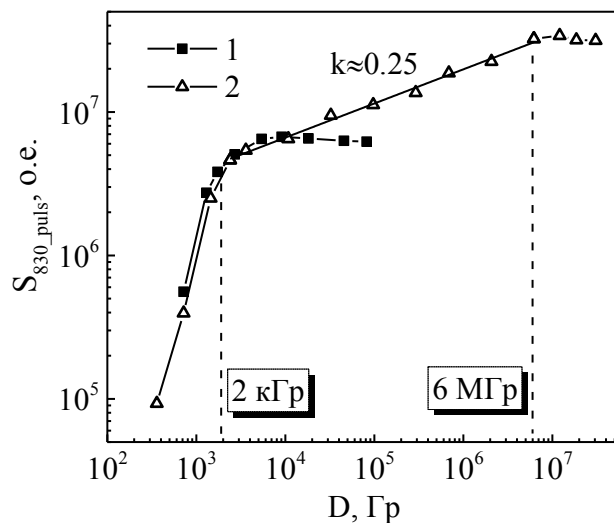


Рисунок 4 – Дозовые зависимости ТЛ-выхода в пике ТЛ при 830 К образца  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}\delta$ , облученного импульсным электронным излучением с  $P_p$ ,  $E$  и  $t_p$  соответственно:  
 1 –  $3 \cdot 10^6$  Гр/с, 10 МэВ и 15 мкс  
 2 –  $(1.2 - 26) \cdot 10^{10}$  Гр/с, 150 кэВ и 10 нс

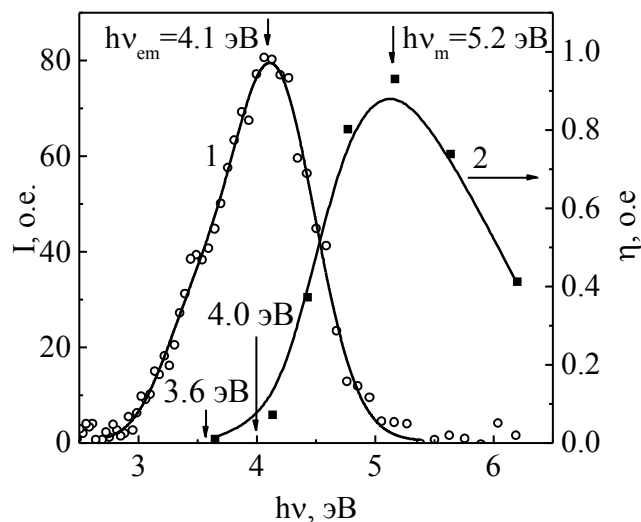


Рисунок 5 – Спектр ТЛ-высвечивания в пике при 830 К (1) и спектр оптического опустошения обуславливающей данный пик ловушки (2), измеренные у образца  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}\delta$  при  $D=10$  кГр и температурах соответственно 830 К (1) и 300 К (2)

В главе 3 также представлены результаты совместных исследований ОСЛ, фототрансферной и остаточной ТЛ у сильно облученных образцов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$  обоих типов, с ТЛ-пиком при 830 К и без него. На рисунке 6 изображены кривые ОСЛ, измеренные при оптической стимуляции излучением с  $h\nu_m=2.6$  эВ (470 нм) и с плотностью мощности  $P=10$  мВт/см<sup>2</sup>, у двух типов образцов с пиком при 830 К (а) и без него (б) после облучения дозами 0.2 Гр (1), 50 Гр (2) и 400 Гр (3). Видно, что если при  $D=0.2$  Гр кривые ОСЛ у обоих типов образцов мало отличимы (рисунок 6а, б, кривые 1), то с ростом дозы видна существенная разница. В образцах с пиком, облученных большими дозами, кинетика ОСЛ усложняется (рисунок 6а, кривые 2 и 3). На начальном этапе наблюдается короткое разгорание в течение 2-3 с, затем стадии быстрого и достаточно медленного затухания с постоянными времени  $\tau_1 \approx 11-13$  с и  $\tau_2 \geq 78$  с. Кинетики ОСЛ у образцов без пика, измеренные при аналогичных условиях, содержат преимущественно быстрые компоненты затухания с  $\tau_1 \approx 11-13$  с (рисунок 6б, кривые 2 и 3) и не отличаются от известных [18].

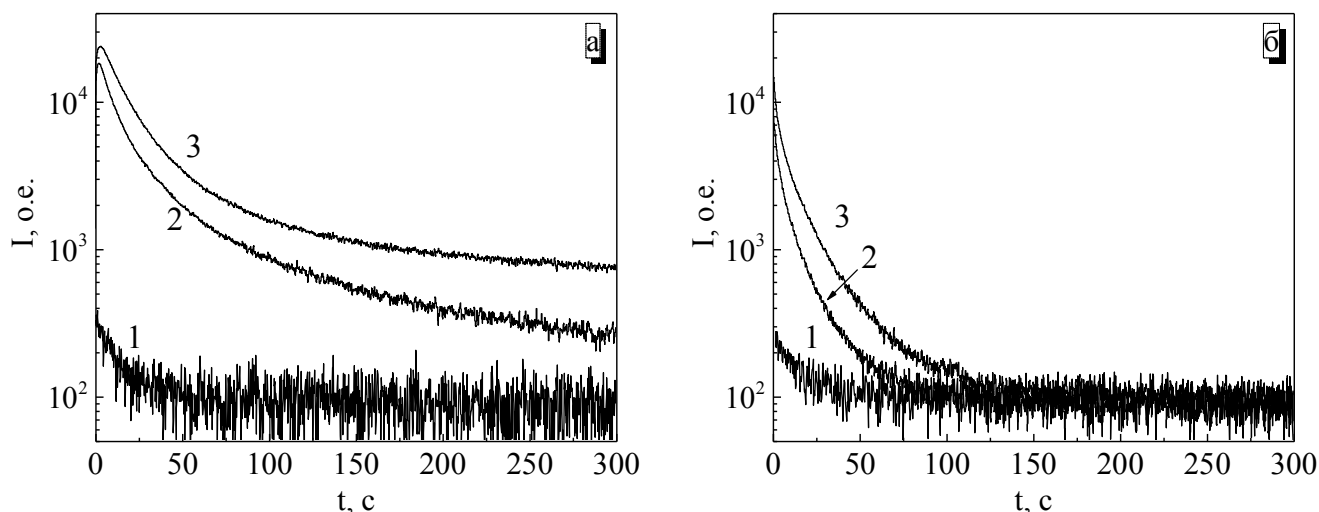


Рисунок 6 – ОСЛ-кривые образцов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$  с пиком при 830 К (а) и без него (б), измеренные при стимуляции излучением с  $\lambda_m=470$  нм после облучения рентгеновским излучением дозами  $D_x$  соответственно: 1 – 0.2 Гр, 2 – 50 Гр, 3 – 400 Гр

Совместный анализ кривых ОСЛ и остаточной ТЛ показал, что быстрый компонент затухания ОСЛ у обоих типов образцов связан с опустошением основной ловушки. Медленный компонент возникает при  $D \geq 3$  Гр у образцов с ТЛ-пиком при 830 К, т.е. тогда, когда заполнены глубокие ловушки, обуславливающие ТЛ-пики-сателлиты пика при 830 К, наблюдающиеся в его низкотемпературной части 500-680 К.

При увеличении энергии квантов стимулирующего света до 3.6 эВ происходит снижение ТЛ-выхода в пике-сателлите при 720 К (см. рисунок 1). С целью разделения процессов, протекающих при опустошении ловушек, ответственных за пики ТЛ при 720 и 830 К, а также для определения их природы далее были изучены фототрансферная ТЛ (ФТТЛ) и остаточная ТЛ. На рисунке 7 представлены кривые ФТТЛ (а) и остаточной

ТЛ (б) образца  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ , подвергнутого сначала рентгеновскому облучению с  $D=2$  кГр и отжигу до 620 К (кривые 1), а затем стимуляции при 300 К излучениями с  $h\nu_m=3.6$  эВ (кривые 2) и  $h\nu_m=4.1$  эВ (кривые 3) при одинаковой подводимой к образцу плотности энергии  $\sim 1.5$  Дж/см<sup>2</sup>. Из данных на рисунке 7 следует, что если при фотоопустошении менее глубокой ловушки (пик при 720 К) носители с нее заполняют основную ловушку, то в случае глубокой (пик при 830 К) такой фотоперенос не наблюдается. Следовательно, ловушки, ответственные за основной пик при 450 К и пик-сателлита при 720 К, близки по своей природе.

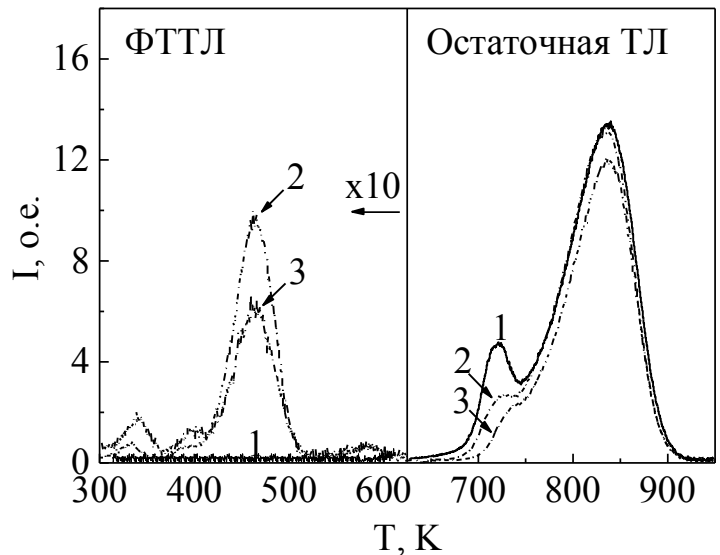


Рисунок 7 – Кривые ФТТЛ (а) и остаточной ТЛ (б) образца  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ , подвергнутого сначала рентгеновскому облучению с  $D=2$  кГр и отжигу до 620 К (1), а затем стимуляции при 300 К излучениями с  $h\nu_m=3.6$  эВ (2) и  $h\nu_m=4.1$  эВ (3)

В главе 3 также представлены результаты изучения возможных направлений практического применения ранее обнаруженных интенсивной радиолуминесценции кристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$  и существенной наведенной в них радиоактивности [19]. Последняя эффективно наводится, если корунд, например, облучать протонами с энергией 4-30 МэВ. В нем образуется позитроноактивный изотоп  $^{18}\text{F}$ . Установлено, что воздействие на  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$  протонов, позитронов и аннигиляционного излучения вызывает значительное свечение F-,  $\text{F}^+$ - и  $\text{Cr}^{3+}$ -центров, а также одновременно приводит к запасанию светосумм, которые могут быть высвечены в ТЛ- и ОСЛ-процессах. На основе полученных данных предложена и запатентована конструкция фотоэлектрического модуля космического базирования с покрытием из  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ , позволяющего преобразовывать в электрическую энергию не только солнечную, но и энергию ионизирующих излучений космической природы и радиационных поясов Земли (Патент РФ на изобретение № 2584184).

**Четвертая глава** посвящена описанию результатов исследований, направленных на выяснение роли активных центров в формировании ТЛ-свойств  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$  в целом, и высокотемпературной ТЛ вблизи 830 К в частности. С этой целью для образцов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$  с ТЛ-пиком при 830 К и без него проведены комплексные исследования. Они заключались в изучении при пошаговом отжиге в диапазоне температур 300-1400 К изменений ТЛ-кривых, ТЛ- спектров и ТЛ-выходов в основном пике при 450 К, а также изменений концентраций активных центров, их ФЛ-выходов и ФЛ-кинетик. В отличие от предшествующих исследований [5, 13] здесь представлены изменения не только концентраций простых F- и  $\text{F}^+$ -центров, но и более сложных  $\text{Al}_i^+$ - и

$F_2^+$ -типа\*\* , а также изменений ФЛ-откликов и их кинетик в расширенном до 1400 К диапазоне температур.

На рисунке 8 показаны типичные изменения концентраций  $F^-$ ,  $F^+$ ,  $Al_i^+$ ,  $F_2^+$ - и обнаруженных и пока неидентифицированных центров с ОП при  $h\nu_m=3.3$  эВ, наблюдаемые в ходе пошагового отжига образцов  $\alpha-Al_2O_{3-\delta}$  с ТЛ-пиком при 830 К (а) и без него (б). Они представлены в виде соответствующих изменений коэффициентов поглощения  $K_F$ ,  $K_{F^+}$ ,  $K_{Al^+}$ ,  $K_{F_2^+}$  и  $K_{uni}$ . Из данных рисунка 8 и их анализа следует, что:

- в исследуемом диапазоне температур отжига регистрируются несоразмерные изменения концентраций  $F^-$  и  $F^+$ -центров, особенно ярко указанный эффект проявляется в области высокотемпературного и основного ТЛ-пиков при 830 и 450 К;
- эффективность термостимулированной прямой и обратной конверсий  $F^-$  и  $F^+$ -центров в диапазоне 300-1400 К, а также существенное ее изменение в областях 800-930 К и 930-1300 К зависит от наличия или отсутствия высокотемпературного ТЛ-пика при 830 К (рисунок 8а, кривые 1 и 2; рисунок 8б, кривые 1 и 2 соответственно);
- отжиг при  $T_a=930-1130$  К создает наиболее благоприятные условия для образования сложных центров в сильно облученных образцах  $\alpha-Al_2O_{3-\delta}$  с ТЛ-пиком при 830 К;
- на ход термостимулированных процессов существенное влияние оказывают изменения концентраций в образцах не только простых, но и более сложных центров (кривые 3, 4 и 5 на рисунках 8а и 8б), в том числе ответственных за формирование ТЛ-пика при 830 К.

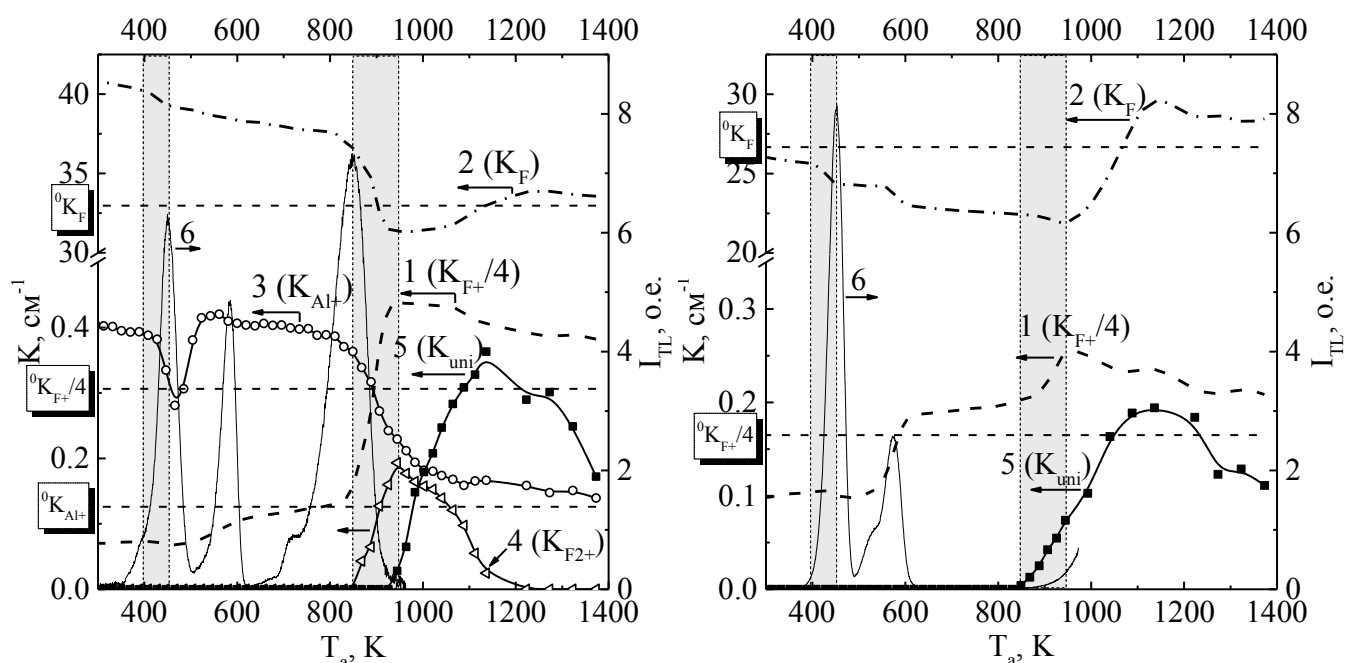


Рисунок 8 – Изменения коэффициентов поглощения  $K_{F^+}$  (1),  $K_F$  (2),  $K_{Al^+}$  (3),  $K_{F_2^+}$  (4) и  $K_{uni}$  (5), при пошаговом отжиге и кривая ТЛ (6), измеренные в сильно облученном ( $D=9$  кГр) образце  $\alpha-Al_2O_{3-\delta}$  с ТЛ-пиком при 830 К (а) и без него (б)

\*\*Согласно [15, 20]  $Al_i^+$ -центр представляет собой интерстициал алюминия с эффективным зарядом +1 в октаэдрической позиции вблизи анион-катионной вакансионной пары, а  $F_2^+$ -центр – анионную дивакансию с тремя электронами.

Для более детального изучения вопроса о взаимодействии центров и их превращениях, стимулированных облучением и последующим отжигом образцов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$  обоих типов, далее были изучены в ходе пошагового отжига в диапазоне 300-1400 К изменения ФЛ-откликов центров  $F^+$ -,  $F$ - и  $\text{Al}_i^+$ - типа и их кинетик затухания (рисунок 9, кривые 1-3 соответственно). На основании экспериментальных данных установлен ряд важных и новых закономерностей:

- Изменения ФЛ-откликов указанных центров (рисунок 9, кривые 1-3) так же, как и их концентраций (см. рисунок 8, кривые 1-4), тесно связаны с особенностями ТЛ-кривых (рисунок 9, кривые 4), включая такие, как основной, хромовый и высокотемпературный пики. Наиболее значимые их изменения наблюдаются в области высокотемпературного пика при 830 К и непосредственно за ним;
- Изменения ФЛ-отклика  $F$ -центров и их концентрации происходит антибатно как при облучении, так и последующем отжиге практически во всей температурной области (см. рисунок 8, кривые 2 и рисунок 9, кривые 2);
- На определенных этапах пошагового отжига облученных образцов в кинетике ФЛ  $F$ -центров при внутрицентровом возбуждении ( $h\nu_{\text{ex}}=5.9$  эВ) наряду с известным компонентом с постоянной времени  $\tau_F=36\pm 2$  мс обнаружено появление и исчезновение медленного компонента с  $\tau_{\text{slow}}=430\pm 30$  мс. Показано, что такое поведение медленного компонента может быть объяснено захватом электронов, высвободившихся за счет фотоионизации  $F$ -центров, на мелкие ловушки, их опустошением при 300 К и последующей рекомбинацией электронов с  $F^+$ -центрами. Дополнительным подтверждением указанной интерпретации является регистрация подобных изменений в сложной кинетике ФЛ  $F$ -центров при их рекомбинационном возбуждении в полосу ОП  $\text{Al}_i^+$ - центров при  $h\nu_{\text{ex}}=4.1$  эВ.

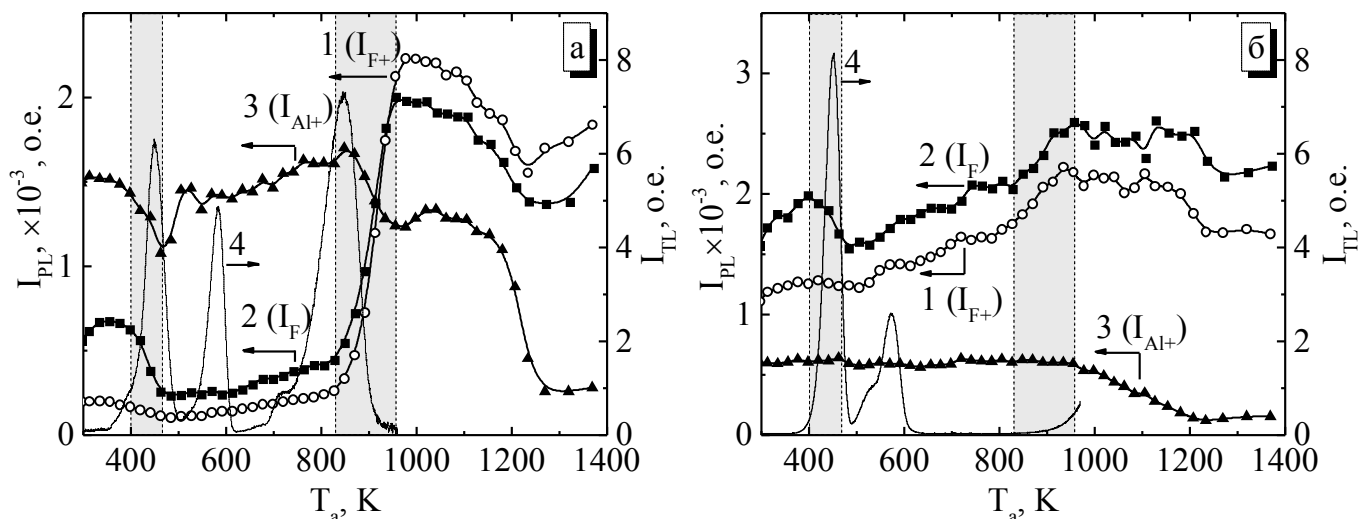


Рисунок 9 – Изменения при пошаговом отжиге ФЛ  $F^+$ -центров с  $h\nu_{\text{em}}=3.8$  эВ при  $h\nu_{\text{ex}}=4.8$  эВ (1), ФЛ  $F$ -центров с  $h\nu_{\text{em}}=3.0$  эВ при  $h\nu_{\text{ex}}=5.9$  эВ (2), ФЛ  $\text{Al}_i^+$ -центров с  $h\nu_{\text{em}}=2.4$  эВ при  $h\nu_{\text{ex}}=4.1$  эВ (3) и кривая ТЛ (4), измеренные в сильно облученном ( $D=9$  кГр) образце  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$  с ТЛ-пиком при 830 К и без него



Резюмируя вышепредставленные данные о несоразмерных изменениях концентраций F- и F<sup>+</sup>- центров вблизи 830 К, уменьшение там же концентрации Al<sub>i</sub><sup>+</sup>-центров, возникновение F<sub>2</sub>-центров и сложных неидентифицированных с ОП при hν<sub>m</sub>=3.3 эВ, а также отсутствие подобных изменений в образцах без ТЛ-пика при 830 К, можно сделать определенные предположения о природе ТЛ-пика при 830 К. Она может быть связана с термостимулированной перестройкой некоего дефектного образования, в состав которого входят анионные вакансии и интерстициалы алюминия.

Вышеприведенные результаты также указывают на то, что в сильно облученных образцах α-Al<sub>2</sub>O<sub>3-δ</sub> с ТЛ-пиком при 830 К и без него ФЛ-отклики F-, F<sup>+</sup>-, Al<sub>i</sub><sup>+</sup>-центров зависят от многих факторов. Более того, ФЛ-отклик F-центров имеет значительную рекомбинационную составляющую при отжиге вплоть до начала высвечивания основного ТЛ-пика при 450 К (см. далее рисунок 11). Поэтому у обоих типов образцов исследованы изменения приобретаемой ТЛ-чувствительности в основном пике в полосах F-, F<sup>+</sup>-, Al<sub>i</sub><sup>+</sup>-центров при пошаговом отжиге в диапазоне 300-1400 К. Получено, что количественные и качественные изменения ТЛ-спектра и ТЛ-выхода в основном пике связаны с наличием или отсутствием высокотемпературного пика при 830 К. ТЛ-выход в основном пике при 450 К может быть увеличен в ~3 раза в образцах с пиком при 830 К, если их сначала облучить значительной дозой (D≥2 кГр) и затем отжечь при T<sub>a</sub>=950-1050 К. В образцах без ТЛ-пика при 830 К подобный эффект не наблюдается.

Анализируя вышеприведенные данные, можно заключить, что в α-Al<sub>2</sub>O<sub>3-δ</sub> существует определенная связь между концентрацией анионных вакансий и ТЛ-выходом не только в основном, но и высокотемпературном пике. Однако, как показано выше, в значительной части изучаемых образцов пик при 830 К не обнаруживается, хотя концентрация анионных вакансий в них может быть достаточно высокой. Поэтому логично предположить, что на ТЛ-выход в пике при 830 К могут влиять также некоторые примеси или их сложные комбинации с собственными дефектами. При

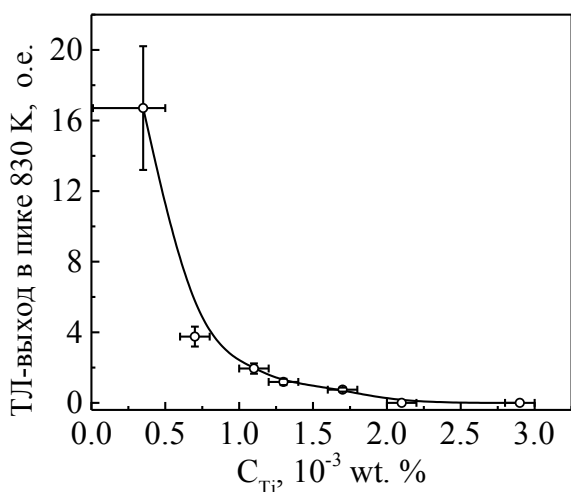


Рисунок 10 – Зависимость ТЛ-выхода в пике при 830 К от концентрации примеси титана

сопоставлении данных о примесном составе у 12 образцов с их ТЛ-свойствами обнаружено тушащее действие примеси титана на ТЛ-выход в пике при 830 К (рисунок 10). Кроме того, впервые из анализа данных изменений концентраций активных центров при изотермическом отжиге с T=1700 К и 0≤t≤105 мин. получено, что анионный дефицит и сопутствующие ему интерстициалы катионов являются той основной дефектных образований, которые обуславливают не только основной ТЛ-пик при 450 К, но и высокотемпературный при 830 К.

В заключение главы 4 для описания рекомбинационных процессов с участием F-центров предложены физическая и математическая модели. Они успешно апробированы при моделировании сложных кинетик затухания ФЛ F-центров и зависимостей изменения их ФЛ-выхода при пошаговом отжиге сильно облученных образцов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$  с ТЛ-пиком при 830 К и без него. На рисунке 11а представлены результаты моделирования изменения ФЛ-выходов F-центров отдельно для быстрого ( $\tau_{\text{fast}}=\tau_{\text{F}}=36$  мс) и медленного ( $\tau_{\text{slow}}=430$  мс) компонентов (кривые 1 и 2 соответственно) при  $h\nu_{\text{ex1}}=5.9$  эВ для образца  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$  с ТЛ-пиком при 830 К. ФЛ-выходы для быстрого и медленного компонентов рассчитывались как произведение начальной интенсивности и постоянной времени:  $I_{\text{fast}} \cdot \tau_{\text{fast}}$  и  $I_{\text{slow}} \cdot \tau_{\text{slow}}$  [18]. Для сравнения на рисунке 11б приведены соответствующие экспериментальные зависимости и ТЛ-кривая. Из сравнения рассчитанных и опытных данных следует, что они достаточно близки, особенно при  $T_a=300\text{-}800$  К. Некоторые отличия, наблюдаемые для медленных компонентов при  $T_a=800\text{-}950$  К, могут быть обусловлены тем, что из-за определенных трудностей описания процессы преобразования сложных центров не были учтены ни в физической, ни в математической моделях. Важно также, что разработанные модели позволяют описать эффект чередования простых и сложных кинетик люминесценции F-центров в зависимости от температуры измерения в диапазоне 290-700 К, которая определяет активность и заселенность электронных ловушек, опустошающихся при 260 и 450 К.

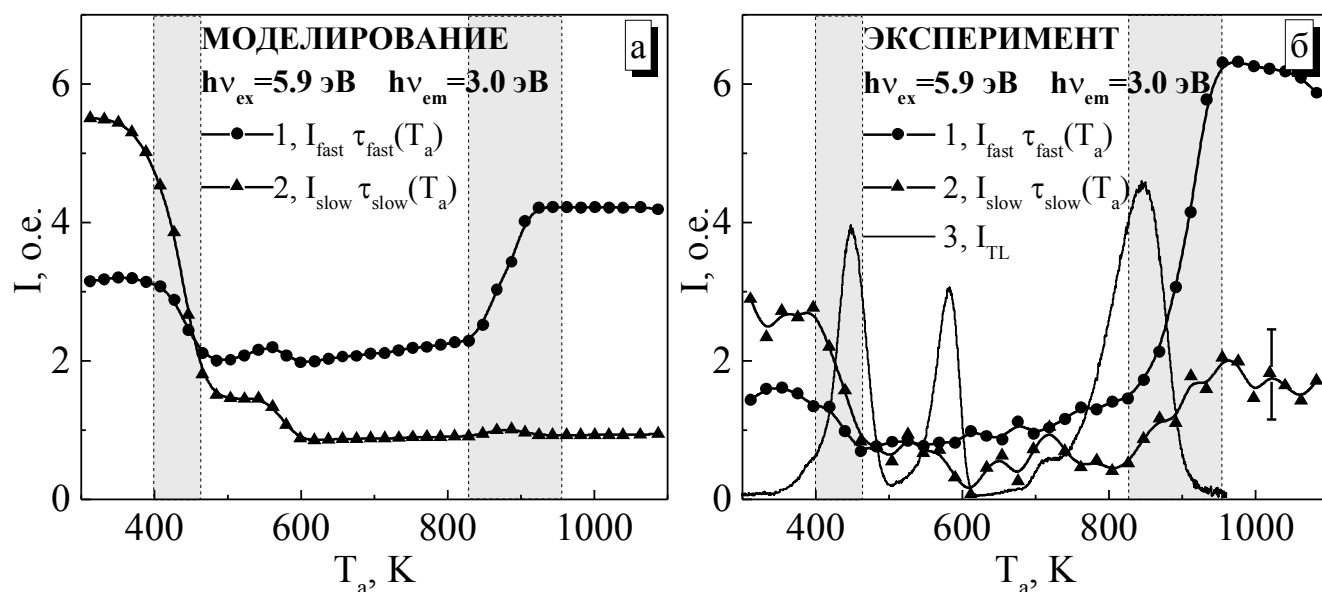


Рисунок 11 – Рассчитанные (а) и экспериментальные (б) зависимости  $I_{\text{fast}} \cdot \tau_{\text{fast}}(T_a)$  и  $I_{\text{slow}} \cdot \tau_{\text{slow}}(T_a)$  при  $h\nu_{\text{em}}=3.0$  эВ и  $h\nu_{\text{ex}}=5.9$  эВ в образце  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$  с ТЛ-пиком при 830 К. Дополнительно в части б показана кривая ТЛ (3), измеренная в образце  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$  с ТЛ-пиком при 830 К

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты работы состоят в следующем:

1. При отборе образцов кристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ , в том числе для высокодозных исследований, изучена спектрофотометрическим методом равномерность

распределения в них анионных вакансий. В большей части из изученных образцов обнаружена значительная неравномерность указанного распределения. Математическая обработка полученных топограмм распределения позволила впервые установить связь между ТЛ-выходом в основном пике при 450 К и рассчитанной средней концентрацией анионных вакансий в объеме образцов.

2. В сильно облученных рентгеновским излучением образцах кристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$  и детекторах ТЛД-500 на их основе обнаружен высокотемпературный ТЛ-пик при 830 К, которому присущи следующие особенности:
  - Он регистрируется только у 40-60% исследованных образцов;
  - Наибольший выход в нем наблюдается тогда, когда одновременно максимален ТЛ-выход в пике 450 К и минимальны ТЛ-выходы в пиках при 400 и 520 К;
  - В его спектре имеется одна широкая УФ-полоса с  $h\nu_{\text{em}}=4.1$  эВ и  $H=0.86$  эВ, которая не связана с известным синглет-синглетным излучательным переходом из нижнего возбужденного состояния  $F^+$ -центра;
  - Обуславливающая его глубокая ловушка имеет в спектре опустошения полосу с  $h\nu_{\text{m}}=5.2$  эВ и  $H=1.6$  эВ, и, что крайне важно, УФ-излучения из указанной полосы не инициируют фотоперенос носителей заряда на другие более мелкие ловушки, включая основную дозиметрическую;
  - Рентгенофлуоресцентный элементный анализ, абсорбционные, катодо- и термолюминесцентные измерения, выполненные комплексно у серии специально отобранных образцов, позволили установить тушащее действие примеси титана в состоянии  $Ti^{3+}$  на выход в пике при 830 К.
3. Впервые в температурном интервале 300 – 1000 К систематически изучена термолюминесценция и ее особенности у монокристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$  и детекторов ТЛД-500, облученных непрерывным и импульсными рентгеновскими и электронными излучениями в диапазоне доз  $10^2 - 3 \cdot 10^7$  Гр и мощностей доз  $0.02 - 10^{11}$  Гр/с. Получено, что:
  - При непрерывном рентгеновском облучении дозами от  $10^6$  до  $2 \cdot 10^3$  Гр с ростом дозы идет почти последовательное заполнение ловушек, обуславливающих пики ТЛ при 450, 580 и 830 К, а насыщение связанных с ними дозовых зависимостей наблюдается соответственно при 2, 40 и  $2 \cdot 10^3$  Гр.
  - В отличие от непрерывного при импульсном наносекундном облучении верхний предел регистрируемых доз для ТЛ-выходов в пиках при 450, 580 и 830 К может быть увеличен соответственно вплоть до  $\sim 2 \cdot 10^2$ ,  $\sim 2 \cdot 10^3$  и  $\sim 6 \cdot 10^6$  Гр вследствие появления на дозовых зависимостях вместо насыщения вторых линейных участков, вид которых связан с время-импульсными и мощностными параметрами ионизирующих излучений.
4. Высокодозное облучение двух типов кристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$  – с ТЛ-пиком при 830 К и без него – существенно различным способом проявляется в их ОСЛ-свойствах.

Комплексные исследования оптически стимулированной люминесценции, ее механизмов и роли в ней фототрансферных эффектов позволили установить, что быстрый компонент в кинетике ее затухания у образцов обоих типов обусловлен опустошением ловушки, обуславливающей основной дозиметрический пик при 450 К. Медленный компонент наблюдается только у образцов с ТЛ-пиком при 830 К, и он вызван опустошением более глубоких ловушек, ответственных за ТЛ-пики из области  $500\text{ K} \leq T \leq 740\text{ K}$ , которые, как показано, всегда сопутствуют пику при 830 К.

5. У кристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$  с ТЛ-пиком при 830 К и без него, подвергнутых высокодозному облучению, проведены комплексные исследования при пошаговом отжиге в диапазоне 300-1400 К изменений концентраций как простых  $F^-$ ,  $F^+$ , так и более сложных центров, включая такие как  $Al_1^+$ ,  $F_2^+$  и пока неидентифицированных центров с ОП при 3.3 эВ, а также их ФЛ-выходов, спектров ТЛ в области основного пика при 450 К и приобретенной ТЛ-чувствительности. Полученный комплекс спектрально-оптических данных и их сопоставление с ТЛ-кривыми позволили установить, что:

- Изменения концентраций простых и сложных центров, их ФЛ-откликов, а также ТЛ-спектра и ТЛ-выхода в основном пике связаны с ТЛ-особенностями кристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ , включая и такие как отсутствие или наличие высокотемпературного ТЛ-пика при 830 К;
- Ход термостимулированных процессов, включая термолюминесценцию, определяется не только опустошением в чистом виде электронных и дырочных ловушек с сопутствующими  $F^+ \rightarrow F^-$  и  $F^- \rightarrow F^+$ -видами конверсии, но и созданием и преобразованием сложных центров;
- Высокодозное облучение и последующий отжиг способствуют более эффективному созданию сложных центров;
- Наиболее значимые изменения концентраций активных центров и их ФЛ внутрицентрового и рекомбинационного типа, а также ТЛ-выхода в основном пике наблюдаются в области высокотемпературного пика при 830 К и непосредственно за ним;
- Природа ТЛ-пика при 830 К связана с радиационно- и термостимулированной перестройкой дефектного образования, в состав которого входят анионные вакансии и френкелевские дефекты (интерстициал и вакансия) в катионной подрешетке, а его структура близка к той, которую имеют дефекты, обуславливающие основной ТЛ-пик при 450 К.

6. На основании полученных экспериментальных и литературных данных люминесцентно-кинетических свойств активных центров, изменения их концентрации при пошаговом отжиге, а также данных об активности и заселенности электронных ловушек и прямых измерений высокотемпературной ТЛ предложены физическая и математическая модели, описывающие рекомбинационные процессы с

участием центров F-типа. Показано, что данные модели успешно описывают сложную кинетику затухания люминесценции F-центров и позволяют прогнозировать изменения их ФЛ-выхода при варьировании концентрации F- и F<sup>+</sup>-центров, а также активности и степени заселенности электронных ловушек.

7. На основании изучения в протонно-облученных образцах  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$  наведенной радиоактивности и инициируемой ей мгновенных и отложенных эффектов, таких как радио-, термолюминесценция и ОСЛ, предложена новая конструкция солнечной батареи космического базирования с покрытием из  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ , существенно повышающая ее эффективность генерации электрической энергии, особенно в области солнечной тени.

### ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

#### Статьи в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК:

1. Особенности ТЛ-свойств кристаллов анионодефицитного корунда, экспонированных в импульсных радиационных полях / **Р.М. Абашев**, А.И. Сурдо, И.И. Мильман, Е.В. Моисейкин, М.И. Власов // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2012. – Т. 55. – № 11/3. – С. 252-255 (0.25 п.л./0.05 п.л.).
2. Высокотемпературная термолюминесценция анионодефицитного корунда и возможности его применения в высокодозной дозиметрии / А.И. Сурдо, И.И. Мильман, **Р.М. Абашев**, М.И. Власов // Письма в журнал технической физики. – 2014. – Т. 40. – В. 23. – С. 22-30 (0.56 п.л./0.14 п.л.).
3. 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. Сурдо, 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.).
4. 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. Сурдо, 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.).
5. Accumulation features and TL of the TLD-500 detectors in a wide temperature range at pulsed and continuous high-dose irradiation / A.I. Surdo, **R.M. Abashev**, I.I. Milman, E.V. Moiseykin // Radiation Measurements. – 2016. – V. 90. – P. 192-195 (0.25 п.л./0.06 п.л.).
6. Abashev R.M. High-temperature thermoluminescence of anion-deficient corundum and its connection with Ti impurity / **R.M. Abashev**, A.I. Surdo, I.I. Milman // Radiation Measurements. – 2017. – V. 106. – P. 161–165 (0.31 п.л./0.1 п.л.).
7. Surdo A.I. Thermally stimulated transformations of luminescence centers in TLD-500 detectors and their correlation with TL properties / A.I. Surdo, **R.M. Abashev**, I.I. Milman // Radiation Measurements. – 2017. – V. 106. – P. 40–45 (0.38 п.л./0.12 п.л.).
8. Cyclotron production of F<sup>18</sup> in TLD-500 and other new usage potentialities of anion-deficient corundum / I.I. Milman, A.I. Surdo, **R.M. Abashev**, M.N. Sarychev, E.V. Moiseykin // Radiation Measurements. – 2017. – V. 106. – P. 210–213 (0.25 п.л./0.05 п.л.).
9. On the real structure of profiled anion-deficient corundum / V.I. Maksimov, V.I. Sokolov, A.I. Surdo, **R.M. Abashev**, E.N. Yushkova // Journal of Physics: Conf. Series. – 2017. – V. 169. – P. 1–6 (0.38 п.л./0.07 п.л.).
10. Features of OSL and TL properties of anion-defective corundum crystals exposed to thermo-optical treatment / M.I. Vlasov, A.I. Surdo, I.I. Milman, **R.M. Abashev** // Radiation Measurements. – 2017. – V. 90. – P. 71–74 (0.25 п.л./0.06 п.л.).

### Патенты:

11. Патент РФ на изобретение № 2570107. Способ измерения высоких и сверхвысоких доз, накопленных в термолюминесцентных детекторах ионизирующих излучений на основе оксида алюминия, в том числе при облучении в условиях повышенных температур окружающей среды / Соловьев С.В., Власов М.И., Хохлов К.О., Моисейкин Е.В., Сарычев М.Н., Мильман И.И., Сурдо А.И., **Абашев Р.М.**; опубл. 10.12.2015 Бюл. 34.
12. Патент РФ на изобретение № 2584184. Конструкция фотоэлектрического модуля космического базирования / **Абашев Р.М.**, Мильман И.И., Иванов В.Ю., Сарычев М.Н., Сурдо А.И.; опубл. 20.05.2016 Бюл. 14.
13. Патент РФ на полезную модель № 146319. Устройство для измерения аварийных и случайных доз ионизирующих излучений / Соловьев С.В., Власов М.И., Хохлов К.О., Моисейкин Е.В., Сарычев М.Н., Хохлов Г.К., Мильман И.И., Сурдо А.И., **Абашев Р.М.**; опубл. 10.10.2014 Бюл. 28.

### Прочие публикации:

14. Особенности ТЛ- свойств детекторов ТЛД-500, экспонированных в импульсных радиационных полях / **Р.М. Абашев**, А.И. Сурдо, И.И. Мильман, Е.В. Моисейкин, М.И. Власов // Проблемы спектроскопии и спектрометрии. Вузовско-академический сборник научных трудов. Екатеринбург, УрФУ. – 2014. – В. 33. – С. 16-24 (0.56 п.л./0.11 п.л.).
15. Features of TL properties of TLD-500 detectors irradiated in pulsed radiation fields / **R.M. Abashev**, A.I. Surdo, I.I. Milman, E.V. Moiseykin, M.I. Vlasov // Abstract book of the 4<sup>th</sup> International congress on radiation physics, high current electronics and modification of materials. – Tomsk. – 2014. – P. 434 (0.06 п.л./0.01 п.л.).
16. Abashev R. Accumulation features and TL of the TLD-500 detectors in a wide temperature range at pulsed and continues high-dose irradiation / **R. Abashev**, A. Surdo, I. Milman, M. Vlasov // Abstract book of the 9th International conference on luminescent detectors and transformers of ionizing radiation. 20-25 September 2015, Tartu. – 2015. – P. 86 (0.06 п.л./0.01 п.л.).
17. Milman I.I. Cyclotron production of F<sup>18</sup> in TLD-500: New Usage Potentialities / I. I. Milman, A.I. Surdo, **R.M. Abashev** // Abstract book of the 18<sup>th</sup> International conference on solid state dosimetry. 3-8 July 2016. – Munich. – P. 509 (0.06 п.л./0.02 п.л.).
18. Surdo A.I. Thermally stimulated transformations of luminescence centers in TLD-500 detectors and their correlation with TL properties / A.I. Surdo, **R.M. Abashev**, I.I. Milman // Abstract book of the 18<sup>th</sup> International conference on solid state dosimetry. 3-8 July 2016. – Munich. – P. 11-12 (0.06 п.л./0.02 п.л.).
19. Abashev R.M. High-temperature thermoluminescence of TLD-500 detectors and its connection with intrinsic and impurity defects / **R.M. Abashev**, A.I. Surdo, I.I. Milman // Abstract book of the 18<sup>th</sup> International conference on solid state dosimetry. 3-8 July 2016. – Munich. – P. 433-434 (0.06 п.л./0.02 п.л.).
20. Surdo A.I. Thermoluminescence of anion-deficient corundum and its connection with Ti impurity / A.I. Surdo, **R.M. Abashev**, I.I. Milman // Abstract book of the 18<sup>th</sup> International conference on defects in insulating materials. 10-15 July 2016. – Lyon. – P. 49 (0.06 п.л./0.02 п.л.).
21. Abashev R.M. Thermally stimulated transformations of luminescence centers in anion-defective corundum and their correlation with high-temperature TL / **R.M. Abashev**, A.I. Surdo, I.I. Milman // Abstract book of the 5<sup>th</sup> International congress on radiation physics, high current electronics and modification of materials. – Tomsk. – 2016. – P. 365 (0.06 п.л./0.02 п.л.).
22. Surdo A.I. High-temperature thermoluminescence of anion-deficient corundum and its connection with Ti impurity / A.I. Surdo, **R.M. Abashev**, I.I. Milman // Abstract book of the 5<sup>th</sup> International congress on radiation physics, high current electronics and modification of materials. – Tomsk. – 2016. – P. 366 (0.06 п.л./0.02 п.л.).

## СПИСОК ОСНОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

- $h\nu_{em}$  – энергия излучающих фотонов  
 $h\nu_{ex}$  – энергия возбуждающих фотонов  
 $h\nu_m$  – энергия фотонов в максимуме полосы стимуляции и опустошения  
Н – полуширина полосы излучения, возбуждения или поглощения  
 $I_F$ ,  $I_{F^+}$  и  $I_{Al^{3+}}$  – интенсивность ФЛ центров  $F^-$ ,  $F^+$  и  $Al_i^{3+}$ - типа соответственно  
 $K_F$ ,  $K_{F^+}$ ,  $K_{Al^{3+}}$ ,  $K_{F_2^+}$  и  $K_{uni}$  – коэффициенты поглощения в полосах ОП  $F^-$ ,  $F^+$ ,  $Al_i^{3+}$ ,  $F_2^+$ - и неидентифицированных центров соответственно  
 $T_a$  – температура остановки при пошаговом отжиге  
 $\tau$  – постоянная времени затухания  $i$ -го компонента или время жизни в возбужденном состоянии  $i$ -го центра  
ИКЛ – импульсная катодолюминесценция  
ОП – оптическое поглощение  
ОСЛ – оптически стимулированная люминесценция  
РдЛ – радиоломинесценция  
РЛ – рентгенолюминесценция  
ТЛ – термолюминесценция  
УФ – ультрафиолет  
ФЛ – фотолюминесценция  
ФТТЛ – фототрансферная термолюминесценция

## 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. – 4 с.
- 2 Мильман И.И. Оптически стимулированная люминесценция дозиметрических кристаллов анион-дефектного корунда / И.И. Мильман, Е.В. Моисейкин, С.В. Никифоров // Журнал прикладной спектроскопии. – 2005. – Т. 72. – №1. – С. 140-142.
- 3 Characterization 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. – N. 1-4. – P. 163–166.
- 4 Luminescence properties of  $\alpha-Al_2O_3$  dosimetric crystals exposed to a high-current electron beam / I.I. Milman, E.V. Moiseykin, S.V. Nikiforov, S.G. Mikhailov, V.I. Solomonov // Radiation Measurements. – 1995. – V. 38. – I. 4-6. – P. 443–446.
- 5 The effects of deep trap population on the thermoluminescence of  $Al_2O_3:C$  / E.G. Yukihiro, V.H. Whitley, J.C. Polf, D.M. Klein, S.W.S. McKeever, A.E. Akselrod, M.S. Akselrod // Radiation Measurements. – 2003. – V. 37. – P. 627-638.
- 6 Lo D. Superlinear dose dependence of high temperature thermoluminescence peaks in  $Al_2O_3:C$  / D. Lo, J.L. Lawless, R. Chen // Radiation Protection Dosimetry. – 2006. – V. 119. – N. 1-4. – P. 71-74.
- 7 Obryk B. Method of thermoluminescent measurement of radiation doses from micrograys up to a megagray with a single  $LiF:Mg,Cu,P$  detector / B. Obryk, P. Bilski, P. Olko // Radiation Protection Dosimetry. – 2011. – V. 144. N. 1-4. – P. 543–547.
- 8 Алимов А.С. Практическое применение электронных ускорителей / А.С. Алимов. – М.: НИИЯФ МГУ, 2011. – 41 с.
- 9 Вавилов С.П. Импульсное рентгеновское излучение в дефектоскопии / С.П. Вавилов, В.И. Горбунов. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 78 с.
- 10 Быстропротекающие радиационно-стимулированные процессы в щелочно-галоидных кристаллах / Э.Д. Алукер, В.В. Гаврилов, Р.Г. Дейч, С.А. Чернов. – Рига: Зинатне, 1987. – 183 с.

- 11 Itoh M., Stoneham A.M. *Materials Modification by Electronic Excitation*. Cambridge: University Press, 2001. 520 p.
- 12 Yukihiro E.G. Ionisation density dependence of the optically and thermally stimulated luminescence from  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  / E.G. Yukihiro, S.W.S. McKeever // *Radiation Protection Dosimetry*. – 2006. – V. 119. – N. 1–4. – P. 206-217.
- 13 Akselrod M.S. Deep traps in highly sensitive  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  TLD crystals / M.S. Akselrod, E.A. Gorelova // *Nuclear Tracks Radiation Measurements*. – 1993. – V. 21. – N. 1. – P. 143-146.
- 14 Surdo A.I. Exciton mechanism of energy transfer to F-centers in dosimetric corundum crystals / A.I. Surdo, V.S. Kortov // *Radiation Measurements*. – 2004 – V. 38. – P. 667 – 671.
- 15 Surdo A.I. Thermoactivated spectroscopy in dosimetric  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  / A.I. Surdo // *Radiation Measurements*. – 2007. – V. 42. – I. 4-5. – P. 763–766.
- 16 Surdo A.I. On the nature of the slow emission at 3.8 eV in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3.8}$  crystals / A.I. Surdo, M.I. Vlasov, I.I. Milman // *Radiation Measurements*. – 2016. – V. 90. – P. 99–103.
- 17 The Wavelength Dependence of Light-Induced Fading of Thermoluminescence from  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  / F.D. Walker, L.E. Colyott, N.A. Larsen, S.W.S. McKeever // *Radiation Measurements*. – 1996. – V. 26. – I. 5. – P. 711-718.
- 18 Surdo A.I. White Light-Emitting Diodes For Optical Stimulation Of Aluminium Oxide In OSL Dosimetry / A.I. Surdo, I.I. Milman, M.I. Vlasov // *Radiation Measurements*. – 2013. – V. 59. – P. 188-192.
- 19 Ionoluminescence and formation of color centers in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  single crystals under proton irradiation / A.V. Kruzhalov, I.I. Milman, O.V. Ryabukhin, I.G. Revkov, E.N. Litovchenko // *Radiation Measurements*. – 2010. – V. 45. – I. 3-6. – P. 362–364.
- 20 Evans B.D. A review of the optical properties of anion lattice vacancies, and electrical conduction in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ : their relation to radiation-induced electrical degradation / B.D. Evans // *Journal of Nuclear Materials*. – 1995. – V. 219. – P. 202–223.