TOMSK POLYTECHNIC UNIVERSITY
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation
Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education
«National Research Tomsk Polytechnic University» (TPU)
30, Lenin ave., Tomsk, 634050, Russia
Tel. +7-3822-606333, +7-3822-701779,
Fax +7-3822-606444, e-mail: tpu@tpu.ru, tpu.ru
OKPO (National Classification of Enterprises and Organizations): 02069303,
Company Number: 027000890168,
VAT/KPP (Code of Reason for Registration) 7018007264/701701001, BIC 046902001

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)
Ленина, пр., д. 30, г. Томск, 634050, Россия
тел.:+7-3822-606333, +7-3822-701779,
факс +7-3822-606444, e-mail: tpu@tpu.ru, tpu.ru
ОКПО 02069303, ОГРН 1027000890168,
ИНН/КПП 7018007264/701701001, БИК 046902001

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по научной работе и инновациям ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»
_____ И.Б. Степанов
«20» 11 2018 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Абашева Рината Мансуровича «Высокотемпературная термолюминесценция кристаллов анионодефицитного корунда и ее связь с собственными и примесными дефектами», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Актуальность темы

Расширение областей применения ионизирующего излучения для досмотрового контроля и дефектоскопии, медицинской диагностики и терапии, промышленных технологий стимулирует разработку и совершенствование новых материалов для дозиметрии. Кристаллы анионодефицитного корунда (α-$Al_2O_{3-\delta}$) находят широкое применение в качестве материала для высокочувствительных накопительных детекторов ионизирующих излучений и используются в диапазоне регистрируемых доз 10^{-7} – 10 Гр. Вместе с тем, задачи регистрации больших и сверхбольших доз на настоящий момент не решены в полной мере. Необходимо учитывать процессы, происходящие в материалах при повышенной температуре и сильных электромагнитных полях. Перестройка собственных и примесных дефектов в процессе термической и оптической стимуляции, их взаимодействие между собой, образование экситоноподобных состояний, высвобождение носителей заряда в совокупности определяют дозиметрические свойства анионодефицитного корунда. Особенностью корунда является наличие в нем глубоких ловушек, которые опустошаются

при T>600 К и природа которых пока не известна. Значительный интерес к таким ловушкам обусловлен возможностью при их заполнении расширения диапазона регистрируемых доз до 100 Гр и выше. Степень заселенности глубоких ловушек оказывает значительное влияние на дозиметрические и оптические свойства кристаллов корунда. Известно, что при облучении дозами более 300 Гр, наблюдается конверсия F- в F^+- центров, которая сопровождается увеличением выхода термолюминесценции (ТЛ), оптически-стимулированной люминесценции (ОСЛ), связанных с опустошением основной ловушки. Однако эффективность такой конверсии во многом зависит от технологии выращивания монокристаллов. Поэтому важнейшей задачей является исследование влияния исходного дефектного состава анионодефицитного корунда на дозиметрические свойства в расширенном диапазоне доз, установление роли примесных, а также сложных комплексных центров в релаксационных процессах, происходящих в ходе высокотемпературной люминесценции. В связи с этим, тематика диссертационной работы является **актуальной** как для решения практических задач применения α–$Al_2O_{3-\delta}$ для высокодозной дозиметрии, так и для углубления понимания процессов взаимодействия ионизирующего излучения с веществом.

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

Диссертантом на защиту вынесено 4 защищаемых научных положений.

Первое защищаемое положение: «ТЛ-выход в основном пике при 450 К у образцов α-$Al_2O_{3-\delta}$ и детекторов ТЛД–500 пропорционален средней концентрации анионных вакансий, определяемой усреднением суммарных концентраций F^+- и F-центров». Положение базируется на результатах исследований распределения анионных вакансий в монокристаллических плоских образцах α-$Al_2O_{3-\delta}$ диаметром 5 мм с отличающимся выходом в ТЛ-пике при 450 К. Результаты получены спектрофотометрическим методом, изложены в главе 2 и включают в себя измерение оптического поглощения в полосах F^+-и F-центров, определение их суммарной концентрации в локальной области и построение 2D-диаграмм. На основании анализа полученных данных показано, что распределение анионных вакансий в исследуемых образцах α-$Al_2O_{3-\delta}$ является существенно неравномерным, а их ТЛ-выход пропорционален общему количеству F^+- и F-центров. Поэтому обсуждаемое положение можно считать достаточно обоснованным.

Второе защищаемое положение: «С ростом дозы облучения кристаллов α-$Al_2O_{3-\delta}$ 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». Положение основывается на данных, представленных в главе 3, в которой представлены результаты систематического исследования дозовых зависимостей при облучении кристаллов α-$Al_2O_{3-\delta}$ непрерывными и импульсными рентгеновскими и электронными излучениями в диапазоне доз $10^{-2} \div 3 \cdot 10^7$ Гр, мощностей доз 0.02– $2.6 \cdot 10^{11}$ Гр/с и длительностей импульсов 10 нс – 15 мкс. Обнаружено существенное отличие в поведении дозовых зависимостей ТЛ-пиков при 450, 580 и 830 К для случаев непрерывного и наносекундного импульсного облучения. В последнем случае вместо насыщения при определенных пороговых дозах наблюдается второй линейный участок на дозовых зависимостях. Поэтому второе защищаемое положение имеет экспериментальное подтверждение и представляется вполне справедливым.

Третье защищаемое положение: «ТЛ-выход в пике при 830 К антибатен содержанию примеси титана в образцах α–$Al_2O_{3-\delta}$, в его спектре свечения имеется одна широкая УФ-полоса с $h\nu_{em}$=4.1 эВ и H=0.86 эВ, спектр опустошения обуславливающей его ловушки, содержит УФ-полосу с $h\nu_m$=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». Обоснование данного положения приведено в третьей и четвертой главах. Важно отметить, что в работе впервые зарегистрирован высокотемпературный ТЛ-пик при 830 К в образцах α–$Al_2O_{3-\delta}$, облученных большими дозами (свыше 100 Гр) ионизирующих излучений с подпороговыми энергиями. Обнаружено также, что такой пик проявляется только в ТЛ части исследуемых образцов. Автором работы детально изучены спектрально-люминесцентные характеристики ловушки, обуславливающей данный ТЛ-пик, фототрансферные эффекты и установлена антикорреляционная связь между ТЛ-выходом в нем и концентрацией примеси титана, что служит достаточно . В связи с указанным, третье защищаемое положение имеет достаточный подтверждающий экспериментальный материал и сформулировано обосновано.

Четвертое защищаемое положение: «Характер изменений при пошаговом отжиге концентраций простых (F-, F^+-) и сложных центров (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 α-$Al_2O_{3-\delta}$, 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». Четвертое положение обосновывается в четвертой главе диссертационной работы, в которой представлены результаты комплексных исследований, включающих изучение изменений концентраций

активных центров собственного и примесного типов, их ФЛ-выходов, спектров ТЛ в области основного пика при 450 К в зависимости от температуры пошагового отжига в диапазоне 300-1400 К у двух типов образцов: с ТЛ-пиком при 830 К и без него. Совокупностью экспериментальных данных убедительно доказано, что термостимулированные процессов определяются как опустошением электронных и дырочных ловушек путем конверсии центров $F^+ \rightarrow F$ и $F \rightarrow F^+$, видами конверсии, так и созданием и преобразованием сложных центров Al_i^+, F_2^+ и др.

Сформулированные в диссертационной работе научные положения, выводы и рекомендации представляются вполне обоснованными.

Новизна и достоверность результатов

Научная новизна результатов, представленных в диссертационной работе, подтверждается публикациями в ведущих рецензируемых журналах, патентами на изобретение, опубликованными в 2013-2017 годах. Достоверность результатов работы обеспечивается использованием широкого спектра современных апробированных методик. Полученные в работе данные внутренне непротиворечивы и согласуются с общепринятыми модельными представлениями в соответствующей области физики конденсированного состояния. Научные выводы базируются на систематических, тщательно спланированных экспериментах, теоретических расчётах, подтверждены детальным анализом с привлечением независимых литературных данных.

Новизна и достоверность результатов не вызывает сомнений.

Научная и практическая значимость работы

Научная значимость диссертационного исследования определяется тем, что полученные в работе при изучении высокотемпературной ТЛ анионодефицитного корунда закономерности расширяют представления о рекомбинационных процессах с участием центров захвата и люминесценции в α–$Al_2O_{3\delta}$, протекающих как во время облучения непрерывным и импульсными рентгеновскими и электронными излучениями, так и при последующей оптической и термической стимуляции, а также углубляют понимание роли собственной анионной и примесной дефектности в формировании высокотемпературной ТЛ при T>600 К.

Практическая значимость результатов работы подтверждается получением автором 2 патентов РФ на изобретение и 1 патента РФ на полезную модель:

1. на 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;

2. на конструкцию фотоэлектрического модуля космического базирования;
3. на устройство для измерения аварийных и случайных доз ионизирующих излучений.

Полученные экспериментальные данные могут быть применены в дозиметрической практике при регистрации ТЛ- и ОСЛ-методами импульсных рентгеновских и электронных излучений в широком диапазоне доз (от долей микрогрея до единиц мегагрей), мощностей доз (до 10^{12} Гр/с) и температур (до 700 К). Кроме того, в работе показана возможность использования α–$Al_2O_{3-\delta}$ в качестве материала функционального покрытия для фотоэлектрических преобразователей космического базирования. Такая доработка фотопреобразователей позволит генерировать дополнительную электрическую энергию как в области солнечной тени, так и при его штатном использовании за счет радио-, оптически и термически стимулированной люминесценции его покрытия из α–$Al_2O_{3\delta}$.

По содержанию работы имеются следующие вопросы и замечания:

1. Автор указывает в п. 2.1, что для исследований использовались образцы монокристаллов анионнодефицитного корунда, выращенные методу Степанова в сильно восстановительной среде, по методу Чохральского с аддитивным или субстрактивным окрашиванием для создания дефицита анионов. Однако, в описании экспериментов, в частности в главе 3, не указывается, какой конкретно тип кристалла исследовался. Это представляется немаловажным, т.к. роль исходных «биографических» дефектов в процессах термолюминесценции может быть достаточно велика, на что автор неоднократно ссылается.
2. Какие аргументы лежат в основе утверждения о связи ТЛ-пика при 830 К с радиационно- и термостимулированной перестройкой комплексного дефекта, в состав которого входят анионные вакансии и френкелевские дефекты в катионной подрешетке?
3. При исследовании особенностей накопления и перераспределения запасенной энергии в кристаллах α-$Al_2O_{3-\delta}$, облученных непрерывными и импульсными рентгеновскими и электронными излучениями в работе обнаружены отличия в форме дозовых зависимостей. В частности, при облучении исследуемых образцов импульсными излучениями на дозовых зависимостях ТЛ-пиков при 450, 580 и 830 К проявляется второй линейный участок. Однако в диссертационной работе причины обнаруженного эффекта не обсуждаются. Интерпретация этого явления

позволила бы углубить понимание механизма ТЛ в анионодефицитном корунде.

4. В работе отмечено, что при пошаговом отжиге кристаллов α-$Al_2O_{3-\delta}$ в области основного дозиметрического ТЛ-пика наблюдаются несоразмерные изменения концентрациях F- и F^+- центров. Тем не менее, масштаб представленных рисунков не позволяет их наблюдать.
5. При моделировании кинетики затухания фотолюминесценции F-центров автор отмечает, что медленный компонент обусловлен перезахватом электронов мелкой ловушкой, опустошаемой при 260-270 К. Вместе с тем, известно (Jeffries B.J., et al., 1981, V. 24, P. 6074), что в кристаллах α-$Al_2O_{3-\delta}$ присутствует другие мелкие ловушки, обуславливающие ТЛ-пики при 100 и 330 К. Учитывается ли существование данных ловушек при расчете кинетики затухания фотолюминесценции?
6. Предположение о роли примесного иона хрома в формировании высокотемпературного пика 830 К ТЛ требует более детального обоснования. Очевидно, что возможный процесс высвобождения ионов Cr^{3+} из сложного дефектного комплекса должен быть связан с концентрацией хрома, однако корреляции с выходом ТЛ в пике 830 К не наблюдается.
7. На рисунке 4.22 отсутствует кривая 6, упомянутая в подписи.
8. В диссертации используются нетрадиционные и неоднозначные термины, например «медленный компонент в виде пьедестала» (стр.157), «сильно термически потушенной люминесценцией» (стр.83), «сильно восстановительной среде» (стр.41).

Высказанные замечания не имеют принципиального характера и не снижают в целом высокой оценки диссертационной работы.

Общая оценка работы

Работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы; изложена на 185 страницах машинописного текста и содержит 7 таблиц, 57 рисунков и библиографический список из 185 наименований. Результаты исследования отличаются новизной и достоверностью, они надежно апробированы и опубликованы в 10-ти ведущих рецензируемых отечественных и зарубежных журналах из списка, утвержденного ВАК, 9 статьях в материалах Всероссийских и Международных конференций, подтверждены 3 патентами.

Работа выполнена на высоком научно-методическом уровне, получены значимые для физики конденсированного состояния результаты, имеющие также высокую практическую ценность. На основании полученных

экспериментальных и теоретических исследований предложена физическая и математическая модели, описывающие рекомбинационные процессы с участием центров F-типа.

Содержание диссертационной работы полностью соответствует паспорту специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния. Автореферат и опубликованные работы в полной мере отражают основное содержание диссертационного исследования.

Диссертационная работа Абашева Р.М. «Высокотемпературная термолюминесценция кристаллов анионодефицитного корунда и ее связь с собственными и примесными дефектами» является законченной научно-квалификационной работой, которая по своей актуальности, научной новизне и практической значимости полностью соответствует требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ №842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Абашев Ринат Мансурович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 «Физика конденсированного состояния».

Диссертационная работа, автореферат и отзыв на диссертацию Абашева Р.М. обсуждены на научном семинаре научно-образовательного центра «Наноматериалы и нанотехнологии» ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский политехнический университет, протокол № 70 от 01.11.2018.

Секретарь семинара,
д.ф.-м.н., доцент отделения материаловедения Инженерной школы новых производственных технологий ТПУ — Полисадова Елена Федоровна

Директор Научно-образовательного центра «Наноматериалы и нанотехнологии» Томского политехнического университета — Хасанов Олег Леонидович