ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию **НИКИФОРОВА Сергея Владимировича** по теме «**ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДОВ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ АНИОН-ДЕФЕКТНЫХ ОКСИДОВ С ГЛУБОКИМИ ЛОВУШКАМИ**», представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Актуальность избранной темы. Уже в течение длительного времени альфа модификация оксида алюминия, номинально чистого или целенаправленно допированного различными примесями, в форме монокристаллов, керамик, а в последнее время и наноразмерных зернистых структур широко используется для различных технологических применений: в качестве активных лазерных сред, в коротковолновой литографии, в качестве защитных покрытий, ВУФ-излучателей, оптических окон, функциональных материалов, в том числе, и для планируемых индустриальных термоядерных реакторов. Особенно широкое применение сапфир находит в дозиметрии, преимущественно индивидуальной, ионизирующего излучения. Именно этой последней области применения и посвящено настоящее диссертационное исследование. Как известно, энергия, поглощаемая широкощелевым материалом в процессе его облучения радиацией разных типов, расходуется на создание/преобразование различных структурных дефектов, испускание фотонов (люминесценцию) и преобразование в тепло (пакет фононов). Часть запасенной при облучении энергии в процессе дополнительной термо- или фотостимуляции может фиксироваться в виде термо/фотостимулированной люминесценции (ТСЛ и ФСЛ), мера которой и используется для дозиметрических целей. Хотя люминесцентные детекторы на базе ТСЛ/ФСЛ уже достаточно давно являются основными в индивидуальной дозиметрии, насущной необходимостью является дальнейшее повышение их чувствительности, оптимизация и улучшение эксплуатационных параметров. Поэтому не вызывает никакого сомнения **актуальность диссертационного исследования Никифорова С.В.**, целью которого являлось установление общих закономерностей и механизмов процессов переноса заряда в условиях конкурирующего влияния глубоких центров, а также их роли в формировании люминесцентных свойств анион-дефектных широкозонных оксидных диэлектриков. Именно глубокий и систематический экспериментальный анализ процессов переноса заряда в системе с ловушками разного типа и предложенная обобщенная модель основного дозиметрического пика 450 К в анион-дефектном кристалле Al_2O_3 позволил ответить на многие до сих пор нерешенные вопросы и предложить пути улучшения характеристик детектора ТЛД-500. Следует подчеркнуть, что в Уральском Федеральном Университете уже многие годы ведутся исследования в области термолюминесцентной дозиметрии под руководством проф. Всеволода Семеновича Кортова, что и обеспечило предпосылки для успешного решения поставленной задачи.

Структура и объем работы. Диссертация общим объемов в 402 страниц содержит введение, шесть глав с 151 рисунком и 19 таблицами, заключение и обширный список литературы из 531 наименований.

Во введении обоснована актуальность темы исследований, четко сформулирована цель и задачи работы, указаны объекты и методология исследований, отражена научная новизна и практическая значимость результатов, а также представлены выносимые на защиту положения. **Первая глава** представляет собой литературный обзор известных моделей ТСЛ, в которых при анализе кинетики люминесценции учитывается перенос заряда в условиях конкурирующего взаимодействия между локализованными состояниями. На основе существующих экспериментальных и расчетных данных обобщены также основные закономерности влияния глубоких центров на люминесцентные свойства материалов. **Вторая глава** посвящена обоснованию выбора методов и объектов исследований, дано описание физико-химических свойств и кристаллической структуры исследуемых объектов, способов изготовления образцов и анализу дефектно-примесной структуры исследуемых образцов методами люминесцентной и оптической спектроскопии.

В третьей главе осуществлена классификация глубоких ловушек (дырочные/электронные) в исследуемых материалах и их отождествление с конкретными пиками высокотемпературной ТСЛ, на базе чего представлены результаты влияния степени заселенности глубоких центров на выход люминесценции в широкощелевых оксидах алюминия и магния. Отмечено, что конкуренция в захвате носителей ловушками разных типов является общей закономерностью и именно она во многом определяет ТСЛ чувствительность материала. **Четвертая глава** посвящена экспериментальному подтверждению температурной зависимости конкурирующего взаимодействия ловушек в анион-дефектном монокристаллическом и наноструктурном оксиде алюминия, а также роли такой конкуренции в тепловом тушении люминесценции и нелинейной дозовой зависимости ТСЛ отклика. Установлено, что причиной температурной зависимости конкурирующего взаимодействия ловушек является термическая ионизация возбужденного триплетного состояния F-центра. **В пятой главе** упор сделан на роль дырочных ловушек в механизме конкурирующих процессов переноса заряда. Установлено, что высокотемпературное уширение основного дозиметрического пика ТСЛ связано с дырочными ловушками, обусловленными, по-видимому, присутствием примесных ионов титана и кремния. Предложена обобщенная модель основного пика ТСЛ, где впервые учитывается термическая ионизация возбужденных состояний F-центра. Модель объясняет целый комплекс наблюдаемых люминесцентных свойств анион-дефектных Al_2O_3. **В шестой главе** рассмотрено практическое применение результатов исследования роли глубоких ловушек в механизме люминесценции изучаемых объектов для улучшения характеристик люминесцентных дозиметров ионизирующих излучений.

В ходе выполнения диссертационного исследования **Никифоровым С.В. получен целый ряд новых и принципиально важных результатов**, которые в виде семи пунктов четко и обоснованно сформулированные автором в разделе «Научная новизна» автореферата и самой диссертации. Мне хотелось бы особо выделить следующие моменты:

- В анион-дефектном Al_2O_3 разделены температурные интервалы, характеризующие освобождение носителей из ловушек электронного или дырочного типов; и на основе универсального характера конкурирующего взаимодействия между этими ловушками обоснованы механизмы, отвечающие за повышение/понижение чувствительности люминесценции (сенситизация/десенситизация) в области основного пика ТСЛ.
- Экспериментально доказана температурная зависимость вероятности захвата носителей на глубоких ловушках, что в случае электронных ловушек в основном и определяет тепловое тушение люминесценции (а не внутрицентровые процессы), сенситизацию и сверхлинейность дозовой зависимости ТСЛ отклика в анион-дефектном Al_2O_3 и, предположительно, и моноклинном диоксиде циркония.
- Показано, что температурная зависимость вероятности захвата на глубокие электронные ловушки и связанные с этим особенности люминесценции анион-дефектного Al_2O_3 обусловлены, в основном, тепловой ионизацией возбужденных состояний F-центра.
- Детально проанализирована структура неэлементарного основного дозиметрического пика в анион-дефектном Al_2O_3, высказаны предположение о природе высокотемпературной дырочной компоненты и предложена обобщенная модель ТСЛ этого пика, учитывающая процессы конкуренции в захвате носителе, безызлучательные процессы и конверсию электронных центров F-типа.

На основании полученных результатов диссертантом сформулированы шесть защищаемых положений, которые в значительной мере являются перефразировкой отмеченных выше важнейших результатов. Все защищаемые положения основываются на систематически и четко спланированных, достаточно трудоемких и время-затратных экспериментах (особенно подчеркну регистрацию ТСЛ выше 800 К), результаты которых подтверждаются и квалифицированным моделированием рассмотренных процессов. Полученные в работе **результаты являются новыми и достоверными**, а **выводы и защищаемые положения – обоснованными и самосогласованными**.

Вместе с тем, после ознакомления с диссертационным исследованием у оппонента **возникли следующие вопросы и замечания:**

1. В используемых в работе моделях несобственная рекомбинационная люминесценция, отражающая дозиметрический отклик системы на предварительное облучение, возникает лишь после освобождения запасенных в ходе облучения электронов и дырок в зоны, проводимости или валентную в зависимости от знака освобождаемого носителя. Почему игнорируется возможность туннельной рекомбинации между носителями, локализованными на пространственно-близких друг от друга и от центра люминесценции ловушках. Такая ситуация особенно вероятна при облучении, обеспечивающем пространственную негомогенность возникающих электронных возбуждений/структурных дефектов (например, в треках высокоэнергетических частиц). Проблема фединга (несанкционированная потеря части запасенной светосуммы), а именно отмеченные выше туннельные процессы исключили практическое использование в индивидуальной дозиметрии материалов с относительно узкой зоной запрещенных энергий, коротко рассматривается диссертантом лишь в заключительной главе.

2. Следует также отметить, что некоторые рассматриваемые в работе задачи можно было бы решить и более простыми экспериментальными методами: например, измерив температурную зависимость свечения F-центров при внутрицентровом оптическом возбуждении или спектры излучения в области определенных ТСЛ пиков. Не достаточно полно использованы и литературные данные по термостимулированной электронной эмиссии и магнитным резонансам.

3. При анализе комплексности основного дозиметрического пика проанализирован вклад возможных неконтролированных примесей, ответственных за дырочную ловушку. Однако в диссертации практически полностью замалчивается вопрос о природе основной электронной ловушки тоже, видимо, имеющей примесно-дефектную природу.

4. Неудачным и физически необоснованным считаю используемый в диссертации термин «термолюминесценция». Если в случае фото-, катодо-, радио-, трибо- и т.д. люминесценции пред-дефисная часть указывает на способ возбуждения свечения, то в нашем случае мы имеем дело с двухстадийным процессом. Рекомбинационная люминесценция возникает лишь после освобождения из ловушек носителей тока, запасенных там в процессе предварительного облучения. Поэтому физически правильно называть такое свечение термо- или фотостимулированной люминесценцией в зависимости от способа освобождения электронов/дырок из ловушек.

5. Что понимается под «краем фундаментального поглощения» в таблицах 2.1 и 2.2, значения которых совпадают с приведенными там же значениями ширины запрещенной зоны? На с. 222 говорится об «оптической ионизации» F-центров фотонами 6.1 эВ, которые лишь возбуждают центр до синглетного состояния ниже дна зоны проводимости, а для ионизации требуется дополнительная вовлеченность фононов (тепловая флуктуация). В данном случае можно говорить о фототермической ионизации.

6. При обобщении полученных результатов для оксида алюминия на другие системы, например, MgO, следует быть осторожным и учитывать особенности их электронной структуры. В отличие от α-Al_2O_3, в объеме монокристаллов MgO не обнаружено процесса автолокализации ни носителей тока, ни экситонов. Выяснению роли экситонных процессов (электронной и дырочной компонент экситонов) в процессе переноса зарядов до сих пор (в том числе и в рассматриваемом исследовании) не уделяется должного внимания

7. В качестве некоторых упущений в оформлении работы хочу отметить крайне необычную форму некоторых подписей к рисункам, когда детализация относящейся к рисунку информации делается до номера и названия соответствующего рисунка (например, рисунки 1.3; 1.8; 1.9; 2.12; 2.18; 3.37; 4.5; 6.1 и т.д.). Обычно такая информация дается в конце подписи. В ряде мест (например, с. 110) вместо «свечения» используется неадекватный перевод с английского – «эмиссия».

Перечисленные замечания не влияют на в целом высокую оценку работы и частично носят рекомендательный характер для дальнейшего развития тематики диссертационного исследования.

Наряду с высоким уровнем отмеченных выше научных результатов, **диссертационная работа представляет и несомненную практическую значимость**, подкрепленную шестью патентами РФ. Базируясь на результатах исследования влияния глубоких ловушек на люминесцентные свойства

анион-дефектных Al_2O_3, отмеченные выше патенты защищают предложенные автором способы оптимизации/улучшения дозиметрических свойств детектора ионизирующего излучения ТЛД-500 на базе анион-дефектных кристаллов Al_2O_3, а также расширяют область их применения для регистрации высоких доз импульсных электронных пучков и детектирования тепловых нейтронов в смешанных гамма-нейтронных полях. Разработанные в данном диссертационном исследовании кинетические модели ТСЛ могут найти применение и для анализа свойств других, активно разрабатываемых в последнее время широкощелевых оксидных материалов.

Полученные в ходе выполнения диссертационного исследования **результаты прошли всестороннюю и своевременную апробацию**, будучи представленными в виде многочисленных докладов на всероссийских и международных научных конференциях/симпозиумах и опубликованными в 35 статье в ведущих рецензируемых международных и российских журналах, входящих в список рекомендованных ВАК РФ для публикации материалов диссертационных работ.

Результаты диссертационной работы Никифорова С.В. можно квалифицировать как решение крупной научной проблемы в области физики конденсированного состояния вещества, связанной с установлением закономерностей протекания процессов переноса заряда в широкозонных анион-дефектных оксидных диэлектриках в условиях конкурирующего влияния глубоких центров захвата.

Диссертация Никифорова С.В. по актуальности решаемых задач, новизне и масштабу проведенных исследований, совокупности полученных результатов, а также их научной и практической значимости **соответствует паспорту специальности 01.04.07** – Физика конденсированного состояния, а также **критериям п. 9 и другим требованиям Положения** о присуждении ученых степеней, предъявляемымк докторским диссертациям, а ее автор **Никифоров Сергей Владимирович несомненно заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук** по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Доктор физ.-мат. наук, иностранный член
АН Латвии, профессор физики твердого тела
и заведующий лабораторией Физики
ионных кристаллов Института физики
Тартуского университета, Тарту, Эстония Александр Чеславович Лущик

31.10 2016

Телефон: +372 737 4619, +372 53304502
Электронный адрес: aleksandr.lushchik@ut.ee
Адрес организации: W. Ostwald Str. 1, 50411 Tartu, Estonia

Подпись профессора Лушика А.Ч. заверяю

Замдиректора Института физики Тартуского университета Планк Т.

TARTU ÜLIKO
Pisteaduste Va