

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Власова Максима Игоревича

«Радиационно-оптические, люминесцентные и дозиметрические свойства анионодефицитного оксида алюминия в макро- и наноструктурированном состоянии», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

### **Актуальность.**

В процессах мониторинга корпускулярных и электромагнитных излучений широкое применение находят интегрирующие твердотельные детекторы, основанные на использовании явлений оптически стимулированной (ОСЛ) или термически стимулированной (ТСЛ) люминесценций. Важнейшими свойствами твердотельных детекторов являются их миниатюрность, широкий диапазон измерений по дозе и мощности дозы, способность к длительному накоплению и сохранению информации и т.д. В этих детекторах в качестве оптических сред находят применение  $\text{LiF}$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{KSr}_4(\text{BO}_3)_3$ ,  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ . Внедрение в медико-биологическую практику методов лучевой терапии, рентгеновской томографии повлекло за собой создание нового поколения интегральных детекторов. К числу перспективных материалов для этих детекторов относят  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ , а также соединения со структурой оливина -  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  и  $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb},\text{B}$ . Очевидно, что более детальное изучение радиационно-оптических, спектрально-люминесцентных и дозиметрических свойств новых перспективных материалов, в том числе и анион дефицитного  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ , позволят выявить новые закономерности в проявлении оптической и термостимулированной люминесценций и расширить области их применения. Диссертационная работа Власова М.И. посвящена изучению спектрально-люминесцентных свойств анион дефицитного оксида алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ ) в различных фазовых состояниях при термо- и/или оптически стимулированной активации.

*Целью работы* являлось установление роли анионного дефицита и сопутствующего ему и изменяемой термооптической обработкой дефектности в формировании люминесцентных свойств алюминия в макро- и наноструктурированном состоянии. Для достижения поставленной цели были решены задачи экспериментального и методического характера. Они были направлены на изучение влияния термооптической обработки (ТОО) на

кинетические и энергетические свойства анион дефицитных монокристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ ; разработку технологий получения тонких наноструктурированных покрытий из оксида алюминия и исследование структурно-морфологических и спектрально-люминесцентных свойств, ТСЛ и ОСЛ. Успешной реализации этих задач способствовала модернизация экспериментальных установок. С этих позиций разрабатываемый автором диссертации подход является **актуальным для развития теоретических представлений** о релаксационных процессах с участием центров люминесценции и захвата, влияния фототрансфера и размерного фактора на спектрально-кинетические свойства. Вместе с тем он имеет и явно выраженную **актуальность** и в **прикладном аспекте** – был создан и запатентован материал для индивидуальных дозиметров измерения эквивалентных доз в кожных покровах и хрусталике глаза.

*Научная новизна* диссертационного исследования не вызывает сомнений. Кратко выделим основные положения:

- впервые установлено влияние специальной термооптической обработки кристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$  ( $T=670\text{K}$ ,  $h\nu=4.1$  эВ,  $W=225$  мДж/см<sup>2</sup>) на световыход при термо- и оптически стимулированной люминесценциях;

- экспериментально установлено, что при специальной термооптической обработке кристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$  происходит преобразование центров  $\text{Al}_i$ -типа в центры нового типа  $\text{F}^+$  с параметрами ( $T=300\text{K}$ ,  $h\nu=3.8$  эВ,  $\tau=300$  мс);

- показано, что при специальной термооптической обработке кристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$  фототрансфер носителей заряда влияет на параметры световыходов и кинетики термо- и оптически стимулированной люминесценций;

- синтезированы тонкослойные (15-20 нм) наноструктурированные аниондефицитные покрытия из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , исследованы их термо- и оптически стимулированные люминесцентные свойства, сделан вывод об изотипности их проявления с наблюдаемыми в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ .

Представленные в работе теоретические и экспериментальные результаты позволили адекватно описать взаимосвязь между дефектностью, строением и люминесцентными свойствами фаз на основе аниондефицитных  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$  и наноструктурированных  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

*Практическая значимость* заключается в том, что разработан и апробирован систематический методологический подход, относящийся к фундаментальным основам физики конденсированного состояния – физическое материаловедение и спектроскопия, позволяющий расширить число методов целенаправленного синтеза материалов для индивидуальных термолюминесцентных дозиметров с заданными спектральными свойствами.

## **Основные научные результаты и их значимость для науки и производства.**

Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения. Материал изложен на 182 страницах, включает в себя 12 таблиц, 69 рисунков, 26 формул и библиографический список из 137 наименований.

*Во введении* отражена актуальность выбранной темы, сформулированы цель, задачи, научная новизна и практическая ценность проведенного исследования, приведены положения, выносимые автором на защиту.

*Первая глава* диссертации является литературным обзором, в котором детально проанализированы особенности люминесценции кристаллов оксида алюминия в макро- и наносостояниях. В систематизированном виде представлены основные типы активных центров ( $F$ ,  $F^+$ ,  $F_2^+$ ,  $F_2^{2+}$ ,  $Al_i$ ) люминесценции в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ , их спектральные характеристики, схемы возбуждения и релаксаций. Рассмотрены особенности применения  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$  в индивидуальной дозиметрии и использование эффектов термо- и оптически стимулированной люминесценций в процессах заполнения и опустошения основных и глубоких ловушек, обсуждена роль фототрансфера носителей заряда из глубоких ловушек в формировании сигнала оптически стимулированной люминесценции. Проанализированы литературные данные по спектрально-люминесцентным, кинетическим и дозиметрическим свойствам наноструктурированным материалам на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Отмечается, что по своим основным параметрам эти материалы существенно уступают аниондефицитному корунду. В конце главы сформулированы задачи исследования.

*Во второй главе*, являющейся методической, описаны методы получения объектов исследований, применяемый аппаратный дизайн, описание собственных методических разработок диссертанта. Одним из важнейших положений этой главы следует считать создание универсальной методологии проведения экспериментов с использованием термо- и оптически стимулированной люминесценций.

*В третьей главе* приведены результаты изучения термо- и оптически стимулированной люминесценций в кристаллах  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$  подвергнутых специальной термооптической обработке. К числу важнейших результатов следует отнести обнаружение эффекта возрастания выхода оптически стимулированной люминесценции при расширении спектрального состава стимулирующего возбуждающего излучения; эффект селективного воздействия излучения конкретной длины волны на опустошение основной и глубокой ловушек, при котором стимуляция зеленым излучением опустошает основную ловушку, а синим – одновременно основную и

глубокою. Экспериментально установлено, что в этих процессах происходит фототрансфер носителей заряда, при котором носители заряда могут переноситься из глубокой ловушки на излучательные центры как через основную ловушку, так и напрямую.

**В четвертой главе** рассмотрена природа дефектов, создаваемых при термооптической обработке кристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ . К числу наиболее значимых результатов следует отнести влияние параметров (температура, спектральный состав излучения, продолжительность экспозиции) специальной термооптической обработки на спектральный состав термолюминесценции при температурах 450 и 720 К; появление дополнительной термолюминесценции при 720 и 900 К. Анализируя полученные результаты автор делает вывод об образовании при специальной термооптической обработке сложного комплексного дефекта, включающего в себя кислородную вакансию и междоузельный ион алюминия и ответственного за формирование термо- и оптически стимулированной люминесценции.

**В пятой главе** приводятся данные по люминесцентным, спектрально-кинетическим и дозиметрическим свойствам наноструктурированным покрытиям на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Образцы были получены по технологии испарения мишени импульсным электронным пучком. Комплексными исследованиями установлена зависимость термо- и оптически стимулированной люминесценции в них от содержания анионных вакансий и количества  $\gamma$ -фазы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Сравнительный анализ, проведенный с использованием время-разрешенной субнаносекундной люминесцентной спектроскопии, показал, что в наноструктурированных образцах содержащих преимущественно  $\gamma$ -фазу  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ответственными за термо- и оптически стимулированную люминесценцию являются излучательные переходы с участием F-центров. Показана применимость полученных материалов в дозиметрах при ежедневных/еженедельных оценках поглощенных доз от  $\beta$ - и мягких фотонных излучений.

В конце диссертации сформулированы выводы.

**Достоверность полученных результатов** определяется применением взаимодополняющих современных калиброванных методов исследований, сравнением расчетных данных с экспериментальными.

#### **Вопросы и замечания.**

1. В таблице 2.1 на стр.38 приведен элементный состав примесей в аниондефицитном  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ . В какой степени каждый из представленных элементов может повлиять на спектральные свойства  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ ?

2. В тексте диссертации используется термин «аниондефицитный монокристаллический  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ », а какой реальный диапазон изменения  $\delta$  в исследуемых объектах и как его вариация влияет на спектральные свойства?
3. С чем связано появление примесей (таблица 2.2) в тонких наноструктурированных покрытиях?
4. В диссертации отсутствует перечень используемых объектов с их физико-химическими характеристиками: параметры решеток, степень дефектности -  $\delta$ , размер и разориентировка блоков мозаики, гистограммы для определения среднего размера наночастиц и сравнение их с полученными значениями по Шерреру из рентгеновских данных.

Указанные замечания носят частный характер, могут быть пояснены в процессе обсуждения и не снижают в целом научной ценности проведенного диссертационного исследования.

**Апробация работы.** Основные результаты исследований изложены в 19 публикациях, из них: 10 статей опубликованы в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК, 1 статья в сборнике научных трудов, 6 в виде тезисов докладов на международных и российских конференциях, 2 патента РФ на изобретение.

**Соответствие работы научной специальности.** Диссертация соответствует паспорту научной специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния» П4. - теоретическое и экспериментальное исследование воздействия различных видов излучений, высокотемпературной плазмы на природу изменений физических свойств конденсированных веществ.

Соответствие содержания диссертационной работы специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния», по которой она представляется к защите, подтверждается публикациями в соответствующих журналах и участием в конференциях по профилю выполненного исследования.

**Автореферат.** Основное содержание диссертации и выводы полностью отражены в автореферате.

**Заключение.** В целом диссертация представляет собой полностью завершённую **научно-квалификационную работу**, выполненную по актуальной теме, в которой с использованием комплекса физических методов исследований (оптическая спектроскопия, рентгенофазовый анализ, просвечивающая электронная микроскопия, дифференциальный термический анализ и др.) изучены радиационно-оптические, люминесцентные и дозиметрические свойства аниондефицитного оксида алюминия в макро- и

наноструктурированном состоянии. Отмечается перспективность использования аниондефицитного наноструктурированного  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в дозиметрах при ежедневных/еженедельных оценках поглощенных доз от  $\beta$ - и мягких фотонных излучений.

Диссертационная работа Власова Максима Игоревича «Радиационно-оптические, люминесцентные и дозиметрические свойства аниондефицитного оксида алюминия в макро- и наноструктурированном состоянии» полностью удовлетворяет требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям, а Власов М.И. заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния».

Главный научный сотрудник лаборатории  
структурного и фазового анализа  
Института химии твердого тела УрО РАН,  
доктор физико-математических наук  
(02.00.04 – Физическая химия), старший  
научный сотрудник

  
Зубков  
Владимир Георгиевич

Подпись Зубкова В.Г. удостоверяю:  
Ученый секретарь  
Института химии твердого тела УрО РАН,  
доктор химических наук

  
Денисова  
Татьяна Александровна

Зубков Владимир Георгиевич  
620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91.  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии  
твердого тела Уральского отделения Российской академии наук.  
Тел.: +7 (343) 362-35-21  
E-mail: zubkov@ihim.uran.ru

04/02/2016