

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию **НИКИФОРОВА Сергея Владимировича** на тему «**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 работы. Реакция оптических материалов на воздействие жесткой радиации: образование и преобразование дефектов, люминесценция, нагрев, проводимость – определяется процессами переноса энергии и заряда. Запасенная в образце поглощенная энергия радиации может выделяться при нагревании, что проявляется в появлении термолюминесценции, проводимости. Термолюминесценция подвергнутых облучению образцов получила широкое использование в дозиметрии. Термолюминесцентные дозиметры являются основными при использовании в качестве индивидуальных. Повышение чувствительности термолюминесцентных дозиметров, их эксплуатационных характеристик (стабильность, отсутствие влияния других факторов на результат измерения) определяется эффективностью передачи энергии от центров локализации запасенной энергии центрам свечения. В процессе переноса энергии, заряда при радиационном воздействии, в процессе нагрева образца активно участвуют дефекты решетки как введенные намеренно, так и случайно вошедшие при синтезе материала. Поэтому изучение их роли в процессах переноса энергии необходимо для повышения эксплуатационных характеристик приборов. В настоящее время в термолюминесцентной дозиметрии получили широкое распространение широкозонные оксиды металлов (Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 и др.), хотя они и не лишены недостатков, в частности наличием нелинейности дозовой зависимости выхода ТЛ. Особенностью этих материалов является тот факт, что их радиационно-оптические и люминесцентные свойства во многом определяются присутствием кислородных вакансий в различных зарядовых состояниях. Однако в целом механизмы и закономерности протекания релаксационных процессов в условиях конкурирующего влияния глубоких ловушек изучены недостаточно, а имеющиеся в литературе сведения носят разрозненный несистематизированный характер. Следует подчеркнуть, что работа выполнена в коллективе, возглавляемом одним из ведущих специалистов в области термолюминесцентной дозиметрии профессором Коротковым В.С., что безусловно скажется на решении комплексных проблем, связанных с разработкой дозиметров с улучшенными характеристиками.

В связи с изложенным работа Никифорова С.В., посвященная установлению 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 является безусловно актуальной.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации составляет 402 страницы, в тексте 151 рисунок, 19 таблиц и список литературы из 531 наименования.

Во введении обоснована актуальность темы исследований, сформулирована цель и поставлены основные задачи, определены объекты исследований, отражена научная новизна и практическая значимость результатов, представлены положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен аналитический литературный обзор, посвященный известным моделям ТЛ, учитывающим перенос заряда в условиях конкурирующего влияния глубоких ловушек в рамках подхода, основанного на анализе кинетики люминесценции. Проведено также обобщение основных закономерностей влияния

глубоких центров на люминесцентные свойства широкозонных оксидов на основе экспериментальных и расчетных данных.

Во второй главе обоснован выбор методов и объектов исследований из числа широкозонных анион-дефектных оксидов металлов. Дано описание их физико-химических свойств и кристаллической структуры, способов изготовления образцов. Приведены результаты их аттестации методами люминесцентной и оптической спектроскопии.

В третьей главе приводятся результаты изучения влияния степени заселенности глубоких центров на выход люминесценции широкозонных оксидов. Классифицированы типы глубокие ловушек в оксиде алюминия, установлена их электронная либо дырочная природа. Показано, что конкуренция в захвате носителей заряда является общей закономерностью для ловушек различных типов в оксидах алюминия и магния, обоснована роль такой конкуренции в формировании ТЛ чувствительности материала к излучению.

В четвертой главе рассмотрены и обоснованы различные механизмы процессов переноса заряда в широкозонных оксидных диэлектриках в условиях температурной зависимости конкурирующего влияния глубоких центров. Получены новые экспериментальные доказательства существования этой зависимости в радиационно окрашенной и наноструктурной модификациях оксида алюминия. Установлена роль температурно-зависимой конкуренции в формировании люминесцентных свойств, связанных с тушением люминесценции, особенностей фототрансферной ТЛ и нелинейности дозовых зависимостей ТЛ отклика. Доказано, что причиной температурно-зависимой конкуренции в захвате носителей глубокими ловушками является процесс термической ионизации возбужденных состояний F-центров.

В пятой главе приводятся результаты исследования конкурирующих процессов в захвате носителей заряда с участием глубоких ловушек в образцах анион-дефектных кристаллов оксида алюминия, характеризующихся различной формой ТЛ кривой основного пика, обусловленного не только электронными, но и дырочными центрами захвата носителей заряда. Показано, что наличие в спектре ловушек основного ТЛ пика дырочных составляющих приводит к изменению в проявлении эффекта ТЛ сенситизации. Обоснована связь дырочных ловушек, ответственных за уширение ТЛ основного пика, с присутствием ионов неконтролируемых примесей, в частности, титана и кремния. Предложена обобщенная модель ТЛ основного пика в анион-дефектном оксиде алюминия, объясняющая целый комплекс экспериментально наблюдаемых люминесцентных свойств данного материала.

В шестой главе рассматриваются вопросы применения результатов исследований в люминесцентной дозиметрии ионизирующих излучений.

На основании проведенных исследований Никифоровым С.В. получен ряд важных принципиально новых результатов.

1. Классифицированы типы глубоких центров в анион-дефектном оксиде алюминия, имеющие электронную и дырочную природу.

2. Обоснованы механизмы сенситизации/десенситизации люминесценции широкозонных оксидов, обусловленные конкурирующим взаимодействием ловушек, способных захватывать носители разного знака, которое является универсальной закономерностью для центров захвата различной энергетической глубины в анион-дефектных оксидах алюминия и магния.

3. Доказано существование температурной зависимости конкурирующего взаимодействия ловушек различных типов на стадии термостимуляции в анион-дефектном оксиде алюминия, определяющей ТЛ свойства данного материала.

4. Установлено, что температурное тушение люминесценции в различных структурных модификациях анион-дефектного оксида алюминия и моноклинном диоксиде циркония обусловлено не только внутрицентровыми, но и внешними электронными процессами переноса заряда, в частности, захватом носителей на глубокие ловушки.

5. Экспериментально доказано существование термической ионизации возбужденных состояний F-центров, обуславливающей температурную зависимость конкурирующего влияния глубоких ловушек в анион-дефектном оксиде алюминия.

6. Обоснована дырочная природа центров, ответственных за уширение основного ТЛ пика анион-дефектных кристаллов оксида алюминия. Показано, что широкий основной пик ТЛ может быть описан суперпозицией ТЛ двух ловушек: низкотемпературной электронной и высокотемпературной дырочной.

7. Предложена обобщенная модель ТЛ основного пика в анион-дефектных кристаллах оксида алюминия, комплексно учитывающая процессы конкуренции в захвате носителей заряда с участием электронных и дырочных ловушек, безызлучательную рекомбинацию, а также конверсию центров F-типа при захвате носителей и термической ионизации.

В диссертации сформулированы следующие защищаемые положения, на анализе которых я остановлюсь.

1. Увеличение выхода ТЛ в основном пике анион-дефектных кристаллов оксида алюминия происходит за счет заполнения электронных глубоких ловушек, связанных с пиками ТЛ при 620-800 К и 880-900 К. Уменьшение выхода ТЛ вызывается заселением дырочных глубоких центров захвата, обуславливающих ТЛ пик при 825-840 К. Основанием для доказательства данного положения служат результаты исследования влияния ступенчатого заполнения и опустошения глубоких ловушек различной термической глубины на выход ТЛ в основном пике, имеющем электронную природу. Выводы данного положения подтверждаются также результатами измерения фототрансферной термолюминесценции и оптического поглощения кристаллов с пустыми и заполненными УФ-излучением глубокими ловушками. Данные последних измерений подтверждают электронную природу глубоких ловушек типа II и IV, заполняемых за счет ионизации F-центров.

2. Сенситизация и десенситизация люминесценции анион-дефектных оксидов алюминия и магния обусловлена конкурирующим влиянием глубоких центров и является универсальной закономерностью для ТЛ при наличии в оксиде ловушек различной природы и энергетической глубины. Данное положение обосновывается результатами комплексного исследования конкурирующих процессов в захвате носителей заряда между мелкими, основными и глубокими ловушками в оксиде алюминия, а также между ловушками пика ТЛ при 380 К и глубокими центрами в MgO.

3. Температурная зависимость вероятности захвата носителей на электронные глубокие ловушки на стадии термостимуляции является причиной возникновения температурного тушения люминесценции, а также зависимости эффективности сенситизации, степени сверхлинейности и выхода ФТТЛ от скорости нагрева образцов. Обоснованием данного защищаемого положения являются результаты, доказывающие наличие температурно-зависимого захвата на глубокие ловушки в радиационно-окрашенных кристаллах и ультрадисперсной модификации оксида алюминия, а также компьютерные расчеты кривых тушения люминесценции и дозовых зависимостей ТЛ при вариации скорости нагрева образцов.

4. Температурная зависимость конкурирующего взаимодействия ловушек в широкозонных анион-дефектных оксидах обусловлена существованием процесса термической ионизации возбужденных состояний F-центров. Доказательством наличия такого процесса является рост выхода ТЛ в основном пике монокристаллического и ультрадисперсного оксида алюминия с увеличением температуры УФ-возбуждения и отсутствие такого роста при возбуждении бета-источником. При этом экспериментальные доказательства существования эффекта ионизации возбужденных состояний F-центров подтверждены расчетами кинетики ТЛ.

5. Дырочные центры захвата, связанные с присутствием в материале неконтролируемых примесей титана и кремния, вызывают уширение высокотемпературной

части основного ТЛ обуславливает различие в механизмах конкурирующего взаимодействия основных и глубоких ловушек в образцах с узким и широким ТЛ пиками. Дырочная природа данных центров обосновывается исследованием изменения отношения интенсивностей полос ТЛ F- и F+-центров с ростом температуры для образцов с различной шириной пика. В образцах с широким пиком вклад F+-центров в высокотемпературную часть пика является более существенным. Взаимосвязь дырочных ловушек с примесями титана и кремния подтверждается данными ИКЛ-спектроскопии и рентгеновского микроанализа.

6. Предложенная обобщенная кинетическая модель ТЛ основного пика в анион-дефектных кристаллах оксида алюминия, учитывающая процессы переноса заряда с температурно-зависимым захватом носителей на глубокие электронные ловушки, а также участие дырочных центров в конкурирующих процессах, объясняет основные экспериментально наблюдаемые эффекты в люминесценции исследуемых кристаллов. Необходимость учета в модели всех локализованных дефектных состояний и переходов между ними доказывается в диссертационной работе экспериментально и обосновывается данными моделирования кинетики люминесцентного процесса.

По работе имеются следующие замечания.

Имеются замечания по работе:

1. Модель ТЛ кристаллов с конкурирующими ловушками описана совокупностью дифференциальных уравнений с большим количеством констант, значений исходных концентраций. Очевидно, что результат решения такой системы уравнений зависит от выбора значений (соотношения значений) начальных параметров. В диссертации обоснованию выбора значений этих параметров уделено недостаточно внимания.
2. Исследуемые кристаллы оксида алюминия содержат большие концентрации примесей, в том числе и отличающихся от матричных ионов валентностью (стр.89). Концентрации Mg могут достигать 1 мол.%, т.е 10^{21} см⁻³ (стр.93). Очевидно, с магнием вводятся и компенсирующие заряд дефекты, формируются комплексные дефекты. Есть ли проявления влияния комплексных дефектов на стимулируемые радиацией процессы?
3. Выполнены исследования ТЛ монокристаллических и керамических образцов. Выяснение различия процессов, стимулированных внешним воздействием в таких материалах чрезвычайно важно для практики и науки. К сожалению, этому в работе уделено недостаточно внимания. Совокупность представленных результатов показывает только подобие или различие измеренных характеристик (см. например, стр.127,111). Различие объясняется либо влиянием разницы в проведении эксперимента (разная толщина образцов), либо изменением глубины ловушек. Хотелось бы видеть более глубокий анализ полученных результатов.
4. Имеются замечания к изложению и оформлению результатов исследований в диссертации.
 - 4.1. Неудачно сделаны обозначения кривых на рисунках: фигурными символами. В таком представлении трудно различить кривые в тексте диссертации, и почти невозможно в автореферате.
 - 4.2. На стр. 118 на рисунке не показана погрешность измерений выхода ТЛ, что важно для анализа. Не приведена погрешность измерений и в описании установки в разделе 2.3.1.
 - 4.3. Зачем повторяется простая формула для расчета энергии активации на стр.46 и 234?
 - 4.4. Почему (Рис.2.14 и 2.15) в спектрах термохимически и радиационно окрашенных кристаллах различно содержание Ti^{3+} ? Разные кристаллы?
 - 4.5. На стр. 129 не проставлена размерность константы с.

Перечисленные замечания не снижают в целом высокую оценку работы, надеюсь будут полезными в дальнейших научных исследованиях.

Полученные в работе результаты являются достоверными, а выводы и защищаемые положения – обоснованными, что, в частности, обеспечивается

использованием апробированных экспериментальных методик, а также внутренней согласованностью полученных результатов.

Практическая значимость работы заключается в следующем. Разработанные кинетические модели ТЛ могут быть использованы для теоретического анализа, обоснования и расчета ТЛ свойств других широкозонных диэлектриков. На основе результатов исследования влияния заселенности глубоких центров на люминесцентные свойства анион-дефектных кристаллов Al_2O_3 автором предложены и защищены патентами РФ способы улучшения свойств и расширения практического применения детекторов ионизирующих излучений ТЛД-500К на основе Al_2O_3 для регистрации высоких доз импульсных электронных пучков, а также смешанных гамма-нейтронных полей.

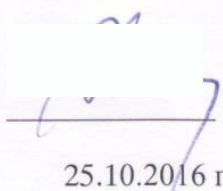
Работа хорошо апробирована. Ее основные результаты докладывались на более чем 30 международных научных конференциях, опубликованы в 35 работах, входящих в число рекомендованных ВАК РФ для публикации материалов диссертационных работ, и шести патентах РФ.

Автореферат диссертации соответствует содержанию и структуре диссертации и адекватно отражает полученные в работе результаты.

Результаты диссертационной работы С.В. Никифорова можно квалифицировать как научное достижение в области физики конденсированного состояния вещества, связанное с установлением закономерностей протекания процессов переноса заряда в широкозонных анион-дефектных оксидах в условиях конкурирующего влияния глубоких центров захвата.

Диссертация Никифорова С.В. по актуальности, новизне, масштабу проведенных в ней исследований и по совокупности полученных результатов соответствует паспорту специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния, а также критериям п.9 и другим требованиям Положения о присуждении ученых степеней, предъявляемым к 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, профессор,
профессор кафедры лазерной и
световой техники Института
физики высоких технологий
ФГАОУ ВО «Национальный
исследовательский Томский
политехнический университет»



Виктор Михайлович Лисицын

25.10.2016 г.

Телефон (3822) 419831

Электронный адрес: lisitsyn@tpu.ru

Адрес организации: Ленина пр., 30, Томск, 634050

Подпись профессора Лисицына В.М.

Ученый секретарь университета

Ананьева О.А.

