

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи

Никифоров Сергей Владимирович

**ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДОВ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ  
АНИОН-ДЕФЕКТНЫХ ОКСИДОВ С ГЛУБОКИМИ  
ЛОВУШКАМИ**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

Научный консультант:

доктор технических наук, профессор

Кортов Всеволод Семенович

Екатеринбург – 2016

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	9
<b>1 ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В УСЛОВИЯХ КОНКУРЕНЦИИ МЕЖДУ РАЗЛИЧНЫМИ ТИПАМИ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ СОСТОЯНИЙ. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР</b> .....	19
<b>1.1 Общие принципы анализа кинетики     термолюминесценции</b> .....	20
1.1.1 Зонная схема обобщенной модели ТЛ в широкозонных материалах .....	20
1.1.2 Дифференциальные кинетические уравнения .....	22
1.1.3 Общие подходы к решению систем кинетических уравнений .....	25
1.1.4 Кинетические параметры .....	27
1.1.5 Краткий обзор основных типов кинетических моделей ТЛ .....	30
<b>1.2 Экспериментальные методы обнаружения глубоких     ловушек</b> .....	32
1.2.1 Регистрация высокотемпературной ТЛ .....	32
1.2.2 Фототрансферная термолюминесценция .....	33
1.2.3 Фототермостимулированная люминесценция .....	35
1.2.4 Другие косвенные методы .....	36
<b>1.3 Кинетические модели ТЛ, учитывающие конкурирующие     процессы переноса заряда</b> .....	40
1.3.1 Модель конкурирующих электронных ловушек .....	40
1.3.2. Модель конкурирующих центров рекомбинации .....	49
1.3.3. Модель одновременной конкуренции между электронными ловушками и центрами рекомбинации .....	52
<b>1.4 Постановка задач исследований</b> .....	55

<b>2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ</b> .....	60
<b>2.1 Обоснование выбора изучаемых объектов и методов проводимых исследований</b> .....	60
<b>2.2 Характеристика объектов исследований и изготовление образцов</b> .....	62
2.2.1 Анион-дефектные монокристаллы $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	62
2.2.1.1 <i>Кристаллическая структура и физико-химические свойства</i> .....	62
2.2.1.2 <i>Создание анионных дефектов</i> .....	63
2.2.2 Анион-дефектная ультрадисперсная керамика $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	66
2.2.3 Наноструктурный моноклинный диоксид циркония .....	70
2.2.3.1 <i>Кристаллическая структура и физико-химические свойства</i> .....	70
2.2.3.2 <i>Изготовление образцов</i> .....	70
2.2.4 Ультрадисперсная керамика оксида магния .....	73
2.2.4.1 <i>Кристаллическая структура и физико-химические свойства</i> .....	73
2.2.4.2 <i>Синтез образцов</i> .....	73
<b>2.3 Основные методы проведения экспериментальных и теоретических исследований</b> .....	76
2.3.1 Экспериментальный комплекс для измерения ТЛ .....	76
2.3.2 Экспериментальная установка для оптического возбуждения образцов и регистрации ОСЛ .....	79
2.3.3 Источники излучений для возбуждения ТЛ и ОСЛ .....	81
2.3.4 Измерение спектров свечения и возбуждения фотолюминесценции .....	83
2.3.5 Измерение спектров оптического поглощения .....	83
2.3.6 Измерение спектров импульсной катодолюминесценции .....	83

2.3.7	Использованные расчетные методы .....	84
<b>2.4</b>	<b>Аттестация образцов методами люминесцентной и оптической спектроскопии .....</b>	<b>85</b>
2.4.1	Анион-дефектные монокристаллы $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	85
2.4.2	Анион-дефектные ультрадисперсные керамики оксида алюминия .....	93
2.4.3	Наноструктурные компакты оксида циркония .....	96
2.4.4	Ультрадисперсные керамики оксида магния .....	98
<b>2.5</b>	<b>Выводы .....</b>	<b>102</b>
<b>3</b>	<b>МЕХАНИЗМЫ СЕНСИТИЗАЦИИ И ДЕСЕНСИТИЗАЦИИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В ОКСИДНЫХ ДИЭЛЕКТРИКАХ .....</b>	<b>104</b>
<b>3.1</b>	<b>Высокотемпературная ТЛ анион-дефектного оксида алюминия после возбуждения различными видами излучений .....</b>	<b>104</b>
3.1.1	УФ-возбуждение .....	105
3.1.2	Рентгеновское излучение .....	112
3.1.3	Бета-излучение .....	113
3.1.4	Импульсный электронный пучок .....	115
<b>3.2</b>	<b>Влияние состояния заселенности глубоких ловушек на ТЛ пика при 450 К .....</b>	<b>116</b>
3.2.1	Заполнение глубоких ловушек при многократном повторении циклов «облучение-нагрев» .....	117
3.2.2	ТЛ сенситизация после заполнения глубоких ловушек при постоянной температуре .....	119
3.2.2.1	<i>Влияние начальной ТЛ чувствительности .....</i>	<i>119</i>
3.2.2.2	<i>Спектральные особенности ТЛ сенситизации .....</i>	<i>120</i>
3.2.2.3	<i>Связь эффектов сенситизации и сверхлинейности .....</i>	<i>124</i>
3.2.2.4	<i>ТЛ сенситизация анион-дефектной ультрадисперсной керамики <math>\alpha</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .....</i>	<i>126</i>

3.2.2.5 Влияние заполнения глубоких ловушек на форму ТЛ кривой .....	132
3.2.3 ТЛ сенситизация после ступенчатого заполнения и опустошения глубоких ловушек при разных температурах .....	134
3.2.3.1 Заполнение глубоких ловушек УФ-излучением .....	135
3.2.3.2 Заполнение глубоких ловушек рентгеновским излучением .....	136
3.2.3.3 Заполнение глубоких ловушек импульсным электронным пучком .....	138
<b>3.3 Физическая интерпретация эффектов сенситизации и         десенситизации. Электронные и дырочные глубокие центры         захвата в анион-дефектном <math>\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3</math> .....</b>	<b>139</b>
<b>3.4 Сенситизация ТЛ мелких ловушек в АДК         оксида алюминия .....</b>	<b>148</b>
3.4.1 Кинетические параметры ТЛ мелких ловушек .....	148
3.4.2 Конкурирующее взаимодействие мелких ловушек с глубокими центрами захвата .....	153
3.4.3 Влияние заселенности основных ловушек на параметры ТЛ пика при 350 К .....	157
<b>3.5 Сенситизация ОСЛ в АДК оксида алюминия .....</b>	<b>160</b>
3.5.1 Связь эффектов ТЛ и ОСЛ основных ловушек .....	160
3.5.2 Влияние заселенности глубоких центров на параметры ОСЛ .....	163
<b>3.6 ТЛ глубоких ловушек и сенситизация в анион-дефектном         оксиде магния .....</b>	<b>170</b>
3.6.1 Особенности ТЛ глубоких ловушек в MgO .....	171
3.6.2 Изменение ТЛ чувствительности .....	175
<b>3.7 Выводы .....</b>	<b>178</b>

<b>4 ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОНКУРИРУЮЩЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛОВУШЕК В ШИРОКОЗОННЫХ ОКСИДАХ</b> .....	182
<b>4.1 Модель конкурирующих электронных ловушек,     учитывающая температурную зависимость вероятности     захвата на глубокие центры</b> .....	183
<b>4.2 Эффекты, связанные с тушением ТЛ в основном пике</b> .....	186
4.2.1 Радиационно окрашенные монокристаллы оксида алюминия .....	186
4.2.2 Ультрадисперсная анион-дефектная керамика $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .....	188
4.2.3 Влияние глубокой ловушки типа I на зависимость выхода ТЛ от скорости нагрева .....	190
4.2.4 ФТВ основного пика АДК оксида алюминия после заполнения глубоких ловушек импульсным электронным пучком .....	191
<b>4.3 Эффекты, связанные с тушением ТЛ глубоких ловушек</b> .....	194
4.3.1 «Хромовый» пик при 570 К .....	194
4.3.2 Пик при 735 К .....	200
<b>4.4 Особенности фототрансферной термолюминесценции</b> .....	203
<b>4.5 Роль глубоких ловушек в формировании сверхлинейности     дозовой зависимости ТЛ отклика</b> .....	206
4.5.1 Результаты эксперимента .....	208
4.5.2 Результаты расчета .....	210
<b>4.6 Температурная ионизация F-центров в анион-дефектном     оксиде алюминия</b> .....	217
4.6.1 Экспериментальные подтверждения существования термической ионизации F-центров .....	218
4.6.2 Зонная схема и математическое описание модели .....	221
4.6.3 Результаты моделирования .....	226

4.6.3.1 Температурная зависимость заполнения ловушек .....	226
4.6.3.2 Температурное тушение люминесценции .....	228
4.6.3.3 Термостимулированная проводимость .....	231
<b>4.7 Температурное тушение люминесценции в моноклинном диоксиде циркония .....</b>	<b>232</b>
4.7.1 Зависимость квантового выхода ФЛ от температуры .....	233
4.7.2 ТЛ наноструктурного оксида циркония и ее кинетические параметры .....	235
4.7.3 Влияние скорости нагрева на выход ТЛ наноструктурного $ZrO_2$ .....	239
4.7.4 Физическая интерпретация механизма и параметров температурного тушения люминесценции .....	242
<b>4.8 Выводы .....</b>	<b>246</b>
<b>5 РОЛЬ ДЫРОЧНЫХ ЛОВУШЕК В МЕХАНИЗМЕ КОНКУРИРУЮЩИХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА .....</b>	<b>248</b>
<b>5.1 Учет сложной структуры основного ТЛ пика в эффектах конкурирующего влияния глубоких ловушек .....</b>	<b>249</b>
5.1.1 Экспериментальные факты .....	249
5.1.2 Теоретическое рассмотрение .....	256
5.1.2.1 Модель, содержащая два центра свечения .....	257
5.1.2.2 Модель, содержащая один центр люминесценции .....	262
<b>5.2 Влияние дырочных основных ловушек на ТЛ пика при 350 К .....</b>	<b>268</b>
<b>5.3 Природа ловушек, ответственных за уширение основного ТЛ пика АДК оксида алюминия .....</b>	<b>271</b>
5.3.1 Примесь титана .....	272
5.3.2 Примесь кремния .....	275
<b>5.4 ФТТЛ с участием дырочных центров в АДК оксида алюминия .....</b>	<b>278</b>
<b>5.5 Обобщенная модель ТЛ анион-дефектного</b>	

оксида алюминия .....	283
5.6 Выводы .....	292
<b>6 ПРИМЕНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИСЛЕДОВАНИЙ В ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ ДОЗИМЕТРИИ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ .....</b>	<b>294</b>
<b>6.1 Факторы, влияющие на сверхлинейность дозовой     характеристики .....</b>	<b>295</b>
6.1.1 Влияние шага изменения дозы .....	295
6.1.2 Дозовые зависимости ТЛ отклика при различном исходном состоянии заселенности глубоких центров .....	297
6.1.3 Дозовые зависимости ТЛ отклика для образцов с различной ТЛ чувствительностью .....	299
<b>6.2 Сублинейность дозовых зависимостей выхода ТЛ .....</b>	<b>302</b>
<b>6.3 Регистрация высокодозных импульсных электронных     пучков .....</b>	<b>311</b>
<b>6.4 Модификация дозиметрических свойств ТЛ     детекторов на основе АДК оксида алюминия .....</b>	<b>322</b>
<b>6.5 Оптимизация эксплуатации детекторов ТЛД-500К .....</b>	<b>325</b>
6.5.1 Повторное измерение дозиметрического ТЛ сигнала .....	325
6.5.2 Способ термолучевой подготовки к экспозициям ТЛ детекторов ионизирующих излучений на основе оксида алюминия .....	328
6.5.3 Способ измерения дозы, накопленной при повышенной температуре окружающей среды .....	330
<b>6.6 Дозиметрия нейтронов и смешанных полей .....</b>	<b>333</b>
<b>6.7 Выводы .....</b>	<b>339</b>
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>341</b>
<b>СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ .....</b>	<b>346</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>347</b>



## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы

Исследование процессов переноса заряда в широкозонных диэлектриках является актуальной проблемой физики конденсированного состояния, поскольку указанные процессы определяют многие радиационно-оптические и люминесцентные свойства материалов. К одним из наиболее интенсивно изучаемых физических эффектов, связанных с протеканием таких процессов, относится термолюминесценция (ТЛ), что обусловлено ее успешным применением для решения фундаментальных задач, связанных с термоактивационной спектроскопией дефектных центров. Известно также широкое практическое использование термолюминесценции (дозиметрия ионизирующих излучений, определение возраста геологических и археологических объектов, измерение температуры в труднодоступных местах и агрессивных средах и т.п.). Анализ кинетики ТЛ, заключающийся в рассмотрении временных зависимостей концентраций носителей заряда при их переносе между различными типами локализованных дефектных состояний, позволяет в ряде случаев установить механизм люминесцентного процесса и найти математическое описание его закономерностей. Особый интерес представляет изучение процессов переноса заряда в условиях конкурирующего влияния глубоких ловушек. Изменение состояния их заселенности приводит к перераспределению вероятностей процессов переноса носителей заряда между дефектными центрами и делокализованными зонами как при облучении, так и при термостимуляции и, следовательно, к изменению люминесцентных свойств материала.

Глубокие ловушки весьма распространены в широкозонных диэлектриках. К началу наших исследований многими авторами (R. Chen, S.W.S. McKeever, V. Pagonis, C.M. Sunta и др.) были экспериментально изучены и теоретически обоснованы такие эффекты, связанные с конкурирующим влиянием глубоких ловушек, как изменение ТЛ чувствительности люминофора к излучению

(сенситизация/десенситизация) и сверхлинейность дозовой зависимости ТЛ отклика. Для их описания использовались модели конкурирующих ловушек и центров рекомбинации.

Анализ литературных данных показывает, что вышеперечисленные эффекты слабо изучены для широкозонных оксидов металлов ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  и др.). Сведения о глубоких центрах захвата в них крайне немногочисленны, недостаточно исследована их электронная или дырочная природа. Особенность указанных выше материалов заключается в том, что их радиационно-оптические и люминесцентные свойства во многом определяются присутствием кислородных вакансий в различных зарядовых состояниях. Создание большой концентрации анионных дефектов в оксидных диэлектриках позволяет получить высокий выход люминесценции, что делает эти материалы перспективными объектами для изучения кинетики конкурирующих процессов переноса заряда с участием глубоких ловушек. Особый интерес представляет исследование роли глубоких ловушек в формировании люминесцентных свойств ультрадисперсных структурных модификаций оксидных материалов, отличающихся от объемных аналогов развитой поверхностью и скоростью накопления радиационных дефектов. С практической точки зрения наноструктурные оксидные люминофоры являются перспективными материалами для высокодозной (1 – 100 кГр) дозиметрии ионизирующих излучений в силу их повышенной радиационной стойкости.

Таким образом, необходимость решения задачи установления механизмов и закономерностей протекания конкурирующих процессов переноса заряда в широкозонных оксидах с глубокими ловушками определяет актуальность проведения систематических экспериментальных и теоретических исследований люминесцентных свойств анион-дефектных оксидных материалов при воздействии различных видов ионизирующих излучений. Установленные закономерности релаксационных процессов с участием глубоких центров, разработанные модели и механизмы позволяют внести заметный вклад в развитие фундаментальных основ физики конденсированного состояния, а также разработать физические основы для

улучшения дозиметрических свойств люминесцентных детекторов ионизирующих излучений и расширения функциональных возможностей их применения.

**Цели и задачи работы.** Цель настоящей работы – установление общих закономерностей и механизмов процессов переноса заряда в условиях конкурирующего влияния глубоких центров, а также оценка их роли в формировании люминесцентных свойств анион-дефектных широкозонных оксидных диэлектриков.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Выбрать объекты исследования из числа анион-дефектных широкозонных оксидов, обладающих высокой ТЛ чувствительностью к излучению и характеризующихся наличием высокотемпературных ТЛ пиков. Провести идентификацию собственных и примесных центров в исследуемых материалах методами люминесцентной и оптической спектроскопии.

2. Экспериментально подтвердить существование глубоких ловушек в изучаемых объектах при возбуждении различными видами излучений. Установить температурные диапазоны ТЛ для конкретных типов глубоких ловушек. Обосновать электронную или дырочную природу глубоких центров захвата в исследуемых материалах.

3. Экспериментально исследовать закономерности влияния изменения состояния заселенности ловушек различной энергетической глубины на выход люминесценции широкозонных анион-дефектных оксидов, обосновать универсальность механизма конкурирующего взаимодействия центров захвата в исследуемых объектах.

4. Расширить экспериментальные доказательства и теоретические представления о температурной зависимости вероятности захвата носителей заряда на глубокие ловушки в различных структурных модификациях широкозонных оксидов, отличающихся способами создания кислородных вакансий и размером частиц. Оценить вклад термической ионизации возбужденных состояний центров свечения, созданных анионными дефектами, в экспериментально наблюдаемые закономерности ТЛ в широкозонных оксидах.

5. Экспериментально и теоретически исследовать особенности влияния глубоких центров захвата на люминесцентные свойства фосфоров, имеющих сложную энергетическую структуру основных ТЛ-активных ловушек, содержащих в своем составе электронную и дырочную компоненты. Теоретически обосновать роль глубоких дырочных центров в формировании сублинейности дозовых зависимостей ТЛ отклика люминофора.

6. На основе установленных закономерностей и механизмов влияния глубоких центров на люминесцентные свойства анион-дефектных широкозонных оксидных диэлектриков обосновать принципы управления их радиационно-оптическими свойствами за счет изменения состояния заселенности глубоких центров захвата; разработать практические рекомендации по расширению их функциональных возможностей в люминесцентной дозиметрии ионизирующих излучений.

**Объекты исследования.** В качестве основных объектов исследования были выбраны анион-дефектные монокристаллы оксида алюминия, окрашенные термохимически при выращивании в восстановительных условиях в присутствии углерода. Данные кристаллы используются в качестве ТЛ детекторов ионизирующих излучений ТЛД-500К. Для обоснования универсальности изучаемых в работе закономерностей протекания процессов переноса заряда с участием глубоких ловушек применялись образцы других модификаций анион-дефектного оксида алюминия, отличающиеся размером зерна (ультрадисперсная керамика) и способом создания кислородных вакансий (радиационно окрашенные монокристаллы), а также другие анион-дефектные широкозонные оксиды ( $ZrO_2$  и  $MgO$ ).

**Методы и методология исследований.** Основным применяемым в работе экспериментальным методом является термостимулированная люминесценция. Наряду с термическим, для анализа механизмов процессов переноса заряда применялись методы оптического освобождения носителей из ловушек, сопровождающиеся явлениями оптически стимулированной люминесценции и фототрансферной ТЛ. В качестве вспомогательных в работе используются методы

оптической и люминесцентной спектроскопии (оптическое поглощение, фотолюминесценция, импульсная катодолюминесценция). Для теоретического анализа изучаемых механизмов люминесценции в работе использовался подход, основанный на расчетах кинетики релаксационных процессов. Данный подход дает возможность с определенной степенью достоверности установить механизм микропроцесса или сделать выбор между несколькими механизмами при анализе экспериментальных результатов. Кроме того, изучение кинетики ТЛ позволяет оценить важнейшие характеристики дефектных центров, в том числе и глубоких ловушек.

### **Научная новизна работы**

В диссертационной работе впервые решены следующие задачи:

1. Классифицированы типы глубоких центров в анион-дефектном оксиде алюминия, имеющие электронную (пики ТЛ при 620 – 800 К и 880 – 900 К) и дырочную (пик ТЛ при 825 – 840 К) 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, связанные с температурным тушением люминесценции, а также эффекты влияния скорости нагрева на фототрансферную термолюминесценцию (ФТТЛ), сенситизацию и степень сверхлинейности дозовой зависимости ТЛ отклика.

4. Установлено, что температурное тушение люминесценции в различных структурных модификациях анион-дефектного оксида алюминия и моноклинном диоксиде циркония не описывается классическим внутрицентровым механизмом Мотта-Зейтца, а обусловлено внешними электронными процессами переноса заряда, в частности, захватом носителей на глубокие ловушки.

5. Экспериментально доказано существование термической ионизации возбужденных состояний F-центров, учет которой в кинетической модели ТЛ конкурирующих электронных ловушек позволил подтвердить ее связь с температурной зависимостью вероятности захвата на глубокие электронные ловушки и обосновать основные особенности люминесценции анион-дефектного оксида алюминия.

6. Обоснована дырочная природа центров, ответственных за уширение основного ТЛ пика анион-дефектных кристаллов оксида алюминия, и проведено моделирование конкурирующих процессов переноса заряда для кристаллов с широким основным пиком, обусловленным 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. Модель объясняет основные экспериментально наблюдаемые ТЛ свойства исследуемых кристаллов.

### **Защищаемые положения**

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.

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.

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.

4. Температурная зависимость конкурирующего взаимодействия ловушек в широкозонных анион-дефектных оксидах обусловлена существованием процесса термической ионизации возбужденных состояний F-центров.

5. Дырочные центры захвата, связанные с присутствием в материале неконтролируемых примесей титана и кремния, вызывают уширение высокотемпературной части основного ТЛ пика анион-дефектных кристаллов оксида алюминия, что обуславливает различия в механизмах конкурирующего взаимодействия основных и глубоких ловушек в образцах с узким и широким ТЛ пиками.

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.

### **Научная значимость**

Совокупность полученных результатов, обобщений и выводов диссертационной работы можно квалифицировать как научное достижение в области физики конденсированного состояния вещества, связанное с установлением закономерностей протекания процессов переноса заряда в широкозонных анион-дефектных оксидных диэлектриках в условиях конкурирующего влияния глубоких центров захвата. Разработанные кинетические модели и механизмы вносят существенный вклад в понимание причинно-следственной связи люминесцентных свойств анион-дефектных оксидов с особенностями транспорта носителей заряда между различными локализованными дефектными состояниями. Полученные результаты являются базой для разработки научных основ целенаправленного управления ТЛ свойствами оксидных

материалов и создают научные предпосылки для их направленной модификации и расширения функциональных возможностей.

### **Практическая значимость**

1. Разработанные кинетические модели ТЛ могут быть использованы для теоретического анализа, обоснования и расчета ТЛ свойств других широкозонных диэлектриков.

2. На основе результатов исследования влияния заселенности глубоких центров на люминесцентные свойства анион-дефектных кристаллов  $Al_2O_3$  предложены и защищены патентами РФ способы:

- термооптической обработки ТЛ детекторов на основе данного материала, улучшающей их дозиметрические характеристики;
- повторного измерения дозы детекторами ТЛД-500К;
- термолучевой подготовки к экспозициям ТЛ детекторов;
- измерения дозы, накопленной при повышенной температуре окружающей среды;
- регистрации тепловых нейтронов в смешанных гамма-нейтронных полях.

3. При изучении дозовых зависимостей ТЛ образцов оксидов алюминия, магния и циркония показана принципиальная возможность их использования в качестве высокодозных детекторов импульсных электронных пучков в диапазоне доз 1 – 100 кГр.

### **Личный вклад автора**

Диссертационная работа является итогом многолетней (с 1995 г.) работы автора на кафедре «Физические методы и приборы контроля качества» в ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина». Общая постановка задач исследований, выбор путей их решения, обобщение результатов, формулировка защищаемых положений и выводов диссертации принадлежат лично автору. В работах, опубликованных в соавторстве, автору принадлежат результаты, сформулированные в защищаемых положениях и выводах. Интерпретация части результатов исследования температурно-зависимого захвата на глубокие ловушки в анион-дефектных кристаллах оксида



алюминия была выполнена совместно с профессором И.И. Мильманом. Измерения оптически индуцированных эффектов в данных кристаллах проведены совместно с к.ф.-м.н. Е.В. Моисейкиным. Результаты изучения ТЛ свойств мелких ловушек в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  вошли в кандидатскую диссертацию Э.З. Садыковой (2007 г.), у которой автор являлся научным консультантом.

### **Достоверность и апробация работы**

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием широкого набора экспериментальных и расчетных методик, согласованностью основных результатов и выводов с данными других авторов.

Результаты исследований, изложенные в диссертации и сформулированные в защищаемых положениях, докладывались и обсуждались в ходе выступлений с устными и стендовыми докладами на всероссийских и международных научных конференциях и симпозиумах, в том числе на Европейских и Международных конференциях по люминесцентным детекторам и преобразователям ионизирующих излучений (LUMDETR) (Устрон, Польша, 1997; Рига, Латвия, 2000; Прага, Чехия, 2003; Львов, Украина, 2006; Краков, Польша, 2009; Галле, Германия, 2012; Тарту, Эстония, 2015); Международных конференциях по твердотельной дозиметрии (SSD) (Бургос, Испания, 1998; Афины, Греция, 2001; Нью-Хэйвен, США, 2004; Делфт, Нидерланды, 2007; Ресифи, Бразилия, 2013); Международных конференциях по радиационной физике и химии неорганических материалов (RPC) (Томск, Россия, 1996, 1999, 2000, 2003, 2006, 2012, 2014; Астана, Казахстан, 2009); 3-й Международной конференции "Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах" (Томск, Россия, 2002); 8-й Международной конференции "Физико-химические процессы в неорганических материалах" (Кемерово, Россия, 2002); 2-й и 3-й международной конференции "Физические аспекты люминесценции сложных оксидных диэлектриков (LOD) (Львов, Украина, 2002; Харьков, Украина, 2004); 2-й международной конференции по радиационной физике SCORPh-2003 (Каракол, Киргизстан, 2003); 15-й Международной конференции по дефектам в диэлектрических материалах (Рига,

Латвия, 2004); Международном круглом столе по современным широкозонным материалам для радиационных детекторов (Синайя, Румыния, 2007); 2-й Всероссийской конференции по наноматериалам (Новосибирск, Россия, 2007); 15-й Международной конференции по люминесценции и оптической спектроскопии конденсированных сред (Лион, Франция, 2008); 4-м Уральском семинаре «Люминесцентные материалы и твердотельные детекторы ионизирующих излучений» (ТТД-2008) (Екатеринбург, Россия, 2008); 2-й Международной научной конференции «Наноструктурные материалы-2010: Беларусь-Россия-Украина (НАНО-2010)» (Киев, Украина, 2010); Международной конференции «Функциональные материалы» (Партенит, Украина, 2011); 7-й Международной научной конференции «Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах» (Минск, Беларусь, 2013); 2-й и 3-й Международной конференции по радиации и дозиметрии в различных областях деятельности (RAD) (Ниш, Сербия, 2014; Будва, Черногория, 2015). По материалам выступлений на указанных конференциях опубликовано 38 тезисов.

**Публикация результатов работы.** Основное содержание диссертации отражено в 41 статье в ведущих рецензируемых иностранных и российских журналах, а также шести патентах РФ.

**Структура и объем работы.** Диссертация содержит введение, шесть глав, заключение и список литературы. Общий объем диссертации составляет 402 страницы, в том числе 151 рисунок, 19 таблиц и список литературы из 531 наименования.

# **1 ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В УСЛОВИЯХ КОНКУРЕНЦИИ МЕЖДУ РАЗЛИЧНЫМИ ТИПАМИ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ СОСТОЯНИЙ. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР**

Термолюминесценция кристаллофосфоров является разновидностью релаксационных процессов в конденсированных средах, возникающих при переходе системы из неравновесного состояния в равновесное. При этом ее механизм во многом определяется закономерностями протекания во времени различных процессов переноса заряда между делокализованными энергетическими зонами и дефектными центрами. Изучение таких процессов осуществляется в рамках кинетических представлений. Описание кинетики термостимулированных процессов в широкозонных диэлектриках производится в рамках зонной теории твердого тела с помощью уравнений баланса, составляемых на основе представлений кинетики химических реакций [1,2]. Анализ сводится к выбору подходящей модели, в рамках которой достигается наилучшее описание экспериментальных данных, и количественной оценке основных параметров релаксационного процесса. Иногда моделирование кинетики ТЛ позволяет предсказать появление новых закономерностей протекания процессов переноса заряда при радиационных воздействиях.

Кинетика различных видов люминесценции интенсивно изучается, начиная с середины XX века. Различные аспектам кинетики люминесценции при фотовозбуждении посвящены отечественные монографии [3,4]. В них были установлены основные закономерности стационарной люминесценции, а также ее разгорания и затухания, в случаях присутствия нескольких типов электронных и дырочных ловушек. Интенсивное изучение кинетики ТЛ началось в 1945 г. с пионерских работ Рэндалла и Вилкинса [5,6], в которых анализировалась простейшая двухуровневая модель ТЛ в условиях малой вероятности повторного

захвата на ловушки. Различные вопросы теории ТЛ в рамках кинетических представлений обобщены в ряде обзорных статей и монографий [7-18].

Особым классом кинетических моделей ТЛ являются модели, учитывающие процессы конкуренции в захвате носителей заряда между различными типами дефектных центров, в частности, с участием глубоких ловушек. Несмотря на многочисленные исследования, проблема влияния глубоких центров на люминесцентные свойства кристаллофосфоров, в частности, на основе широкозонных оксидов, до конца не решена и требует детального рассмотрения.

Данный обзор посвящен:

1) анализу известных моделей ТЛ, учитывающих перенос заряда в условиях конкурирующего взаимодействия между локализованными состояниями, в рамках подхода, основанного на анализе кинетики люминесценции;

2) обобщению основных закономерностей влияния глубоких центров на люминесцентные свойства широкозонных материалов на основе экспериментальных и расчетных данных;

3) выявлению нерешенных проблем и постановке задач исследований.

## **1.1 Общие принципы анализа кинетики термолюминесценции**

### **1.1.1 Зонная схема обобщенной модели ТЛ в широкозонных материалах**

Обобщенная энергетическая зонная схема, описывающая механизм ТЛ в широкозонных диэлектриках, представлена на Рисунке 1.1. Поглощение излучения с энергией, большей ширины запрещенной зоны материала, приводит к генерации пар высокоэнергетичных электронов и дырок (переход  $X$ ). Образовавшиеся после их термализации [19,20] свободные носители заряда (электроны в зоне проводимости и дырки в валентной зоне) могут захватываться электронными ( $N_i$ ) или дырочными ( $M_j$ ) ловушками (переходы  $A_i$  и  $B_j$  соответственно). При последующей термостимуляции захваченные носители высвобождаются из ловушек в делокализованные зоны (переходы  $P_i$  и  $P_j$ ) с последующей

рекомбинацией (переходы  $A_{mj}$  и  $B_{mi}$ ). В случае излучательной рекомбинации наблюдается ТЛ.

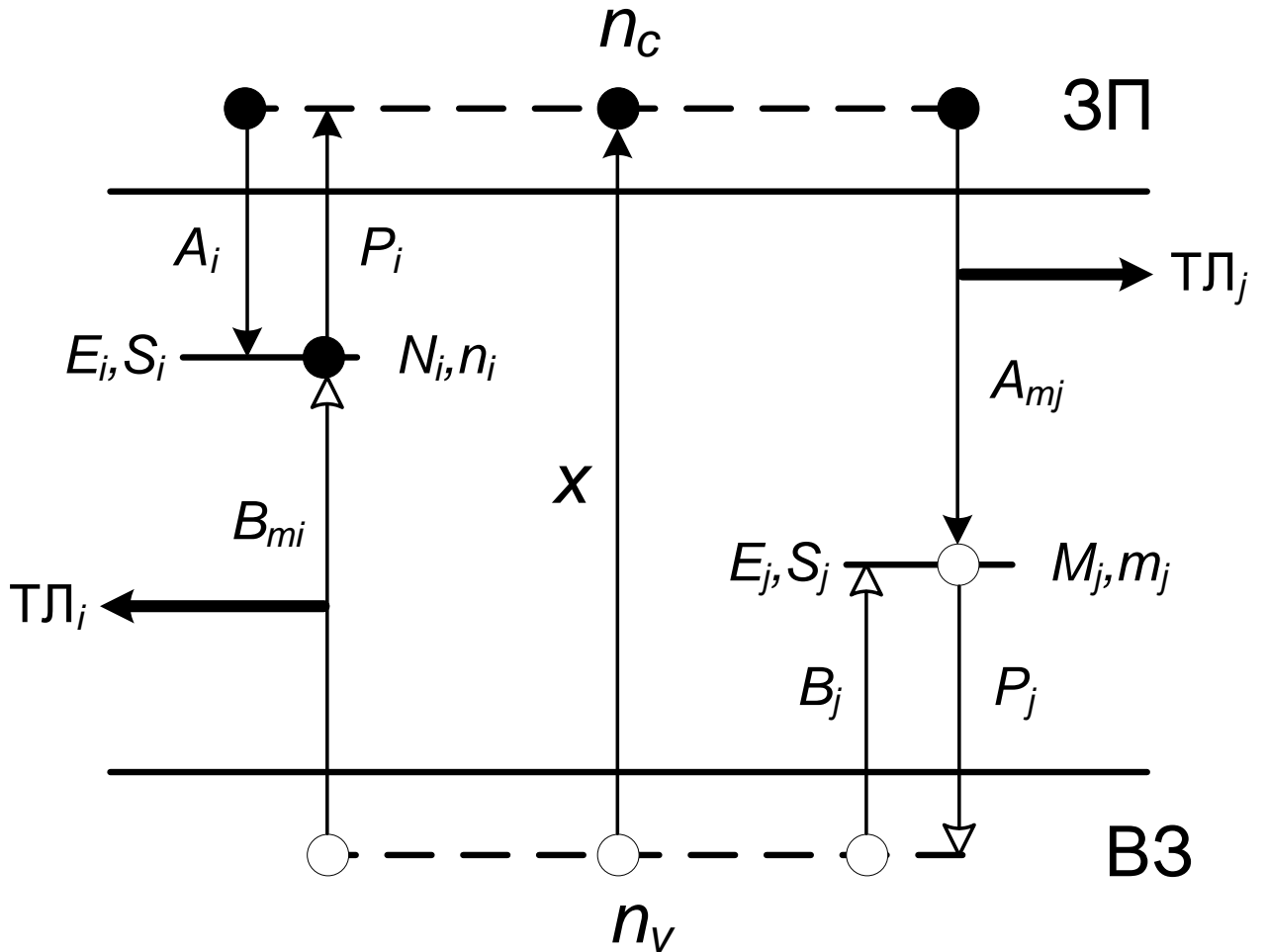


Рисунок 1.1 – Обобщенная модель ТЛ в широкозонных диэлектриках. Показаны переходы электронов и дырок при возбуждении и термостимуляции люминофора

Локализованные уровни  $N_i$  могут одновременно играть роль ловушек для электронов и центров рекомбинации для дырок. Аналогично уровни  $M_j$  могут являться одновременно ловушками дырок и центрами рекомбинации для электронов. Установление различия между понятиями центра захвата (ловушки) и центра рекомбинации (свечения) основано на соотношении вероятностей рекомбинации и термической ионизации. Так, если переход  $P_i$  более вероятен, чем переход  $B_{mi}$ , то центр  $N_i$  классифицируется как ловушка. При обратном соотношении вероятностей он рассматривается как центр рекомбинации [15].

Следует также отметить, что локализованные состояния, представляющие собой центры рекомбинации, при повышении температуры могут классифицироваться как дырочные ловушки ввиду увеличения вероятности их термической ионизации. В дальнейшем в данном разделе будем предполагать, что уровни  $N_i$  являются электронными ловушками, а  $M_j$  – центрами рекомбинации. При этом можно считать, что  $B_{mi} \approx 0$  и  $P_j \approx 0$ .

В общем случае в материале может присутствовать  $K$  ловушек  $N_i$  и  $L$  центров рекомбинации  $M_j$ . Ситуация, когда носители, освобожденные в делокализованную зону (валентную или проводимости) из одного центра, могут захватываться другой ловушкой, рассматривается как взаимодействие этих ловушек. При этом имеет место так называемая интерактивная кинетика ТЛ [8,21-23].

### 1.1.2 Дифференциальные кинетические уравнения

Принципы записи кинетических уравнений, отражающих баланс между рождением электронов и дырок и их исчезновением, были сформулированы в отечественных монографиях [4,24] и статьях [25,26]. Для наиболее полного анализа закономерностей ТЛ, описываемых в рамках обобщенной модели, необходимо рассмотрение трех стадий процесса [9,10]:

1. Стадия возбуждения. Система дифференциальных кинетических уравнений, описывающих модель (Рисунок 1.1) на этой стадии [9,10]:

$$\frac{dn_i}{dt} = A_i(N_i - n_i)n_c, \quad (1.1)$$

$$\frac{dm_j}{dt} = B_j(M_j - m_j)n_v - A_{mj}m_jn_c, \quad (1.2)$$

$$\frac{dn_c}{dt} = X - \sum_{i=1}^K A_i(N_i - n_i)n_c - \sum_{j=1}^L A_{mj}m_jn_c, \quad (1.3)$$

$$\frac{dn_v}{dt} = X - \sum_{j=1}^L B_j(M_j - m_j)n_v, \quad (1.4)$$

Здесь  $N_i$  и  $M_j$  ( $\text{см}^{-3}$ ) – концентрации ловушек и центров рекомбинации, соответственно;  $n_i$  и  $m_j$  ( $\text{см}^{-3}$ ) – их текущее заполнение в данный момент времени;  $n_c$  и  $n_v$  ( $\text{см}^{-3}$ ) – концентрации свободных электронов и дырок;  $A_i$  и  $B_j$  ( $\text{см}^3\text{с}^{-1}$ ) – коэффициенты захвата электронов и дырок, соответственно;  $A_{mj}$  ( $\text{см}^3\text{с}^{-1}$ ) – коэффициенты рекомбинации;  $X$  ( $\text{см}^{-3}\text{с}^{-1}$ ) – эффективность образования электронно-дырочных пар, пропорциональная мощности дозы излучения. При длительности возбуждения  $t_D$  величина  $D=t_D \cdot X$  характеризует накопленную дозу.

Уравнение (1.1) учитывает изменение концентрации носителей в ловушках  $N_i$  в результате захвата ими электронов из зоны проводимости. Уравнение (1.2) отражает баланс между ростом числа дырок, захваченных на центре свечения  $M_j$ , и их убылью в результате рекомбинации. Уравнения (1.3) и (1.4) описывают изменения концентрации свободных электронов и дырок в делокализованных зонах.

2. Стадия релаксации. Система уравнений в этом случае аналогична предыдущей при  $X=0$  в уравнениях (1.3) и (1.4) [9,10]. Начальные величины концентраций  $n_i$ ,  $m_j$ ,  $n_c$ ,  $n_v$  задаются по итогам расчетов на стадии 1. Время  $t$  увеличивается до тех пор, пока значения  $n_c$  и  $n_v$  не станут близкими к нулю. Полученные на данном этапе величины концентраций захваченных на локализованные уровни носителей заряда являются исходными при последующем моделировании стадии термостимуляции.

3. Стадия термостимуляции. Система дифференциальных кинетических уравнений [9,10]:

$$\frac{dn_i}{dt} = A_i(N_i - n_i)n_c - P_i n_i, \quad (1.5)$$

$$I_j = -\frac{dm_j}{dt} = A_{mj} m_j n_c, \quad (1.6)$$

$$\frac{dn_c}{dt} = \sum_{i=1}^K P_i n_i - \sum_{i=1}^K A_i(N_i - n_i)n_c - \sum_{j=1}^L A_{mj} m_j n_c \quad (1.7)$$

Здесь  $P_i$  - вероятность термического освобождения электронов из ловушек  $N_i$ , которая описывается бoльцмановским множителем [27,28]:

$$P_i = S_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right), \quad (1.8)$$

где  $S_i$  ( $\text{с}^{-1}$ ) – частотный фактор;  $E_i$  (эВ) – энергия активации;  $k$  – постоянная Больцмана. Уравнение (1.5) отражает скорость изменения концентрации электронов в ловушке  $N_i$ , определяющуюся балансом процессов образования свободного электрона в результате опустошения ловушки и его исчезновения при повторном захвате. Уравнение (1.6) описывает скорость изменения концентрации дырок в результате рекомбинации, которая определяет интенсивность ТЛ  $I_j$ . Уравнение (1.7) характеризует вариацию концентрации свободных электронов в зоне проводимости. Оно может также быть записано в другой форме, отражающей условие электронейтральности [2,15]:

$$\sum_{j=1}^L \frac{dm_j}{dt} = \sum_{i=1}^K \frac{dn_i}{dt} + \frac{dn_c}{dt} \quad (1.9)$$

Следует отметить, что процесс рекомбинации, описываемый формулой (1.6), не всегда приводит к генерации ТЛ и может являться безызлучательным, когда энергия передается фононной подсистеме кристалла. В этом случае центр рекомбинации действует как конкурирующий центр, что приводит к усложнению процессов переноса заряда на стадии термостимуляции [10,15]. При этом могут возникать специфические аномалии люминесцентных свойств. Кинетические модели с участием таких центров будут рассмотрены ниже.

Как правило, при термостимуляции температура изменяется по линейному закону, что позволяет легко перейти от временной зависимости интенсивности ТЛ, описываемой уравнением (1.6), к ее функции от температуры (кривой термовысвечивания (КТВ)). В ряде случаев полезным оказывается анализ ТЛ при постоянной температуре (изотермическое затухание) [15,29-32]. Иногда применяют и более сложные законы изменения температуры, в частности, гиперболический и экспоненциальный [33-37]. В ряде случаев используется метод



фракционного термовысвечивания (ФТВ), при котором медленный нагрев образца модулируется осцилляциями его температуры [38-40].

### 1.1.3 Общие подходы к решению систем кинетических уравнений

Рассмотренные системы уравнений относятся к классу нелинейных жестких систем, которые аналитически в общем виде не решаются. Вместе с тем, результат такого решения имеет определяющее значение для интерпретации наблюдаемых эффектов в рамках выбранной модели. В литературе описаны два подхода к анализу систем уравнений, подобных (1.1) – (1.4) и (1.5) – (1.7) [9,10]. Первый заключается в их решении численными методами [18,41]. Основным недостатком данного подхода заключается в том, что моделирование производится только для определенных наборов параметров, что затрудняет формулирование обобщающих выводов, вытекающих из результатов расчета. При этом для повышения обоснованности заключений, следующих из модели, рекомендуется проведение расчетов для различных наборов параметров [10,16].

Второй подход заключается во введении допущений, позволяющих получить приближенное аналитическое решение. Наиболее распространенным является приближение квазиравновесия, которое сводится к двум условиям [42-44]:

$$\left| \frac{dn_c}{dt} \right| \ll \left| \frac{dn_i}{dt} \right|; \quad \left| \frac{dn_c}{dt} \right| \ll \left| \frac{dm_j}{dt} \right| \quad (1.10)$$

Смысл этих двух условий заключается в том, что концентрация электронов в зоне проводимости должна изменяться существенно медленнее, чем концентрации носителей на локализованных уровнях (т.е. являться квазистационарной). Различные аспекты квазиравновесного приближения с анализом моделей, в которых выполняется условие (1.10), обсуждаются в работах [31,45-52]. В частности, в работе [52] показано, что критерием выполнения условия (1.10) может являться отсутствие зависимости формы ТЛ пика от скорости нагрева.

Дальнейшие упрощающие приближения были применены для простейшей двухуровневой модели ТЛ ( $K=1, L=1$ ) [5,6,53]. В случае, если вероятность рекомбинации существенно превышает вероятность повторного захвата, реализуется кинетика ТЛ первого порядка, описываемая уравнением [5,6]:

$$I(T) = n_0 S \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left[-\frac{S}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT\right] \quad (1.11)$$

Здесь  $\beta$  – скорость нагрева (К/с),  $n_0$  – исходное заполнение ловушек,  $T_0$  – начальная температура. Характерными признаками ТЛ кривых первого порядка является асимметричная форма пика и отсутствие зависимости его температурного положения и формы от дозы облучения. В случае, если доминирующим процессом является повторный захват на ловушки, наблюдается кинетика ТЛ второго порядка [53], приводящая к появлению пика почти симметричной формы:

$$I(T) = n_0^2 S' \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[1 + \left(\frac{n_0 S'}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT\right]^{-2} \quad (1.12)$$

Здесь  $S' = S / N$ , где  $N$  – общая концентрация ловушек. Из анализа уравнения (1.12) следует, что пик ТЛ второго порядка с ростом дозы сдвигается в область более низких температур.

Если процессы повторного захвата и рекомбинации характеризуются примерно одинаковой вероятностью, вводится понятие кинетики ТЛ общего порядка, описываемой эмпирическим уравнением [54]:

$$I(T) = \frac{S''}{\beta} n_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[1 + (b-1) \frac{S''}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT\right]^{-\frac{b}{b-1}}, \quad (1.13)$$

где  $S'' = S' n_0^{b-1}$ ,  $b$  – порядок кинетики процесса.

В работах [46,47,55,56] предложен иной способ аналитического решения систем дифференциальных кинетических уравнений. Вместо приближений квазиравновесия и учета порядка кинетики были введены в рассмотрение две функции  $Q$  и  $P$ . Функция  $Q$  является мерой степени выполнения условия квазиравновесия (1.10). Функция  $P$  определяется соотношением вероятностей

повторного захвата и рекомбинации. В результате использования этих функций было получено аналитическое выражение для кривой ТЛ в рамках простейшей двухуровневой модели без учета приближения квазиравновесия, справедливое для любого порядка кинетики.

Недостатком подхода, основанного на получении решения аналитическим путем, является его применимость только для ограниченного диапазона варьируемых параметров модели, при которых выполняются принятые ограничения, подобные (1.10). В случае, если идентичные результаты получаются при одновременном использовании как аналитического, так и численного решения систем уравнений, описывающих кинетику ТЛ, достоверность и обоснованность установленных закономерностей возрастают [10].

#### 1.1.4 Кинетические параметры

Как видно из приведенных выше систем уравнений, закономерности ТЛ процесса определяются значениями параметров активных центров (энергией активации, частотным фактором, а также коэффициентами захвата и рекомбинации). Эти величины в литературе называются кинетическими параметрами [2,4,57].

В рамках зонной модели ТЛ параметры имеют следующий физический смысл. Энергия активации – это энергия, необходимая для освобождения электрона из ловушки в делокализованную зону. В одноэлектронном приближении ее величина совпадает с энергетической глубиной ловушки. Величина частотного фактора определяется выражением [8,16,27]:

$$S = \nu K \exp \left\{ \frac{\Delta S}{k} \right\}, \quad (1.14)$$

где параметр  $\nu$  характеризует число взаимодействий захваченных в ловушке электронов с фононами решетки,  $\Delta S$  – изменение энтропии, связанное с переходом электрона из ловушки в делокализованную зону,  $K$  – вероятность перехода,  $k$  –

постоянная Больцмана. Величина  $S$  обычно совпадает по порядку величины с дебаевской частотой и составляет, по данным измерений, проведенных различными авторами для ряда люминофоров,  $10^8 - 10^{13} \text{ с}^{-1}$  [58,59]. В ряде случаев могут наблюдаться как аномально высокие, так и аномально низкие значения  $E$  и  $S$  [60-63]. При этом в литературе обсуждаются различные модели для их интерпретации [10,64,65]. Так, в работе [66] очень высокие значения  $E$  и  $S$  в пике ТЛ первого порядка объяснялись с помощью механизма каскадного опустошения ловушек. Далее будет обсуждаться модель, где аномально высокие значения этих параметров объясняются наличием двух конкурирующих центров безызлучательной рекомбинации [64]. Ситуации, в которых могут наблюдаться аномально низкие значения  $E$  и  $S$ , рассматриваются в работах [10,65,67].

Большое количество работ посвящено определению параметров  $E$  и  $S$  по результатам измерения КТВ. Выделяют методы, основанные на анализе начального участка кривой ТЛ [68-73], вариации скоростей нагрева [71,73-76], анализа формы ТЛ пика [71,77-82], изотермического затухания ТЛ [29,30,32,73,81,83-85]. Особую группу составляют методы, использующие аппроксимацию экспериментальной кривой ТЛ известной теоретической зависимостью, например, формулой кинетики ТЛ общего порядка (1.13). При этом значения параметров  $E$  и  $S$ , при которых достигается минимальная погрешность аппроксимации, принимаются за окончательные значения параметров кинетики ТЛ. Варианты применения этого метода, использующие различные формулы для описания ТЛ кривых, приведены в литературе [32,33,71,79,81,83,86-92]. В случае присутствия в исследуемом материале эффекта температурного тушения люминесценции ее интенсивность в расчетных формулах умножается на множитель Мотта-Зейтца [93-95]. Погрешность аппроксимации чаще всего рассчитывается по критерию FOM (Figure of Merit) [96,97]:

$$FOM = \frac{\sum_i |I_{\text{exp}}(T_i) - I_{\text{fit}}(T_i)|}{\sum_i I_{\text{exp}}(T_i)} \cdot 100\% , \quad (1.15)$$

где  $I_{\text{exp}}(T_i)$  – точки экспериментальной, а  $I_{\text{fit}}(T_i)$  – рассчитанной кривой ТЛ. При этом аппроксимация является удовлетворительной, если величина FOM не превышает 5% [97].

В ряде случаев для определения кинетических параметров ТЛ применяется метод ФТВ [38-40], позволяющий непосредственно из эксперимента получить функцию распределения ловушек по энергиям в случаях, если кривая ТЛ не описывается суперпозицией элементарных пиков.

Коэффициенты переходов  $A$  в уравнениях (1.1 – 1.7) определяются как энергетической структурой и свойствами ловушек и центров свечения, так и средней скоростью теплового движения носителей в делокализованных зонах ( $\bar{U}$ ). В общем случае коэффициент перехода определяется произведением величины  $\bar{U}$  на эффективное сечение  $\sigma$  [9]. Величина  $\sigma$  может рассматриваться как площадь, ограниченная описанной вокруг центра окружностью, радиус которой  $r_c$  равен максимальному расстоянию между центром и электроном, на котором происходит захват или рекомбинация носителей заряда [57]. Если принять, что величина  $r_c$  есть физический радиус центра, сопоставимый с размерами атома ( $10^{-8}$  см), то расчеты дают значение  $\sigma = 10^{-15}$  см<sup>2</sup>. Полученное значение близко по порядку величины к экспериментально измеренным значениям сечений захвата и рекомбинации, характерным для нейтральных центров ( $10^{-17} - 10^{-15}$  см<sup>2</sup>) [98,99]. При этом, учитывая типичную величину  $\bar{U} = 10^7$  см/с [9], можно получить, что соответствующие значения коэффициентов переходов  $A$  лежат в диапазоне  $10^{-10} - 10^{-8}$  см<sup>3</sup>с<sup>-1</sup>. В литературе также приведены оценки коэффициентов захвата и рекомбинации для заряженных центров. Они дают значения  $\sim 10^{-14}$  см<sup>3</sup>с<sup>-1</sup> для центров, имеющих одинаковый с подвижными носителями знак заряда, и  $10^{-8} - 10^{-5}$  см<sup>3</sup>с<sup>-1</sup> для центров разного знака [99].

### 1.1.5 Краткий обзор основных типов кинетических моделей ТЛ

Наиболее распространенным частным случаем обобщенной модели (Рисунок 1.1) является простейшая двухуровневая модель. В литературе показано, что в рамках данной модели объясняются многие экспериментально наблюдаемые закономерности ТЛ процесса: связь глубины ловушки и температурного положения ТЛ пика, закономерности изменения температуры его максимума и формы при вариации дозы и скорости нагрева и др. [7]. Вместе с тем, механизмы ТЛ реальных кристаллофосфоров являются более сложными, поскольку в них, как правило, участвует несколько типов дефектов. В литературе описан ряд таких моделей ТЛ, дополнительно учитывающих интерактивную кинетику [23,89], энергетическое распределение ловушек [69,100-102], туннельную рекомбинацию [32,103-107], наличие локализованных внутризонных переходов [42,108,109], кинетику Шена-Классенса [15]. Кроме того, в ряде случаев центры захвата и рекомбинации могут быть пространственно связаны (*spatially correlated* в зарубежной литературе) и представлять собой единые кластеры [109-113]. Моделирование таких систем представляет собой относительно новое и интенсивно развивающееся направление исследований кинетики ТЛ. Оно наиболее актуально для нанолюминофоров, а также для материалов, облученных высокими дозами, для которых характерно образование дефектных кластеров [9]. Установлено, что наличие переходов внутри кластеров может обуславливать ряд необычных ТЛ свойств материалов, в частности, рост выхода ТЛ с увеличением скорости нагрева [113,114], двухпиковую структуру ТЛ кривой и аномальные значения кинетических параметров [110,112,115,116], влияние мощности дозы на форму ТЛ кривой [117].

Общей проблемой анализа сложных моделей является тот факт, что часто их рассмотрение ограничивается описанием только одного экспериментально наблюдаемого эффекта [16]. При этом не исследуется, объясняет или нет данная модель другие особенности ТЛ изучаемого объекта. Ценность модели значительно возрастает, если в ее рамках интерпретируется не одно, а целый ряд свойств

кристаллофосфора. Примером такой модели, в частности, является модель ТЛ в кварце, поддерживаемая несколькими авторами [118,119].

Особый класс составляют модели, энергетическая зонная схема которых содержит глубокие центры захвата. Под глубокими ловушками (thermally disconnected deep traps в зарубежной литературе) понимаются центры захвата, которые остаются термически стабильными и не опустошаются в обычном диапазоне температур высвечивания ТЛ основных (ТЛ-активных) ловушек [43]. Для глубоких ловушек величина  $P_i$  в уравнениях (1.5) и (1.7) стремится к нулю, освобождением электронов из таких ловушек можно пренебречь. В частности, глубокими ловушками для дырок могут являться центры рекомбинации электронов и наоборот.

Простейшей моделью, учитывающей присутствие в материале люминофора глубоких центров захвата, является так называемая модель не интерактивных ловушек [44]. Зонная схема данной модели содержит две электронные ловушки (основную и глубокую) и один центр рекомбинации. В ней предполагается, что глубокие ловушки полностью заполняются при облучении, и их заселенность не изменяется при последующем нагреве образца. Однако наличие заряда, захваченного на глубоких центрах, изменяет условие электронейтральности, что приводит к изменению параметров ТЛ пика. В работе [120] показано, что в такой модели кривая термовысвечивания может быть описана как суперпозиция ТЛ первого и второго порядка кинетики (так называемая кинетика смешанного порядка). Результаты моделирования кинетики ТЛ в рамках моделей с полностью заполненными глубокими ловушками приводятся также в работах [121-124].

Более распространенным и важным является случай, когда глубокие ловушки заполнены лишь частично. Присутствие таких глубоких центров приводит к возникновению эффектов конкуренции в захвате носителей заряда между различными локализованными уровнями, что может изменять наблюдаемые люминесцентные свойства исследуемого материала.

Перед тем, как проанализировать известные механизмы и закономерности конкурирующего влияния глубоких ловушек на люминесцентные свойства

кристаллофосфоров, рассмотрим круг вопросов, связанных с обнаружением глубоких центров люминесцентными методами.

## 1.2 Экспериментальные методы обнаружения глубоких ловушек

### 1.2.1 Регистрация высокотемпературной ТЛ

Экспериментальные затруднения при обнаружении глубоких ловушек путем непосредственного измерения высокотемпературных пиков ТЛ обусловлены наличием значительного теплового излучения нагревательного элемента при  $T > 400$  °С. Кроме того, при данных температурах может иметь место тушение люминесценции. В некоторых случаях удается наблюдать пики ТЛ, связанные с глубокими ловушками, при высокодозном облучении материала. Так, в номинально чистом оксиде алюминия глубокие ловушки, соответствующие пикам ТЛ при 453 и 633 °С, обнаружены после высокодозного облучения ионизирующим излучением (100 Гр) [125]. Есть также сведения о близких по температурному положению пиках ТЛ при 475 и 625 °С гамма-облученных порошков оксида алюминия [126,127]. В монокристаллах анион-дефектного  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  интенсивные пики ТЛ глубоких ловушек наблюдаются после облучения нефильтрованным УФ-излучением ртутной лампы при высоких температурах [128-131] (Рисунок 1.2). Видно, что, наряду с основным дозиметрическим пиком ТЛ при 450 К, регистрируются пики ТЛ глубоких центров (*B* при 560 К, *C* при 730 К и *D* при 880 К). Следует отметить, что пики *C* и *D* были обнаружены в работах [128-131] впервые. Было также установлено, что их интенсивность возрастает с увеличением температуры облучения [129,132]. Высокотемпературные ТЛ пики также были зарегистрированы в анион-дефектных монокристаллах  $\text{Al}_2\text{O}_3$  после бета-облучения дозами свыше 1 Гр [133] и облучения рентгеновским излучением [134]. В кристаллах оксида магния пики ТЛ, связанные с глубокими ловушками, регистрировались при 500, 610 и 700 К (скорость нагрева 2,86 К/с) после облучения



образцов ионами  $^{238}\text{U}$  ( $10^{12}$  ион/см $^2$ ) [135,136].

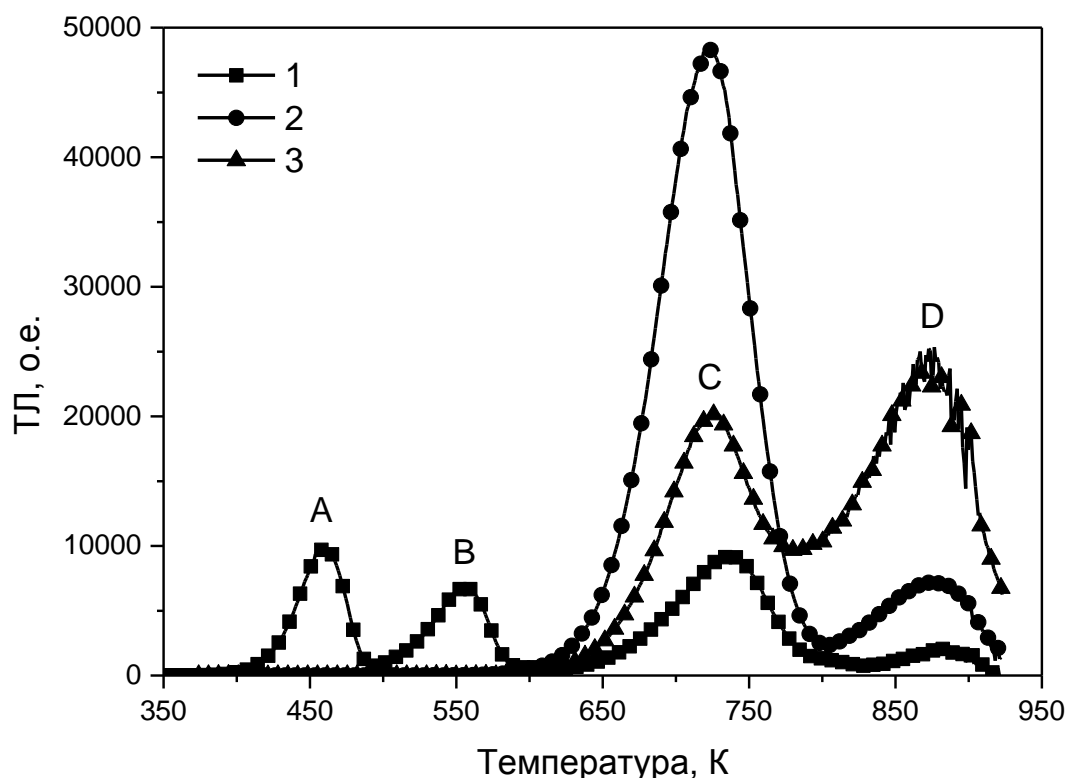


Рисунок 1.2 – Кривые ТЛ анион-дефектных монокристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , облученных УФ-излучением при 420 (1), 620 (2) и 720 К (3) [128]

### 1.2.2 Фототрансферная термолюминесценция

К косвенным методам обнаружения глубоких ловушек относится наблюдение пиков фототрансферной термолюминесценции (ФТТЛ). В литературе описаны два способа наблюдения сигнала ФТТЛ [137]. В первом образец облучается при температуре  $T_1$ , при которой все ловушки термически стабильны. Затем он нагревается до температуры  $T_2$  для опустошения основных ловушек, после чего снова охлаждается до  $T_1$ . Далее образец облучается светом, в результате чего носители заряда освобождаются из глубоких ловушек с последующим захватом на ТЛ-активные центры. При последующей термостимуляции наблюдается ТЛ основных ловушек.

При втором способе образец облучается ионизирующим излучением при температуре  $T_1$ , а затем охлаждается до температуры  $T_3$ . При  $T=T_3$  становятся термически стабильными мелкие ловушки, которые в силу малой энергетической глубины не заполнялись при  $T=T_1$ . Последующая оптическая стимуляция вызывает переселение носителей заряда из всех заполненных глубоких ловушек на пустые мелкие. Далее при термостимуляции от низкой температуры  $T_3$  наблюдается освобождение носителей из мелких ловушек, формируя сигнал ФТТЛ.

ФТТЛ экспериментально наблюдалась во многих материалах, в частности,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{LiF:Mg,Ti}$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{CaF}_2\text{:Mn}$ ,  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{MgO}$  [138-144]. В анион-дефектных монокристаллах  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ФТТЛ при  $190^\circ\text{C}$  регистрировалась после предварительного облучения рентгеновским излучением ( $3 \cdot 10^3$  Гр) и связывалась с оптическим переселением носителей с глубоких ловушек, опустошаемых при  $500 - 600$  и  $800 - 900^\circ\text{C}$  [145]. В работе [146] ФТТЛ пики при  $260$  и  $450$  К изучались в зависимости от времени и длины волны фотостимуляции, а также от температуры хранения образца между облучением и фотостимуляцией. Установлено, что для объяснения эффекта ФТТЛ в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  необходимо учитывать как электронные, так и дырочные процессы. Также было обнаружено, что ФТТЛ, возбуждаемая светом с длиной волны  $450$  нм, исчезает после отжига кристаллов до  $600^\circ\text{C}$  [147]. Максимум спектра возбуждения ФТТЛ данных кристаллов наблюдался при  $2,75$  эВ ( $450$  нм) [148]. При энергиях оптического излучения, меньших  $2$  эВ, ФТТЛ не наблюдалась. Связь между заполнением глубоких ловушек и ростом светочувствительности данных кристаллов обсуждалась в работах [148-150].

Результаты моделирования эффекта ФТТЛ описаны в ряде литературных источников [8,151,152]. Простейшая кинетическая модель ФТТЛ включает две ловушки электронов (основную и глубокую) и центр рекомбинации [8]. При этом основным параметром глубокой ловушки, определяющим эффективность ее оптического опустошения, является сечение фотоионизации [137]. Теоретическая интерпретация данного параметра, его зависимость от длины волны возбуждения

и способы экспериментального определения обсуждаются в литературе [137,153,154].

В более сложной модели ФТТЛ [152] учитывается оптическое опустошение основных ловушек, происходящее одновременно с их заполнением за счет ионизации глубоких центров. Данная модель позволила объяснить немонотонную зависимость интенсивности максимума ФТТЛ от времени фотостимуляции, наблюдающуюся экспериментально, в частности, в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  [144,148,152].

### **1.2.3 Фототермостимулированная люминесценция**

В последние годы получил развитие метод получения информации о глубоких центрах, заключающийся в одновременной термической и оптической стимуляции образца [155,156]. Регистрируемая при таких условиях эксперимента фототермостимулированная люминесценция (ФТСЛ) (thermally assisted optically stimulated luminescence в зарубежной литературе) характеризуется пиком, наблюдающимся при температурах, существенно меньших по сравнению с обычной ТЛ глубоких ловушек. Достоинством этого способа исследования глубоких ловушек является преодоление проблем, связанных с регистрацией ТЛ при высоких температурах (тепловое излучение, тушение люминесценции). Теоретическое рассмотрение кинетики ФТСЛ приведено в работе [157]. Там же было обнаружено, что кривая ФТСЛ анион-дефектных монокристаллов оксида алюминия при скорости нагрева 4 К/с содержит два пика при 121 и 232 °С, связанных с глубокими ловушками с температурой делокализации 600 и 900 °С. Обсуждается также применение ФТСЛ данного материала в высокодозной ТЛ дозиметрии [157]. Обсуждению особенностей ФТСЛ в различных материалах (природный кварц, полевые шпаты,  $\text{BaSO}_4:\text{Eu}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) посвящены работы [158-161].

### 1.2.4 Другие косвенные методы

Существуют другие косвенные методы доказательства присутствия глубоких центров захвата в кристаллофосфорах, основанные на обнаружении эффектов изменения ТЛ чувствительности образца к излучению и появления нелинейного характера зависимости выхода ТЛ от дозы. Кратко рассмотрим сущность этих эффектов.

Из анализа простейшей двухуровневой модели ТЛ следует, что интенсивность пика и его светосумма изменяются с ростом дозы по линейному закону [8]. Линейная зависимость ТЛ отклика от дозы облучения является оптимальной с точки зрения использования материала в ТЛ дозиметрии и археологическом и геологическом датировании. Пример такого характера дозовой зависимости выхода ТЛ, представленной в двойных логарифмических координатах, для  $\text{CaF}_2:\text{Mn}$  приведен на Рисунке 1.3 (кривая 1) [17]. Виден линейный участок кривой в диапазоне  $10 - 10^3$  Гр, который сменяется насыщением. Линейная зависимость ТЛ отклика от дозы наблюдается также в  $\text{LiF}:\text{Mg,Cu,P}$  [162]. Отметим, что представление дозовой зависимости как прямой линии в двойных логарифмических координатах не является однозначным признаком ее линейности. Пусть дозовая зависимость описывается соотношением [163]:

$$I_{\max} = \alpha D^k, \quad (1.16)$$

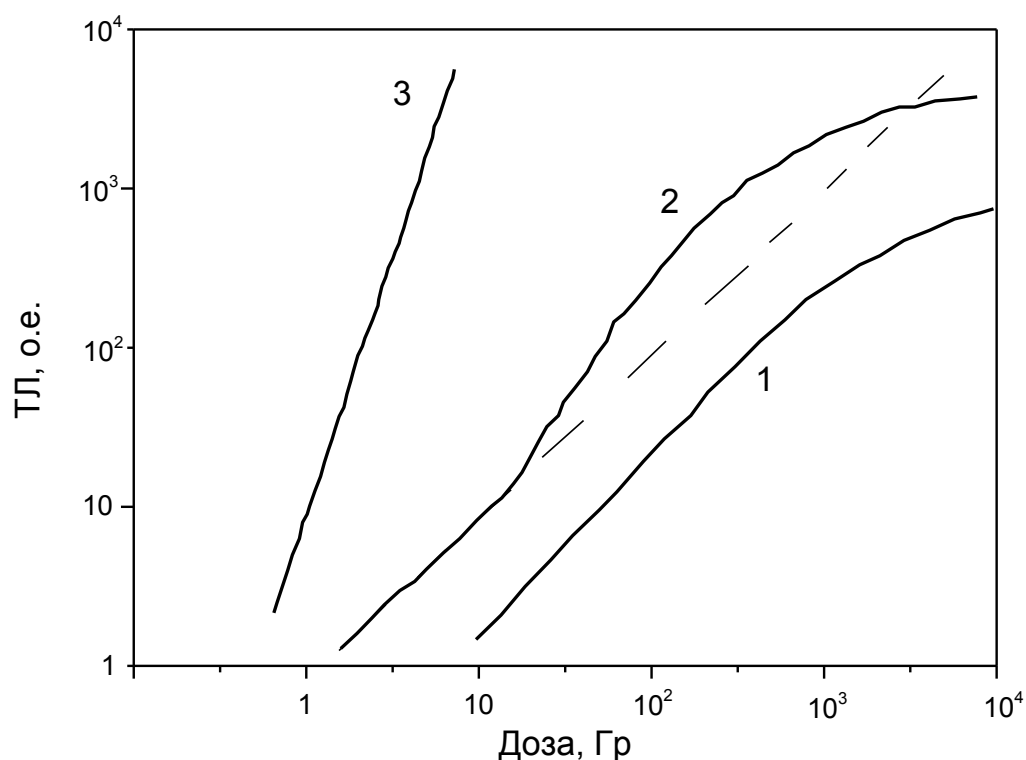
где  $I_{\max}$  – интенсивность ТЛ,  $D$  – доза излучения,  $\alpha$  и  $k$  – константы. В этом случае в двойных логарифмических координатах она будет отображаться в виде прямой линии с наклоном, пропорциональным величине  $k$ . Линейная дозовая зависимость соответствует ситуации, когда  $k=1$ . При  $k>1$  наблюдается эффект сверхлинейности, при  $k<1$  – сублинейности. При этом параметр  $k$  может служить количественной характеристикой степени нелинейности дозовой зависимости.

Наиболее типичной для термолюминофоров является ситуация, когда ТЛ линейно растет с дозой на достаточно протяженном начальном участке дозовой зависимости. Далее следует область сверхлинейности, переходящая в

сублинейность и насыщение. Подобное поведение выхода ТЛ с ростом дозы характерно, в частности, для ТЛ пика 5 в LiF:Mg,Ti (Рисунок 1.3, кривая 2) [164,165], а также для ряда других материалов (CaSO<sub>4</sub>:Dy; CaSO<sub>4</sub>:Tm; CaF<sub>2</sub>:Dy; Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Tb; YAG:C) [166-168]. В этом случае для оценки степени нелинейности вводят специальный коэффициент, определяемый как [163]:

$$S_L(D) = \frac{I(D)/D}{I(D_0)/D_0}, \quad (1.17)$$

где  $I(D)$  – ТЛ сигнал для данной дозы  $D$ ,  $I(D_0)$  – ТЛ сигнал при низкой дозе  $D_0$  на линейном участке характеристики. Случай, когда  $S_L=1$ , соответствует линейности,  $S_L>1$  – сверхлинейности,  $S_L<1$  – сублинейности.



1 – линейная зависимость для ТЛ CaF<sub>2</sub>:Mn; 2 – линейное-сверхлинейное-сублинейное поведение ТЛ пика 5 в LiF:Mg,Ti; 3 – сверхлинейная зависимость ТЛ пика при 100 °С в SiO<sub>2</sub>

Рисунок 1.3 – Примеры дозовых зависимостей ТЛ ряда материалов [17]

Может наблюдаться также ситуация, когда сильная сверхлинейность ( $k=2,0$  и более) проявляется во всем диапазоне регистрируемых доз. Это, в частности, характерно для ТЛ пика при  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$   $\text{SiO}_2$  (Рисунок 1.3, кривая 3) [17,169]. Квадратичная ( $k=2$ ) дозовая зависимость отмечалась также для высокотемпературных ТЛ пиков при  $320, 450$  и  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  в бета-облученных анион-дефектных монокристаллах  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [133]. В ряде материалов имеет место немонотонная дозовая зависимость, при которой ТЛ отклик растет с увеличением дозы, достигает максимума, а затем уменьшается [170,171]. Вид дозовой зависимости выхода ТЛ конкретного материала может зависеть от природы и энергии ионизирующего излучения. В частности, обнаружено, что начало и протяженность сверхлинейного участка дозовой зависимости выхода ТЛ  $\text{LiF:Mg,Ti}$  существенно зависит от линейной передачи энергии и плотности ионизации материала ионизирующим излучением [17].

Наиболее исследованным в литературе является эффект сверхлинейности дозовых зависимостей ТЛ отклика. Обсуждаются такие механизмы этого явления, как многостадийный захват на ловушки или эффект создания ловушек при облучении [15]. В работе [172] показано, что сверхлинейность может описываться и в рамках простейшей двухуровневой модели ТЛ при высоких мощностях дозы за счет нелинейного заполнения ловушек. В ряде работ обсуждается модель ТЛ  $\text{LiF:Mg,Ti}$  после возбуждения тяжелыми заряженными частицами, вызывающими неоднородное распределение плотности ионизации материала с образованием линейных треков [173,174]. При малых дозах процессы опустошения ловушек и рекомбинации на центрах свечения происходят только внутри каждого отдельного трека. С ростом дозы уменьшается среднее расстояние между треками. При этом формирование ТЛ отклика может происходить с участием ловушек и центров свечения, расположенных в различных треках. Такая дополнительная рекомбинация приводит к увеличению выхода ТЛ и сверхлинейному ее росту на высоких дозах. Модель, учитывающая взаимодействие треков, в частности, объясняет зависимость степени сверхлинейности от плотности ионизации материала. Другие механизмы сверхлинейности, связанные с конкурирующим

влиянием глубоких ловушек на процессы захвата носителей заряда, будут обсуждаться в разделе 1.3. При этом наличие эффекта сверхлинейности может служить косвенным подтверждением присутствия глубоких центров.

Менее изученным является эффект сублинейности, который характерен для различных ТЛ пиков целого ряда материалов ( $\text{ThO}_2$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ ) Он обычно проявляется при больших дозах и традиционно объясняется насыщением величины концентрации захваченных в ловушках носителей заряда с ростом дозы облучения [175]. Установлено, что сублинейная дозовая зависимость ТЛ отклика может быть описана в рамках простейшей двухуровневой модели, даже когда состояние заселенности центров захвата далеко от насыщения [175,176].

С присутствием глубоких ловушек связаны также эффекты изменения ТЛ чувствительности люминофора к излучению (сенситизация и десенситизация). ТЛ чувствительность материала можно определить как ТЛ отклик на единицу поглощенной дозы [17]. Сенситизация может наблюдаться, в частности, после предварительной термо- и/или радиационной обработки кристаллофосфора (так называемый “predose effect” в зарубежной литературе). Данный эффект наиболее изучен для ТЛ пика при 110 °С в кварце, являющегося источником информации при ТЛ датировании и ретроспективной дозиметрии на основе этого материала [169,177-180]. Сенситизация после терморadiационной обработки наблюдалась также в  $\text{LiF}:\text{Mg},\text{Ti}$  [142,165],  $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$  [166],  $\text{BeO}$  [181]. В ряде случаев может наблюдаться обратный эффект уменьшения ТЛ чувствительности (десенситизация) [178].

Степень проявления эффекта сенситизации может быть оценена специальным коэффициентом  $F$ , равным отношению ТЛ чувствительности после терморadiационной обработки к ее исходной величине [182]. Пример экспериментально измеренной зависимости величины  $F$  от дозы предварительного гамма-облучения образцов природного  $\text{CaF}_2$  приведен на Рисунке 1.4. Образцы предварительно облучались гамма-излучением ( $^{60}\text{Co}$ ) различными дозами в диапазоне  $1 - 4 \cdot 10^3$  Гр. Затем образцы отжигались при 400 °С в течении 30 мин. ТЛ измерялась при облучении тестовой дозой 0,12 Гр.

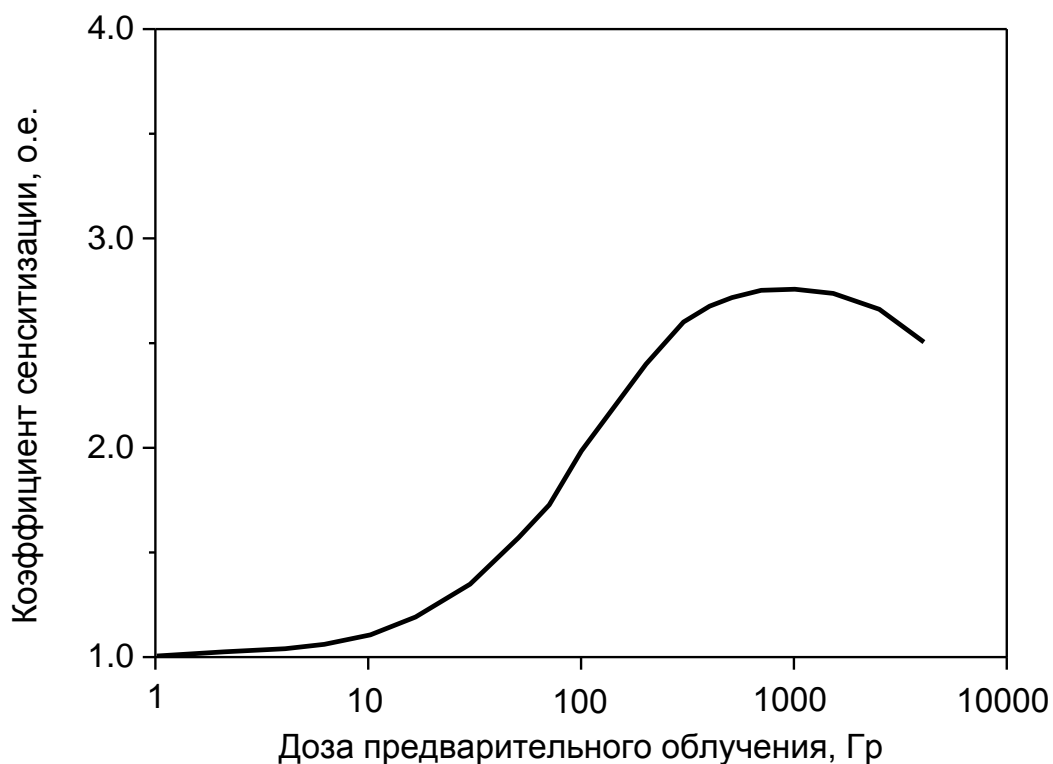


Рисунок 1.4 – Сенситизация в природном  $\text{CaF}_2$  [183]

Процессы сенситизации/десенситизации в кристаллофосфорах могут быть обусловлены созданием новых или радиационным разрушением существующих центров свечения и захвата [166,184]. Данный механизм в основном характерен для материалов на основе  $\text{LiF}$  [15]. Модели сенситизации и десенситизации, основанные на конкурирующем влиянии глубоких ловушек, будут обсуждаться далее в разделе 1.3.

### **1.3 Кинетические модели ТЛ, учитывающие конкурирующие процессы переноса заряда**

#### **1.3.1 Модель конкурирующих электронных ловушек**

Простейшая зонная схема данной модели содержит две конкурирующих электронных ловушки и один центр рекомбинации (Рисунок 1.5). Одна из ловушек



( $N_1$ ) является активной, она опустошается при термостимуляции и дает вклад в ТЛ. Вторая ловушка ( $N_2$ ) является глубокой, остающейся термически стабильной при считывании ТЛ.

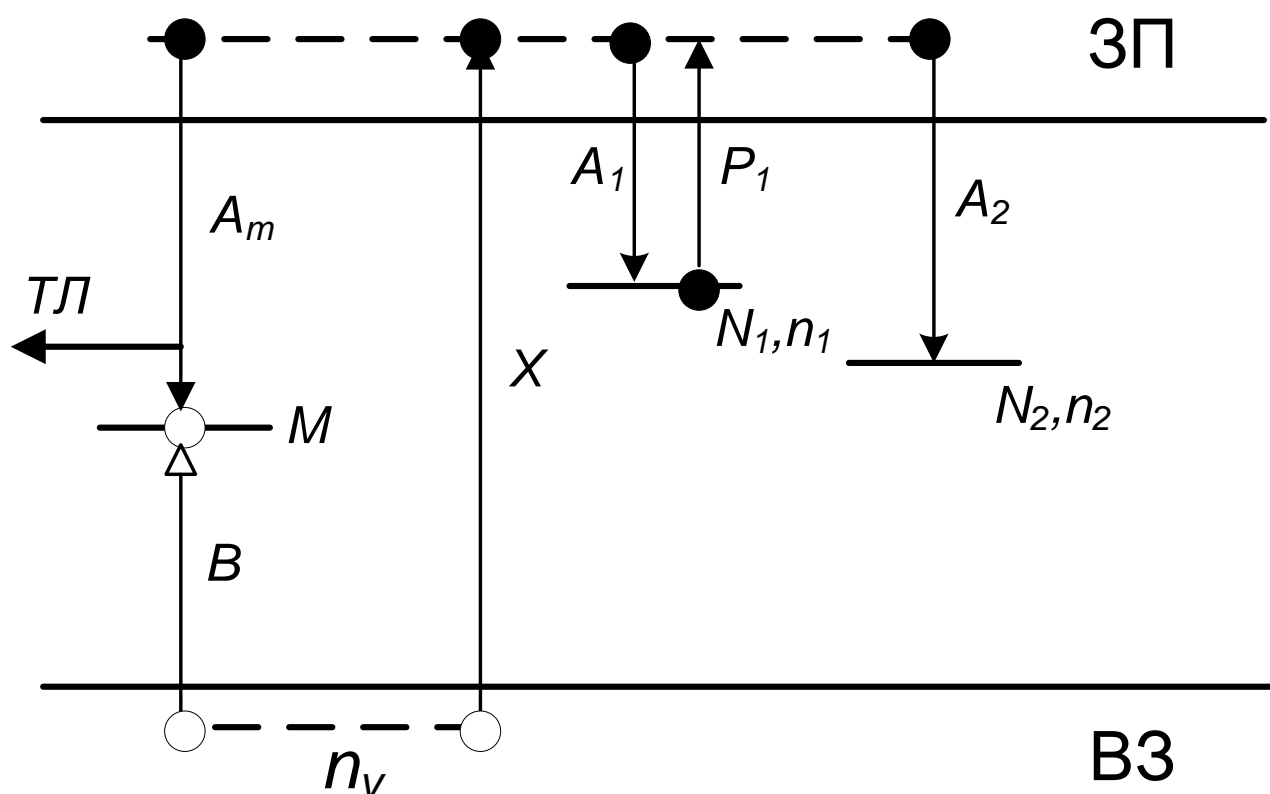


Рисунок 1.5 – Энергетическая зонная схема модели конкурирующих электронных ловушек

Целый ряд работ посвящен применению различных модификаций данной модели для расчета кривых ТЛ различных фосфоров [23,185-187]. В работе [185] авторы применили квазиравновесное приближение (1.10) для упрощения системы дифференциальных уравнений. Полученные уравнения далее использовались для расчета зависимостей от дозы выхода ТЛ, полуширины и температурного положения пика. Показано, что отсутствие зависимости температурного положения пика от дозы не является однозначным признаком первого порядка кинетики ТЛ и может быть обусловлено конкуренцией активной и глубокой ловушки. В работе [186] показано, что данная модель объясняет зависимость параметров кривой ТЛ от дозы в  $\text{LiF:Mg,Ti}$ ,  $\text{CaF}_2:\text{Dy}$  и  $\text{SiO}_2$ .

Наиболее важным эффектом, интерпретируемым в рамках модели конкурирующих электронных ловушек, является сверхлинейность дозовой зависимости выхода ТЛ. Роль глубоких ловушек в формировании эффекта сверхлинейности в различных материалах ( $\text{CaF}_2:\text{Mn}$ ;  $\text{CaF}_2:\text{Dy}$ ;  $\text{LiF}:\text{Mg,Ti}$ ;  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Tb}$ ;  $\text{YAG}:\text{C}$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) обсуждается в литературе [130,131,165,167,168,188] и связывается с различными проявлениями конкурирующего механизма взаимодействия ловушек. В частности, установлено [130,131], что в анион-дефектных монокристаллах  $\text{Al}_2\text{O}_3$  оцениваемая по формуле (1.17) степень сверхлинейности дозовой зависимости выхода ТЛ, возбуждаемой УФ-излучением, определяется состоянием заселенности глубоких ловушек. Теоретическое обоснование механизмов формирования сверхлинейности, обусловленных процессами с участием глубоких ловушек, проведено в целом ряде литературных источников.

В работах [189,190] рассматривалась модель (Рисунок 1.5) на стадии возбуждения. Предполагалось, что концентрация конкурирующей ловушки  $N_2$  меньше, чем основной  $N_1$ , а коэффициент перехода  $A_2$ , характеризующий вероятность захвата на глубокую ловушку, существенно больше чем коэффициент перехода  $A_1$ . Установлено, что при малых дозах обе ловушки ( $N_1$  и  $N_2$ ) заполняются по линейному закону. При некотором значении дозы заселенность глубокой ловушки  $N_2$  достигает насыщения. В результате увеличивается вероятность захвата на основную ловушку  $N_1$ , что приводит к отклонению закона ее заполнения от линейного и, следовательно, к сверхлинейному росту выхода ТЛ с дозой. Данная модель объясняет нелинейные дозовые зависимости выхода ТЛ, характерные для  $\text{LiF}:\text{Mg,Ti}$  (Рисунок 1.3, кривая 2).

В работе [191] обсуждается аналогичная модель (Рисунок 1.5), рассматривающая конкурирующее взаимодействие основной и глубокой ловушек на стадии нагрева. Показано, что в этом случае интенсивность ТЛ пропорциональна произведению начальных (до термостимуляции) концентраций носителей в основной и глубокой ловушках. Если обе ловушки заполняются по линейному закону, то интенсивность ТЛ будет пропорциональна квадрату дозы ( $k=2$  в формуле

(1.16)). В диапазоне доз, когда заселенность глубокой конкурирующей ловушки  $N_2$  близка к насыщению, дозовая зависимость интенсивности ТЛ может быть еще более сверхлинейной ( $k > 2$ ). Данная модель объясняет квадратичную дозовую зависимость ТЛ (Рисунок 1.3, кривая 3), характерную, в частности, для бета-облученного  $\text{ThO}_2$  [192].

Модель конкурирующих электронных ловушек на стадии нагрева рассматривалась и другими авторами [182,193] (модель частично интерактивной системы ловушек). Наиболее важной особенностью данной модели являлось введение в рассмотрение двух подвидов активных ловушек: интерактивных и не интерактивных. Электроны, освобожденные из не интерактивных ловушек, могут рекомбинировать с дырками только на пространственно связанных с ними центрах люминесценции. Для электронов, освобожденных из интерактивных ловушек, кроме рекомбинации, возможен также их захват глубокими центрами. Такая модель была использована для объяснения вида дозовой зависимости ТЛ, характерного для  $\text{LiF:Mg,Ti}$  (Рисунок 1.3, кривая 2) [165]. Показано, что в рамках этой модели линейная зависимость при малых дозах обусловлена процессами с участием не интерактивных ловушек, образующих кластеры с центрами люминесценции. Возникающая при больших дозах сверхлинейность обусловлена конкурирующим взаимодействием интерактивных основных ловушек с глубокими центрами. Кроме эффекта сверхлинейности, в рамках данной модели обсуждается также влияние заполнения глубоких ловушек на ТЛ чувствительность и форму пика. Аналогичная идея о природе линейного-сверхлинейного изменения ТЛ отклика реализована в обобщенной модели, описывающей механизм ТЛ в  $\text{LiF:Mg,Ti}$  [194]. В ней линейный участок дозовой зависимости обусловлен локальной рекомбинацией носителей заряда внутри кластеров, образованных центрами захвата и люминесценции. С ростом дозы уменьшается среднее расстояние между активными кластерами и наблюдается сверхлинейный рост выхода ТЛ за счет увеличения вероятности межкластерной рекомбинации через зону проводимости, а также ослабления конкурирующего влияния глубоких ловушек.

В работах [195,196] рассматривалось конкурирующее взаимодействие между ловушками последовательно на трех стадиях (облучение, релаксация и термостимуляция). Как и ранее, предполагалось, что концентрация конкурирующей ловушки  $N_2$  меньше, чем основной  $N_1$ . Результаты расчета концентраций носителей и интенсивности ТЛ в зависимости от накопленной дозы приведены на Рисунке 1.6. Видно, что при малых дозах заселенности основной ( $n_1$ ) и глубокой ( $n_2$ ) ловушки линейно растут с увеличением дозы. При этом интенсивность максимума ТЛ ( $I_{\max}$ ) возрастает согласно квадратичному закону. При определенной дозе, где  $n_2$  достигает насыщения на стадии возбуждения,  $n_1$  начинает сверхлинейно увеличиваться. В этом случае сверхлинейность зависимости интенсивности ТЛ от дозы становится еще более выраженной. Далее величина  $I_{\max}$  изменяется по линейному закону, достигая насыщения при полной заселенности электронами основной и глубокой ловушек.

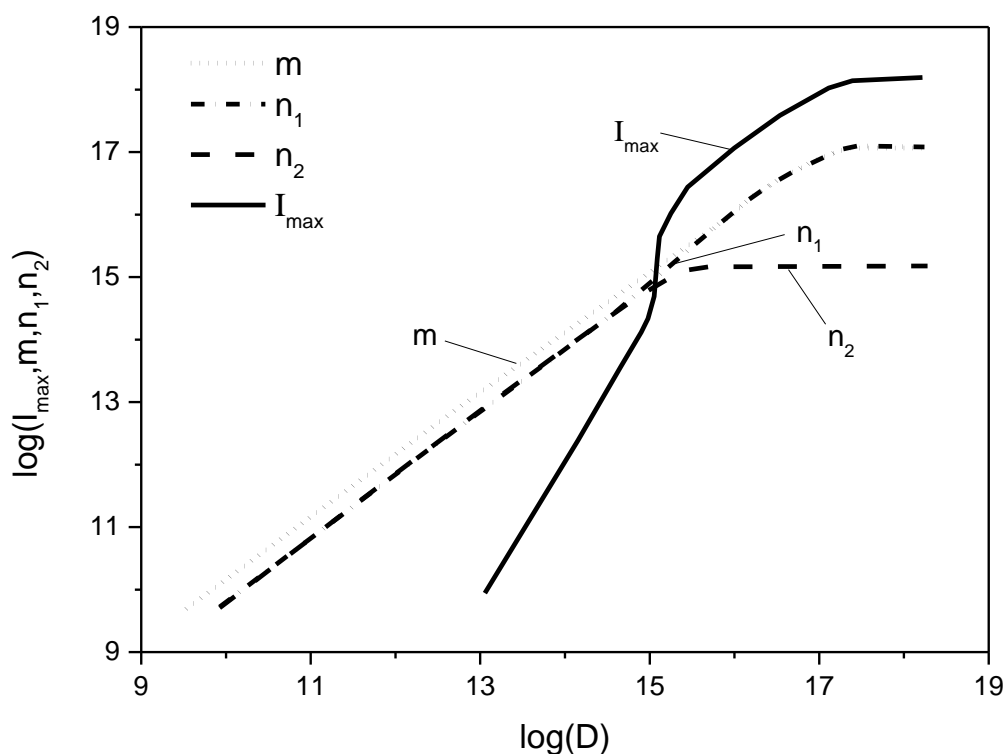


Рисунок 1.6 – Пример рассчитанных дозовых зависимостей концентраций носителей и интенсивности ТЛ в рамках модели, содержащей две конкурирующих ловушки и один центр рекомбинации [195]

Механизмы конкурирующего взаимодействия основной и глубокой электронной ловушки, обуславливающие сверхлинейность дозовой зависимости ТЛ отклика, играют определяющую роль и в формировании эффекта сенситизации. Если вероятность захвата носителей на глубокую ловушку уменьшается (например, при ее предварительном заполнении или разрушении термическим отжигом), то растет заселенность основных ловушек на стадии возбуждения, а также число актов рекомбинации на центрах свечения при термостимуляции. При этом наблюдается рост выхода ТЛ. Результаты расчетов показали, что эффекты сенситизации и сверхлинейности наблюдаются в одном и том же диапазоне изменения дозы [8] (Рисунок 1.7). В работе [197] установлено, что в рамках модели конкурирующих электронных ловушек может быть объяснена сенситизация ТЛ пика при 110 °С в кварце, наблюдаемая при многократных циклах облучение-нагрев. Показано [9], что эта же модель на стадии нагрева может применяться для объяснения эффектов сверхлинейности и сенситизации в ряде материалов ( $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ ,  $\text{LiF}:\text{Mg,Ti}$ ,  $\text{CaF}_2:\text{Dy}$ ,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Tb}$ ). В анион-дефектных монокристаллах  $\text{Al}_2\text{O}_3$  рост ТЛ отклика в основном пике при 450 К наблюдался после предварительного заполнения глубоких ловушек УФ-излучением при повышенных температурах [128-131]. Механизмы сенситизации, обусловленные радиационным или термическим разрушением конкурирующих центров, обсуждается в работах [15,198].

В работах [128-131] рассматриваемая модель конкурирующих электронных ловушек (Рисунок 1.5) была модифицирована введением в рассмотрение температурной зависимости коэффициента захвата на глубокую ловушку (переход  $A_2$ ). Модификация была основана на зависимости заполнения глубоких ловушек от температуры, наблюдаемой экспериментально для анион-дефектных монокристаллов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Рисунок 1.2) [128-131]. Величина  $A_2$  увеличивалась с температурой по закону:

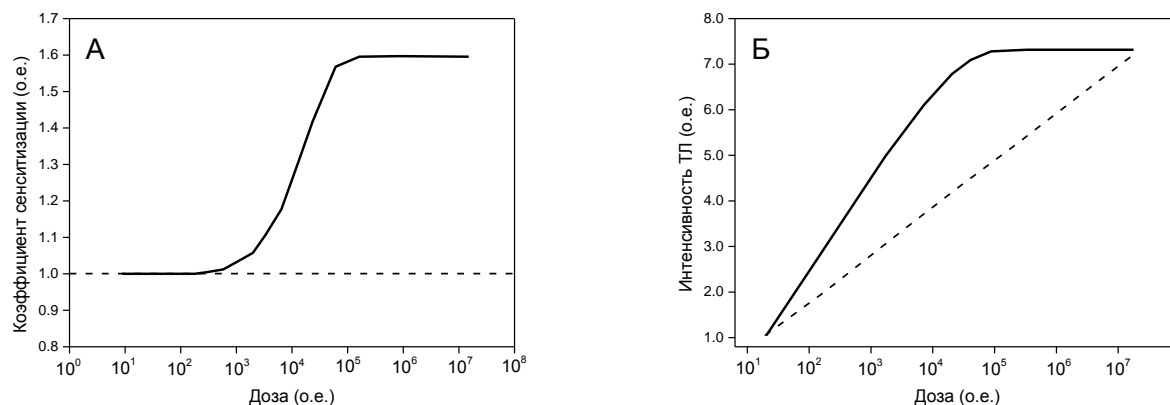


Рисунок 1.7 – Зависимости коэффициента сенситизации (А) и интенсивности ТЛ (Б) от дозы, рассчитанные в рамках модели двух конкурирующих электронных ловушек (Рисунок 1.5). [8]. Пунктирная линия на рисунке Б соответствует линейной зависимости ТЛ отклика

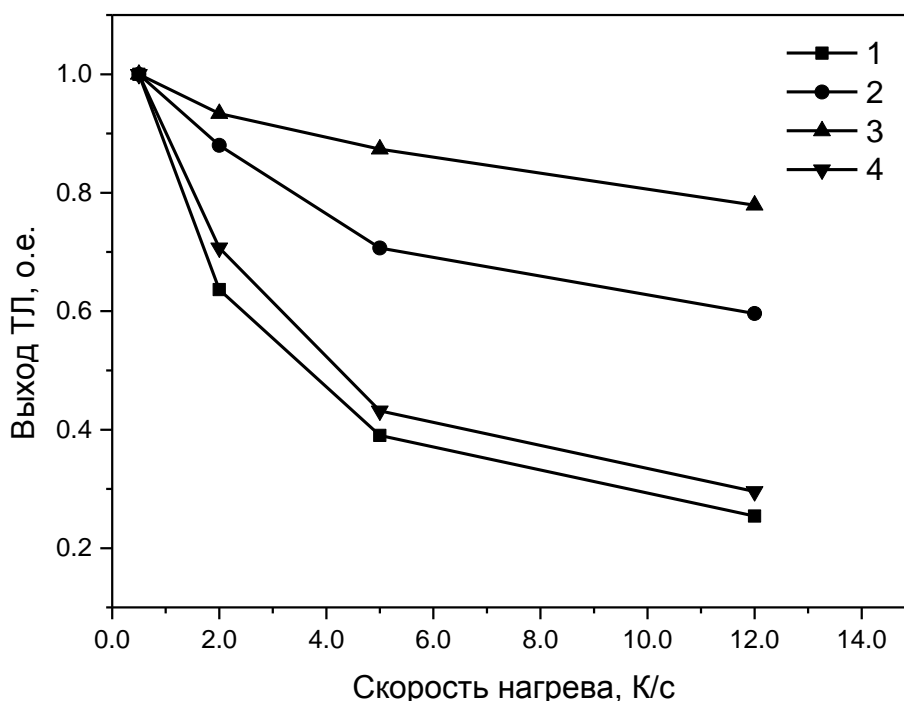
$$A_2(T) = A_{20} \frac{C \exp(-W / kT)}{1 + C \exp(-W / kT)} \quad (1.18)$$

В этой формуле  $A_{20}$  – температурно-независимый множитель,  $W$  – энергия активации температурного тушения люминесценции,  $C$  – константа тушения. Параметры  $W$  и  $C$  описывали зависимость квантовой эффективности люминесценции от температуры по формуле Мотта-Зейтца [28,57,58].

$$\eta(T) = \frac{1}{1 + C \exp(-\frac{W}{kT})} \quad (1.19)$$

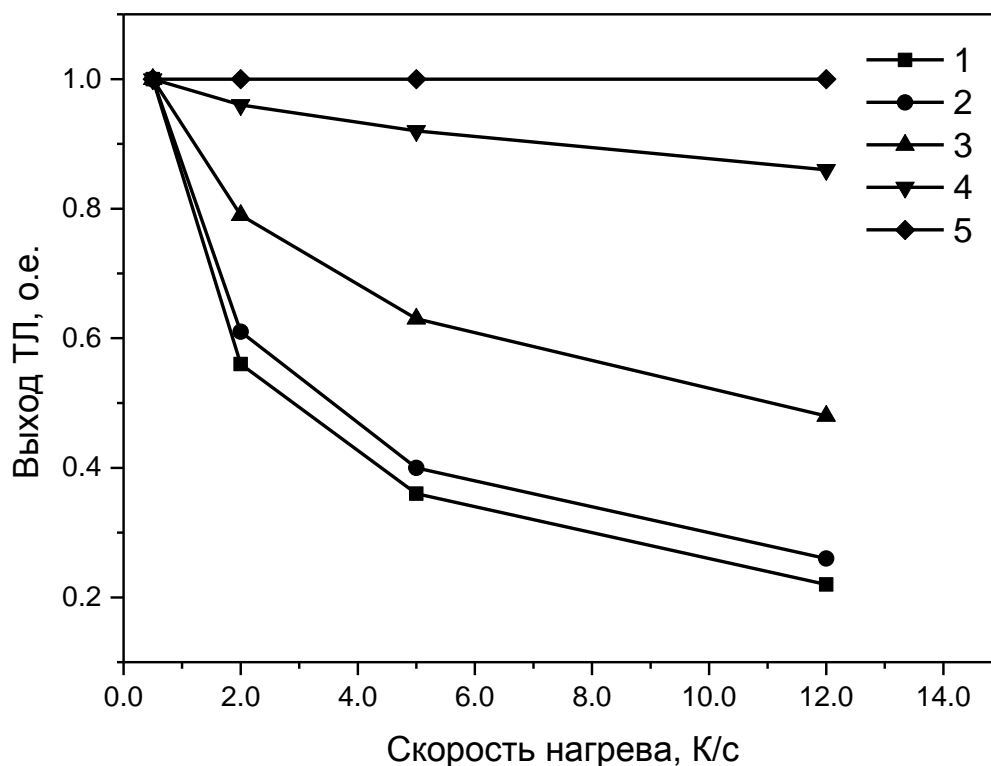
Наряду с явлениями сверхлинейности и сенситизации, модифицированная модель конкурирующих электронных ловушек позволила качественно объяснить новые экспериментально наблюдаемые особенности ТЛ анион-дефектного  $Al_2O_3$ , связанные с тушением люминесценции, в частности, влияние предварительного заполнения глубоких ловушек на уменьшение выхода ТЛ в дозиметрическом пике при 450 К с ростом скорости нагрева и падение величины средней энергии активации в пределах этого пика при ФТВ [128-131]. В частности, результаты расчета зависимостей светосуммы пика при 450 К от скорости нагрева,

проведенного в рамках модифицированной модели, были качественно близки к наблюдаемым экспериментально зависимостям (Рисунки 1.8 и 1.9) [128-131].



1 – глубокие ловушки специально не заполнялись; 2 – глубокие ловушки заполнены при 775 К; 3 – глубокие ловушки заполнены при 620 К; 4 – глубокие ловушки опустошены термообработкой при 1220 К в течение 15 минут  
 Рисунок 1.8 – Экспериментальные зависимости выхода ТЛ в пике при 450 К анион-дефектных монокристаллов  $Al_2O_3$  от скорости нагрева для четырех состояний заселенности глубоких ловушек [128-131]

Более сложные варианты моделей конкурирующих электронных ловушек обсуждаются в литературе [89]. В работе [199] численно моделировалась кинетика ТЛ в системе, состоящей из двух ТЛ-активных и одной глубокой ловушки. Показано, что в случае наличия конкурирующих ловушек не всегда корректной оказывается ситуация, когда каждый отдельный пик связан с одной конкретной ловушкой. Он является результатом суперпозиции вкладов носителей заряда, освобожденных из различных центров захвата, взаимодействующих между собой.



Степени заполнения глубоких ловушек:

1 – 0,0001; 2 – 0,001; 3 – 0,01; 4 – 0,1; 5 – 1

Рисунок 1.9 – Теоретические зависимости выхода ТЛ в пике при 450 К от скорости нагрева при учете температурной зависимости коэффициента захвата на глубокие ловушки [128-131]

Такое конкурирующее взаимодействие может изменять его форму. Работоспособность данной модели подтверждена результатами моделирования кривых ТЛ  $K_2YF_5:Pr^{3+}$  [200]. Аппроксимация кривой ТЛ анион-дефектного  $Al_2O_3$  уравнением, полученным в рамках модели, включающей три активных и одну глубокую ловушку, проводилась в работе [201]. Модель, содержащая четыре взаимодействующие электронные ловушки и один центр рекомбинации, использовалась для расчета ТЛ пиков и дозовых характеристик оксида циркония [202]. Эти же авторы анализировали модель с пятью электронными ловушками для описания ТЛ в оксиде магния [203].



Конкуренция в захвате носителей заряда между электронными ловушками может являться причиной концентрационного тушения люминесценции. Данный эффект заключается в немонотонном изменении выхода люминесценции с ростом концентрации активных центров. При увеличении числа центров свечения первоначальный рост ТЛ отклика сменяется насыщением и его дальнейшим падением. Данный эффект наблюдался, в частности, для желтого и УФ-свечения  $\text{CaO:Bi}$  и  $\text{CaO:Pb}$  [204]. В  $\text{CaWO}_4:\text{Eu}$  максимумы интенсивности ТЛ в разных спектральных областях наблюдались при различных концентрациях центров свечения [205]. В работе [206] предложена интерпретация эффекта концентрационного тушения, основанная на анализе кинетики ТЛ. Зонная схема используемой модели включает три взаимодействующие электронные ловушки и один центр рекомбинации. Варьируемым параметром являлась суммарная концентрация центров свечения ( $M$ ). Особенностью расчета являлось предположение о том, что начальная заселенность центров свечения дырками не равна нулю. Показано, что причиной немонотонного изменения выхода ТЛ двух низкотемпературных пиков при вариации величины  $M$  является конкурирующее взаимодействие между ловушками на стадиях возбуждения и нагрева образца.

### 1.3.2 Модель конкурирующих центров рекомбинации

Энергетическая зонная схема простейшего варианта модели приведена на Рисунке 1.10. Она содержит одну электронную ловушку  $N$  и два конкурирующих центра рекомбинации ( $M_1$  и  $M_2$ ). Предполагается, что рекомбинация на центре  $M_2$  является безызлучательной или сопровождается свечением ТЛ в другой области спектра, по сравнению с ТЛ, обусловленной рекомбинацией на центре  $M_1$ . При этом центры безызлучательной рекомбинации часто рассматриваются как дырочные глубокие ловушки.

В работах [64,207] показано, что данная модель объясняет появление при высоких дозах сверхлинейного участка дозовой зависимости ТЛ отклика, наряду с ранее описанной моделью конкурирующих электронных ловушек. Результаты

расчета дозовых зависимостей концентраций носителей заряда и интенсивности ТЛ в рамках модели Рисунка 1.10 приведены на Рисунке 1.11. Моделирование проводилось последовательно для трех стадий (возбуждение, релаксация и нагрев). Из рисунка видно, что заполнение излучающих центров  $m_1$  линейно увеличивается

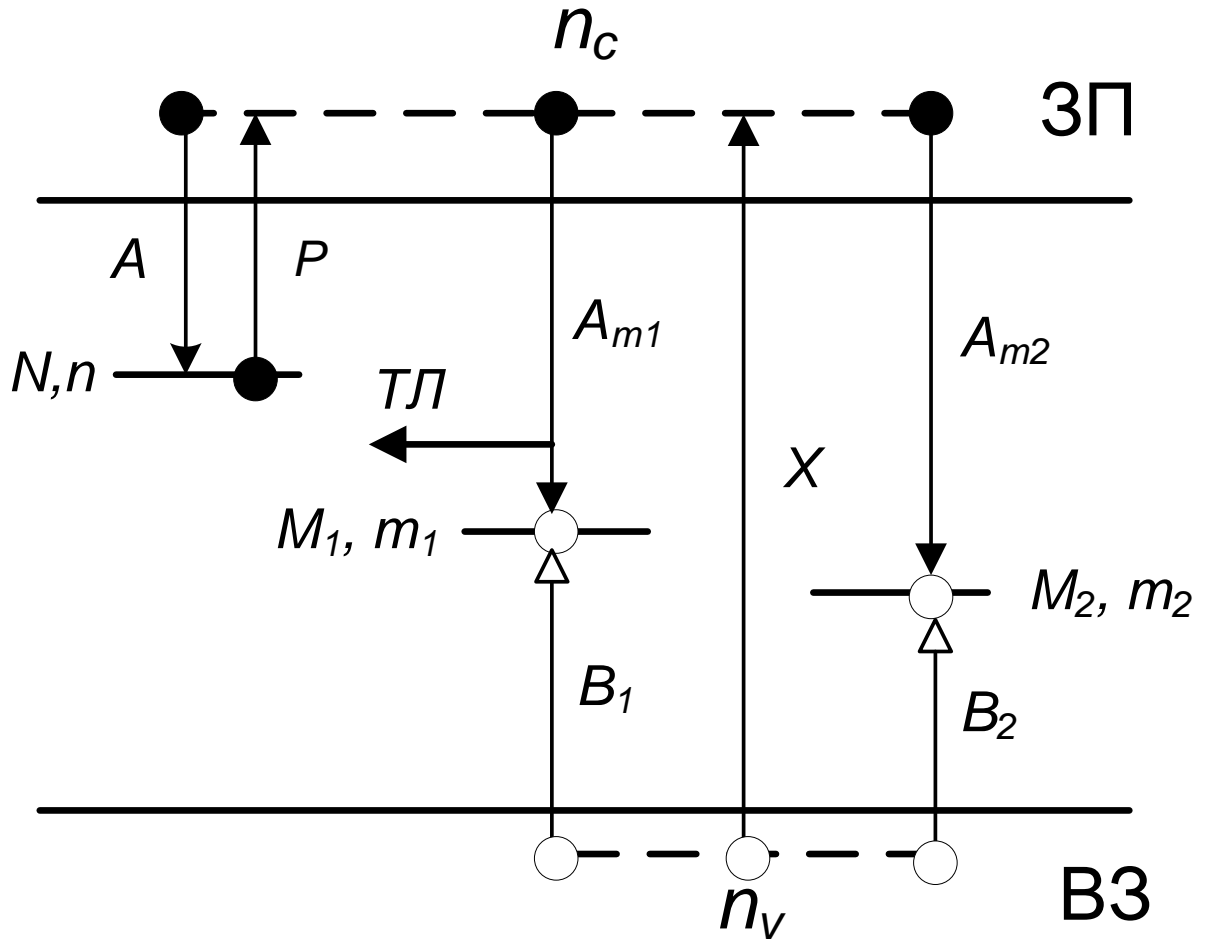


Рисунок 1.10 – Энергетическая зонная схема модели конкурирующих центров рекомбинации

с ростом дозы в диапазоне, где величина заселенности конкурирующих центров ( $m_2$ ) далека от насыщения. При насыщении  $m_2$  начинается сверхлинейный рост  $m_1$ . Так как ловушка  $N$  заполняется по линейному закону, интенсивность ТЛ ( $I_{\max}$ ) изменяется с дозой аналогично параметру  $m_1$ , т.е. носит сверхлинейный характер. Таким образом, в отличие от модели конкурирующих электронных ловушек, сверхлинейность дозовой зависимости ТЛ отклика в модели Рисунка 1.10 обусловлена конкуренцией центров преимущественно на стадии возбуждения.

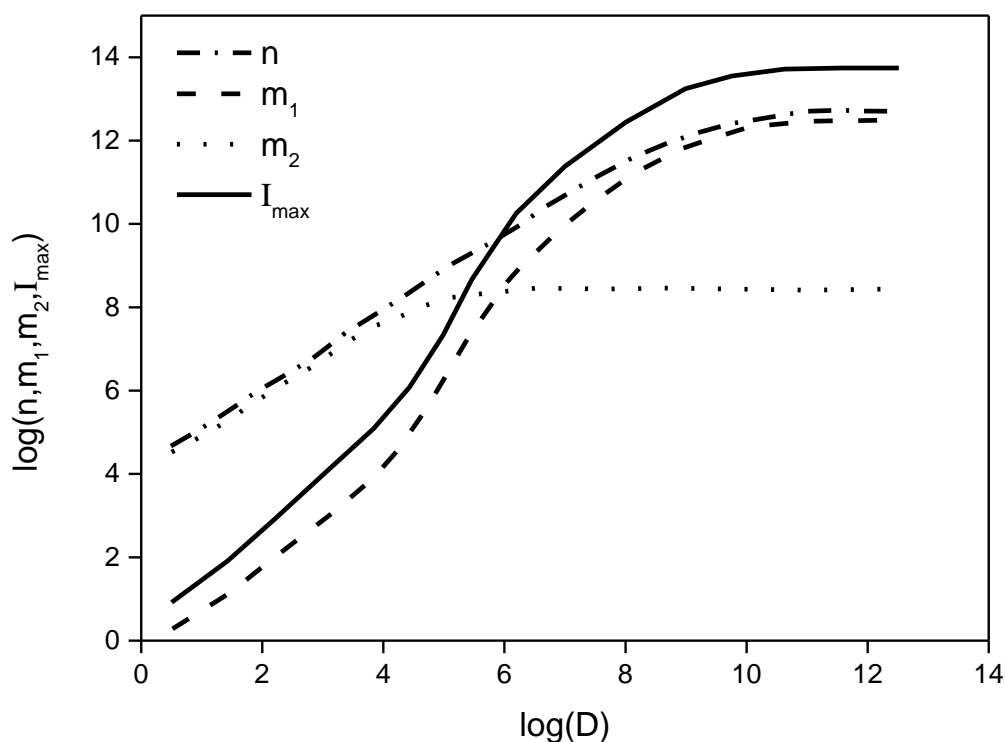


Рисунок 1.11 – Пример расчета дозовых зависимостей концентраций носителей и интенсивности ТЛ в рамках модели, содержащей одну электронную ловушку и два конкурирующих центра рекомбинации [196]

Модель (Рисунок 1.10) использовалась в работе [208] для объяснения зависимости интенсивности ТЛ пика от мощности дозы излучения. В данной работе уровни  $M_1$  и  $M_2$  рассматривались как центры свечения, обуславливающие ТЛ в различных спектральных полосах. При этом пики ТЛ, обусловленные одной и той же ловушкой  $N$ , но высвечиваемые разными центрами, были сдвинуты друг относительно друга по оси температур. Установлено, что при постоянной дозе пик ТЛ одного центра ( $M_1$ ) может расти с увеличением мощности дозы с одновременным уменьшением интенсивности ТЛ пика другого центра ( $M_2$ ). Данная модель качественно объясняет экспериментальные зависимости от мощности дозы ТЛ в кварце, наблюдаемой в УФ- и голубой спектральной области [209].

Модель ТЛ, основанная на конкуренции между центрами рекомбинации, может также быть использована для объяснения эффекта аномально высоких

потерь запасенной светосуммы (аномального фединга) [64,210]. Термический фединг обусловлен опустошением ТЛ-активных ловушек под действием температуры и пропорционален бoльцмановскому множителю (1.8), определяющемуся параметрами центра захвата. Анализируемая модель включает одну электронную ловушку и три центра рекомбинации: один излучательный и два конкурирующих. В работах [64,210] показано, что безызлучательные рекомбинации на конкурирующих центрах могут вызывать появление очень узкого ТЛ пика. При этом применение стандартных методов расчета энергии активации, в частности, основанных на анализе формы пика, дает аномально высокие значения этой величины, не совпадающие с выбираемыми исходно при моделировании. Оценка фединга по формуле (1.8) на основе значений  $E$  и  $S$ , определяемых из ТЛ-кривой, в этом случае дает значения, на порядок величины меньшие, чем наблюдаемые экспериментально. Однако при этом истинное значение фединга может быть высоким, поскольку зависит от реальных параметров ловушки. Такой фединг и рассматривается в обсуждаемой модели как аномальный. Аномально высокие значения энергии активации, измеренные различными методами, наблюдались, в частности, для ТЛ пика 5 в LiF:Mg,Ti и, по данным различных работ, составляли величины  $E=2,06 - 3,62$  эВ [60,211].

### **1.3.3 Модель одновременной конкуренции между электронными ловушками и центрами рекомбинации**

Простейшая зонная схема такой модели приведена на Рисунке 1.12. Она содержит две электронных ловушки ( $N_1$  и  $N_2$ ) и два центра рекомбинации ( $M_1$  и  $M_2$ ). Предполагается, что рекомбинация на центре  $M_1$  обуславливает высвечивание ТЛ, а на центре  $M_2$  является безызлучательной. Глубокая ловушка  $N_2$  является термически стабильной во всем диапазоне регистрации ТЛ активной ловушки  $N_1$ .

В работе [212] обсуждается использование данной модели для объяснения нелинейной зависимости коэффициента сенситизации от дозы предварительного облучения, наблюдаемой в пике ТЛ при 110 °С кварца. Нелинейное изменение ТЛ

чувствительности связывалось с конкурирующим захватом электронов глубокими ловушками на стадиях возбуждения и нагрева материала.

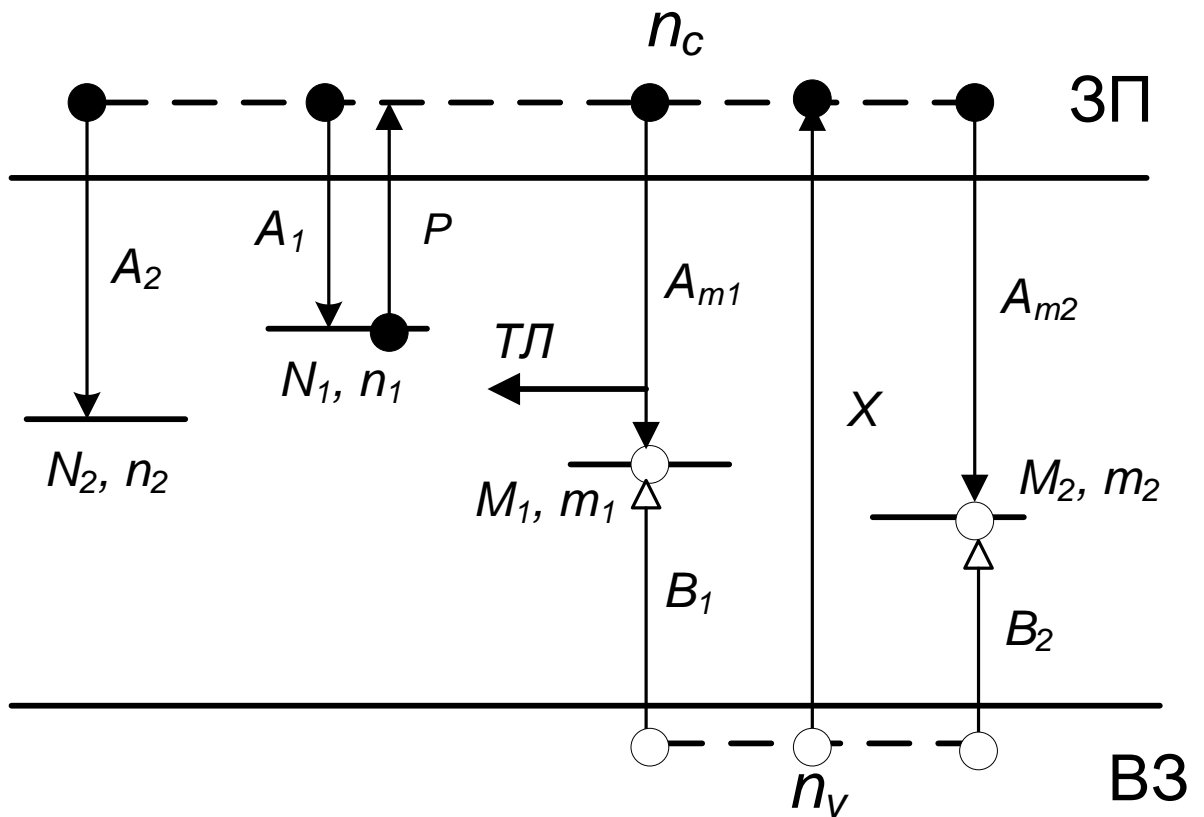


Рисунок 1.12 – Энергетическая зонная схема модели одновременной конкуренции между электронными ловушками и центрами рекомбинации

Установлено [213,214], что данная модель может объяснять появление немонотонной дозовой зависимости интенсивности ТЛ, экспериментально наблюдаемой в ряде материалов (LiF:Mg,Ti; SiO<sub>2</sub>; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, KCl; SrS:Ce и др.) [9,170, 171,215]. В работах [213,214] проанализированы конкурирующие процессы переноса заряда в рассматриваемой модели на двух стадиях формирования ТЛ отклика (облучение и нагрев). При моделировании использовались аналитические и численные расчеты. Выявлены две причины немонотонного поведения интенсивности ТЛ с ростом дозы. Первая связана с немонотонным изменением с ростом дозы концентрации дырок на центрах излучательной рекомбинации ( $m_1$ ) в конце периода релаксации после облучения. Второй причиной является немонотонное изменение концентрации электронов в зоне проводимости,

соответствующей максимуму ТЛ, на стадии нагрева образца. Основной вывод работ [213,214] состоит в том, что немонотонная дозовая зависимость ТЛ отклика может быть обусловлена не только радиационным разрушением активных центров при высоких дозах, но и их конкурирующим взаимодействием.

В работе [216] на основе полученных в рамках данной модели аналитических зависимостей была объяснена квадратичная зависимость выхода ТЛ от дозы. При проведении расчетов ТЛ кривых для повышенных температур возбуждения был обнаружен новый эффект, заключающийся во влиянии мощности дозы на степень сверхлинейности дозовой зависимости ТЛ.

В работе [171] было проведено качественное рассмотрение обсуждаемой модели с целью интерпретации эффектов сенситизации и десенситизации основного ТЛ пика при 450 К в анион-дефектных монокристаллах  $Al_2O_3$ . Установлено, что сенситизация связана с заполнением электронных глубоких ловушек, а десенситизация – дырочных. На основе комплексного исследования динамики изменения концентраций F- и F<sup>+</sup>-центров при бета- и УФ-облучении и ступенчатом отжиге исследуемых образцов были выявлены температуры делокализации электронных и дырочных глубоких ловушек (1100 – 1200 К и 800 – 875 К, соответственно). Близкие температурные диапазоны опустошения электронных и дырочных глубоких центров были выявлены ранее в монокристаллах анион-дефектного оксида алюминия при анализе эффектов сенситизации/десенситизации после отжига образцов, предварительно облученных УФ- и рентгеновским излучением [145]. В более поздней работе [217] была установлена роль тех же глубоких ловушек в увеличении/уменьшении выхода оптически стимулированной люминесценции (ОСЛ) данных кристаллов. Обнаруженное этими же авторами изменение формы кривой ОСЛ при высоких дозах, заполняющих глубокие ловушки, связывалось со сложной структурой основных ловушек, характеризующихся различными сечениями фотоионизации компонент. Установлено, что с ростом дозы вклад в ОСЛ, в основном, дают низкоэнергетические ловушки с высоким сечением фотоионизации, что обуславливает увеличение скорости затухания ОСЛ [217].

В работах [218,219] рассматриваемая модель использовалась для расчета зависимостей концентраций центров излучательной рекомбинации ( $F^+$ -центров) и ТЛ отклика от дозы УФ- и бета-облучения в анион-дефектных монокристаллах оксида алюминия. Моделирование показало хорошее соответствие расчетных и экспериментальных результатов. В частности, в рамках модели удалось количественно описать немонотонную зависимость от дозы бета-излучения интенсивности ТЛ пика при 450 К. В работе [220] эта же модель использовалась для аналитического и численного расчета зависимостей параметров радиoluminesценции этих же кристаллов от времени и мощности дозы облучения.

В литературе описаны и более сложные варианты моделей ТЛ, основанных на процессах переноса заряда в условиях конкурирующего взаимодействия различных локализованных состояний (ловушек и центров свечения). Примером такой комплексной модели, учитывающей пять типов электронных ловушек и четыре типа центров рекомбинации, является модель, разработанная для интерпретации различных ТЛ свойств  $SiO_2$  [118].

В Таблице 1.1 приведен обзор основных кинетических моделей ТЛ, учитывающих конкурирующие процессы в захвате носителей заряда между различными типами дефектных центров.

#### **1.4 Постановка задач исследований**

Аналитический обзор экспериментальных и теоретических данных, проведенный в настоящей главе, позволяет сделать следующие выводы.

1. Несмотря на достаточно большое количество экспериментальных и расчетных данных о структуре и свойствах дефектов в широкозонных оксидных материалах, сведения о глубоких центрах захвата в них (за исключением  $SiO_2$ ) крайне немногочисленны. Так, в оксиде алюминия они были обнаружены по высокотемпературным пикам ТЛ, возбуждаемой УФ-излучением, и ряду косвенных признаков, однако их природа, в частности электронная или дырочная, изучена недостаточно и нуждается в дальнейшем исследовании. Для выяснения

Таблица 1.1 – Основные кинетические модели ТЛ, учитывающие конкурирующее взаимодействие дефектных состояний

Название модели	Количество и типы локализованных состояний	Эффекты, которые объясняет модель	Ссылка на литературу
Модель конкурирующих электронных ловушек	Основная электронная ловушка, глубокая электронная ловушка, центр рекомбинации	Сверхлинейность дозовой зависимости ТЛ отклика	[190,191, 195,196]
		Сенситизация	[197]
	Три электронных ловушки, один центр рекомбинации	Концентрационное тушение люминесценции	[206]
Модель конкурирующих электронных ловушек с учетом температурной зависимости коэффициента захвата на глубокую ловушку	Основная электронная ловушка, глубокая электронная ловушка, центр рекомбинации	Температурное тушение люминесценции, зависимость выхода ТЛ от скорости нагрева, падение величины средней энергии активации при ФТВ	[128-131]
Модель конкурирующих центров рекомбинации	Основная электронная ловушка, центр излучательной и центр безызлучательной рекомбинации	Сверхлинейность дозовой зависимости ТЛ отклика	[196,207]
	Основная электронная ловушка, два центра рекомбинации с излучением в разных спектральных полосах	Влияние мощности дозы на интенсивность ТЛ	[208]
	Основная электронная ловушка, один центр излучательной и два центра безызлучательной рекомбинации	Аномальный фединг	[64,210]
Модель одновременной конкуренции ловушек и центров рекомбинации	Основная электронная ловушка, глубокая электронная ловушка, центр излучательной рекомбинации, центр безызлучательной рекомбинации	Немонотонная зависимость ТЛ отклика от дозы облучения	[213,214]



электронной либо дырочной природы глубоких центров представляет интерес комплексное изучение эффектов сенситизации/десенситизации ТЛ данного материала с дополнительным привлечением методов оптической и люминесцентной спектроскопии.

2. К настоящему времени разработаны модельные представления, описывающие различные эффекты, обусловленные конкурирующим влиянием глубоких центров. Наиболее изученными являются эффекты изменения ТЛ чувствительности люминофора к излучению (сенситизация/десенситизация) и сверхлинейность дозовой зависимости ТЛ отклика. Данные эффекты обнаружены в целом ряде материалов, дана их интерпретация в рамках различных кинетических моделей, учитывающих протекание конкурирующих процессов переноса заряда между электронными и дырочными ловушками на различных стадиях формирования ТЛ отклика (возбуждение и нагрев). Однако данные эффекты слабо изучены для широкозонных оксидных диэлектриков (за исключением  $\text{SiO}_2$ ). Кроме того, требуют более детального изучения закономерности влияния глубоких ловушек на параметры ОСЛ, а также роль глубоких центров в формировании сублинейного изменения выхода ТЛ с ростом дозы.

3. Учет в модели конкурирующих электронных ловушек температурной зависимости коэффициента захвата носителей на глубокие ловушки позволил интерпретировать новые эффекты, экспериментально наблюдаемые в анион-дефектных монокристаллах оксида алюминия. К ним относятся влияние заселенности глубоких ловушек на эффективность температурного тушения люминесценции, зависимость выхода ТЛ от скорости нагрева, падение величины средней энергии активации при ФТВ. При экспериментальном обосновании работоспособности модели основной акцент был сделан на принудительном заполнении глубоких ловушек в процессе облучения. Значительно меньше внимание уделялось закономерностям заполнения глубоких центров при освобождении носителей из основных ловушек на стадии термостимуляции. Нуждается в дополнительном обосновании также физический смысл параметров  $W$  и  $C$  в формуле (1.18), описывающей температурную зависимость коэффициента

захвата носителей на глубокие ловушки. Кроме того, представляет интерес анализ применимости данной модели для интерпретации более широкого круга люминесцентных свойств широкозонных оксидов, не связанных напрямую с температурным тушением люминесценции.

4. Большинство рассматриваемых в литературе моделей ограничиваются описанием кинетики ТЛ при условии, когда активная ловушка и центр свечения характеризуются одиночными энергетическими уровнями в запрещенной зоне. Известно, что центры люминесценции в реальных материалах характеризуются гораздо более сложной структурой, в частности, наличием локального уровня, соответствующего возбужденному состоянию. Влияние на кинетику ТЛ процессов ионизации возбужденных состояний центров свечения, в частности, в условиях конкурирующего влияния глубоких ловушек, требует самостоятельных детальных исследований. Представляет интерес также анализ известных моделей конкурирующего взаимодействия локализованных состояний в ситуации, когда основной пик ТЛ обусловлен суперпозицией вкладов ловушек, близких по энергетической глубине, но способных захватывать носители разного знака (электроны или дырки).

На основе сделанных выводов сформулирована цель настоящей работы – 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.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Выбрать объекты исследования из числа анион-дефектных широкозонных оксидов, обладающих высокой ТЛ чувствительностью к излучению и характеризующихся наличием высокотемпературных ТЛ пиков. Провести идентификацию собственных и примесных центров в исследуемых материалах методами люминесцентной и оптической спектроскопии.

2. Экспериментально подтвердить существование глубоких ловушек в изучаемых объектах при возбуждении различными видами излучений. Установить температурные диапазоны ТЛ для конкретных типов глубоких ловушек. Обосновать электронную или дырочную природу глубоких центров захвата в исследуемых материалах.

3. Экспериментально исследовать закономерности влияния изменения состояния заселенности ловушек различной энергетической глубины на выход люминесценции широкозонных анион-дефектных оксидов, обосновать универсальность механизма конкурирующего взаимодействия центров захвата в исследуемых объектах.

4. Расширить экспериментальные доказательства и теоретические представления о температурной зависимости вероятности захвата носителей заряда на глубокие ловушки в различных структурных модификациях широкозонных оксидов, отличающихся способами создания кислородных вакансий и размером частиц. Оценить вклад термической ионизации возбужденных состояний центров свечения, созданных анионными дефектами, в экспериментально наблюдаемые закономерности ТЛ в широкозонных оксидах.

5. Экспериментально и теоретически исследовать особенности влияния глубоких центров захвата на люминесцентные свойства фосфоров, имеющих сложную энергетическую структуру основных ТЛ-активных ловушек, содержащих в своем составе электронную и дырочную компоненты. Теоретически обосновать роль глубоких дырочных центров в формировании сублинейности дозовых зависимостей ТЛ отклика люминофора.

6. На основе установленных закономерностей и механизмов влияния глубоких центров на люминесцентные свойства анион-дефектных широкозонных оксидных диэлектриков обосновать принципы управления их радиационно-оптическими свойствами за счет изменения состояния заселенности глубоких центров захвата; разработать практические рекомендации по расширению их функциональных возможностей в люминесцентной дозиметрии ионизирующих излучений.

## 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Обоснование выбора изучаемых объектов и методов проводимых исследований

Исходя из поставленных в диссертационной работе цели и задач были выбраны объекты исследований. Базовыми объектами являлись монокристаллы анион-дефектного оксида алюминия, выращенные в восстановительных условиях. Выбор данного материала обусловлен его высокой ТЛ чувствительностью к излучению, а также тем, что в нем ранее были впервые экспериментально обнаружены пики высокотемпературной ТЛ, связанные с глубокими ловушками. Для этих кристаллов были получены предварительные результаты, касающиеся роли глубоких центров в формировании эффектов, связанных с тушением люминесценции. Кроме того, данные кристаллы имеют техническое применение в ТЛ дозиметрии ионизирующих излучений. Для обоснования универсальности обсуждаемых в работе закономерностей влияния глубоких ловушек на люминесцентные свойства оксида алюминия были выбраны другие модификации данного материала, отличающиеся происхождением кислородных вакансий (радиационно-окрашенные монокристаллы) и размером частиц (ультрадисперсная анион-дефектная керамика). Выбор последнего материала обусловлен также перспективами его применения для люминесцентной дозиметрии высоких доз из-за повышенной радиационной стойкости. Таким образом, анион-дефектный оксид алюминия представляется интересным и перспективным объектом для выяснения закономерностей и механизмов протекания процессов переноса заряда с участием глубоких ловушек в широкозонных оксидных материалах.

К другим объектам, исследуемым в настоящей работе, относятся моноклинный наноструктурный  $ZrO_2$  и ультрадисперсный  $MgO$ . Данные объекты, как и оксид алюминия, относятся к широкозонным диэлектрикам. На их радиационно-оптические и люминесцентные свойства определяющее влияние оказывают кислородные вакансии в различных зарядовых состояниях. Кроме того,

имеются литературные данные о возможном применении этих материалов в ТЛ дозиметрии УФ- и ионизирующих излучений. Комплексные исследования данных объектов с помощью различных экспериментальных и теоретических методик позволят внести существенный вклад в понимание механизмов конкурирующего влияния глубоких центров на люминесцентные свойства широкозонных диэлектрических материалов.

В качестве основного метода изучения конкурирующих процессов переноса заряда с участием глубоких центров в указанных объектах была использована термостимулированная люминесценция. Метод ТЛ является очень чувствительным при обнаружении центров захвата в широкозонных диэлектриках, связанных с примесными и собственными дефектами в малых концентрациях. Кроме того, выбор ТЛ как основного экспериментального метода обусловлен тем, что исследуемые в работе объекты уже используются или являются перспективными материалами для ТЛ дозиметрии ионизирующих излучений. При этом варьирование условий эксперимента (режимов нагрева, видов возбуждающего излучения, спектрального диапазона регистрации ТЛ) позволяет получить наиболее полную и достоверную информацию о влиянии глубоких центров на механизмы люминесценции изучаемых объектов.

Вместе с тем, для идентификации физической природы центров свечения и захвата, установления деталей механизмов переноса заряда с участием глубоких ловушек необходимо использование дополнительных методов оптической и люминесцентной спектроскопии (оптического поглощения, фотолюминесценции (ФЛ), импульсной катодолюминесценции (ИКЛ)). Кроме того, наряду с термической, важную информацию о глубоких ловушках может дать оптическая стимуляция люминесценции исследуемых объектов (методы ФТТЛ и ОСЛ).

Для теоретического анализа изучаемых механизмов люминесценции в работе использовался подход, основанный на расчетах кинетики релаксационных процессов. При исследовании кинетики не учитывается физическая природа конкретных активных центров, их пространственное распределение и силы упругого взаимодействия. Вместе с тем, данный подход часто дает возможность с

определенной степенью достоверности установить механизм микропроцесса или сделать выбор между несколькими механизмами при анализе экспериментальных результатов. Кроме того, изучение кинетики ТЛ позволяет оценить важнейшие характеристики дефектных центров, в том числе и глубоких ловушек.

## 2.2 Характеристика объектов исследований и изготовление образцов

### 2.2.1 Анион-дефектные монокристаллы $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### 2.2.1.1 Кристаллическая структура и физико-химические свойства

$\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в природе встречается в виде минералов (корунда, сапфира, рубина). Он представляет собой белые кристаллы с гексагональной ромбоэдрической решеткой. Ее симметрия относится к пространственной группе  $D_{3d}^6$  с параметрами  $a=5,13 \text{ \AA}$ , угол  $\alpha=55,16^\circ$ . Структура кристалла  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> относится к тригональной сингонии и состоит из слегка искаженной гексагональной подрешетки ионов O<sup>2-</sup> с ионами Al<sup>3+</sup>, заполняющими две из трех октаэдрических пустот, образующихся между слоями кислорода [221,222]. Ионы кислорода занимают места C<sub>2</sub> симметрии и располагаются в искаженном тетраэдре из четырех катионов. Таким образом, ион кислорода оказывается окруженным двумя парами ионов алюминия, расположенных на расстоянии 1,89 и 1,93 Å. Элементарная ячейка состоит из 10 атомов, параметры которой  $a=4,763 \text{ \AA}$ ,  $c=13,003 \text{ \AA}$  [223].

Основные физико-химические свойства монокристаллов  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приведены в Таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Основные физико-химические свойства монокристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 

Характеристика	Значение
Плотность, г/см <sup>3</sup>	3,98
Температура плавления, К	2310 – 2320
Теплопроводность при 400 К, Вт/(м·К)	30
Удельная теплоемкость при 298 К, Дж/(моль·К)	79
Диэлектрическая постоянная	10
Твердость по Моосу	9
Край фундаментального поглощения, нм	140
Энергия кристаллической решетки, кДж/моль	15916
Ширина запрещенной зоны, эВ	8,8 – 9,4

### 2.2.1.2 Создание анионных дефектов

Основными типами дефектов в анионной подрешетке широкозонных оксидов являются F- и F<sup>+</sup>-центры, представляющие собой кислородные вакансии, захватившие два и один электрон, соответственно [224-228]. Существует два принципиально различных способа создания таких дефектов: радиационное и термохимическое окрашивание. Первый способ заключается в облучении люминофора корпускулярными видами излучений высоких энергий, например, нейтронами [135,229-238], быстрыми электронами [239-241], ускоренными ионами [136, 242-245], протонами [246]. В отличие от ЩГК, при облучении оксидного люминофора рентгеновским или гамма-излучением образование новых дефектов не наблюдается. Изменяется только зарядовое состояние дорадиационных дефектов, существующих в исходном материале до облучения. При радиационном окрашивании оксидных кристаллов дефекты образуются по ударному механизму [247-258], что объясняет их высокую радиационную стойкость.

Альтернативным методом создания дефектов в анионной подрешетке широкозонных оксидов является их термообработка в различных условиях

(термохимическое окрашивание). В литературе описаны несколько способов синтеза люминофоров на основе широкозонных оксидов, содержащих F- и F<sup>+</sup>-центры в кристаллической решетке, путем термохимического окрашивания. При аддитивном окрашивании [259-263] при нагревании кристалла в парах соответствующего металла происходит внедрение в кристалл электронов при соответствующем (необходимом для компенсации заряда) выходе из кристалла атомов кислорода с образованием центров F-типа. При субтрактивном окрашивании [264-267] оксидные кристаллы подвергаются термообработке (или выращиваются) при высокой температуре в восстановительных условиях, создаваемых чаще всего присутствием углерода в виде графита. Углерод обеспечивает чрезвычайно низкое парциальное давление кислорода, в результате чего атомы решеточного кислорода диффундируют в газовую фазу окружающей атмосферы, создавая дефицит кислорода в анионной подрешетке соединения – анионные вакансии. В соответствии с принципом компенсации заряда, кислородные вакансии захватывают один или два электрона, образуя электронные F<sup>+</sup>- и F-центры окраски, соответственно.

Достоинством термохимического окрашивания как способа формирования дефектов в анионной подрешетке широкозонных оксидов является их большая термическая устойчивость по сравнению с дефектами, образованными радиационным окрашиванием. Так, F-центры в оксиде алюминия, созданные термохимическим путем, устойчивы вплоть до температуры 1600 К [227]. В оксиде магния они отжигаются при 1200 – 1400 К в результате диффузии и образования агрегатных центров [268]. В радиационно-окрашенных кристаллах оксида алюминия падение концентрации F-центров начинается уже при температурах выше 500 К [259], в оксиде магния – при 570 – 820 К [268,269]. Отжиг вакансий в этом случае происходит, в основном, вследствие аннигиляции с междуузельными ионами кислорода, которые становятся подвижными при данных температурах.

В настоящей диссертационной работе исследовались два типа образцов анион-дефектных монокристаллов оксида алюминия, в которых реализовано два различных способа создания кислородных вакансий.



1. Номинально чистые монокристаллы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , выращенные методом Степанова в сильных восстановительных условиях в присутствии графита (термохимическое окрашивание).

2. Номинально чистые монокристаллы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , выращенные в нейтральных условиях и облученные при комнатной температуре быстрыми электронами (радиационное окрашивание).

Способ получения термохимически окрашенных монокристаллов был разработан в 80-е годы прошлого века на кафедре «Физические методы и приборы контроля качества» Уральского федерального университета [270-274]. На основе полученных кристаллов были созданы коммерческие ТЛ детекторы ионизирующих излучений ТЛД-500К [275,276], на которые утверждены технические условия [277]. В настоящее время детекторы ТЛД-500К широко используются для дозиметрии персонала и окружающей среды благодаря своей высокой чувствительности к ионизирующему излучению. Источником дозиметрической информации в них являются интенсивность или светосумма пика ТЛ при 450 К, который получил название основного (дозиметрического). Поскольку при производстве данных детекторов кристаллы оксида алюминия выращивались в атмосфере углерода и содержали в своем составе повышенные концентрации этого элемента, в ряде работ пик при 450 К связывался с примесью углерода [278,279] и для обозначения материала детектора получила распространение формула  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ . Более поздние результаты сравнительного анализа кинетики ТЛ термохимически и радиационно окрашенного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  показали, что углерод не является активной примесью, выполняющей роль основных (дозиметрических) ловушек, что ставит под сомнение применение формулы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  для обозначения материала детектора [280,281]. Далее в работе для обозначения термохимически окрашенных анион-дефектных монокристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  будет использовано сокращение «АДК оксида алюминия».

Образцы данных кристаллов представляли собой цилиндрические таблетки толщиной 1 мм диаметром 5 мм и были полупрозрачны. Для проведения измерений

оптического поглощения кристаллы полировались для получения поверхности оптического качества и прозрачных образцов. Предварительная аттестация образцов по их ТЛ чувствительности осуществлялась с помощью аппаратно-программного комплекса, описанного в [282].

Для получения радиационно окрашенных анион-дефектных монокристаллов  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  образцы исходных кристаллов с ненарушенной стехиометрией облучались при комнатной температуре быстрыми электронами с энергией 9 МэВ флюенсом  $1,5 \cdot 10^{18}$  част/см<sup>2</sup>. Источником электронов служил ускоритель Микротрон МТ-20 кафедры экспериментальной физики УрФУ. Образцы радиационно окрашенных монокристаллов  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  имели форму прямоугольных пластин размерами 10x4 мм, толщиной 1 мм и были прозрачны.

### **2.2.2 Анион-дефектная ультрадисперсная керамика $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$**

Для синтеза ультрадисперсной керамики предварительно были изготовлены методом электрического взрыва алюминиевой проволоки [283] нанопорошки оксида алюминия. Последующая седиментация позволяла получить партии слабо агрегированных порошков с относительно однородными по размеру частицами в диапазоне 20 – 70 нм. Рентгенофазовый анализ показал наличие в порошках метастабильных фаз оксида алюминия:  $\gamma$  (65 %) и  $\delta$  (35 %). Далее порошки подвергались магнитоимпульсному компактированию [284,285] с давлением около 2 ГПа при температуре 450 °С, что позволяло получать заготовки для экспериментальных образцов в виде таблеток диаметром 10 мм и толщиной до 1,2 мм.

Для изготовления керамических образцов полученные компакты спекались при температуре 1200 °С в течение 1 часа в вакуумной печи с экранной теплоизоляцией СНВЭ-9/18 с остаточным давлением  $10^{-2}$  Па. Термообработка в вакууме была необходима для формирования в образцах стабильной  $\alpha$ -фазы оксида алюминия, а также для создания в них дефицита кислорода, что обеспечивалось

восстановительными условиями за счет присутствия углерода в виде графитового стержня.

Рентгенодифракционные исследования фазового состава образцов проводились с помощью дифрактометра Shimadzu XRD Maxima-7000. Съемка велась в  $\text{Cu-K}\alpha_{1,2}$ -излучении в режиме пошагового сканирования с  $\Delta(2\theta)=0,03^\circ$  в интервале углов  $2\theta$  от  $15$  до  $115^\circ$ , время экспозиции в каждой точке составляло  $3$  с. Исследования показали, что при  $T < 1000^\circ\text{C}$  в керамике доминируют метастабильные  $\delta$ - и  $\gamma$ -фазы. Стабильная кристаллическая фаза  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  начинает формироваться при температуре  $1100^\circ\text{C}$  (Рисунок 2.1). При  $T=1200^\circ\text{C}$  керамика состоит полностью из  $\alpha$ -фазы оксида алюминия.

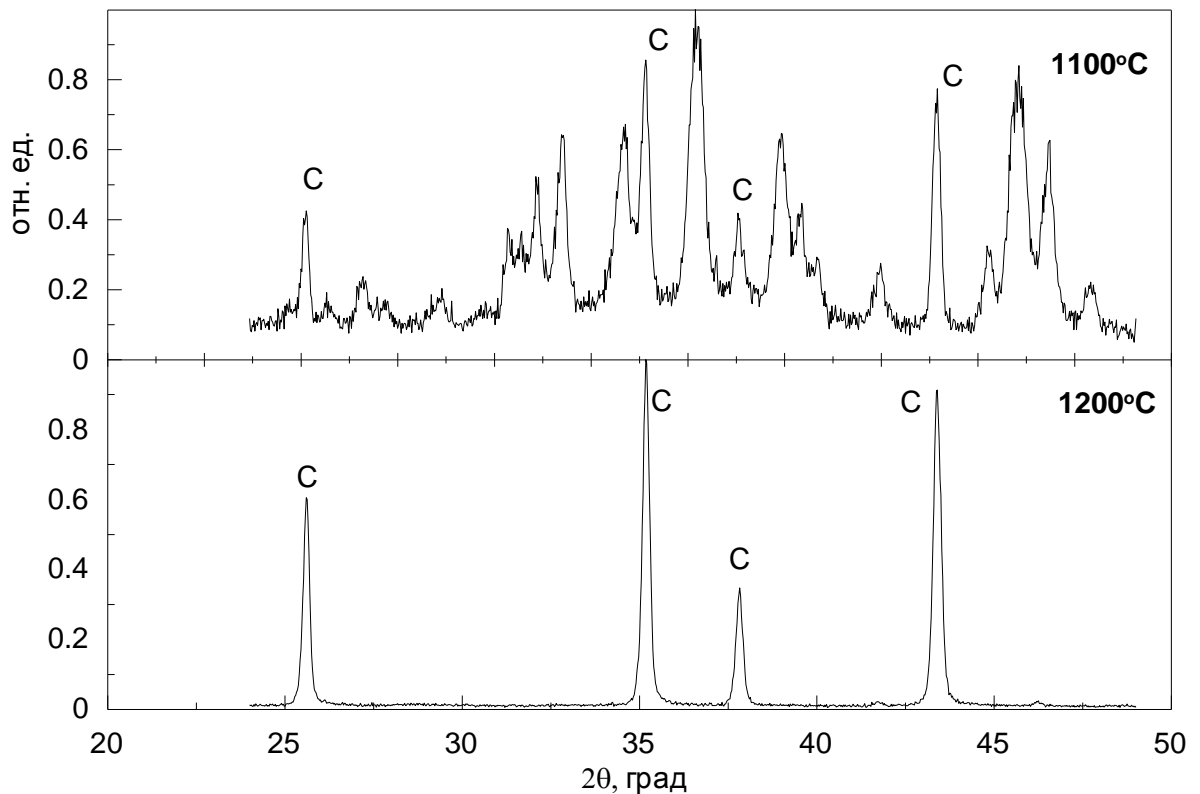


Рисунок 2.1 – Рентгенограммы керамик оксида алюминия, термообработанных при различных температурах. Пики С соответствуют  $\alpha$ -фазе

Как известно, при высокотемпературной обработке наноструктур происходит укрупнение наночастиц [286-288]. Для уменьшения влияния этого процесса в порошки оксида алюминия перед компактированием вводили около

1 вес.% ультрадисперсного порошка оксида магния, который является стабилизатором и позволяет ограничить рост зерна [285,289]. Порошки подвергались тщательному механическому перемешиванию. Возможность формирования новых фаз в синтезируемых керамиках, связанных, в частности, с образованием шпинели ( $MgAl_2O_4$ ) [290], контролировалась по результатам измерения рентгеновской дифракции. Данные измерения показали отсутствие  $MgAl_2O_4$  в термообработанных керамиках (Рисунок 2.1).

Структура поверхности керамик изучалась на сканирующем электронном микроскопе SIGMAVP производства Carl Zeiss с использованием детектора вторичных электронов (In-lens) в режиме высокого вакуума при ускоряющем напряжении 5 кэВ. На образцы для увеличения четкости СЭМ изображения предварительно напылялся слой золота толщиной 10 нм с помощью высоковакуумной установки Quorum Q150T ES. Для каждого из исследуемых образцов были получены более 50 микрофотографий различных участков поверхности и скола. Области сканирования выбирались случайным образом для получения информации о топологии поверхности и объема всего образца. Анализатор фрагментов микроструктуры твердых тел Clinker C7 компании SIAMS (Россия) использовался для оценки распределения частиц по размерам. Оптическая система и компьютерная программа анализатора позволяли на каждой микрофотографии выделять все наночастицы и с точностью до десятых нанометра определять их размер. Распределение частиц по величине для каждого типа образцов строилось на основе анализа более чем 1500 частиц.

Пример СЭМ изображения структуры исследуемых керамик приведен на Рисунке 2.2. Видно, что, наряду с наночастицами, в структуре наблюдаются достаточно крупные их агломераты размером около 1 мкм.

Распределение частиц по размерам в исследуемых образцах изображено на Рисунке 2.3. Видно, что в исследуемых образцах преобладают частицы с размером от 40 до 280 нм. При этом средний размер кристаллов в синтезированных ультрадисперсных керамиках, определяемый как отношение суммы размеров всех исследуемых частиц к их количеству, составил около 180 нм.

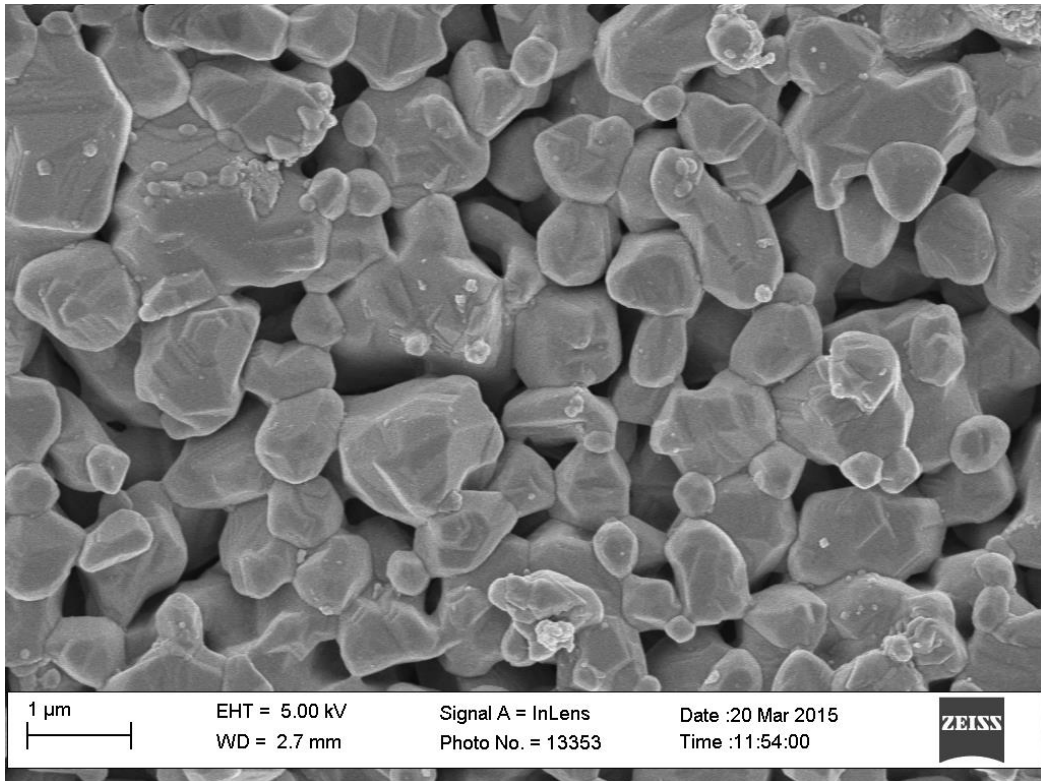


Рисунок 2.2 – СЭМ изображение структуры ультрадисперсной керамики оксида алюминия

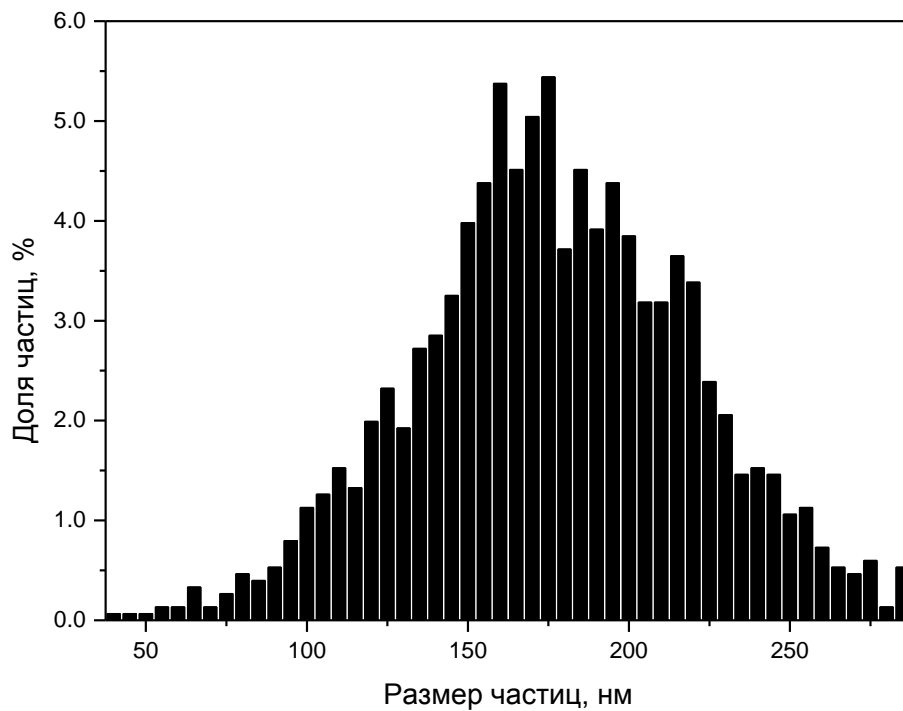


Рисунок 2.3 – Распределение частиц по размерам в ультрадисперсной керамике  $\text{Al}_2\text{O}_3$

## 2.2.3 Наноструктурный моноклинный диоксид циркония

### 2.2.3.1 Кристаллическая структура и физико-химические свойства

Диоксид циркония ( $ZrO_2$ ) может иметь кристаллическую решетку трех видов: моноклинную, кубическую и тетрагональную, находясь при этом в трех различных полиморфных модификациях (бадделеит, руффит, аркелит, соответственно) [291-293].

Бадделеит имеет моноклинную решетку и устойчив при температуре до 1000-1200 °С [294]. Структуру бадделеита можно представить в виде сложной искаженной решетки типа флюорита. На одну элементарную ячейку приходится два слоя атомов кислорода, проложенных двумя слоями катионов циркония. Атомы циркония имеют координационное число 7 по отношению к атомам кислорода. Среднее расстояние между атомами циркония и атомами кислорода с координационными числами 3 и 4 составляет соответственно 2,07 и 2,26 Å. Параметры решетки:  $a=5,1450$  Å,  $b=5,2075$  Å,  $c=5,3107$  Å,  $\beta=99,230^\circ$ , пространственная группа –  $P2_1/c$  [295,296].

Основные физико-химические свойства моноклинного  $ZrO_2$  приведены в Таблице 2.2.

### 2.2.3.2 Изготовление образцов

В работе исследовались образцы моноклинного  $ZrO_2$  в виде компактов, полученных из нанопорошков. Нанопорошок  $ZrO_2$  был изготовлен плазмохимическим методом [297] (фирма «Плазмотерм», г. Москва). По данным изготовителя средний размер зерна составил 40 – 65 нм, удельная поверхность частиц – 16–25 м<sup>2</sup>/г. Массовая доля  $ZrO_2$  составляла 99,5%, содержание  $Cl_2$  – менее 0,2%, металлических примесей - менее 0,3%.

Таблица 2.2 – Основные физико-химические свойства моноклинного диоксида циркония

Характеристика	Значение
Плотность, г/см <sup>3</sup>	5,68
Температура плавления, К	2973
Теплопроводность при 400 К, Вт/(м·К)	1,7
Удельная теплоемкость при 298 К, Дж/(моль·К)	55,9
Диэлектрическая постоянная	12,5
Край фундаментального поглощения, нм	240
Энергия кристаллической решетки, кДж/моль	11190
Ширина запрещенной зоны, эВ	5,0 – 5,5
Ионность связи	0,713

Изготовление компактов из исходных нанопорошков осуществлялось путем одноосного холодного прессования при удельном давлении 1000 кгс/см<sup>2</sup>. Для получения компакта необходимого диаметра и толщины производилась навеска порошка на электронных весах. Далее материал засыпался в стальную пресс-форму. Полученные описанным способом образцы ZrO<sub>2</sub> представляли собой цилиндрические таблетки диаметром 5 мм толщиной 1 мм.

Размер зерен полученных компактов определялся с помощью сканирующего электронного микроскопа. Пример СЭМ изображения приведен на Рисунке 2.4. Распределение частиц по размерам в исследуемых образцах изображено на Рисунке 2.5.

Данные Рисунков 2.4 и 2.5 показывают, что средний размер частиц в синтезированных компактах диоксида циркония (около 50 нм) был близок к его величине для исходных нанопорошков, указанной производителем (40 – 65 нм), и менялся незначительно при их компактировании.

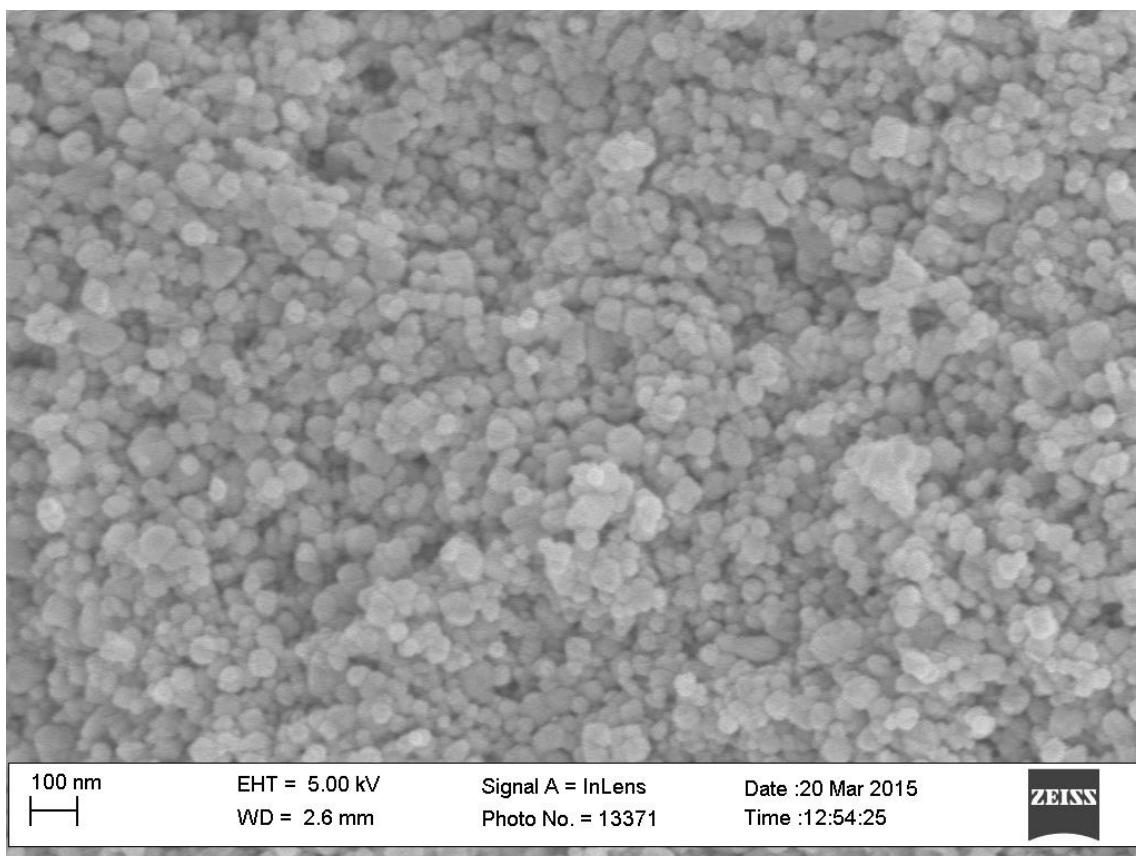


Рисунок 2.4 – Пример СЭМ изображения компакта  $ZrO_2$

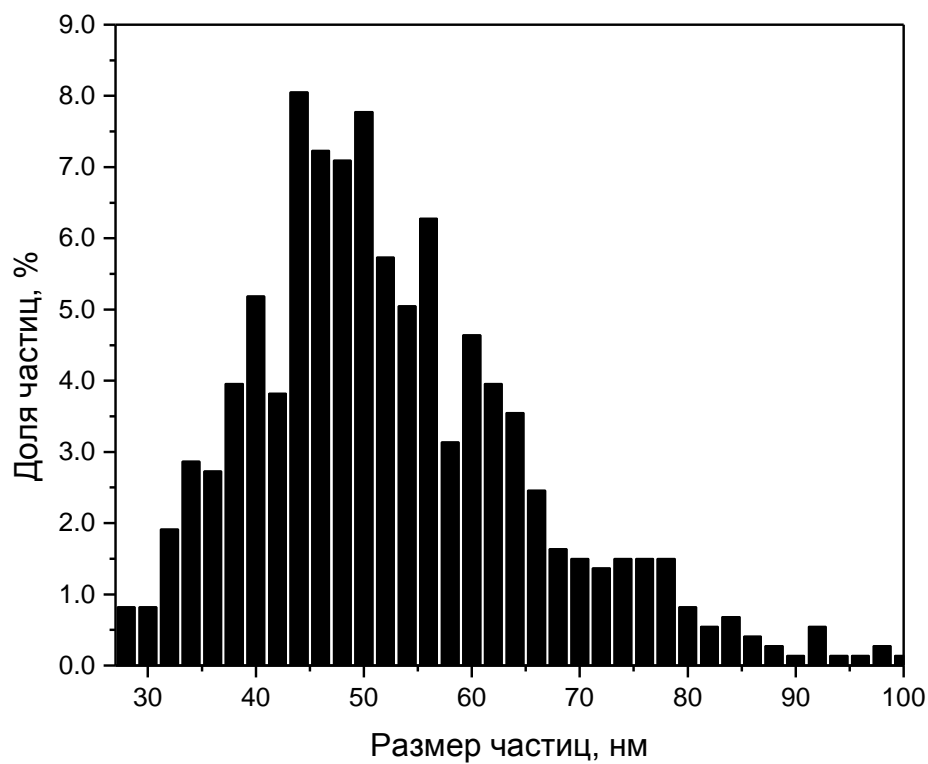


Рисунок 2.5 – Распределение частиц по размерам в компактах  $ZrO_2$



## 2.2.4 Ультрадисперсная керамика оксида магния

### 2.2.4.1 Кристаллическая структура и физико-химические свойства

Оксид магния (MgO) относится к группе оксидов щелочно-земельных металлов. Он имеет гранецентрированную кубическую кристаллическую структуру типа поваренной соли, представляющую собой плотную кубическую упаковку ионов  $O^{2-}$ , октаэдрические пустоты которой заняты ионами  $Mg^{2+}$  [298]. Первая зона Бриллюэна является кубооктаэдром. Элементарная ячейка содержит четыре молекулярные единицы MgO и характеризуется пространственной группой  $Fm\bar{3}m$ . Постоянная решетки  $a=2,106 \text{ \AA}$  [299].

Основные физико-химические свойства MgO приведены в Таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Основные физико-химические свойства оксида магния

Характеристика	Значение
Плотность, г/см <sup>3</sup>	3,58
Температура плавления, К	3073
Теплопроводность при 400 К, Вт/(м·К)	36
Удельная теплоемкость при 298 К, Дж/(моль·К)	37,2
Диэлектрическая постоянная	10
Край фундаментального поглощения, нм	180
Ширина запрещенной зоны, эВ	7,8

### 2.2.4.2 Синтез образцов

В работе исследовались образцы MgO в виде компактов, изготовленных из нанопорошков, предоставленных фирмой «Плазмотерм» (г. Москва). Исходные порошки, по данным изготовителя, были синтезированы плазмохимическим

методом, имели размер зерна 45 – 75 нм, удельную поверхность наночастиц 40 – 50 м<sup>2</sup>/г. Содержание MgO составляло 99,8 масс.%. В качестве примесей в исследуемых порошках присутствовали Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (не более 0,1%) и SiO<sub>2</sub> (не более 0,1 %).

Методика получения компактов на основе нанопорошков была идентична методике изготовления образцов ZrO<sub>2</sub>, описанной ранее. Полученные образцы имели форму цилиндрических таблеток диаметром 5 мм толщиной 1 мм.

Было установлено, что синтезированные компакты характеризовались очень низким выходом люминесценции. Для его повышения компакты подвергались термохимическому окрашиванию путем высокотемпературной обработки ( $T=1100 - 1400$  °С, три часа) в вакуумной электропечи в присутствии углерода (графитовый стержень) для создания сильно восстановительной среды. Известно, что такая термообработка приводит к увеличению концентрации центров F-типа, связанных с кислородными вакансиями, которые определяют люминесцентные свойства оксидных материалов [276,300].

Оценка размеров наночастиц в компактах, термообработанных при различных температурах, проводилась методом рентгеновской дифракции. На Рисунке 2.6 представлена дифрактограмма для максимальной температуры  $T=1400$  °С. Полученные результаты показывают, что исследуемые компакты MgO содержали кубическую фазу (пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ ). Индексы Миллера, соответствующие различным дифракционным пикам, также приведены на Рисунке 2.6.

Размер частиц в исходном порошке определяли по уширению дифракционных пиков методом Вильямсона-Холла [301]. Наблюдаемое уширение пиков в нанопорошках может быть вызвано негомогенностью, нарушением трансляционной симметрии кристаллической структуры, а также некоторых элементов точечной симметрии вследствие малого размера частиц порошка [302]. Для аппроксимации профиля дифракционных пиков была выбрана функция псевдо-Фойгта, представляющая собой взвешенную суперпозицию функций

Гаусса и Лоренца. Определение уширения пиков производилось с учетом функции разрешения прибора.

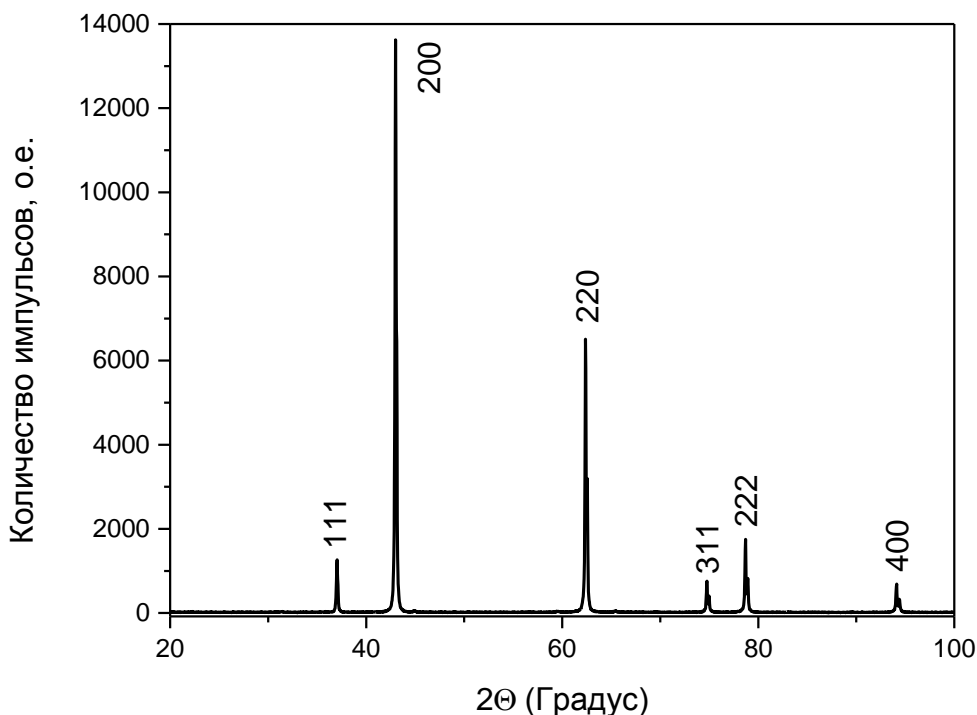


Рисунок 2.6 – Рентгеновская дифрактограмма исследуемых компактов оксида магния, термообработанных при 1400 °С

На Рисунке 2.7 представлена зависимость приведенного уширения рефлексов от длины вектора рассеяния для компактов оксида магния, термообработанных при максимальной температуре (1400 °С). Если бы уширение рефлексов было вызвано только малым размером частиц, то экспериментальные точки были бы разбросаны вблизи горизонтальных прямых. Анализ Рисунка 2.7 показывает, что уширение растет при увеличении длины вектора рассеяния. Это означает, что наряду с размером частиц, на уширение оказывают влияние микродеформации кристаллической решетки. Далее определялась величина приведенного уширения  $\beta_0$  в точке пересечения прямой с осью ординат путем экстраполяции зависимости, аппроксимирующей экспериментальные точки. Размер частиц рассчитывался как величина, обратная  $\beta_0$ , и составил около 150 нм. Таким образом, полученные

результаты показывают, что термообработанные компакты MgO представляют собой ультрадисперсные керамики.

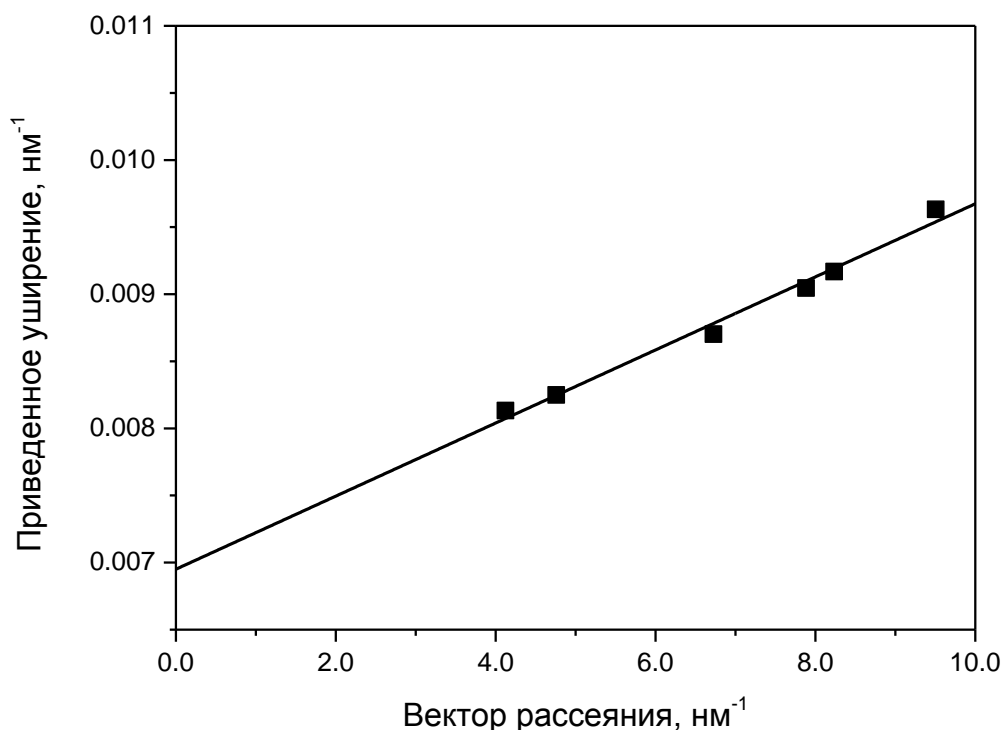


Рисунок 2.7 – Зависимость приведенного уширения от длины вектора рассеяния для компактов оксида магния, термообработанных при 1400 °C

## 2.3 Основные методы проведения экспериментальных и теоретических исследований

### 2.3.1 Экспериментальный комплекс для измерения ТЛ

Для исследования ТЛ свойств исследуемых образцов в работе использовался автоматизированный экспериментальный комплекс в лаборатории радиационного контроля и твердотельной дозиметрии кафедры ФМПК УрФУ. Данная лаборатория занимается изучением материалов и разработкой аппаратуры для люминесцентной дозиметрии ионизирующих излучений.

Детальное описание экспериментального комплекса приведено в работах [303,304]. Его блок-схема представлена на Рисунке 2.8. Экспериментальный комплекс имеет следующие основные технические характеристики:

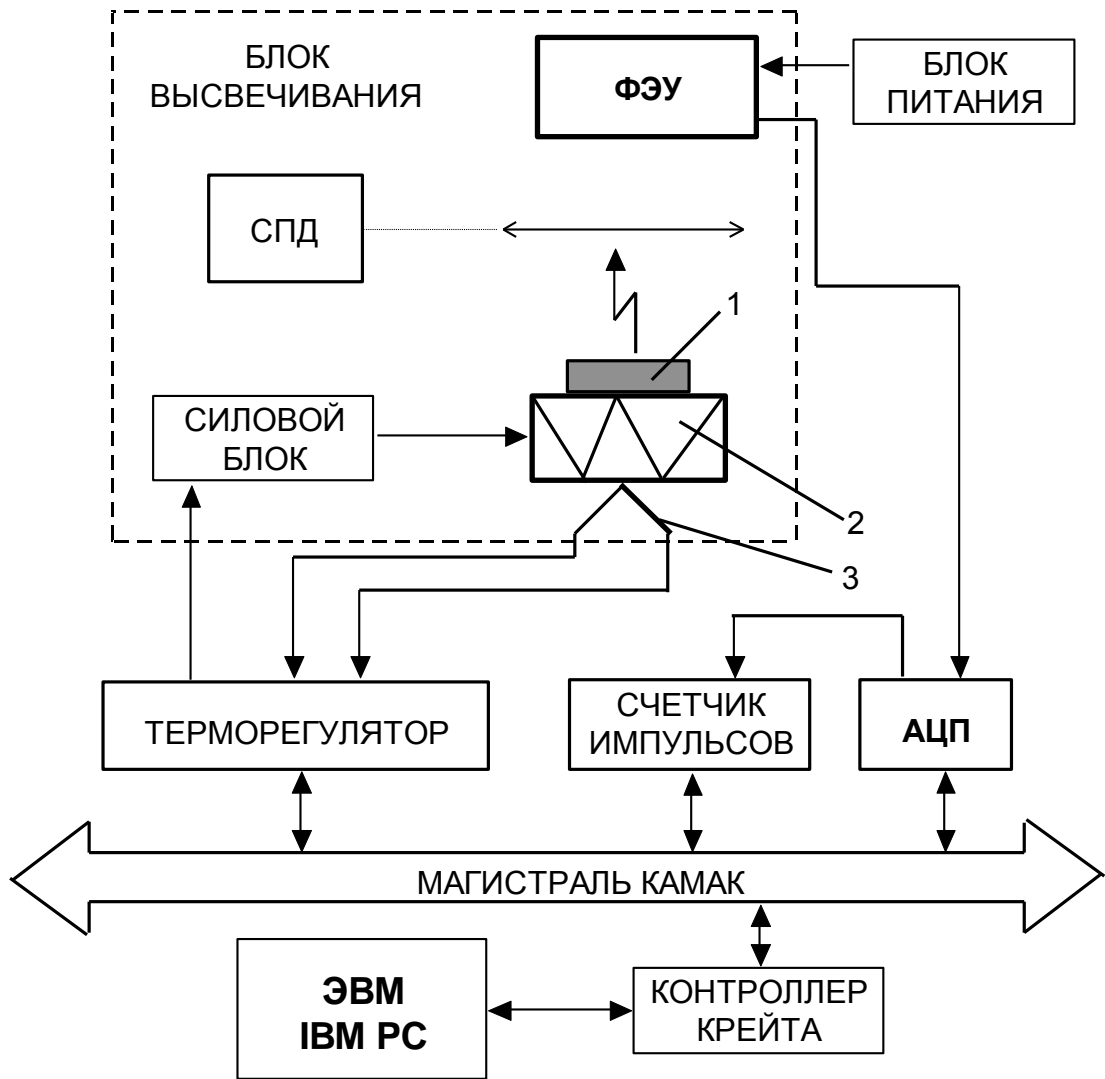
температурный диапазон регистрации ТЛ, °С	30 – 650
шаг задания температуры, °С	5
диапазон изменения скоростей линейного нагрева, °С/с	0,25 – 20
шаг задания скорости, °С/с	0,1
отклонение от линейности нагрева, %	не более 3
амплитуда колебаний температуры в изотермическом режиме, °С	±1
погрешность измерения температуры образца, °С	±2
погрешность определения величины средней энергии активации при ФТВ, эВ	±0,1

К основным особенностям экспериментального комплекса относятся:

1) Реализация трех разновидностей термоактивационной люминесцентной спектроскопии: при линейном нагреве, в режиме изотермической выдержки и ФТВ, что открывает широкие возможности для исследования кинетики процесса ТЛ.

2) Реализация режима фракционного нагрева на воздухе без использования вакуумированной измерительной камеры и дополнительного хладоагента. Это существенно повышает экспрессность установки и упрощает ее эксплуатацию, хотя и приводит к ухудшению точности измерения энергии активации по сравнению со специализированными установками для термоактивационной спектроскопии, в которых закон изменения температуры регулируется с помощью малоинерционного криостата. Закон изменения температуры в режиме ФТВ, методика расчета кинетических параметров, реализованные в описываемой установке, были аналогичны используемым в работе [40].

3) Широкий диапазон скоростей линейного нагрева (0,25 – 20 К/с). Применение медленного нагрева позволяет обеспечить повышенную точность в определении параметров кривых ТЛ. Реализация больших скоростей нагрева



1 – образец; 2 – нагревательный элемент; 3 – термопара

Рисунок 2.8 – Блок-схема экспериментального комплекса для исследования ТЛ

(5 – 20 К/с) дает возможность изучать особенности ТЛ в режимах, используемых в практической дозиметрии.

4) Наличие эталонного источника света (светосостава постоянного действия (СПД)), который представляет собой радиолуминесцентный излучатель Ж-19 на основе бета-радионуклида  $^{14}\text{C}$ . СПД используется для калибровки измерительного тракта, что повышает точность измерений.

Экспериментальный комплекс рассчитан на использование двух типов ФЭУ:  
 - ФЭУ-130 с областью спектральной чувствительности 200 – 650 нм.  
 Максимум чувствительности данного ФЭУ (400 – 420 нм) совпадает с полосой

свечения F-центров в анион-дефектном оксиде алюминия, которая является доминирующей в спектре ТЛ данного материала;

- ФЭУ-142 с областью спектральной чувствительности 112 – 400 нм. Данный тип ФЭУ обладает низкой чувствительностью к тепловому излучению нагревательного элемента, что позволяет эффективно его использовать для регистрации ТЛ глубоких ловушек.

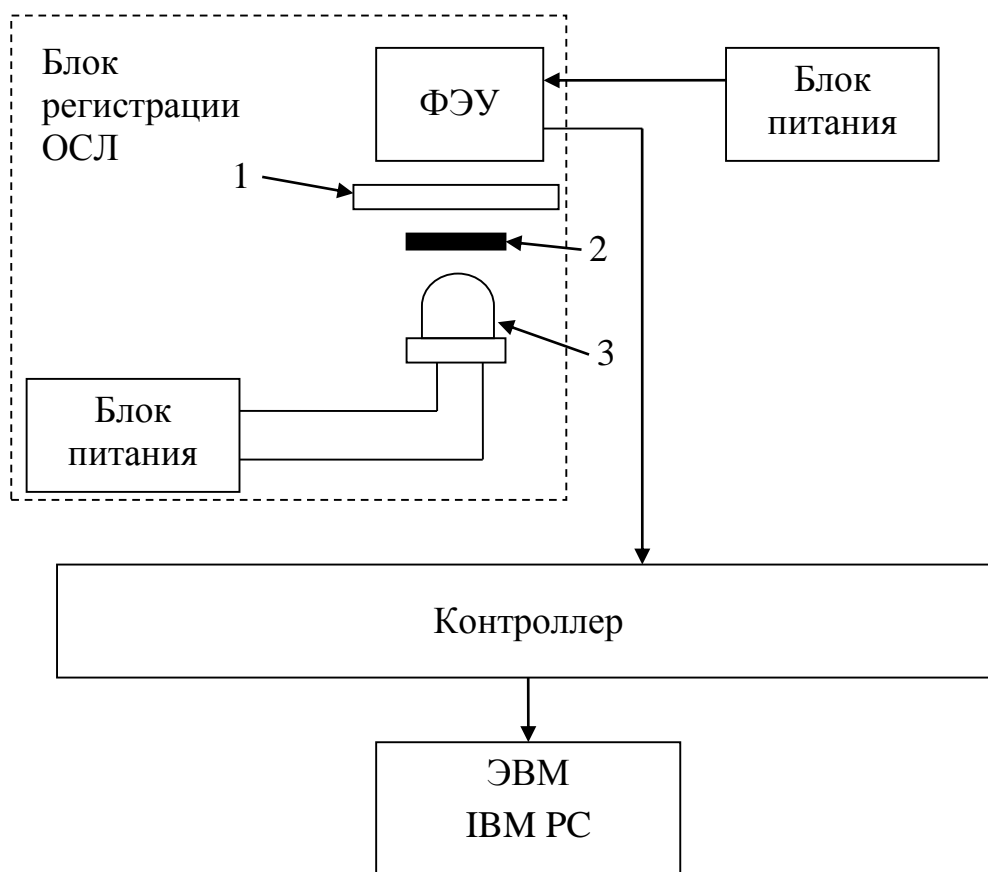
Выделение спектральных полос ТЛ осуществлялось с помощью интерференционных светофильтров. Кроме того, во всех экспериментах перед ФЭУ устанавливался фильтр СЗС-7, препятствующий регистрации теплового излучения нагревательного элемента.

### **2.3.2 Экспериментальная установка для оптического возбуждения образцов и регистрации ОСЛ**

Для исследования ОСЛ была разработана специальная установка, расширяющая возможности комплекса для измерения ТЛ, описанного в разделе 2.3.1. Схема установки для регистрации ОСЛ представлена на Рисунке 2.9.

Оптическая стимуляция люминесценции образцов осуществлялась с помощью сверхярких светодиодов СДК-С469-5-10 с силой света от 3500 до 5000 мкд с длиной волны 470 нм и полушириной полосы излучения около 10 нм. Длина волны излучения светодиода (470 нм) соответствовала максимуму в спектре оптического опустошения ловушек, ответственных за основной пик ТЛ при 450 К анион-дефектного оксида алюминия [148,305,306]. Применение оптического фильтра УФС-2 является необходимым для исключения попадания излучения светодиода на фотокатод ФЭУ. Данная установка также применялась и для стимуляции переселения носителей из глубоких ловушек при исследовании ФТТЛ.

Конструкция большинства блоков регистрации ОСЛ, описанных в литературе [137,307], обладает рядом существенных недостатков. Главным из них является то, что стимулирующее излучение падает на поверхность образца под



1 – фильтр УФС-2; 2 – образец; 3 – сверхяркий светодиод

Рисунок 2.9 – Схема установки для регистрации ОСЛ

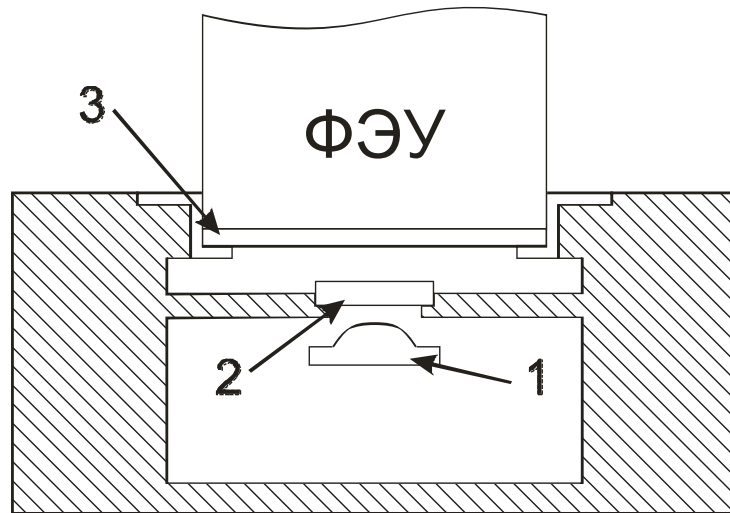
углом не менее  $50 - 60^\circ$ , а поверхность образца удалена от входного окна фотоприемника на расстояние не менее  $40 - 50$  мм. Это явилось основанием для разработки и использования в установке (Рисунок 2.9) принципиально нового блока детектирования ОСЛ, схематичное устройство которого приведено на Рисунке 2.10.

Основные отличия данной конструкции от традиционных решений заключаются в следующем:

1. Образец располагается между источником стимулирующего излучения и входным окном фотоприемника на расстоянии  $2 - 5$  мм от поверхности оптического фильтра, примыкающего к катоду ФЭУ.

2. Источником стимулирующего излучения является один светоизлучающий диод, снабженный призмой Френеля, выходная плоскость которой отстоит от поверхности образца на расстоянии  $1 - 2$  мм.





1 – источник оптического излучения; 2 – образец; 3 – фотокаатод ФЭУ с примыкающим к нему оптическим фильтром

Рисунок 2.10 – Схема конструкции блока детектирования ОСЛ

Такая конструкция блока детектирования позволяет увеличить эффективность регистрации ОСЛ за счет существенного сокращения расстояний между источником стимулирующего света и образцом, а также между ФЭУ и излучающей поверхностью образца. Нормальное падение потока стимулирующего света на поверхность образца, исключаяющее потери на отражение, уменьшение расстояния между источником стимулирующего света и образцом, использование призмы Френеля для формирования стимулирующего излучения в узконаправленный пучок с расходимостью не более  $10^\circ$  позволяют существенно улучшить чувствительность измерений. Новизна, оригинальность и возможность практического использования в ОСЛ дозиметрии данного блока подтверждена патентом РФ на изобретение [308].

### 2.3.3 Источники излучений для возбуждения ТЛ и ОСЛ

Для возбуждения ТЛ и ОСЛ использовались:

1) источник бета-излучения на основе изотопа  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ . Средняя энергия бета-частиц составляла 546 кэВ для изотопа стронция и 2,27 МэВ для иттрия. Мощность

поглощенной дозы в месте расположения образцов была равна 8 мГр/мин.

2) Нефильтрованное УФ-излучение ртутной лампы ДРТ-240 мощностью 1 – 10 мВт с фокусирующим устройством. Для заполнения глубоких ловушек УФ-излучением при повышенных температурах образцы помещались на нагревательный элемент, входящий в состав экспериментального комплекса, описанного в разделе 2.3.1.

3) Импульсное излучение электронного пучка, входящего в состав ИКЛ-спектрометра «КЛАВИ», с параметрами: длительность импульса 2 нс, средняя энергия электронов  $(130 \pm 1)$  кэВ, плотность тока 60 А/см<sup>2</sup>. Мощность дозы в месте расположения образца, определенная с помощью фотопленочного дозиметра SO PD(F)R-5/50 [309], составила 1,5 кГр на один импульс.

Следует отметить, что используемая энергия электронов (130 кэВ) была существенно ниже пороговых энергий дефектообразования в исследуемых материалах. Так, при комнатной температуре критическая энергия дефектообразования для электронного облучения, определенная по результатам электронно-микроскопических исследований, составляет 400 кэВ для Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 330 кэВ для MgO [247,310]. Поэтому электронное облучение, используемое в настоящей работе, не приводит к генерации новых дефектов в исследуемых образцах, а может только стимулировать образование электронно-дырочных пар и изменять зарядовое состояние центров захвата и рекомбинации.

Особенностью данного вида возбуждения является также тот факт, что ионизация материала происходит, в основном, в тонком поверхностном слое образца. По нашим оценкам, проведенным согласно методике, изложенной в литературе [311], пробег моноэнергетических электронов с энергией 130 кэВ в исследуемых в работе материалах составляет 35 – 60 мкм, что на два порядка меньше толщины образцов (1 мм). Возбуждение остального объема образца может осуществляться иными механизмами, в частности, за счет генерации тормозного рентгеновского излучения [312,313]. Для улучшения воспроизводимости результатов все эксперименты при возбуждении электронным пучком проводились

таким образом, чтобы к источнику электронов при облучении и к ФЭУ при регистрации люминесценции была обращена одна и та же сторона образца.

4) Источник рентгеновского излучения (рентгеновский аппарат Eclipse IV Lab Rh фирмы Oxford instruments). Параметры:  $U_{\text{анод}} = 45$  кВ,  $I = 45$  мкА, материал анода – Rh.

### **2.3.4 Измерение спектров свечения и возбуждения фотолюминесценции**

Данные измерения проводились с помощью однолучевого люминесцентного спектрометра LS-55. Источником излучения являлась ксеноновая лампа мощностью 150 Вт, работающая в пульсирующем режиме с частотой 50 Гц. Диапазон длин волн возбуждения составлял 200 – 800 нм, излучения – 200–900 нм. Точность установки длины волны –  $\pm 1$  нм, воспроизводимость установки длины волны –  $\pm 0,5$  нм. Скорость сканирования задавалась в диапазоне 10 – 1500 нм/мин.

Для измерения зависимостей квантового выхода ФЛ от температуры использовался дополнительный блок управления температурой, описанный в работах [314,315]. Спектрометр LS-55 в сочетании с блоком управления температурой использовался и при регистрации спектров ТЛ.

### **2.3.5 Измерение спектров оптического поглощения**

Для проведения исследований был использован сканирующий двухлучевой спектрофотометр Lambda 35. Данный прибор позволяет проводить измерения в диапазоне длин волн 190 – 1100 нм. Скорость сканирования выбиралась в пределах 60 – 200 нм/мин. Погрешность задания длины волны излучения не превышала 0,1 нм.

### **2.3.6 Измерение спектров импульсной катодолюминесценции**

Для измерения ИКЛ использовался спектрометр «КЛАВИ». Он состоит из

ускорителя электронов, предназначенного для возбуждения люминесценции, многоканального фотоприемника с электронно-оптическим преобразователем и ПЗС-линейкой, а также персонального компьютера с предварительно установленным на нем программным обеспечением SPECAD. Параметры электронного пучка приведены ранее в разделе 2.3.3. Спектральный диапазон регистрации ИКЛ составлял 350 – 750 нм, спектральное разрешение – 2 нм. Погрешность измерения длин волн при наибольшем усилении электронно-оптического преобразователя не превышала 0,75 нм.

### 2.3.7 Используемые расчетные методы

Для определения кинетических параметров ТЛ исследуемых объектов (энергии активации  $E$ , частотного фактора  $S$  и порядка кинетики  $b$ ) использовалась специально разработанная программа. Она позволяет генерировать ТЛ кривые, описываемые кинетикой ТЛ первого, второго и общего порядка, согласно формулам (1.11), (1.12) и (1.13). Кроме того, программа дает возможность учесть влияние на параметры пика ТЛ температурного тушения люминесценции путем умножения интенсивности ТЛ на множитель Мотта-Зейтца. Имеется также опция открытия файлов экспериментальных КТВ с последующим их выводом на экран вместе с теоретической ТЛ кривой.

Кинетические параметры определялись методом подгонки кривой ТЛ [97], заключающемся в подборе значений  $E$ ,  $S$  и  $b$ , описывающих экспериментальную КТВ с наименьшей погрешностью. Погрешность аппроксимации экспериментальных кривых ТЛ оценивалась по критерию FOM, согласно выражению (1.15).

Для проведения более сложных расчетов кинетики люминесценции, требующих решения систем дифференциальных кинетических уравнений, разработано специальное программное обеспечение в среде Delphi 7.0. Системы дифференциальных уравнений решались методом Гира. Основные возможности разработанной программы:

- задание в диалоговом режиме всех параметров рассматриваемой модели люминесценции;
- вывод на экран зависимостей интенсивности люминесценции, а также концентраций свободных и захваченных носителей заряда, от времени и температуры в виде таблиц и графиков;
- расчет основных параметров полученных ТЛ кривых (интенсивности и температуры исследуемого пика, его светосуммы и полуширины);
- запись смоделированных зависимостей в текстовый файл.

## **2.4 Аттестация образцов методами люминесцентной и оптической спектроскопии**

### **2.4.1 Анион-дефектные монокристаллы $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Аттестация образцов исследуемых в работе монокристаллов оксида алюминия проводилась с целью идентификации собственных и примесных дефектов кристаллической решетки.

К собственным дефектам, определяющим радиационно-оптические и люминесцентные свойства монокристаллов  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, относятся кислородные вакансии в различных зарядовых состояниях. Полуэмпирические квантово-механические расчеты электронной структуры и спектров оптического поглощения и люминесценции центров, связанных с кислородными вакансиями, в  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, приведены в работах [316,317]. Электронная структура, полосы поглощения и люминесценции этих дефектов приведены на Рисунке 2.11 [318,319].

По современным представлениям электронная структура F-центра в оксиде алюминия представляется как структура квазиатома гелия. Переходу  $1S \rightarrow 1P^*$  соответствует полоса поглощения с максимумом при 6,05 эВ (205 нм) и полушириной, равной 0,6 эВ. Возбуждение светом в этой полосе приводит к люминесценции при 3,0 эВ (410 нм) с постоянной времени затухания 36 – 40 мс

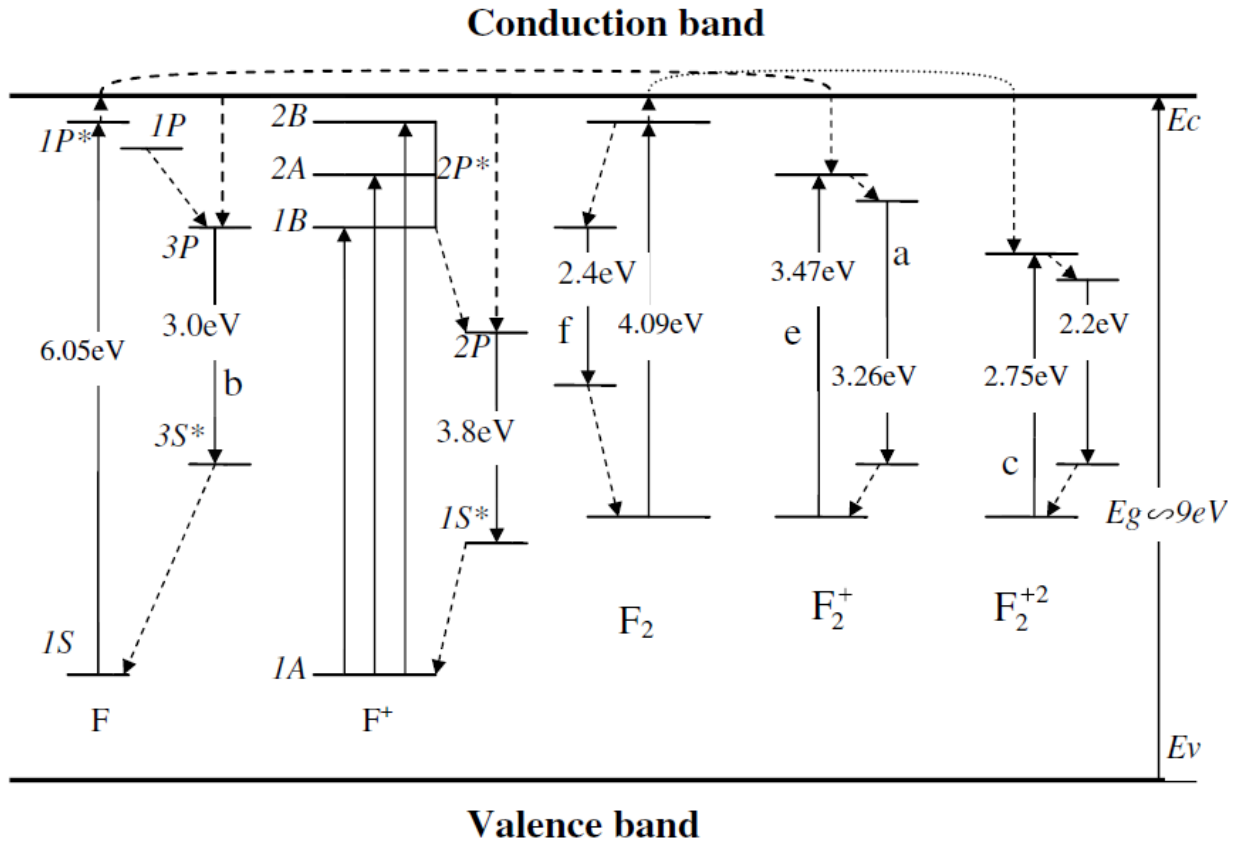


Рисунок 2.11 – Зонная схема  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  с кислородными вакансиями в различных зарядовых состояниях. Показаны энергетические положения уровней центров F-типа и возможные электронные переходы между ними

[224,225,261]. Наивысшее возбужденное состояние F-центра находится вблизи дна зоны проводимости, что обуславливает появление фотопроводимости при очень низких температурах (порядка 10 K) [221].

Возбужденное состояние  $F^+$ -центра вследствие низкой симметрии расщеплено кристаллическим полем на три состояния, обозначенные  $1B$ ,  $2A$  и  $2B$ . Переходам из основного состояния в возбужденное соответствуют полосы поглощения 4,8, 5,4 и 6,3 эВ (259, 230 и 195 нм). Люминесценция  $F^+$ -центра наблюдается в полосе 3,8 эВ (330 нм) со временем затухания 7 нс [226].  $F^+$ -центрам принадлежит сигнал электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), имеющий сверхтонкую структуру из 13 линий с g-фактором 2,0029 [320].

В работах [321,322] исследовано влияние температуры на полосу поглощения 6,05 эВ в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Показано, что исследуемая полоса образована двумя

пиками, которые связаны с поглощением на  $F^+$ - и  $F$ -центрах. На основе анализа экспериментальных температурных зависимостей рассчитаны энергии эффективных фононов, ответственных за уширение и смещение максимумов пиков. Также сделаны оценки факторов Хуанга-Рис для обоих центров.

Ряд работ посвящен экспериментальному и теоретическому исследованию люминесцентных свойств кислородных вакансий в аморфных пленках  $Al_2O_3$  [323,324]. В частности, идентифицирована полоса ФЛ при 2,97 эВ с максимумом возбуждения при 6,0 эВ, обусловленная нейтральной кислородной вакансией ( $F$ -центром) [323], что подтверждается квантово-механическими расчетами. Эти же вакансии обуславливают также максимум в спектре энергетических потерь электронов при 6,4 эВ [324]. Авторами этих работ сделан вывод об идентичности параметров кислородных вакансий в кристаллическом и аморфном оксиде алюминия.

Строение и спектральные свойства  $F$ - и  $F^+$ -центров в оксиде алюминия нельзя считать окончательно установленными. Существуют другие модели, описывающие их структуру. В частности, есть предположение, что возбужденное  $1P$  состояние  $F$ -центра расположено в зоне проводимости [316,325]. Модель, предложенная в [326], рассматривает  $F^+$ -центр как анионную вакансию с двумя захваченными электронами, которая стабилизирована дыркой, локализованной на ближайшем ионе кислорода. Новые данные об электронной структуре возбужденных состояний  $F$ - и  $F^+$ -центров, полученные на основе применения методов время-разрешенной оптической и люминесцентной спектроскопии, приведены в работах [327-333].

Агрегатные центры  $F$ -типа в широкозонных оксидах, наряду с  $F$ - и  $F^+$ -центрами, также являются дефектами электронной природы. К ним относятся  $F_2^{2+}$ ,  $F_2^+$  и  $F_2$ -центры, которые представляют собой кислородные дивакансии, захватившие от 2 до 4 электронов, соответственно [227,245,319,334-336]. Они образуются в оксидных материалах с большой концентрацией  $F$ -центров при высокотемпературной обработке образца с последующим медленным

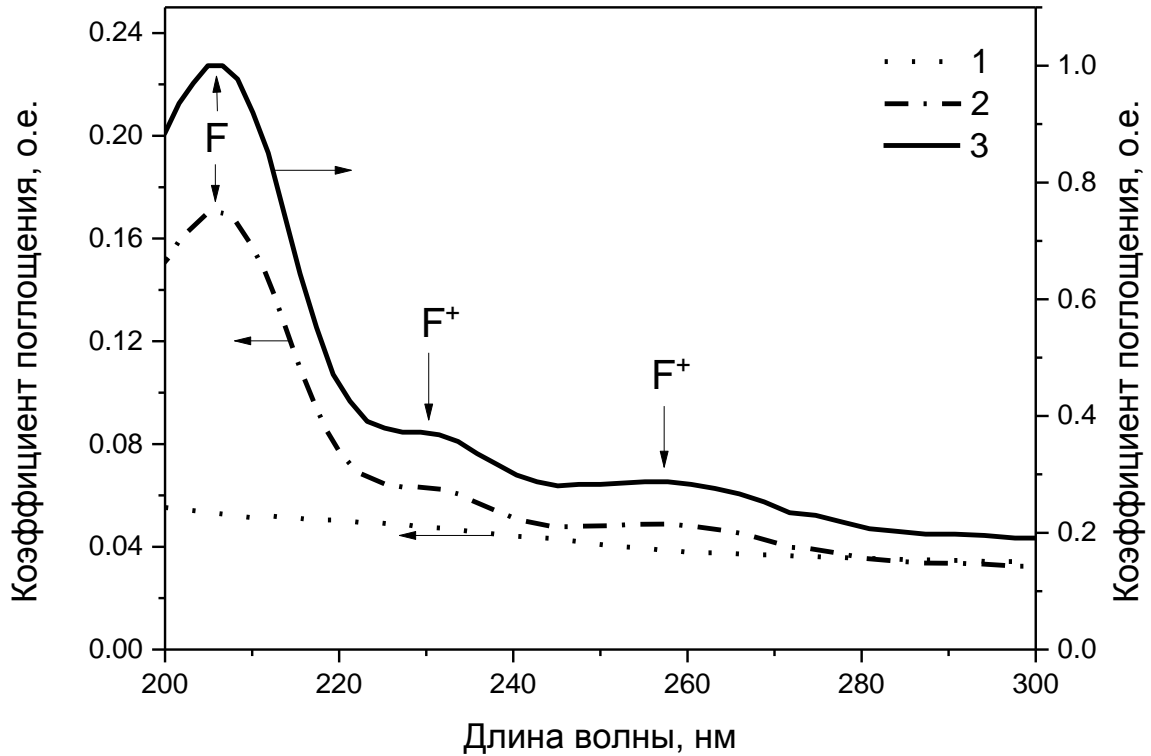
охлаждением. Так, при отжиге монокристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  при  $T=1350$  К с последующим охлаждением со скоростью  $0,07$  К/с наблюдается формирование  $F_2$ -центров, которые обнаруживаются по ФЛ при  $2,4$  эВ [337]. Имеются также сведения об образовании агрегатных F-центров в кристаллах  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO}$ , облученных нейтронами [244,335], быстрыми электронами [338] и ионами [245], а также высокодозным (более  $1$  кГр) гамма-излучением [339,340]. Поскольку возбужденные состояния  $F_2^{2+}$  и  $F_2^+$ -центров имеют более низкую энергию, по сравнению с моновакансиями (Рисунок 2.11), они могут служить глубокими ловушками носителей заряда [341].

Высокая концентрация дефектов, связанных с кислородными вакансиями, была обнаружена и в исследуемых в настоящей работе образцах. На Рисунке 2.12 приведены спектры оптического поглощения монокристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  с ненарушенной стехиометрией, а также подвергнутых термохимическому и радиационному окрашиванию. Видно, что в окрашенных кристаллах наблюдаются полосы поглощения при  $205$  нм (F-центры), а также при  $230$  и  $259$  нм ( $F^+$ -центры). По данным измерений спектров оптического поглощения и расчетов по формуле Смакулы [27] концентрация F- и  $F^+$ -центров в термохимически окрашенных образцах составила  $(1 - 5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  и  $(5 - 10) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ , соответственно. В радиационно окрашенных монокристаллах концентрации F- и  $F^+$ -центров были меньше на порядок величины.

Наличие F- и  $F^+$ -центров в исследуемых образцах подтверждается и по данным измерения ФЛ (Рисунок 2.13). Из рисунка видно, что в спектре ФЛ как радиационно, так и термохимически окрашенных образцов наблюдаются полосы F (410 нм) и  $F^+$ -центров (330 нм).

Помимо собственных дефектов, в монокристаллах  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  могут присутствовать различные примеси. Под действием ионизирующего излучения примесные ионы изменяют свое зарядовое состояние, формируя центры захвата и рекомбинации. Результаты измерений концентраций примесей в исследуемых





1 – исходные кристаллы с ненарушенной стехиометрией; 2 – радиационно окрашенные; 3 – термохимически окрашенные

Рисунок 2.12 – Спектры оптического поглощения монокристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

образцах АДК оксида алюминия спектрально-эмиссионными, лазерными и рентгено-флюоресцентными методами приводятся в ряде литературных источников [131,276,342,343]. В Таблице 2.4 представлены концентрации примесей в АДК оксида алюминия по данным лазерного микроанализа [342].

Таблица 2.4 – Концентрации примесей в АДК оксида алюминия ( $10^{-3}$  вес.%)

Be	Cu	Mg	Cr	Ca	C	Ga	Mn	Ti	Si	Fe	Mo
0,1	0,1–1	10 – 100	<1	1	<100	<100	<1	<10	100	10	<1

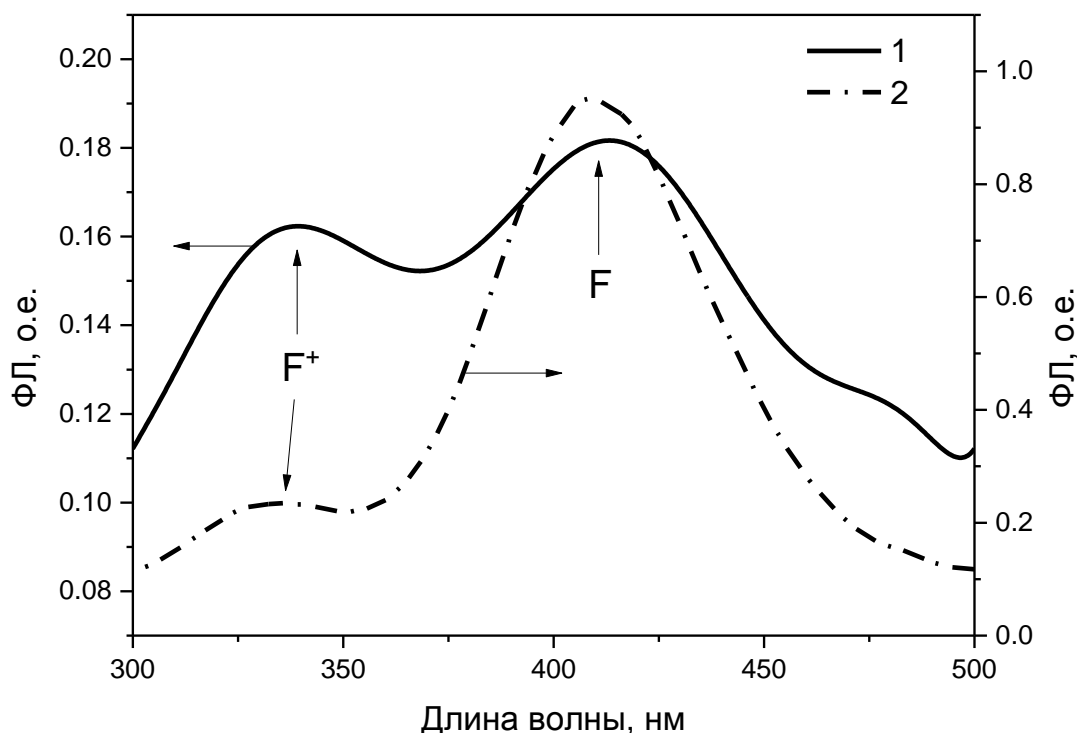


Рисунок 2.13 – Спектры ФЛ радиационно (1) и термохимически (2) окрашенных монокристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  при возбуждении в полосе поглощения F-центров (205 нм)

Данные таблицы показывают, что в исследуемых кристаллах присутствует целый ряд неконтролируемых примесей. Некоторые из них, в частности, хром и титан, несмотря на малую (следовую) концентрацию, могут существенным образом влиять на радиационно-оптические и люминесцентные свойства  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [344,345]. Остановимся на анализе роли примесей хрома и титана подробнее.

Исследованию влияния ионов  $\text{Cr}^{3+}$  на люминесцентные свойства  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  посвящено большое количество публикаций [313,346-353]. При облучении происходит изменение зарядового состояния ионов хрома: при захвате электронов образуются центры  $\text{Cr}^{2+}$ , при захвате дырок –  $\text{Cr}^{4+}$ . Изменение зарядового состояния ионов хрома подтверждается уменьшением относительной концентрации ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в облученных кристаллах [281]. С изменением зарядового состояния ионов хрома при нагреве связывают пик ТЛ глубокой ловушки при 580 – 600 К [346].

Титан может находиться в решетке оксида алюминия в двух состояниях:  $Ti^{3+}$  и  $Ti^{4+}$ . Сведения о полосах поглощения и люминесценции центров, связанных с ионами титана в разных зарядовых состояниях, можно найти в литературе [354-363]. Ионы  $Ti^{4+}$  выступают в качестве центров рекомбинации при высвечивании ТЛ пиков при 145 и 240 °С в полосе 2,55 эВ (480 нм), наблюдаемых в образцах  $Al_2O_3$ , содержащих титан концентрацией 50 ppm [364].

Ионы примесей хрома и титана идентифицировались нами и в монокристаллах оксида алюминия, изучаемых в настоящей работе, при анализе спектров ИКЛ. На Рисунке 2.14 представлен типичный спектр ИКЛ термохимически окрашенных монокристаллов  $\alpha-Al_2O_3$ . Отдельно в более крупном масштабе показана спектральная область 500 – 780 нм. Видно, что наряду с доминирующей полосой при 420 нм, обусловленной F-центрами, наблюдается узкая полоса при 693 нм, представляющая собой хорошо известный неразрешенный дублет R-линий ионов  $Cr^{3+}$  [365]. Присутствующая в спектре на фоне R-линий широкая полоса при 710 нм (1,75 эВ) обусловлена переходом  $2E \rightarrow 2T$  ионов  $Ti^{3+}$  [364]. Есть сведения о вариации положения максимума этой полосы от 720 до 780 нм, обусловленной особенностями измерительного оборудования [366]. Данная полоса с постоянной затухания 3,6 мкс, согласно литературным данным, доминирует в спектре рентгенолюминесценции монокристаллов  $\alpha-Al_2O_3:Ti$  [361]. При этом ее интенсивность не зависит от концентрации кислородных вакансий. Необходимо отметить, что интенсивности полос свечения примесей хрома и титана существенно варьировались от образца к образцу. В ряде образцов эти полосы отсутствовали. В спектре ИКЛ (Рисунок 2.14) видна также слабая полоса свечения при 550 нм (2,2 эВ), обусловленная присутствием  $F_2^{2+}$ -центров (Рисунок 2.11) [367].

На Рисунке 2.15 приведен спектр ИКЛ радиационно окрашенных монокристаллов  $\alpha-Al_2O_3$ . Как и в случае термохимически окрашенных образцов, в спектре доминирует полоса F-центров (420 нм). Интенсивность данной полосы была на два порядка меньше, чем в АДК оксида алюминия, что свидетельствует о меньшей концентрации F-центров в радиационно окрашенных образцах. Кроме

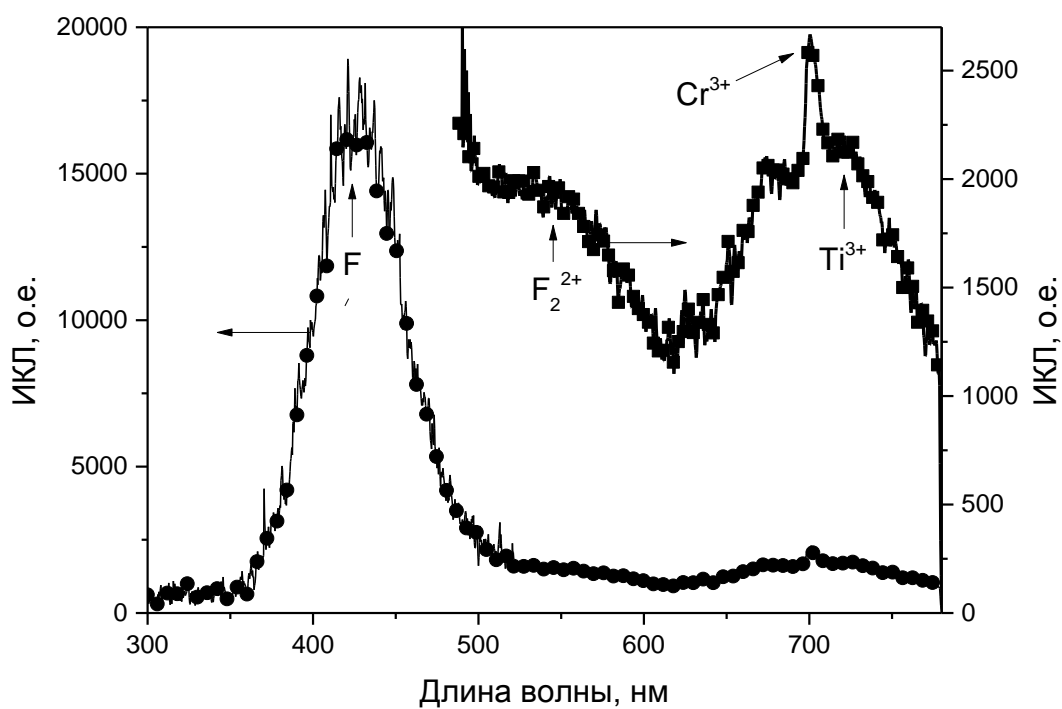


Рисунок 2.14 – Типичный спектр ИКЛ монокристаллов термохимически окрашенного оксида алюминия

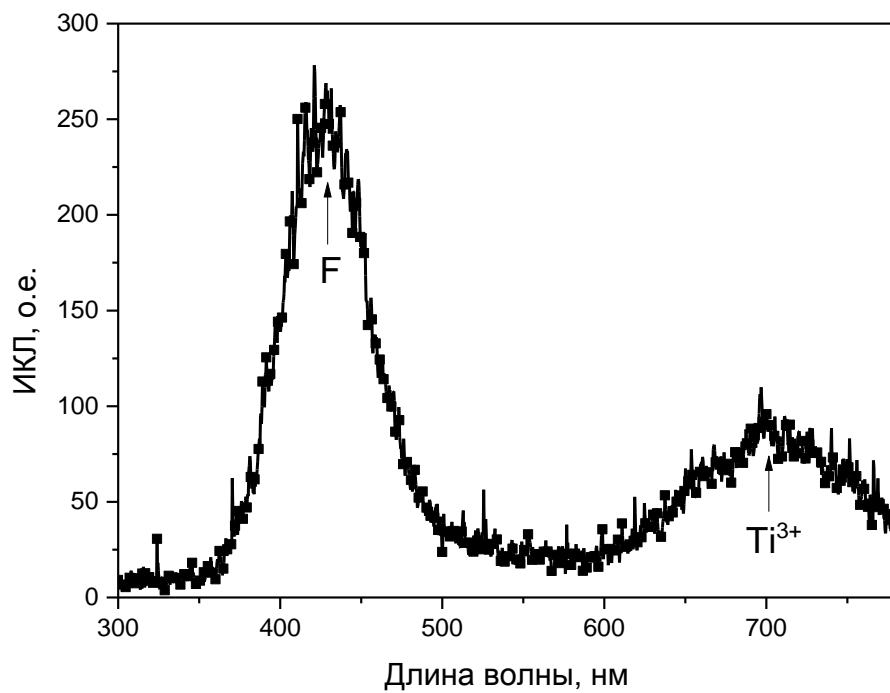


Рисунок 2.15 – Спектр ИКЛ монокристаллов радиационно окрашенного оксида алюминия

того, анализ спектра показывает присутствие в этих кристаллах заметной примеси  $Ti^{3+}$ , обнаруживаемой по полосе ИКЛ при 710 нм.

Таким образом, результаты аттестации исследуемых в работе образцов анион-дефектных монокристаллов оксида алюминия свидетельствуют о наличии в их кристаллической решетке собственных анионных дефектов F-типа, а также оптически активных ионов примесей  $Cr^{3+}$  и  $Ti^{3+}$ .

#### 2.4.2 Анион-дефектные ультрадисперсные керамики оксида алюминия

Для доказательства присутствия активных дефектных центров в анионной подрешетке исследуемых ультрадисперсных керамик были измерены спектры ФЛ при возбуждении в полосе поглощения F-центров (205 нм) (Рисунок 2.16). Видно, что положение максимума спектра при 420 нм совпадает с полосой свечения F-центров. Полоса ФЛ при 500 – 540 нм близка по своему положению к полосе свечения  $F_2$ -центров в монокристаллах (510 нм, 2,4 эВ) [227,367]. Другой возможной причиной появления данной полосы может служить образование комплексного дефекта ( $F_2^{2+}(2Mg)$ -центра), содержащего две кислородных вакансии ( $F^+$ -центры), скомпенсированные двумя ионами  $Mg^{2+}$  [368]. Данный центр характеризуется полосой эмиссии при 520 нм [369-371]. В пользу последнего предположения может свидетельствовать присутствие в исходных порошках заметной примеси оксида магния (1 вес.%).

Спектр ИКЛ исследуемых образцов керамики приведен на Рисунке 2.17. В спектре присутствует полоса 420 нм, связанная с F-центрами. Полоса при 540 нм может быть обусловлена присутствием  $F_2^{2+}$ -центров. Следует отметить, что слабое свечение при 540 нм наблюдалось и для монокристаллической модификации оксида алюминия (Рисунок 2.14). Полоса вблизи 700 нм низкой интенсивности может быть связана с неконтролируемой примесью ионов  $Ti^{3+}$ . Свечение ФЛ в близкой спектральной области (700 – 800 нм) наблюдалось ранее в наноструктурных порошках  $Al_2O_3$ , полученным плазмохимическим методом, с

размером частиц около 30 нм [372]. При этом в спектрах возбуждения этого свечения присутствовали полосы, характерные для ионов  $Ti^{3+}$ .

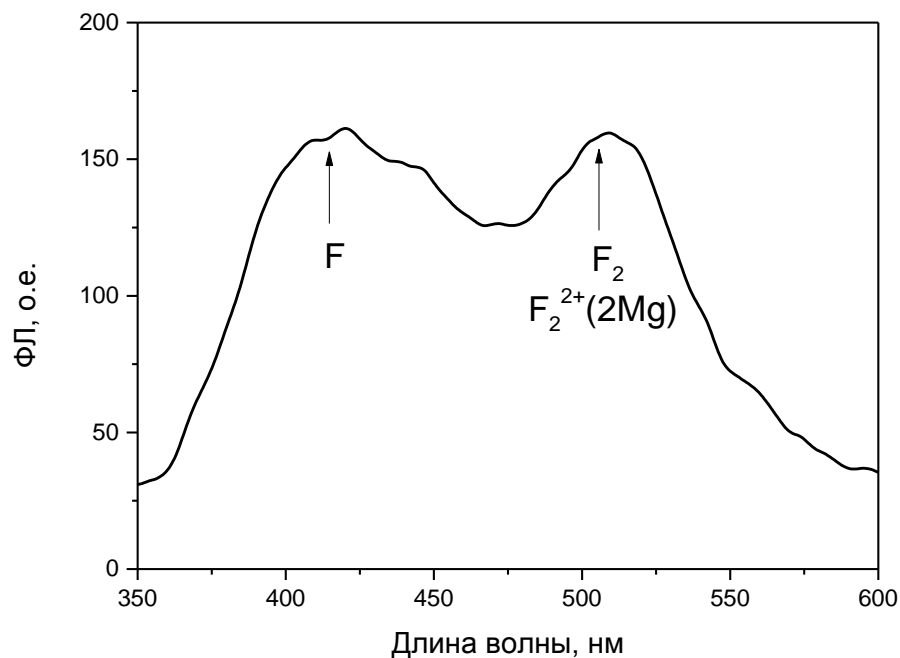


Рисунок 2.16 – Спектр ФЛ ультрадисперсной керамики  $\alpha-Al_2O_3$  при возбуждении в полосе 205 нм

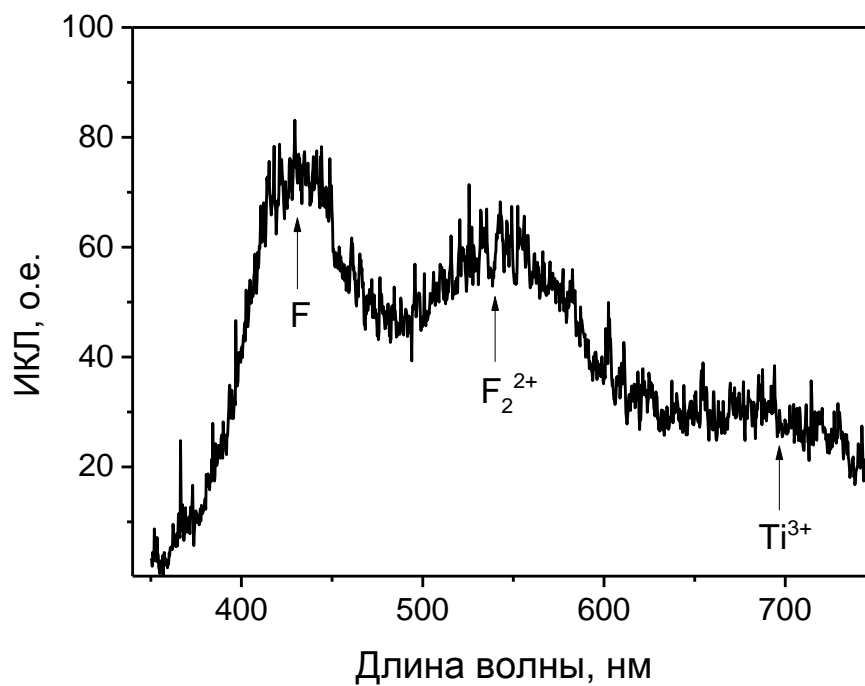


Рисунок 2.17 – Спектр ИКЛ ультрадисперсной керамики  $\alpha-Al_2O_3$

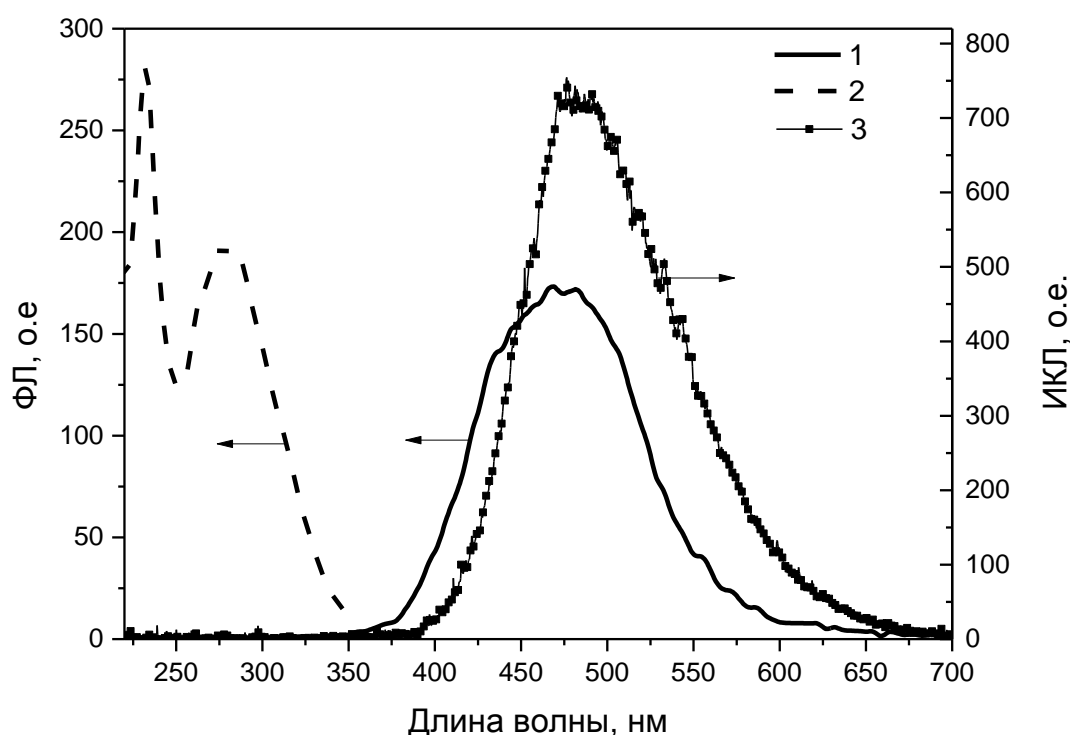
Из Рисунков 2.16 и 2.17 следует, что наблюдаемые полосы ФЛ и ИКЛ одиночных и агрегатных центров F-типа характеризуются близкими значениями интенсивности. Этот факт может свидетельствовать о том, что F-центры и их агрегаты присутствуют в исследуемых керамиках в близких концентрациях. Образование большого числа агрегатных центров F<sub>2</sub>-типа, сравнимого с концентрацией одиночных F-центров, может быть обусловлено особенностями наносостояния оксида алюминия, которое характеризуется высокой концентрацией дефектных центров на границах зерен, что увеличивает вероятность их агрегации. Возможность образования агрегатных F-центров в наноструктурном оксиде алюминия подтверждается и литературными данными. В частности, полосы ФЛ при 510 и 550 нм, близкие по положению к свечению F<sub>2</sub>- и F<sub>2</sub><sup>2+</sup>-центров, соответственно, наблюдались ранее в наноструктурных пленках анион-дефектного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученных анодированием в щавелевой кислоте [373].

Дополнительным фактором, способствующим образованию агрегатных F-центров в исследуемых образцах, могут являться условия синтеза керамик, а именно медленное охлаждение внутри печи отожженных образцов. Из литературы известно, что такие режимы термообработки способствуют агрегации дефектов в оксидных материалах [337]. Возможность образования F<sub>2</sub>-центров в монокристаллах α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с высокой концентрацией F-центров при близких режимах их температурной обработки подтверждается литературными данными [337] на основе измерения спектров ФЛ. Следует отметить, что достаточно высокая концентрация F<sub>2</sub><sup>2+</sup>-центров обнаруживалась нами по данным измерения спектров ИКЛ и в ряде образцов АДК оксида алюминия.

Таким образом, полученные результаты аттестации образцов спектрально-люминесцентными методами свидетельствуют об определяющей роли анионных центров F-типа в формировании люминесцентных свойств ультрадисперсных керамик оксида алюминия, как это наблюдалось ранее для монокристаллической его модификации.

### 2.4.3 Наноструктурные компакты оксида циркония

На Рисунке 2.18 представлены спектр ФЛ и спектр возбуждения ФЛ исследуемых образцов  $ZrO_2$ . В спектре ФЛ (кривая 1) обнаруживается известная из литературных данных широкая полоса при 480 нм [374]. Эта же полоса присутствовала и в спектре ИКЛ (кривая 3). Максимумы возбуждения ФЛ этой полосы наблюдаются при 230 и 280 нм (кривая 2). Первый максимум находится в области фундаментального поглощения квантов света, генерирующих электронно-дырочные пары за счет межзонных переходов электронов. Полоса 280 нм наблюдалась ранее в поликристаллических порошках  $ZrO_2$  [375]. Близкий максимум при 272 нм был обнаружен также в моноклинном  $ZrO_2$  и связывался с электронными переходами в дефектном комплексе, состоящем из ионов кислорода и титана [376].



1 – спектр ФЛ ( $\lambda_{exc}=230$  нм); 2 – спектр возбуждения ФЛ ( $\lambda_{emis}=480$  нм);  
3 – спектр ИКЛ

Рисунок 2.18 – Люминесценция моноклинного  $ZrO_2$



Полоса люминесценции при 480 нм не элементарна и является суперпозицией нескольких перекрывающихся полос, что может быть обусловлено участием в ее формировании нескольких типов дефектов [377]. В пользу этого предположения свидетельствует обнаруженная в работе [377] зависимость положения максимума ФЛ от размера зерна и длины волны возбуждения. В наноструктурных порошках (25 – 35 нм) оксида циркония, состоящих из смеси тетрагональной и моноклинной фазы, наблюдалась близкая полоса ФЛ при 470 нм [378]. Небольшой сдвиг этой полосы в область более высоких энергий по сравнению с объемным  $ZrO_2$  объяснялся авторами увеличением ширины запрещенной зоны из-за эффекта квантового ограничения (так называемый голубой сдвиг). Обращает на себя внимание некоторое различие в положении максимумов и форме полосы эмиссии ФЛ и ИКЛ (Рисунок 2.18). Известно, что механизмы ФЛ и ИКЛ существенно различаются, поскольку в последнем случае усложняются процессы релаксации электронных возбуждений при передаче энергии от матрицы к центрам свечения. Эти процессы могут включать несколько стадий с различным соотношением вероятностей излучательных и безызлучательных переходов. При этом в процессах эмиссии участвуют практически все имеющиеся в материале дефекты. Такое различие в механизмах ИКЛ и ФЛ может приводить к сдвигу и изменению формы полосы люминесценции при 480 нм, как это наблюдалось в настоящей работе (Рисунок 2.18).

Относительно природы полосы свечения при 480 нм в литературе нет единого мнения. Есть точка зрения, что она связана с переходами в кислородных вакансиях [379,380] или влиянием примесных ионов титана, присутствующих в следовых концентрациях [381-383]. В работах [384,385] данная полоса связывается с переходами из возбужденного в основное состояние  $F^+$ -центра. Альтернативный механизм ФЛ в полосе 480 нм обсуждается в работах [376,386], в которых утверждается, что в формировании эмиссии при 480 нм принимают участие мелкие ловушки, обусловленные кислородными вакансиями, и примесные ионы титана. При облучении образцов образовавшиеся свободные электроны захватываются

кислородными вакансиями. Предполагается, что глубина этих ловушек невелика, поэтому они могут опустошаться при комнатной температуре. Освободившиеся из ловушек электроны рекомбинируют с ионами  $Ti^{4+}$  с образованием ионов  $Ti^{3+}$  в возбужденном состоянии. Последующий переход этих ионов в основное состояние обуславливает люминесценцию при 480 нм.

#### 2.4.4 Ультрадисперсные керамики оксида магния

Для доказательства присутствия в термообработанных компактах оксида магния центров F-типа, связанных с кислородными вакансиями, были измерены спектры ИКЛ и ФЛ.

На Рисунке 2.19 приведены спектры ИКЛ исходных компактов и керамик, синтезированных в вакууме в восстановительных условиях при различных температурах. Видно, что в спектре ИКЛ исходных образцов доминирует полоса при 1,65 эВ (750 нм). Наблюдается также слабое свечение при 2,0 – 3,5 эВ (400 – 600 нм). С ростом температуры отжига интенсивность ИКЛ в полосе 1,65 эВ меняется незначительно. При этом ИКЛ при 2,0 – 3,5 эВ увеличивается на порядок при  $T=1400$  °С.

Согласно литературным данным, люминесценция оксида магния в диапазоне 2,0 – 3,5 эВ обусловлена релаксацией центров F-типа [135,233,244,263,387-389]. Так, F-центры, представляющие собой кислородные вакансии с двумя захваченными электронами, характеризуются полосой эмиссии при 2,5 эВ (500 нм) полушириной 0,65 эВ [263,387,388].  $F^+$ -центры (кислородные вакансии с одним захваченным электроном) имеют полосу люминесценции вблизи 3,1 эВ (400 нм) полушириной 0,6 эВ [263,387,390]. Спектры поглощения F- и  $F^+$ -центров в MgO характеризуются близкими максимумами при 4,92 и 5,01 эВ (около 250 нм), соответственно [387,388,390-392]. По данным ряда авторов, в исследуемой области спектра может также наблюдаться люминесценция агрегатных центров  $F_2$ -типа [393,394].

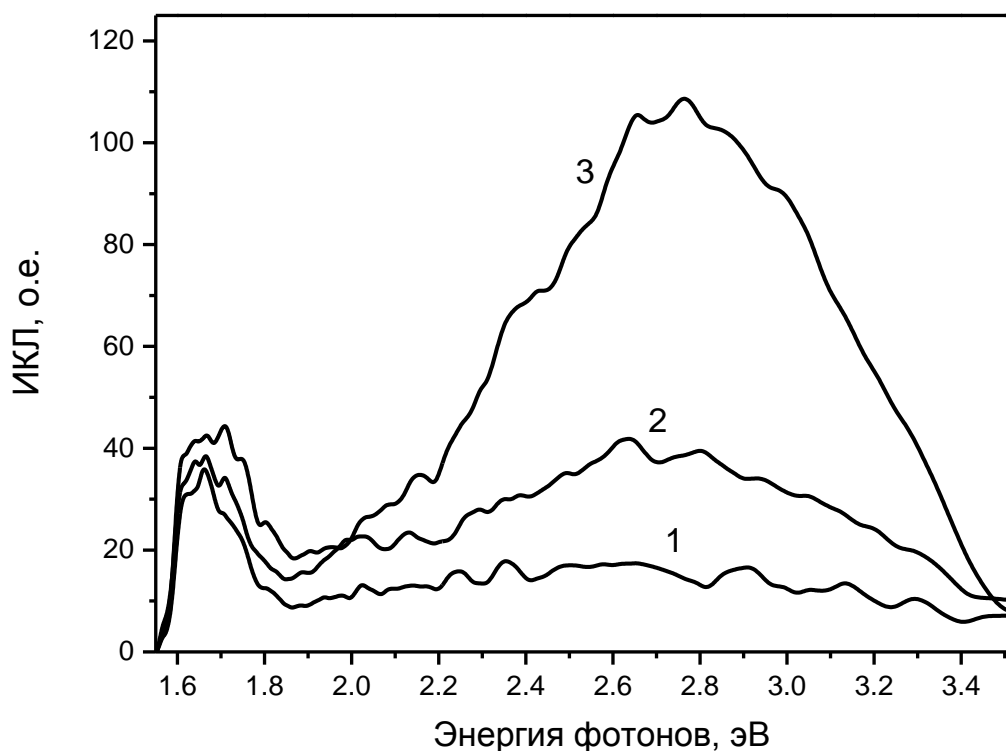


Рисунок 2.19 – Спектры ИКЛ оксида магния: исходных образцов (1) и керамик, синтезированных при 1300 °С (2) и 1400 °С (3)

Полученные результаты показывают, что полоса ИКЛ при 1,65 эВ не может быть обусловлена кислородными вакансиями, поскольку ее интенсивность практически не изменяется при высокотемпературной термообработке в восстановительной среде. Есть мнение, что она может быть обусловлена релаксацией возбужденных состояний ионов железа  $\text{Fe}^{2+}$  [17]. В пользу этого предположения свидетельствует присутствие в исследуемых образцах заметной примеси оксида железа. Кроме того, свечение ИКЛ при 1,6 – 1,8 эВ может быть связано с присутствием ионов  $\text{Cr}^{3+}$  [395].

На Рисунке 2.20 приведены спектры ФЛ исследуемых керамик  $\text{MgO}$  в зависимости от режимов термообработки. ФЛ возбуждалась в полосе поглощения F- и F<sup>+</sup>-центров (5,0 эВ, 250 нм) [263,387]. Измеренные спектры были разложены на элементарные составляющие (гауссианы). Пример такого разложения для

керамики, термообработанной при 1200 °С, приведен на вставке Рисунка 2.20. Во всех спектрах наблюдались полосы ФЛ при 2,5 и 3,1 эВ, связанные с F- и F<sup>+</sup>-центрами, соответственно. Интенсивность этих полос увеличивалась в результате термообработки. Кроме того, в спектрах наблюдалась полоса люминесценции при 2,9 эВ (440 нм). В работе [135] эта полоса наблюдалась в спектрах ИКЛ термохимически окрашенных и облученных быстрыми нейтронами монокристаллах MgO. Авторы работы [394] связывают появление этой полосы с образованием сложных агрегатов кислородных вакансий, представляющих собой F<sub>2</sub><sup>2+</sup>-центры. Такие центры состоят из двух анионных вакансий, расположенных в соседних узлах кристаллической решетки вдоль направления (110).

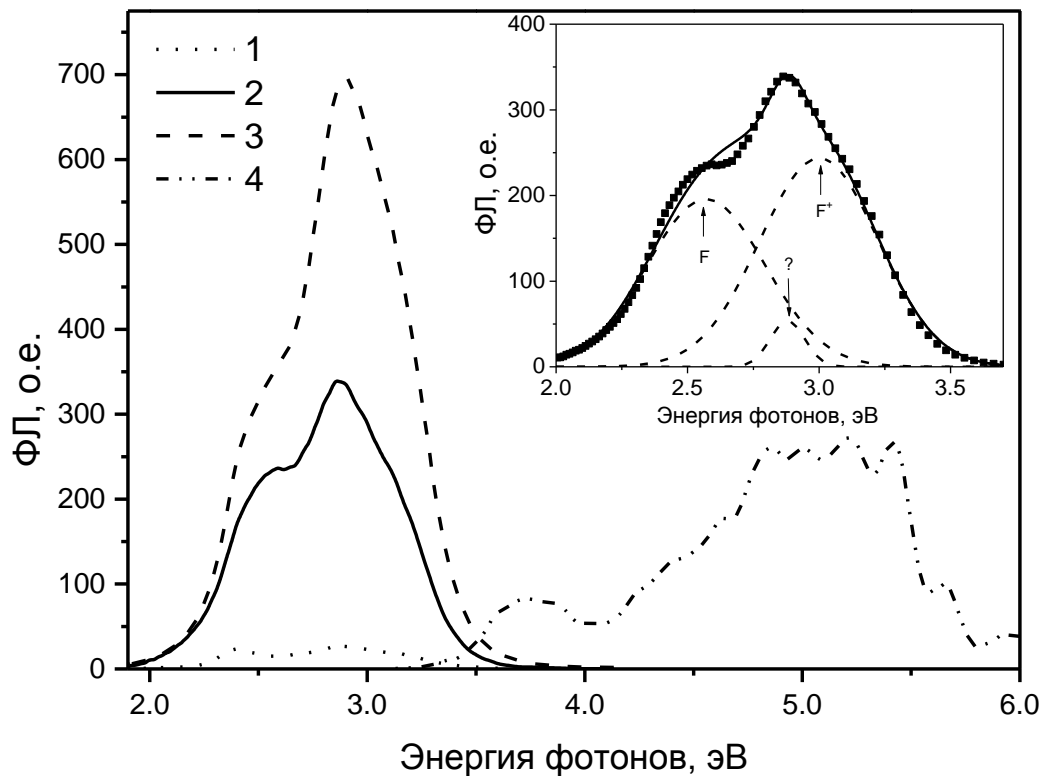


Рисунок 2.20 – Спектры ФЛ ( $\lambda_{\text{exc}}=5,0$  эВ) исходных образцов MgO (1) и термообработанных при 1200 (2) и 1300 °С (3); 4 – спектр возбуждения ФЛ в полосе эмиссии 2,9 эВ. На вставке представлены результаты разложения кривой 2 на гауссианы

Краткий обзор других точек зрения на природу полосы ФЛ при 2,8 – 2,9 эВ приведен в работе [389]. В частности, отмечается, что данное свечение может быть связано с присутствием комплексного дефекта, содержащего деформационно индуцированные дефекты и кислородные вакансии. Этими же авторами [389] обнаружен голубой сдвиг в спектре возбуждения полосы люминесценции при 2,95 эВ (440 нм), связанный с эффектом квантового ограничения при уменьшении размеров наночастиц до 10 – 15 нм [287,288,396,397].

Для уточнения природы полосы ФЛ при 2,9 эВ нами были измерены спектры ее возбуждения для образцов, термообработанных при различных температурах (Рисунок 2.20, кривая 4). Форма полученных спектров не зависела от температуры отжига и характеризовалась наличием двух полос. Широкая полоса сложной формы при 4,8 – 5,4 эВ наблюдалась ранее в работе [389] и связывалась с комплексным дефектом, содержащим деформационно индуцированные дефекты и кислородные вакансии. Полоса при 3,75 эВ (330 нм) совпадает с полосой поглощения  $F_2^{2+}$ -центров [394]. Следует отметить, что данная полоса в работе [389] не наблюдалась. Наши результаты не могут дать однозначного ответа о природе эмиссии при 2,9 эВ в MgO. Можно лишь утверждать, что в формировании данной полосы принимают участие кислородные вакансии, поскольку ее интенсивность растет при увеличении температуры отжига до 1300 °С. Создается впечатление, что данная полоса является сложной и содержит в своем составе полосы эмиссии дефектов различных типов, в состав которых входят кислородные вакансии. В пользу возможности образования агрегатных F-центров в образцах MgO и их вклада в формирование полосы ФЛ при 2,9 эВ могут свидетельствовать приведенные ранее результаты по идентификации аналогичных центров в ультрадисперсной керамике  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, синтезированной в сходных температурно-временных условиях.

Таким образом, результаты аттестации образцов показывают, что синтез в сильно восстановительных условиях керамик на основе наноструктурного порошка оксида магния приводит к росту интенсивности ИКЛ и ФЛ при 2,0 – 3,5 эВ.

Установлено, что данные изменения связаны с увеличением концентрации анионных дефектных центров F-типа.

## 2.5 Выводы

1. Обоснован выбор объектов исследований, которые представляют собой широкозонные оксидные диэлектрики. В этих материалах основную роль в формировании радиационно-оптических и люминесцентных свойств играют кислородные вакансии в различных зарядовых состояниях. Основными изучаемыми в работе объектами являются анион-дефектные монокристаллы оксида алюминия, окрашенные термохимически при выращивании. На базе этих кристаллов были созданы коммерческие ТЛ детекторы ионизирующих излучений. Для обоснования универсальности изучаемых в работе закономерностей протекания процессов переноса заряда с участием глубоких ловушек были выбраны образцы других модификаций анион-дефектного оксида алюминия, отличающиеся размером зерна и способом создания кислородных вакансий, а также другие широкозонные оксиды ( $ZrO_2$  и  $MgO$ ).

2. Проведено обоснование выбора используемых экспериментальных методик исследований. Основным применяемым в работе экспериментальным методом является термостимулированная люминесценция. Наряду с термическим, для анализа механизмов процессов переноса заряда применялись методы оптического освобождения носителей из ловушек, сопровождающиеся явлениями ОСЛ и ФТТЛ. В качестве вспомогательных в работе используются методы оптической и люминесцентной спектроскопии (оптическое поглощение, ФЛ, ИКЛ).

3. Рассмотрены технические характеристики используемого оборудования, в частности, подробно описаны экспериментальные комплексы для регистрации ТЛ и ОСЛ. Разработан и защищен патентом модернизированный блок детектирования ОСЛ. Реализованное в блоке нормальное падение потока стимулирующего света на поверхность образца, уменьшение расстояния между светодиодом и образцом,

использование призмы Френеля для преобразования оптического излучения в узконаправленный пучок позволяют существенно упростить систему стимуляции, улучшив при этом чувствительность измерений.

4. В качестве основного метода теоретических исследований в настоящей диссертационной работе использован метод расчета и анализа кинетики люминесценции. Кратко рассмотрены основные расчетные методы, приведено описание разработанного программного обеспечения для моделирования кинетических процессов переноса заряда в изучаемых объектах.

5. Дана характеристика физико-химических свойств и кристаллической структуры исследуемых материалов. Описаны методики изготовления компактов на основе нанопорошков моноклинного оксида циркония, а также синтез ультрадисперсных керамик  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и MgO. Показано, что высокотемпературная обработка компактов в вакууме в восстановительных условиях приводит к росту выхода люминесценции, обусловленному образованием дефектов в анионной подрешетке (центров F-типа).

6. Проведена аттестация исследуемых образцов методами оптической и люминесцентной спектроскопии. Идентифицированы активные центры, созданные собственными дефектами и примесями. Подтверждено определяющее влияние центров F-типа, связанных с кислородными вакансиями в разных зарядовых состояниях, на спектрально-люминесцентные свойства изучаемых образцов.

### **3 МЕХАНИЗМЫ СЕНСИТИЗАЦИИ И ДЕСЕНСИТИЗАЦИИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В ОКСИДНЫХ ДИЭЛЕКТРИКАХ**

Эффекты изменения выхода люминесценции после радиационного воздействия (сенситизация/десенситизация) являются наиболее изученными среди физических явлений, связанных с присутствием глубоких ловушек в исследуемом материале. Теория этого эффекта, основанная на кинетических моделях конкурирующих центров (см. Главу 1), хорошо разработана и нашла применение при интерпретации экспериментальных результатов для целого ряда материалов. Однако для широкозонных оксидных диэлектриков, за исключением  $\text{SiO}_2$ , механизмы ТЛ и ОСЛ сенситизации изучены недостаточно. Вместе с тем, такое исследование позволит уточнить детали конкурирующих процессов переноса заряда между различными локализованными состояниями, установить связь эффектов изменения выхода люминесценции с конкретными типами глубоких ловушек, а также выяснить их электронную либо дырочную природу. В практическом плане изучение этих явлений является важным, поскольку чувствительность является основным параметром люминофора с точки зрения его использования в люминесцентной радиационной дозиметрии.

В настоящей главе приводятся результаты комплексного изучения влияния степени заселенности глубоких центров на выход термо- и оптически стимулированной люминесценции широкозонных оксидов.

#### **3.1 Высокотемпературная ТЛ анион-дефектного оксида алюминия после возбуждения различными видами излучений**

Для решения указанной выше задачи необходимо было предварительно классифицировать глубокие ловушки в оксиде алюминия и связать их с конкретными пиками высокотемпературной ТЛ.



Ранее высокотемпературная ТЛ исследуемого материала изучалась в основном после облучения АДК оксида алюминия нефльтрованным УФ-излучением ртутной лампы [128-131]. При таком возбуждении на ТЛ кривой регистрировались пики при 570, 730 и 880 К, связанные с глубокими ловушками. Пик при 570 К наблюдался также после высокодозного рентгеновского [281] и гамма-облучения [398] и связывался с перезарядкой ионов хрома [346]. В настоящей диссертационной работе было проведено более детальное исследование высокотемпературной ТЛ монокристаллов и ультрадисперсных керамик анион-дефектного оксида алюминия после возбуждения образцов различными видами излучений.

### **3.1.1 УФ-возбуждение [399-403]**

Поскольку ранее для АДК оксида алюминия был установлен рост выхода ТЛ высокотемпературных пиков с увеличением температуры возбуждения УФ-излучением [128-131], для более эффективного заполнения глубоких ловушек облучение образцов проводилось при повышенных температурах. На Рисунке 3.1 приведены кривые ТЛ монокристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  с кислородными вакансиями различного происхождения, облученных нефльтрованным УФ-излучением ртутной лампы при 600 К. Видно, что возбуждение термохимически окрашенных кристаллов УФ-излучением приводит к появлению ТЛ пиков при 600 – 800 и 820 – 950 К (кривая 1). Данные пики по температурному положению близки к наблюдаемым ранее при аналогичных условиях возбуждения [128-131].

При исследовании высокотемпературной ТЛ радиационно окрашенных монокристаллов необходимо было принимать во внимание низкую термическую стабильность кислородных вакансий в этих образцах. Ранее при исследовании динамики изменения интенсивностей полос оптического поглощения F- и F<sup>+</sup>-центров при изохронном отжиге было установлено, что уменьшение концентрации

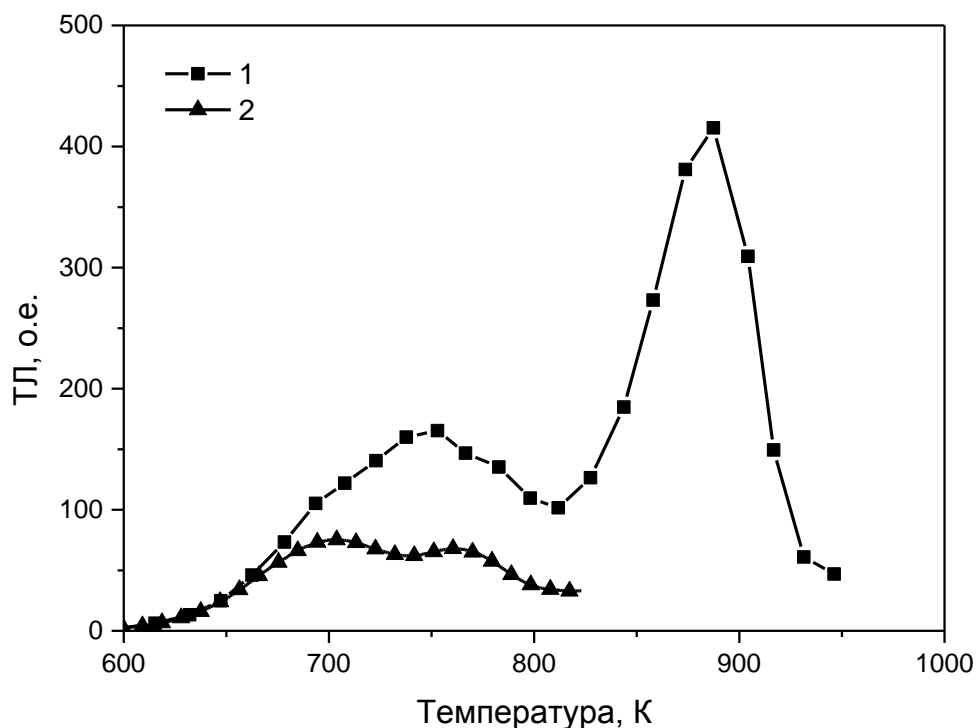


Рисунок 3.1 – ТЛ термохимически (1) и радиационно (2) окрашенных монокристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  после облучения УФ-излучением при 600 К. Скорость нагрева 2 К/с

радиационно индуцированных центров F-типа эффективно происходит при  $T=500 - 700$  К [227]. В настоящей работе термическая стабильность кислородных вакансий в исследуемых образцах оценивалась по данным измерения ТЛ в пике при 450 К, в спектре свечения которого доминирует полоса F-центров [278]. ТЛ при этом возбуждалась бета-излучением дозой 40 мГр. Полученные зависимости интенсивности ТЛ этого пика от температуры отжига для термохимически и радиационно окрашенных образцов приведены на Рисунке 3.2.

Данные рисунка показывают, что интенсивность ТЛ термохимически окрашенных образцов не претерпевает существенных изменений при  $T=570 - 1173$  К (кривая 1). Вместе с тем, для радиационно окрашенных кристаллов пик при 450 К практически исчезает при  $T=973$  К (кривая 2). Таким образом,

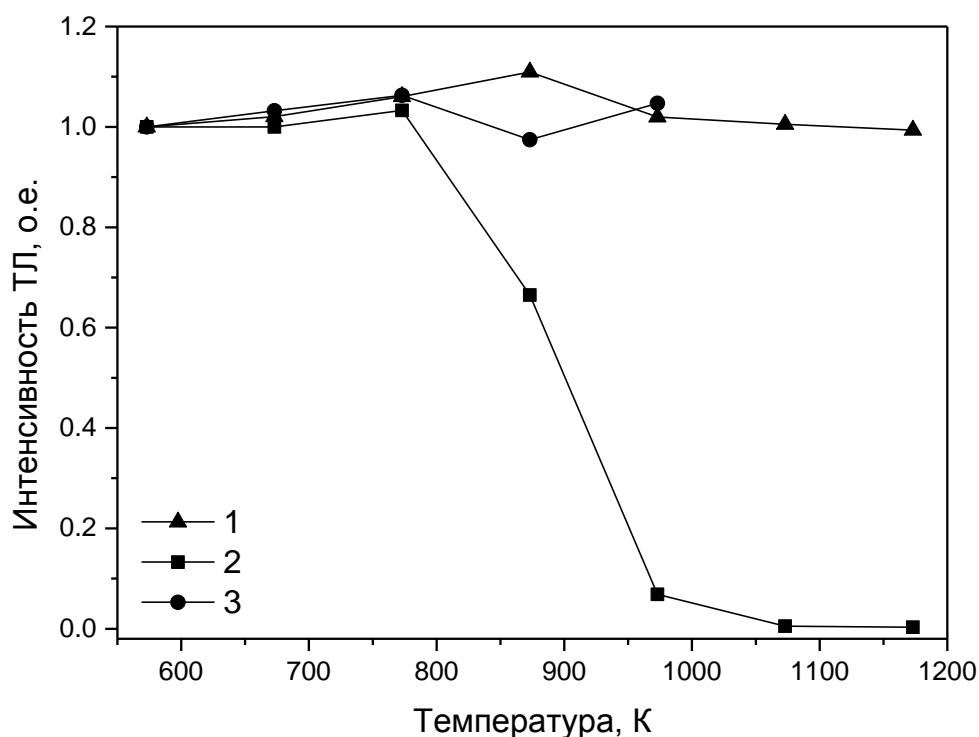


Рисунок 3.2 – Зависимости интенсивности ТЛ в пике при 450 К от температуры отжига термохимически (1) и радиационно (2,3) окрашенных кристаллов оксида алюминия. Время отжига – 20 минут (1,2) и 5 минут (3)

результаты наших исследований подтверждают разную термическую стабильность F-центров в зависимости от их происхождения. При исследовании ТЛ глубоких ловушек и их влияния на люминесцентные свойства радиационно окрашенных кристаллов необходимо было ограничить температуру нагрева образцов. Кривая 3 (Рисунок 3.2) показывает, что кратковременная термообработка при 973 К, близкая по температурно-временным характеристикам к используемой в экспериментальной установке при термостимуляции ТЛ, не приводит к существенному изменению концентрации центров, связанных с кислородными вакансиями. В итоге была выбрана максимальная температура стимуляции ТЛ радиационно окрашенных образцов ( $T=825$  К). На этом же уровне ограничивалась и максимальная температура отжига, используемого для опустошения глубоких ловушек, который проводился в течение 5 минут.

Высокотемпературная ТЛ радиационно окрашенных кристаллов приведена на Рисунке 3.1 (кривая 2). Видно, что в температурной области 600 – 800 К наблюдается интенсивный ТЛ сигнал сложной формы, характерный и для АДК оксида алюминия.

Для обоснования идентичности природы ловушек, ответственных за ТЛ анион-дефектного  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  при 600 – 800 К, в термохимически и радиационно окрашенных образцах кривые высокотемпературной ТЛ исследуемых кристаллов были разложены на элементарные пики, описываемые уравнением кинетики общего порядка (1.13). Для определения кинетических параметров ТЛ АДК оксида алюминия использовались образцы, характеризующиеся низкой интенсивностью ТЛ пика при 880 К, чтобы исключить его влияние на форму кривой ТЛ при 600 – 800 К. Результаты разложения кривых ТЛ термохимически и радиационно окрашенных кристаллов приведены на Рисунках 3.3 и 3.4, соответственно. Кинетические параметры ТЛ этих же кристаллов представлены в Таблицах 3.1 и 3.2.

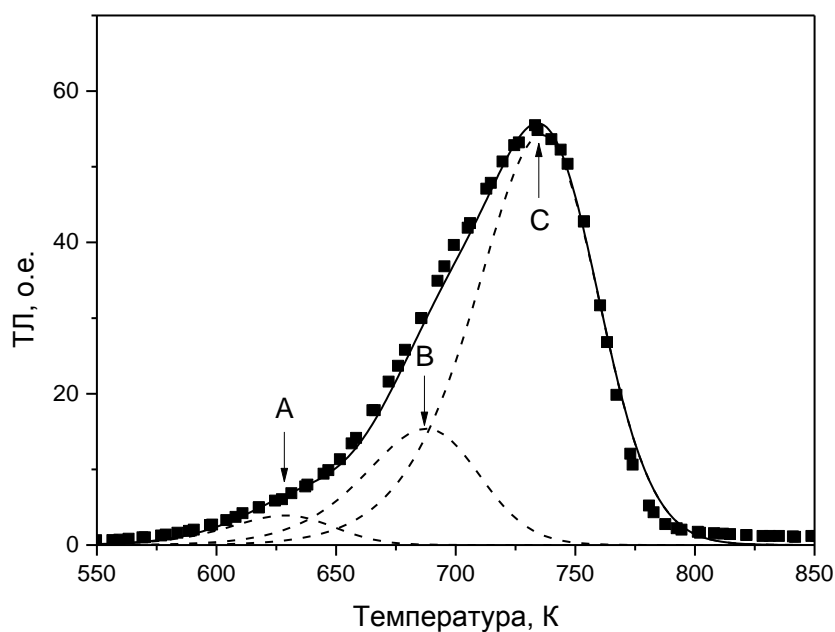


Рисунок 3.3 – Результаты разложения кривой ТЛ термохимически окрашенного оксида алюминия на элементарные составляющие. Символы – эксперимент, сплошная линия – результат аппроксимации

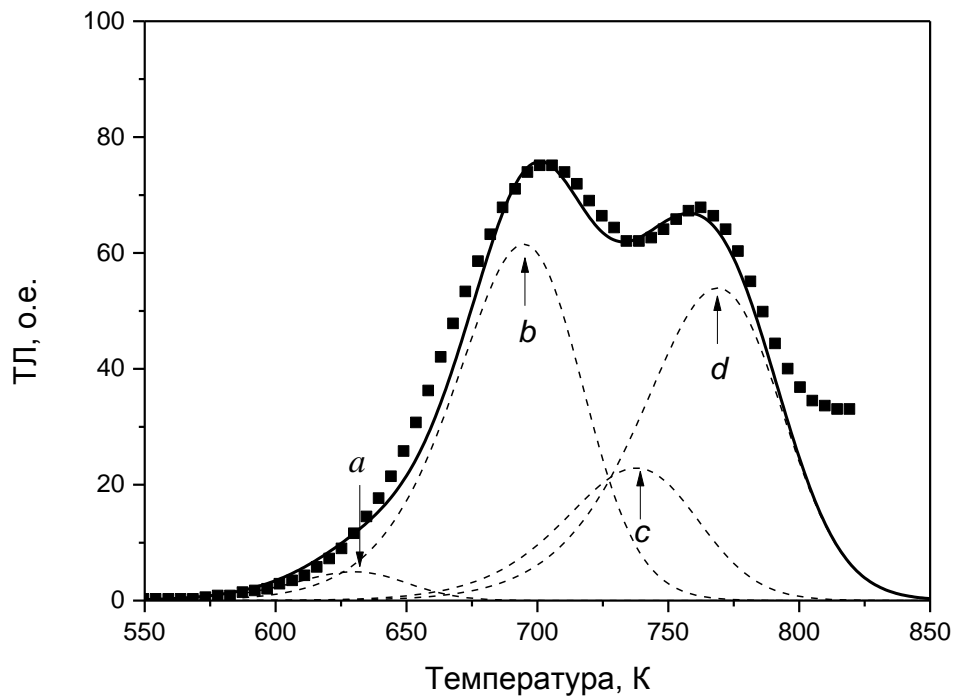


Рисунок 3.4 – Результаты разложения кривой ТЛ радиационно окрашенного оксида алюминия на элементарные составляющие. Символы – эксперимент, сплошная линия – результат аппроксимации

Таблица 3.1 – Кинетические параметры ТЛ при 600 – 800 К термохимически окрашенных кристаллов

Пик ТЛ	Энергия активации (эВ)	Частотный фактор ( $\text{с}^{-1}$ )	Порядок кинетики
<i>A</i> (630 К)	1,75	$1 \cdot 10^{13}$	1,3
<i>B</i> (690 К)	1,92	$1 \cdot 10^{13}$	1,3
<i>C</i> (735 К)	2,06	$1 \cdot 10^{13}$	1,3

Таблица 3.2 – Кинетические параметры ТЛ при 600 – 800 К радиационно окрашенных кристаллов

Пик ТЛ	Энергия активации (эВ)	Частотный фактор ( $s^{-1}$ )	Порядок кинетики
<i>a</i> (630 К)	1,75	$1 \cdot 10^{13}$	1,3
<i>b</i> (690 К)	1,93	$9 \cdot 10^{12}$	1,3
<i>c</i> (735 К)	2,06	$1 \cdot 10^{13}$	1,3
<i>d</i> (770 К)	2,15	$1 \cdot 10^{13}$	1,3

Результаты расчета показали, что ТЛ при 600 – 800 К термохимически окрашенных образцов является суперпозицией вкладов трех ловушек, обуславливающих пики ТЛ при 630, 690 и 735 К (Таблица 3.1, Рисунок 3.3). Данные пики присутствовали во всех исследуемых образцах. Соотношение их интенсивностей изменялось от образца к образцу, а также с ростом времени облучения. Ловушки с практически идентичными параметрами кинетики обуславливают ТЛ в этом же температурном диапазоне и в радиационно окрашенных кристаллах (Таблица 3.2, Рисунок 3.4). Данный факт может свидетельствовать в пользу общей природы глубоких центров, ответственных за ТЛ при 600 – 800 К анион-дефектного оксида алюминия. Отсутствие в ТЛ АДК оксида алюминия вклада ловушки, обуславливающей пик *d* при 770 К радиационно окрашенных образцов, может объясняться низкой дозой облучения. Пик при 770 К наблюдался в АДК оксида алюминия после заполнения глубоких ловушек при многократных циклах «облучение-измерение ТЛ основного пика при 450 К» [404].

Следует отметить, что общность природы глубоких центров в термохимически и радиационно окрашенных кристаллов подтверждает отсутствие роли углерода как активатора в формировании активных центров в анион-дефектном оксиде алюминия (см. Главу 2, раздел 2.2.1), в частности, глубоких ловушек, поскольку радиационно окрашенные образцы не содержали примеси данного элемента.

В пользу того факта, что ТЛ при 600 – 800 К обусловлена несколькими ловушками, а, возможно, даже распределением ловушек, свидетельствуют результаты более поздних исследований [404]. Обнаружено, что после оптической стимуляции (470 нм) предварительно облученных УФ-излучением образцов АДК оксида алюминия наблюдается смещение максимума ТЛ в сторону более высоких температур. Кроме того, было выявлено перераспределение интенсивностей составляющих кривую ТЛ элементарных пиков при многократных циклах «облучение-нагрев». В работах [404,405] были определены кинетические параметры ловушек, ответственных за ТЛ при 600 – 800 К, путем реконструкции экспериментальных кривых с учетом температурного тушения, параметры которого были определены на основе зависимости светосуммы пика ТЛ при 730 К от скорости нагрева. Полученные таким образом параметры (энергия активации порядка 2 эВ, частотный фактор  $1 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$ ) оказались достаточно близкими к значениям, определенным в настоящей работе.

Интенсивные ТЛ пики в диапазоне температур 600 – 800 К были обнаружены и в ультрадисперсной анион-дефектной керамике  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Рисунок 3.5). Видны максимумы *E*, *G* и *H* при температурах 620, 730 и 790 К, соответственно. Расчет кинетических параметров ТЛ данных керамик не производился ввиду сильного влияния градиента температуры между образцом и нагревателем в исследуемом диапазоне термостимуляции, обусловленным большей толщиной образцов по сравнению с монокристаллами (1,2 мм). Учитывая близость температурного положения пиков *A* и *E*, *G* и *C*, *H* и *d* (Рисунки 3.3 – 3.5) в ультрадисперсном и монокристаллическом оксиде алюминия, можно предположить сходную природу глубоких ловушек, обуславливающих ТЛ при 600 – 800 К в монокристаллических и керамических образцах анион-дефектного оксида алюминия. Небольшое смещение максимумов ТЛ может быть связано с температурным градиентом, а также с особенностями ультрадисперсного состояния материала. В ультрадисперсных материалах наблюдается значительная концентрация поверхностных дефектов на границах наночастиц [287,288]. Эти поверхностные

дефекты, выступая ловушками носителей заряда, могут иметь большую энергетическую глубину по сравнению с объемными аналогами. Это вызывает смещение соответствующего пика ТЛ.

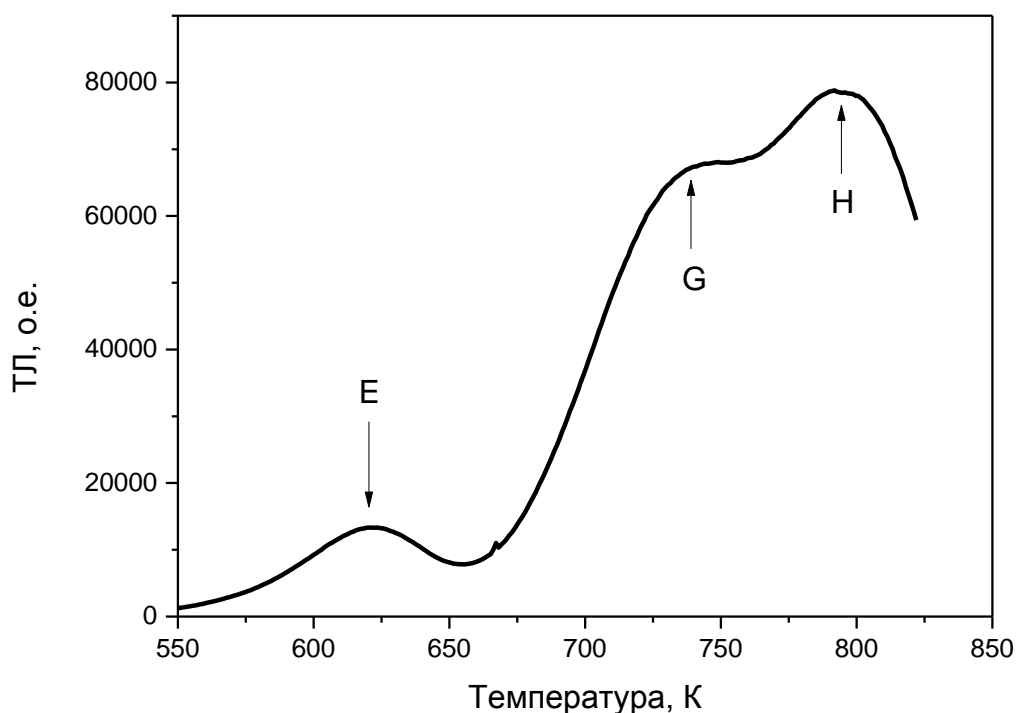


Рисунок 3.5 – ТЛ анион-дефектной ультрадисперсной керамики  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  после облучения УФ-излучением при 550 К. Скорость нагрева 2 К/с

### 3.1.2 Рентгеновское излучение [402]

Иной вид кривых ТЛ, по сравнению с УФ-возбуждением, наблюдается при облучении АДК оксида алюминия рентгеновским излучением (Рисунок 3.6). Видно, что на кривой ТЛ появляется новый пик при 830 К, отсутствующий при возбуждении образцов в идентичных условиях УФ-излучением. При этом пики, характерные для случая УФ-облучения, на кривой ТЛ не наблюдаются. Данное различие связано с отличием в механизме заполнения глубоких центров при использовании разных видов излучений. При возбуждении образцов УФ-излучением (вблизи 205 нм) наблюдается ионизация F-центров [221].



Образовавшиеся при этом свободные электроны могут захватываться на глубокие ловушки. При рентгеновском облучении формируются электронно-дырочные пары в результате переходов электронов из валентной зоны в зону проводимости. Поэтому в формировании ТЛ глубоких ловушек могут участвовать не только электроны, но и дырки. Соображения об электронной и дырочной природе глубоких ловушек будут приведены далее.

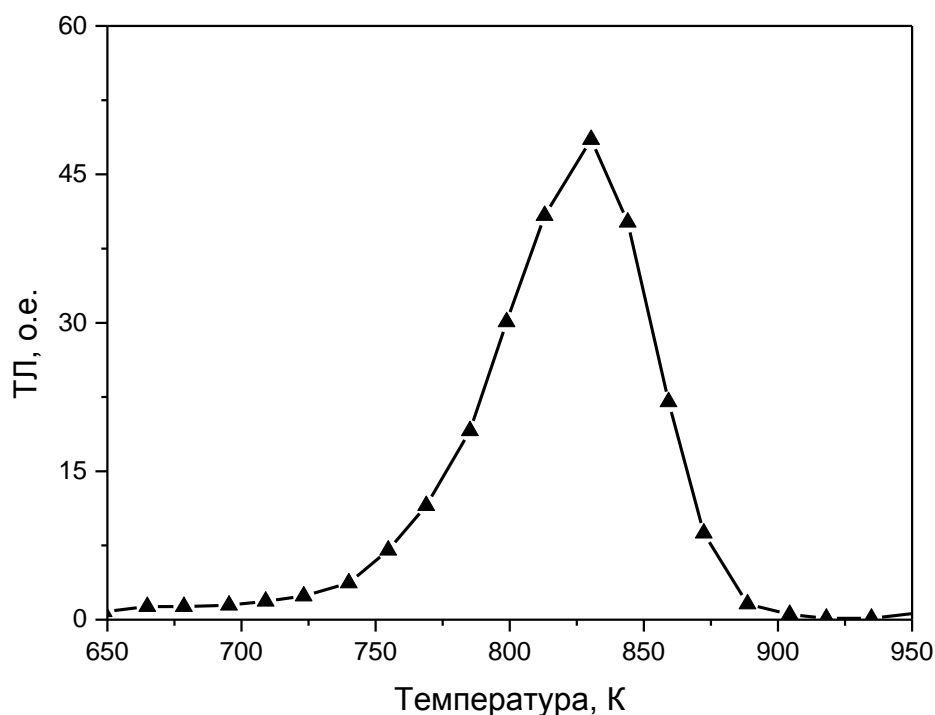


Рисунок 3.6 – ТЛ АДК оксида алюминия после облучения рентгеновским излучением при 600 К. Скорость нагрева 2 К/с

### 3.1.3 Бета-излучение

Высокотемпературные пики ТЛ в исследуемых АДК оксида алюминия регистрируются также и после облучения образца высокодозным бета-излучением (250 Гр) при комнатной температуре (Рисунок 3.7). Видно, что на кривой наблюдается основной дозиметрический пик при 450 К. Пик вблизи 580 К по температурному положению близок к так называемому «хромовому» пику,

наблюдаемому после облучения исследуемых кристаллов высокими дозами фотонного излучения [281,398]. Пик при 840 К аналогичен максимуму, возникающему в результате возбуждения образцов рентгеновским излучением (Рисунок 3.6). На кривой ТЛ имеется также слабый сигнал ТЛ при 630 – 700 К, близкий по температурному положению к диапазону высвечивания ТЛ пиков А и В после УФ-облучения (Рисунок 3.3).

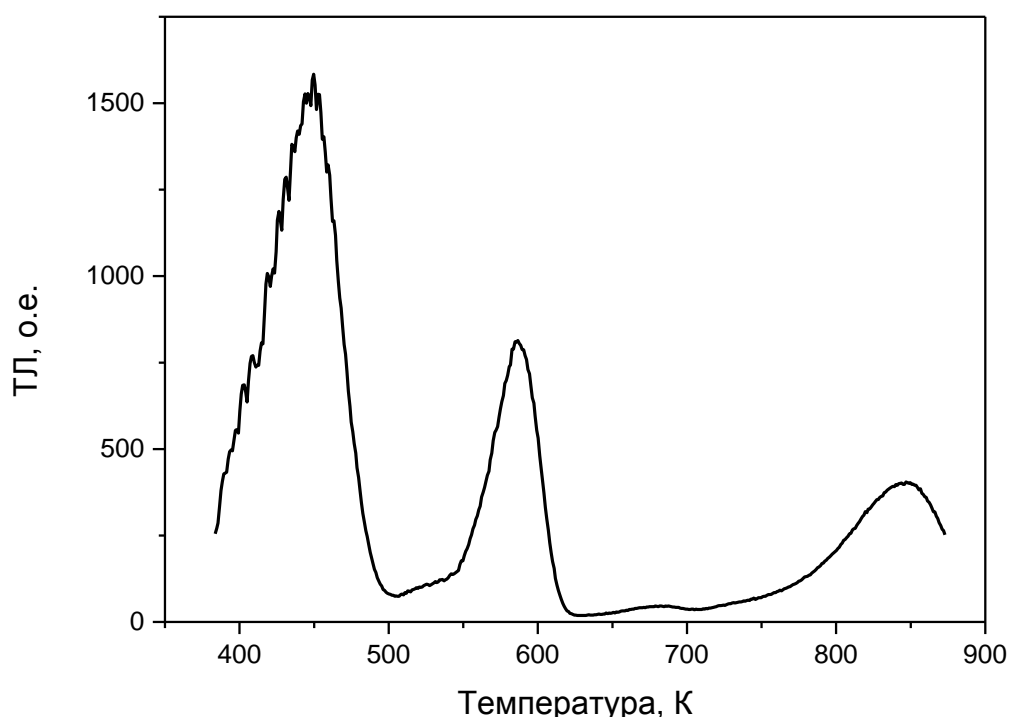


Рисунок 3.7 – ТЛ АДК оксида алюминия после облучения бета-источником (250 Гр) при комнатной температуре. Скорость нагрева 2 К/с

Высокотемпературная ТЛ АДК оксида алюминия после бета-облучения исследовалась и в работе [133]. В облученных дозами более 1 Гр образцах были выявлены пики ТЛ при 600, 720, 780 и 920 К в полосах свечения 325 и 410 нм, выделяемых интерференционными фильтрами. Учитывая используемую авторами более высокую скорость нагрева (5 К/с) [133], можно утверждать, что обнаруженные ими ТЛ пики близки по температурному положению к описанным в настоящей диссертационной работе.

### 3.1.4 Импульсный электронный пучок [406-408]

Наиболее полную информацию о присутствующих в исследуемых образцах глубоких центров захвата дает изучение ТЛ, возбуждаемой высокой дозой импульсного электронного пучка. Благодаря высокой плотности ионизации материала при этом виде облучения меняют свое зарядовое состояние практически все имеющиеся типы дефектов. Было обнаружено, что, кроме уже рассмотренных пиков ТЛ при 450, 580 и 840 К, регистрирующихся после высокодозного бета-облучения (Рисунок 3.7), наблюдалась интенсивная ТЛ при 630 – 730 К, связанная с глубокими центрами захвата. Более детальные исследования показали, что кривая ТЛ при 630 – 730 К, как и в случае УФ-облучения, является сложной и состоит по крайней мере из двух перекрывающихся пиков ТЛ. В ряде образцов кривая ТЛ приобретала ярко выраженную двухпиковую структуру (Рисунок 3.8). Видно, что на кривой регистрируются пики *P* при 670 К и *Q* при 700 К. Соотношение интенсивностей этих пиков существенно изменялось от образца к образцу. При этом можно было выделить группу образцов, у которых наблюдался только пик *P* при 670 К. Другая группа характеризовалась наличием только пика *Q* при 700 К. При этом пик *P* при 670 К был близок по температурному положению к пику *B* (690 К), наблюдаемому после УФ-облучения (Таблица 3.1). Пика *Q* (700 К) можно поставить в соответствие пик *C* (735 К) из этой же таблицы. Небольшой сдвиг положений максимумов этих пиков в низкотемпературную область при возбуждении электронным пучком может быть обусловлен существенно большей интенсивностью ионизации материала при данном виде облучения по сравнению с УФ-возбуждением. Известно, что с ростом дозы пик ТЛ, описываемый кинетикой не первого порядка, сдвигается в сторону более низких температур [8], что и наблюдается в наших экспериментах.

Таким образом, по данным измерения высокотемпературной ТЛ в анион-дефектном оксиде алюминия можно классифицировать следующие типы глубоких центров захвата, соответствующих различным диапазонам высвечивания ТЛ:

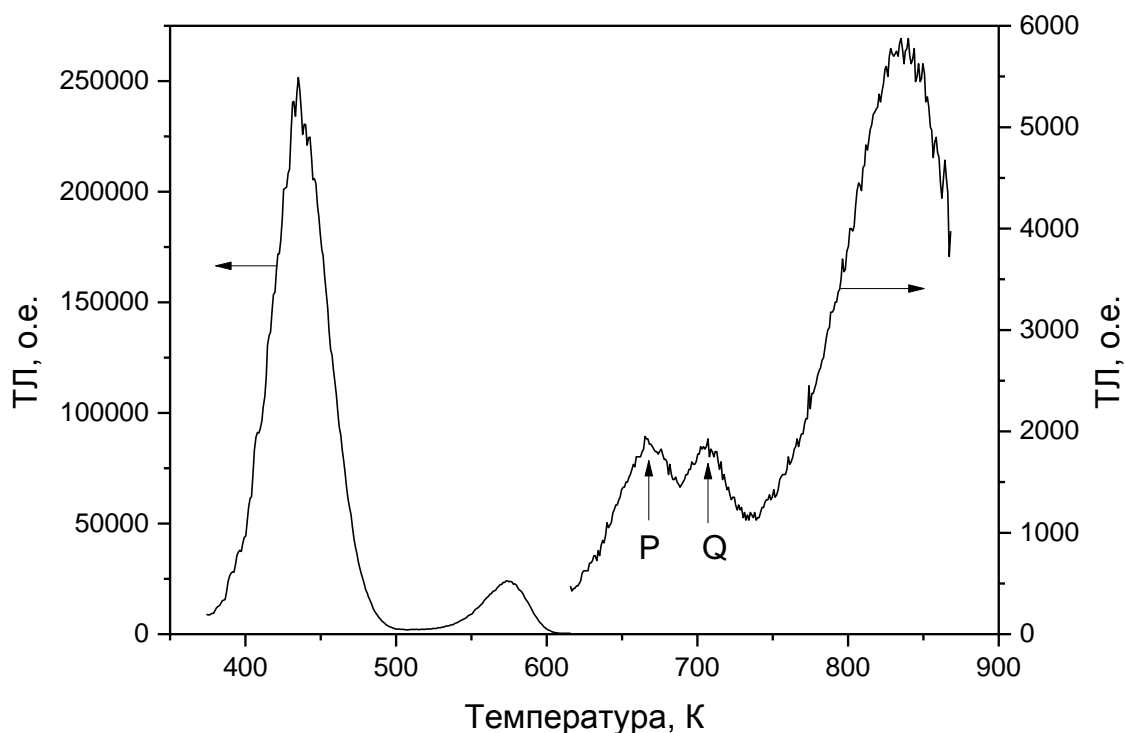


Рисунок 3.8 – ТЛ АДК оксида алюминия после облучения импульсным пучком электронов (15 кГр) при комнатной температуре. Скорость нагрева 2 К/с

тип I – пик при 570 К; тип II – ТЛ при 620–800 К; тип III – пик при 825–840 К; тип IV – пик ТЛ при 880–900 К. При этом ловушки типа II характеризуются сложной структурой, обуславливающей неэлементарность соответствующей им кривой ТЛ и вариацию температурного положения ее максимума при различных видах возбуждения.

Рассмотрим механизмы процессов переноса заряда с участием обнаруженных глубоких ловушек, вызывающие появление эффектов изменения ТЛ чувствительности исследуемых образцов (сенситизации и десенситизации).

### 3.2 Влияние состояния заселенности глубоких ловушек на ТЛ пика при 450 К

В данном разделе чувствительность исследуемых образцов анион-дефектного оксида алюминия к излучению оценивалась по интенсивности и

выходу ТЛ (светосумме) в пике при 450 К после облучения достаточно малой и одинаковой (тестовой) дозой бета-источника (32 мГр). Данный пик является доминирующим на кривой ТЛ исследуемых кристаллов при малых дозах и используется как источник информации при дозиметрических измерениях, поэтому в литературе он часто упоминается как основной или дозиметрический пик. В экспериментах предполагалось, что при малых дозах заселенность глубоких центров меняется незначительно, что подтверждается отсутствием ТЛ сигнала при 570 – 900 К. Известно, что основной пик в АДК оксида алюминия является неэлементарным и обусловлен суперпозицией близко расположенных электронных и дырочных ловушек [158,409-411]. Это проявляется, в частности, в том, что кривые ТЛ имеют разную полуширину пика [158,409,410]. В настоящем разделе исследовались образцы АДК оксида алюминия с узким пиком ТЛ (полуширина менее 40 К при скорости нагрева 2 К/с). Для установления обобщенных закономерностей изменения чувствительности сенситизация была изучена также для радиационно окрашенных монокристаллов и ультрадисперсных керамик оксида алюминия.

### **3.2.1 Заполнение глубоких ловушек при многократном повторении циклов «облучение-нагрев» [412]**

Заполнение глубоких ловушек носителями заряда можно осуществить путем многократного повторения циклов «облучение-нагрев». В каждом цикле образцы АДК оксида алюминия облучались дозой 32 мГр бета-источника, а затем нагревались со скоростью 10 К/с до температуры 600 К, при которой не происходило термического опустошения глубоких центров, соответствующих пикам ТЛ при 600 – 900 К. На Рисунке 3.9 приведена зависимость выхода ТЛ в пике при 450 К от числа циклов «облучение-нагрев». Видно, что при увеличении числа таких циклов выход ТЛ в основном пике возрастает приблизительно на 20%. Изменения ТЛ чувствительности детекторов ТЛД-500К на основе исследуемого материала при их долговременной эксплуатации были обнаружены в работе [413],

где данный эффект был указан в качестве их недостатка, однако интерпретирован не был. Наблюдаемое нами изменение ТЛ чувствительности можно объяснить тем, что при многократном повторении циклов «облучение-нагрев» происходит накопление заряда в глубоких ловушках. При этом эффективность захвата свободных носителей заряда глубокими ловушками падает по мере их заполнения, возрастает вероятность захвата носителей на основную ловушку, что увеличивает выход ТЛ в пике при 450 К.

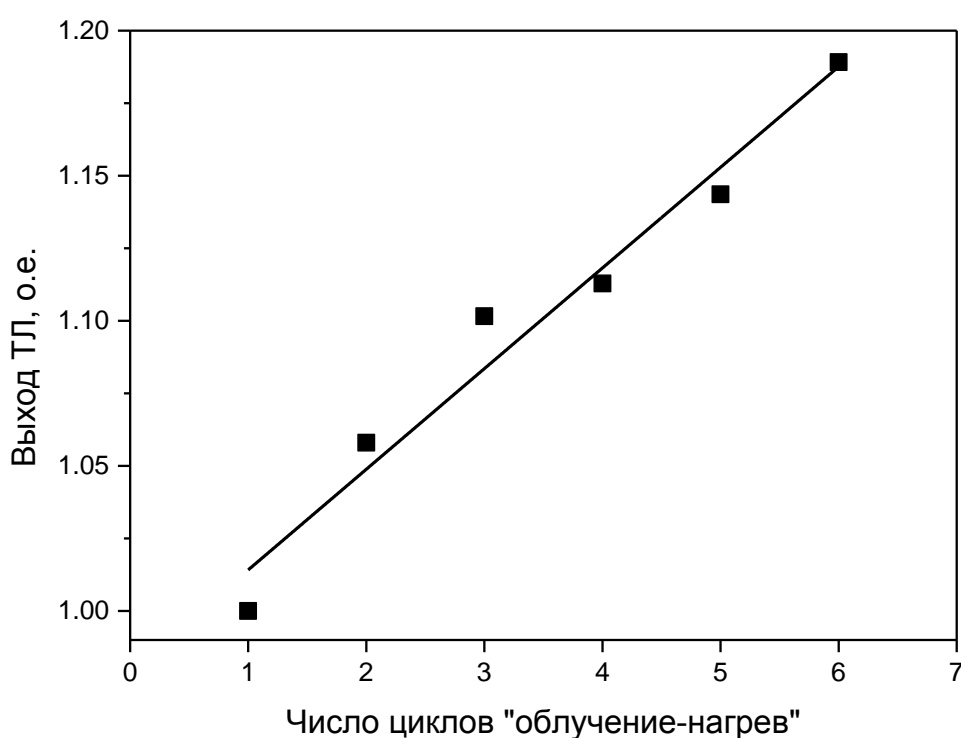


Рисунок 3.9 – Зависимость выхода ТЛ в пике при 450 К АДК оксида алюминия от числа циклов «облучение – нагрев»

Позже в работе [404] заполнение глубоких ловушек в процессе многократного (более 300 раз) циклирования стадий облучения и нагрева образцов было подтверждено наблюдением высокотемпературной ТЛ при 600 – 950 К. На кривой ТЛ регистрировались пики при 673, 773 и 850 К, по температурному положению близкие к диапазонам высвечивания глубоких ловушек типа II и III.

Полученные результаты показывают, что изменение состояния заселенности глубоких ловушек в принципе может обуславливать процессы сенситизации в исследуемом материале. Более полную и детальную информацию о влиянии конкретных типов глубоких ловушек на ТЛ чувствительность можно получить путем принудительного их заполнения различными видами ионизирующих излучений.

### **3.2.2 ТЛ сенситизация после заполнения глубоких ловушек при постоянной температуре**

#### *3.2.2.1. Влияние начальной ТЛ чувствительности [414,415]*

Ранее в работах [128-131] для АДК оксида алюминия исследовалась зависимость интенсивности ТЛ пика при 450 К, возбуждаемого постоянной низкой дозой бета-источника, от времени предварительного облучения УФ-излучением при температуре 620 К. Вариация времени УФ-облучения обеспечивала различную степень заполнения ловушек типа II, ответственных за пик ТЛ при 730 К, что доказывалось последующим измерением его интенсивности. Был обнаружен рост ТЛ чувствительности в 7 раз после заселения глубоких ловушек до насыщения.

Интересной особенностью сенситизации исследуемых кристаллов, установленной в настоящей диссертационной работе, является зависимость коэффициента сенситизации от исходной ТЛ чувствительности образца. Этот коэффициент вычислялся как отношение интенсивности ТЛ образцов, облученных УФ-излучением, к ее исходной величине. Результаты экспериментального исследования сенситизации АДК оксида алюминия после облучения УФ-излучением для десяти образцов с различной начальной интенсивностью ТЛ пика при 450 К приведены на Рисунке 3.10. ТЛ в этих экспериментах регистрировалась в полосе свечения F-центров (410 нм). Анализ Рисунка 3.10 показывает, что образцы с исходной меньшей ТЛ чувствительностью характеризуются большим коэффициентом сенситизации и наоборот. Итогом такой сенситизации является

эффект выравнивания ТЛ чувствительности исследуемых образцов после заполнения глубоких ловушек. Из Рисунка 3.10 следует, что в партии образцов, имеющих разброс чувствительности величиной более одного порядка, заполнение глубоких ловушек может приводить к снижению разброса этого параметра в пять раз. Снижение разброса ТЛ чувствительности после облучения УФ-излучением является важным эффектом при практическом использовании ТЛ детекторов на основе исследуемого материала, поскольку в этом случае облегчается процесс формирования партий детекторов с заданным разбросом чувствительности. Природа этого эффекта будет обсуждаться далее.

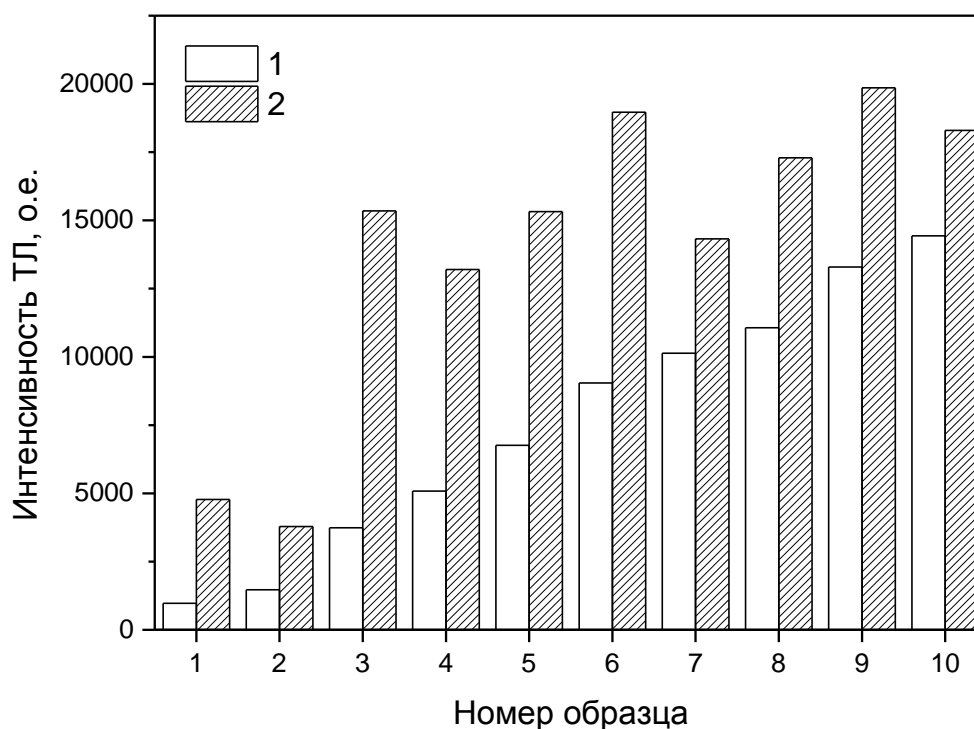


Рисунок 3.10 – Распределение ТЛ чувствительности 10 образцов до (1) и после (2) заполнения глубоких ловушек УФ-излучением при  $T=773$  К

### 3.2.2.2 Спектральные особенности ТЛ сенситизации [401,414,415]

В настоящей диссертационной работе были изучены особенности ТЛ сенситизации АДК оксида алюминия в различных спектральных полосах свечения



основного ТЛ пика при 450 К. Измерялась интенсивность ТЛ этого пика для двух состояний заселенности глубоких ловушек: исходном (глубокие ловушки специально не заполнялись) и частично заполненном в результате облучения УФ-излучением при 600 К. По результатам измерений рассчитывались коэффициенты сенситизации. Результаты определения этих коэффициентов в полосах свечения F- и F<sup>+</sup>-центров (410 и 330 нм соответственно) для различных образцов показывают, что сенситизация ТЛ F<sup>+</sup>-центров является значительно более существенной, чем F-центров (Таблица 3.3). При этом коэффициент сенситизации полосы 330 нм в 5 – 7 раз больше соответствующей величины для полосы 410 нм. Результаты измерений значений ТЛ отклика показали, что, если в исходных кристаллах доминирующей является полоса свечения F-центров (410 нм), то после заполнения глубоких ловушек интенсивности полос F- и F<sup>+</sup>-центров становятся соизмеримыми.

Таблица 3.3 – Результаты измерения коэффициентов сенситизации ТЛ в полосах свечения F- и F<sup>+</sup>-центров

№ образца	Коэффициент сенситизации в полосе F-центров, о.е.	Коэффициент сенситизации в полосе F <sup>+</sup> -центров, о.е.
1	2,02	11,90
2	1,87	12,47
3	1,93	9,65
4	1,85	8,23
5	1,95	11,47
6	1,97	10,94

Эффект сенситизации ТЛ пика при 450 К после заполнения глубоких ловушек в аналогичных условиях был обнаружен и в радиационно окрашенных монокристаллах оксида алюминия. На Рисунке 3.11 приведены кривые ТЛ данных кристаллов в полосах свечения F- и F<sup>+</sup>-центров, измеренные до и после заполнения глубоких ловушек УФ-излучением при 510 К. Обнаруживается рост ТЛ в обеих

спектральных полосах после заселения глубоких центров. Видно также, что в исходных образцах интенсивность ТЛ пика при 450 К в полосе F-центров в два раза выше, чем в полосе F<sup>+</sup>-центров (кривые 1 и 3). Заполнение глубоких ловушек приводит к выравниванию интенсивностей этих полос (кривые 2 и 4). Таким образом, данный результат еще раз подтверждает различия в степени сенситизации ТЛ в разных полосах свечения в анион-дефектном оксиде алюминия.

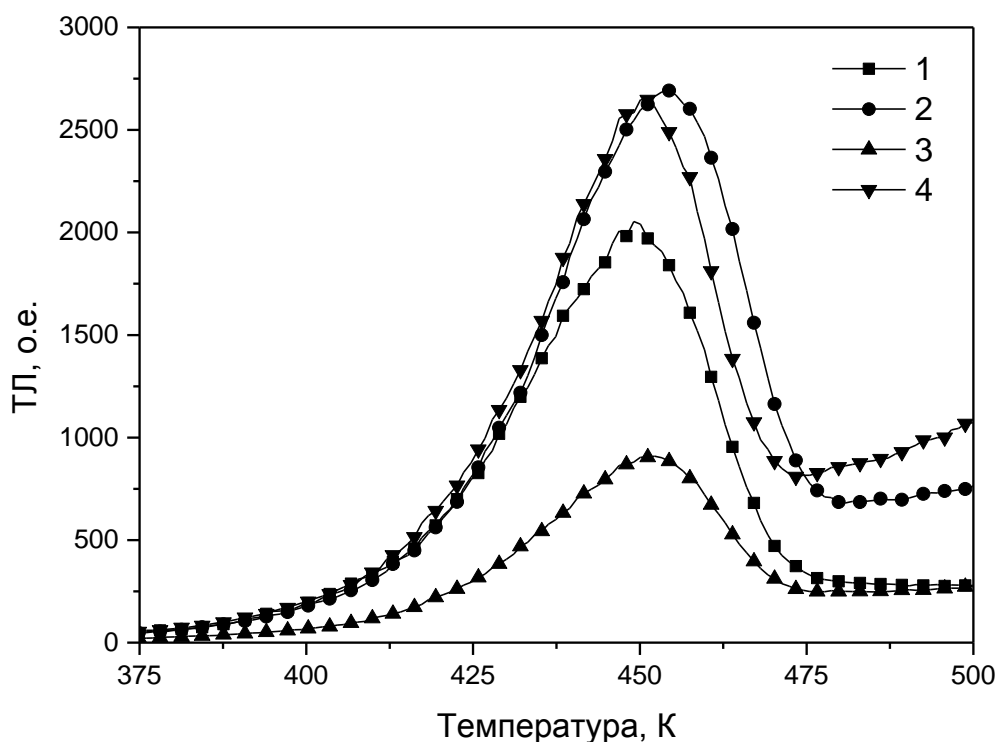
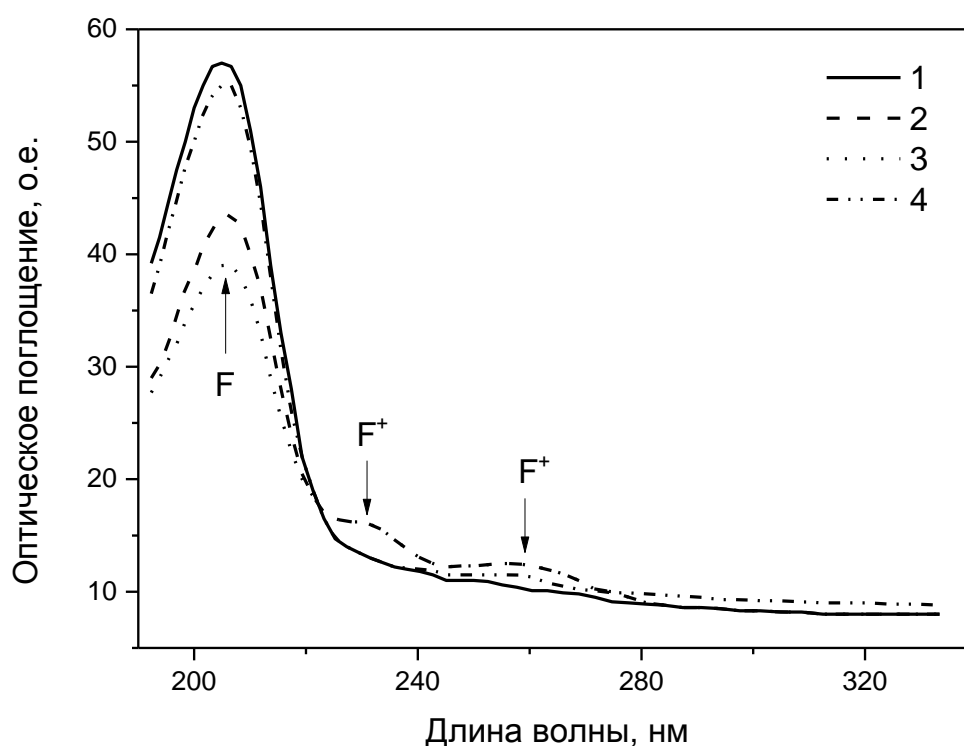


Рисунок 3.11 – ТЛ пика при 450 К в полосах свечения F (1,2) и F<sup>+</sup> (3,4) центров в радиационно окрашенных монокристаллах оксида алюминия до (1,3) и после (2,4) заполнения глубоких ловушек УФ-излучением при 510 К

Перераспределение интенсивностей полос свечения F- и F<sup>+</sup>-центров в пике ТЛ при 450 К после УФ-облучения может свидетельствовать об изменениях концентраций дефектов, связанных с кислородными вакансиями. Для подтверждения этого предположения было изучено оптическое поглощение АДК оксида алюминия с различным состоянием заселенности глубоких ловушек. Результаты представлены на Рисунке 3.12. Из рисунка видно, что при заполнении

глубоких ловушек уменьшается интенсивность полосы оптического поглощения при 205 нм, связанной с F-центрами, и увеличиваются интенсивности полос при 230 и 259 нм, обусловленных F<sup>+</sup>-центрами. После высокотемпературной термообработки при 1220 К в течение 15 минут интенсивности полос возвращаются к своему исходному уровню. Полученные результаты показывают, что заполнение глубоких ловушек УФ-излучением происходит за счет фотоионизации F-центров и сопровождается ростом концентрации F<sup>+</sup>-центров.



1 – глубокие ловушки специально не заполнялись; 2 – глубокие ловушки типа IV заполнены УФ-излучением при 775 К до насыщения; 3 – глубокие ловушки типа II и IV заполнены при 620 К; 4 – глубокие ловушки типа II и IV после заполнения опустошены термообработкой

Рисунок 3.12 – Спектры оптического поглощения АДК оксида алюминия при различных состояниях глубоких ловушек

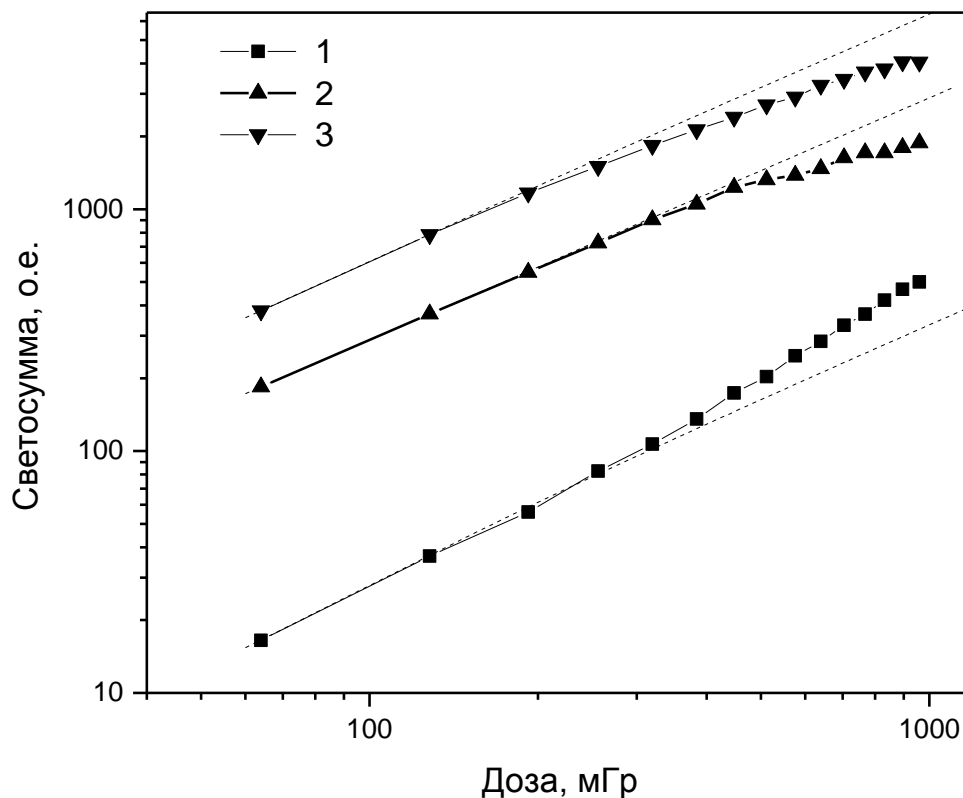
Близкие к настоящей работе результаты, доказывающие преобразование центров F-типа в АДК оксида алюминия, были получены другими авторами [416-

418]. Было обнаружено, что заполнение ловушек типа II УФ-излучением вносит меньший вклад в фотоконверсию центров F-типа по сравнению с более глубокими центрами захвата. Кроме того, процесс фотоконверсии становился более эффективным при повышении температуры облучения, что согласуется с установленной ранее закономерностью увеличения степени заполнения глубоких ловушек УФ-излучением с ростом температуры возбуждения [128-131]. Ряд других аспектов трансформации центров, связанных с кислородными вакансиями и их агрегатами, при облучении АДК оксида алюминия УФ-излучением обсуждаются в работах [334,404,419]. В работе [420] высказывается предположение об образовании под действием УФ-излучения новых центров в исследуемом материале, ответственных за люминесценцию в полосе 3,8 эВ. Люминесценция этих центров имеет максимум свечения, близкий к его величине для F<sup>+</sup>-центров, однако характеризуется существенно более медленным временем затухания.

### *3.2.2.3 Связь эффектов сенситизации и сверхлинейности*

С ТЛ сенситизацией тесно связан другой эффект, обусловленный конкурирующим влиянием глубоких ловушек, а именно – сверхлинейность зависимости ТЛ отклика от дозы облучения. Данный эффект наблюдался и для АДК оксида алюминия, исследуемых в настоящей работе [275]. Предварительные результаты по влиянию заселенности глубоких ловушек на коэффициент сверхлинейности, оцениваемый по формуле (1.17), приведены в работах [130,131]. Обнаружено, что степень сверхлинейности уменьшается после заполнения глубоких ловушек УФ-излучением при  $T=620$  К. Основной пик ТЛ при этом возбуждался также УФ-излучением. В настоящей диссертационной работе было проведено исследование отдельного влияния глубоких центров, заполняемых УФ-излучением при различных температурах, на сверхлинейность дозовой зависимости выхода ТЛ в основном пике при 450 К, возбуждаемом излучением бета-источника.

На Рисунке 3.13 приведены дозовые зависимости светосуммы основного пика, измеренные после последовательного заполнения глубоких ловушек УФ-



1 – заполнение глубоких ловушек не производилось; 2 – глубокие ловушки заполнены при 770 К; 3 – заполнение при 600 К

Рисунок 3.13 – Дозовые зависимости выхода ТЛ в основном пике, измеренные при различных состояниях заселенности глубоких ловушек. Пунктирные линии соответствуют линейному закону изменения выхода ТЛ

светом при 770 и 600 К. Видно, что при постепенном заселении глубоких центров дозовые кривые смещаются вверх, то есть наблюдается сенситизация ТЛ образца. При этом рост чувствительности является более существенным при заполнении глубоких ловушек при  $T=770$  К. Видно также, что уже при заполнении глубоких центров типа IV (кривая 2) сверхлинейность исчезает, а дозовая зависимость в диапазоне 300 – 1000 мГр становится слабо сублинейной. Этот факт

свидетельствует об определяющей роли глубоких ловушек типа IV в формировании сверхлинейности, а также подтверждает связь этого эффекта с ТЛ сенситизацией образца, которая известна из литературных данных [17,165,193]. По данным целого ряда экспериментальных и теоретических работ, сенситизация приводит к уменьшению степени сверхлинейности [8,164,165,193,421] как это наблюдалось и в наших экспериментах. Физическая интерпретация эффектов изменения ТЛ чувствительности и сверхлинейности будет дана ниже (раздел 3.3).

#### *3.2.2.4 ТЛ сенситизация анион-дефектной ультрадисперсной керамики $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [403]*

Для подтверждения того, что ТЛ сенситизация при заполнении глубоких ловушек является общей закономерностью для анион-дефектного оксида алюминия, данный эффект был исследован для ультрадисперсной анион-дефектной керамики  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Поскольку ранее ТЛ данного материала не исследовалась, представлялось важным предварительно оценить параметры центров захвата, ответственных за ТЛ в диапазоне температур основного пика (300 – 550 К), и сравнить их значения с монокристаллической модификацией оксида алюминия.

Обнаружено, что кривая ТЛ керамических образцов при возбуждении малой дозой бета-источника (25 мГр) содержит доминирующий основной пик при 475 К (Рисунок 3.14, кривая 1). Для сравнения на этом же рисунке приведена кривая ТЛ АДК оксида алюминия, характерная для образцов с широким основным пиком (полуширина 50 К при скорости нагрева 2 К/с) (кривая 2). Видно, что основной пик ТЛ керамических образцов имеет полуширину и форму, характерную для ТЛ монокристалла с широким дозиметрическим пиком. Фактор формы пика ТЛ при 475 К составил величину, близкую к 0,50. Полученный результат показывает, что ТЛ пика при 475 К ультрадисперсных керамик описывается порядком кинетики равным 1,7 [15]. При этом пик ультрадисперсного  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  сдвинут на 25 К в

область высоких температур по сравнению с аналогичным пиком монокристалла. Кроме того, если ТЛ керамических образцов регистрировалась сразу после облучения при комнатной температуре, наблюдался низкотемпературный ТЛ пик при 350 К, связанный с мелкими ловушками. Подобный пик характерен также и для монокристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [275].

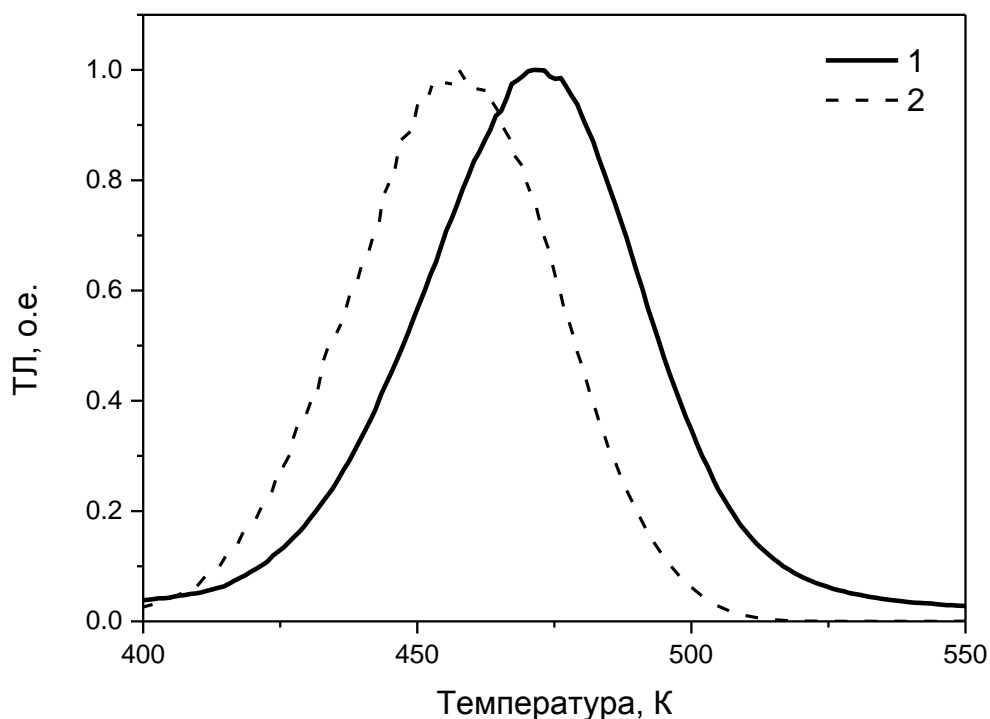


Рисунок 3.14 – ТЛ ультрадисперсного (1) и монокристаллического (2) оксида алюминия после облучения бета-источником дозой 25 мГр при комнатной температуре. Скорость нагрева 2 К/с

Смещение основного ТЛ пика в керамическом  $\text{Al}_2\text{O}_3$  может быть обусловлено двумя причинами: влиянием температурного градиента за счет увеличения толщины образца (1,2 мм) и ростом глубины основной ловушки в ультрадисперсном оксиде алюминия. Причиной последнего эффекта может являться увеличение концентрации поверхностных центров захвата при уменьшении размера зерна, имеющих более высокую энергетическую глубину. Ранее изменение положения пиков ТЛ в ультрадисперсных керамиках по

сравнению с монокристаллическими образцами было обнаружено и для ТЛ глубоких ловушек (раздел 3.1.1).

Второй особенностью ТЛ ультрадисперсных образцов является меньшая ее интенсивность при малых дозах, чем в монокристаллах (более чем на порядок величины). Данный эффект наблюдался ранее для целого ряда других материалов ( $\text{LiF:Mg,Cu,P}$ ;  $\text{Ba}_{0.97}\text{Ca}_{0.03}\text{SO}_4\text{:Eu}$ ;  $\text{BaSO}_4\text{:Eu}$ ) [422-424] и связывался с уменьшением размера частиц. Результаты нашей работы также подтверждают эту закономерность. Известно, что уменьшение размера зерна может влиять на энергетическую структуру центров свечения и захвата в нанолуминофорах [423]. Вариации структуры этих дефектов могут приводить к изменению коэффициентов захвата и рекомбинации, которые влияют на вероятность излучательных переходов и выход ТЛ. Другой возможной причиной уменьшения выхода ТЛ ультрадисперсного оксида алюминия, по сравнению с монокристаллом, является более низкая концентрация F-центров в керамических образцах, что может быть обусловлено условиями их синтеза.

Методом вариации скорости [8,15] были определены параметры ловушек, обуславливающих ТЛ при 475 К в ультрадисперсном оксиде алюминия (энергия активации  $E$  и частотный фактор  $S$ ). Для реализации данного метода были экспериментально измерены кривые ТЛ образцов ультрадисперсного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при нескольких скоростях нагрева в диапазоне 0,5 – 10 К/с и определены температуры  $T_{(m,x)}$  максимума ТЛ (Таблица 3.4, столбец 2). Так как образцы имели достаточно большую толщину (1,2 мм), потребовался учет температурного градиента между образцом и нагревателем. Методика расчета истинных значений температуры пика и скорости нагрева при наличии температурного градиента приведена в работе [425]. Сначала на основе измерений при малых скоростях нагрева, где температурный градиент пренебрежимо мал, рассчитывалась константа  $c$  из соотношения:

$$c = \frac{T_{m2} - T_{m1}}{\ln 2}, \quad (3.1)$$



где  $T_{m1}$  и  $T_{m2}$  – температуры ТЛ пика при скоростях нагрева 0,5 и 1 К/с соответственно. Значение  $c$  составило величину 18,76. Далее по формуле (3.2) рассчитывалась истинная температура образца при данной скорости  $\beta_x$ :

$$T_{(m,x)corr} = T_{m1} - c \ln\left(\frac{\beta_1}{\beta_x}\right), \quad (3.2)$$

где  $\beta_1=0,5$  К/с. Значения  $T_{(m,x)corr}$  приведены в третьем столбце Таблицы 3.4. Температурный градиент при данной скорости  $\beta_x$  оценивался по формуле:

$$\Delta T = T_{(m,x)} - T_{(m,x)corr}. \quad (3.3)$$

Величина истинной скорости нагрева  $\beta_{eff,x}$  с учетом температурного градиента вычислялась по формуле:

$$\beta_{eff,x} = \frac{T_{(m,x)} - T_0 - \Delta T}{T_{(m,x)} - T_0} \cdot \beta_x, \quad (3.4)$$

где  $T_0$  – комнатная температура (293 К). Результаты расчета приведены в Таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Результаты расчета параметров, характеризующих температурный градиент

$\beta_x$ , К/с	$T_{(m,x)}$ , К	$T_{(m,x)corr}$ , К	$\Delta T$ , К	$\beta_{eff,x}$ , К/с
0,5	453	453	0	0,5
1	466	466	0	1
2	475	479	-4	2,04
4	500	492	8	3,85
6	516	500	16	5,57
8	529	505	24	7,19
10	548	509	39	8,47

Полученные истинные значения температуры ТЛ пика и скорости нагрева использовались для расчета энергии активации и частотного фактора [8,15]. Для

этого был построен график зависимости величины  $\ln(T_m^2/\beta)$  от  $1/T_m$ . Полученный результат представлен на Рисунке 3.15. Экспериментальная зависимость хорошо аппроксимируется линейной функцией:  $Y=10727,5x-10,754$ . Согласно [8,15], тангенс угла наклона этой прямой дает величину  $E/k$ , а координата точки пересечения с осью ординат – величину  $\ln(Sk/E)$ , где  $k$  – постоянная Больцмана. Из этих соотношений были найдены величины  $E$  и  $S$ , которые оказались равными:  $E=0,92$  эВ,  $S=5,0 \cdot 10^8$  с<sup>-1</sup>. С учетом погрешности в экспериментальном определении величин  $T_m$  ошибка в расчетах  $E$  не превышала  $\pm 0,1$  эВ, а при определении  $S$  – один порядок.

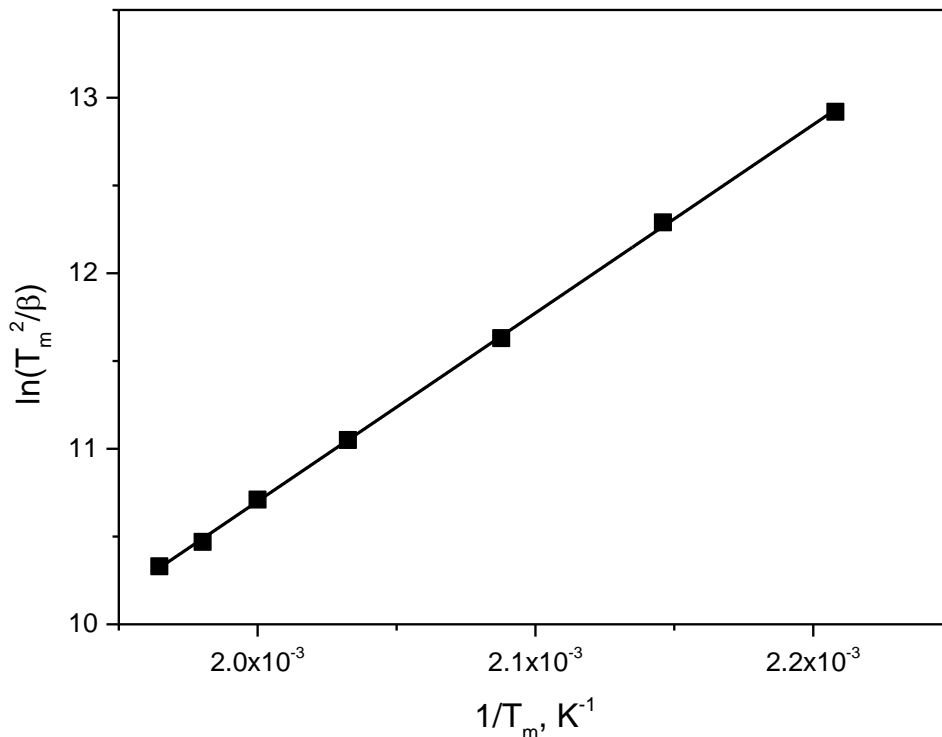


Рисунок 3.15 – График экспериментальной зависимости величины  $\ln(T_m^2/\beta)$  от  $1/T_m$  и аппроксимация ее прямой линией

В литературе предпринималось несколько попыток определить кинетические параметры ТЛ пика при 450 К в АДК оксида алюминия [79,81,410,426]. Обобщение результатов этих исследований проведено в работе [81]. Ее данные свидетельствуют о том, что результаты расчета кинетических параметров ТЛ

основного пика существенно варьируются при применении различных методов их определения. Наблюдаются значения  $E = 0,84 - 1,48$  эВ,  $S = 10^8 - 10^{12}$  с<sup>-1</sup>. Достаточно широкий диапазон вариации этих параметров может быть обусловлен тем, что образцы АДК оксида алюминия характеризуются различной полушириной кривой ТЛ [158,409,410]. Ситуация осложняется еще и тем, что в образцах с широкими пиками ТЛ обусловлена не моноэнергетической ловушкой, а суперпозицией нескольких центров, или даже их энергетическим распределением [148,410,427,428]. Полученные в настоящей работе значения энергии активации и частотного фактора для ТЛ пика при 475 К ультрадисперсных керамик оказались наиболее близки к их величинам в монокристаллах, полученным в работе [81] методом анализа начального участка ТЛ кривой ( $E=0,85$  эВ,  $S=1,0 \cdot 10^8$  с<sup>-1</sup>). При этом нельзя отрицать возможность того, что пик ТЛ при 475 К в ультрадисперсных керамиках  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  обусловлен энергетическим распределением ловушек, как и в монокристаллах.

Обнаружена также высокая чувствительность образцов керамики оксида алюминия к УФ-излучению. Так, интенсивность основного пика при 475 К после УФ-облучения в течение 4 минут была в 8 раз выше интенсивности ТЛ в результате облучения бета-источником дозой 32 мГр. Известно [221], что УФ-излучение эффективно ионизует F-центры в оксиде алюминия, и в результате фотоконверсии они превращаются в F<sup>+</sup>-центры. Образовавшиеся при этом свободные электроны захватываются на ловушки. Учитывая непрозрачность наноструктурных образцов, можно предположить, что они характеризуются достаточно высокой концентрацией поверхностных F<sub>s</sub>-центров, ответственных за высокий выход ТЛ при УФ-возбуждении.

Было обнаружено, что УФ-облучение ультрадисперсных керамик Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при повышенных температурах вызывает сенситизацию ТЛ основного пика при 475 К, как это ранее наблюдалась для монокристаллических образцов. Полученные результаты представлены на Рисунке 3.16. Видно, что в результате заполнения

глубоких ловушек интенсивность ТЛ пика при 475 увеличилась в 1,4 раза по сравнению с исходной величиной.

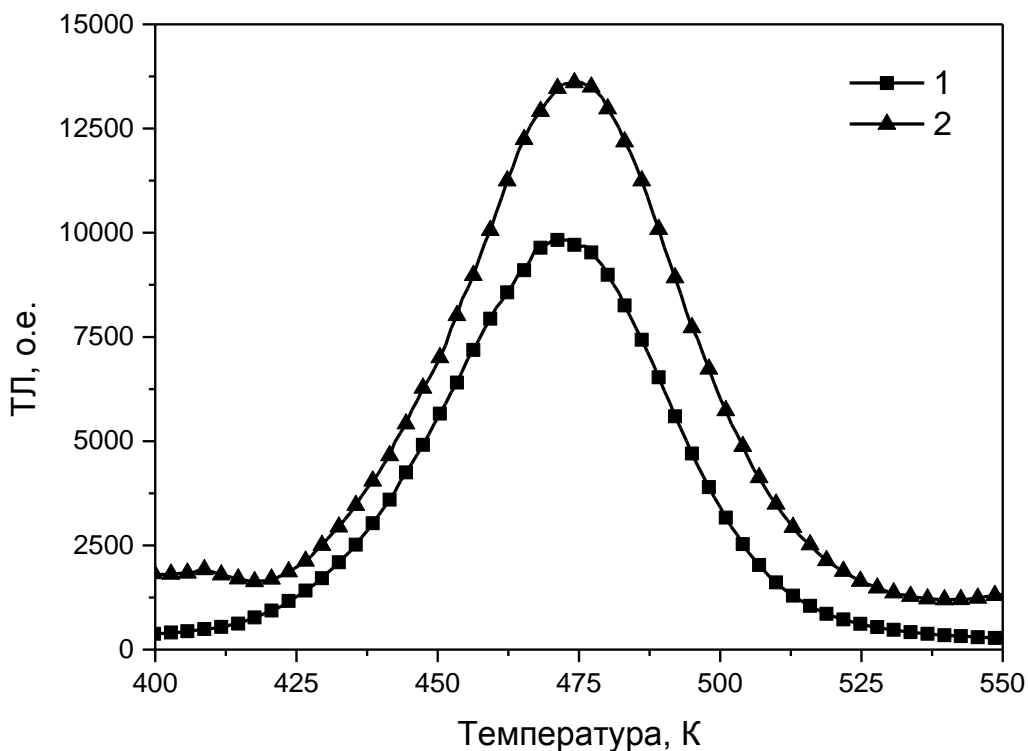


Рисунок 3.16 – ТЛ пика при 475 К в ультрадисперсной керамике оксида алюминия до (1) и после (2) заполнения глубоких ловушек УФ-излучением при 600 К

### 3.2.2.5 Влияние заполнения глубоких ловушек на форму ТЛ кривой [406,407]

ТЛ основного пика при 450 К была изучена также после заполнения глубоких ловушек импульсным электронным пучком. Образцы АДК оксида алюминия после электронного облучения 50-ю импульсами (75 кГр) при комнатной температуре нагревались до 600 К для опустошения ловушек, ответственных за основной пик, а затем облучались тестовой дозой бета-источника и вновь нагревались до 600 К. Кривые ТЛ в диапазоне температур основного пика при заполненных глубоких ловушках отличались по своим параметрам от исходных. Наблюдалось уширение пика и смещение его в высокотемпературную область (Рисунок 3.17). В ряде образцов кривая ТЛ приобретала явную двухпиковую структуру. Наряду с пиком

ТЛ при 450 К в структуре ТЛ кривой формировался дополнительный пик при 485 К. Подобные изменения формы кривой ТЛ основного пика наблюдались и в работе [171] при опустошении предварительно заполненных глубоких ловушек высокой дозой (170 Гр) бета-излучения. Наблюдаемые особенности изменения формы ТЛ кривой авторы связали со сложной энергетической структурой центров захвата, ответственных за основной пик, содержащей несколько перекрывающихся компонент электронной и дырочной природы, по-разному конкурирующих с глубокими ловушками. Эти вопросы будут обсуждаться более детально далее в Главе 5.

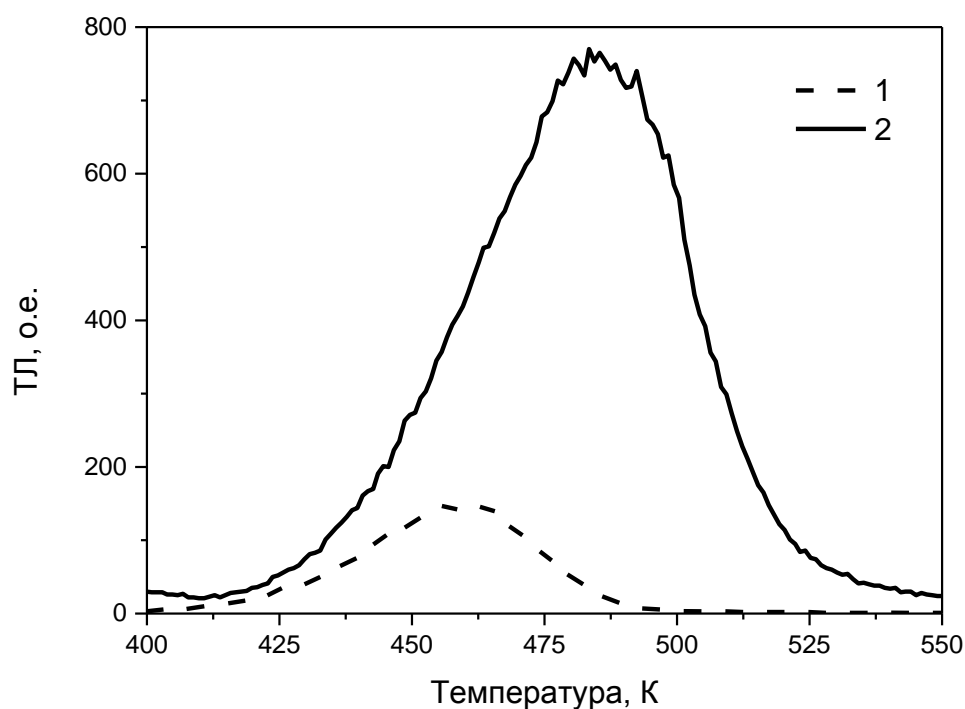


Рисунок 3.17 – ТЛ основного пика после облучения тестовой дозой бета-источника монокристаллических образцов с пустыми (1) и заполненными (2) глубокими ловушками импульсным электронным пучком

Увеличение полуширины и смещение основного ТЛ пика в высокотемпературную область было характерно только для случая заполнения глубоких ловушек высокой дозой электронного излучения и не наблюдалось при

их заселении УФ-излучением. Ранее было показано, что заполнение глубоких центров типа II и IV УФ-излучением приводит к уменьшению полуширины основного пика [128-131]. Такое различие может быть обусловлено тем, что при облучении высокими дозами, в частности, импульсного пучка, заполняются все присутствующие в исследуемом материале глубокие ловушки. При этом конкурирующие процессы в захвате носителей заряда становятся более сложными и охватывают большее число ловушек, в том числе обуславливающих уширение пика ТЛ при 450 К.

Из Рисунка 3.17 видно также, что при заполнении глубоких ловушек импульсным электронным пучком наблюдается ТЛ сенситизация исследуемых образцов. Было обнаружено, что интенсивность ТЛ основного пика после облучения тестовой дозой бета-источника возрастала в 2 – 4 раза в образцах с заполненными глубокими ловушками по сравнению с исходным уровнем. Как и в случае УФ-возбуждения, при заполнении глубоких ловушек электронным пучком наблюдается трансформация центров F-типа. По данным работы [429], в облученных таким способом АДК оксида алюминия растет интенсивность ФЛ в полосе 500 нм, связанной с F<sub>2</sub>-центрами, и падает в полосе свечения F<sup>+</sup>-центров. Также в данной работе, вслед за областью насыщения, при дозах вблизи 100 кГр регистрировался возрастающий участок дозовой зависимости выхода ТЛ в основном пике, появление которого авторы связали с образованием новых центров F<sub>2</sub>-типа.

### **3.2.3 ТЛ сенситизация после ступенчатого заполнения и опустошения глубоких ловушек при разных температурах**

Большинство приведенных выше результатов было получено при облучении образцов УФ-излучением при одной температуре, когда одновременно заполняются глубокие ловушки типа II и IV. Для получения информации о вкладе глубоких ловушек различной термической глубины в изменение ТЛ чувствительности образцов к излучению в настоящей диссертационной работе

была реализована методика последовательного заполнения и ступенчатого опустошения глубоких ловушек путем варьирования температуры облучения или отжига. При этом использовались различные источники излучения для заполнения глубоких центров.

### 3.2.3.1 Заполнение глубоких ловушек УФ-излучением [430]

Нами было изучено влияние глубоких ловушек, заполняемых УФ-излучением, на интенсивность ТЛ основного пика АДК оксида алюминия. Ловушки заполнялись последовательно, начиная с самых глубоких, при уменьшении температуры облучения от 1170 до 570 К с шагом 50 К. ТЛ регистрировалась в полосе свечения F-центров (410 нм), выделяемой с помощью интерференционного фильтра. Полученные результаты представлены на Рисунке 3.18 (кривая 1).

Видно, что на кривой можно выделить три участка. В диапазоне температур 1070 – 1170 К наблюдается уменьшение интенсивности ТЛ основного пика при заполнении глубоких ловушек. На участке от 970 до 1070 К интенсивность ТЛ не претерпевает заметных изменений, при дальнейшем заполнении глубоких центров при температурах ниже 970 К наблюдается рост интенсивности ТЛ.

В другой серии экспериментов изучалась зависимость чувствительности образцов при ступенчатом отжиге в диапазоне температур 620 – 1170 К. При температурах 620 – 873 К образцы отжигались непосредственно в экспериментальной установке путем линейного нагрева со скоростью 2 К/с. Отжиг образцов при более высоких температурах проводился в муфельной печи в течение 5 минут. Температура нагрева увеличивалась с постоянным шагом. После каждого шага измерялась ТЛ основного пика при одинаковой дозе облучения. Результаты приведены на Рисунке 3.18, кривая 2. Видно, что кривые 1 и 2 близки друг к другу.

Анализ данных Рисунка 3.18 позволяет сделать вывод, что на ТЛ сенситизацию исследуемых кристаллов основное влияние оказывают глубокие ловушки типа IV, опустошающиеся при  $T=800-900$  К. Это согласуется с

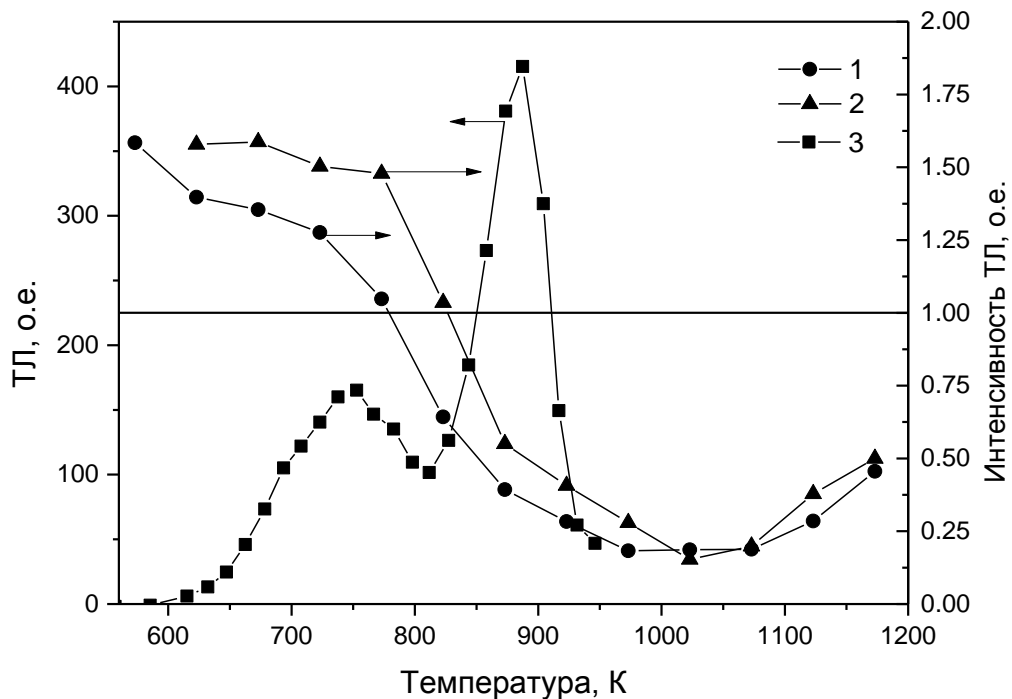


Рисунок 3.18 – Зависимость интенсивности ТЛ основного пика от температуры заполнения глубоких ловушек УФ-излучением (1) и ступенчатого отжига (2). Горизонтальная линия соответствует начальному значению чувствительности до заполнения глубоких ловушек. 3 – кривая ТЛ в исследуемой области температур результатами Рисунка 3.13, где наибольший вклад в сенситизацию и исчезновение сверхлинейности вносили те же глубокие ловушки (типа IV). При этом, наряду с ростом ТЛ чувствительности при заполнении глубоких ловушек, может наблюдаться и обратный эффект (десенситизация). Последний эффект может быть связан с ранее не идентифицированными глубокими ловушками (типа V), опустошающимися при  $T > 1070$  К.

### 3.2.3.2 Заполнение глубоких ловушек рентгеновским излучением [402]

Качественно иные закономерности в изменениях ТЛ чувствительности основного пика наблюдались после облучения АДК оксида алюминия рентгеновским излучением при высокой температуре. Эффекты



сенситизации/десенситизации исследовались в этом случае при ступенчатом отжиге образцов, предварительно облученных при  $T=600$  К. Методика эксперимента была полностью аналогична описанной ранее. Полученные результаты (Рисунок 3.19) показывают существенные отличия кривой изменения интенсивности ТЛ от аналогичной зависимости, полученной после высокотемпературного облучения этих же образцов УФ-излучением (Рисунок 3.18). На Рисунке 3.19 интенсивность ТЛ, равная 1,0 о.е., соответствует исходному ТЛ отклику до заполнения глубоких ловушек. Как видно из рисунка, плавное падение ТЛ отклика сменяется подъемом в районе ТЛ пика при 830 К, соответствующим глубокой ловушке типа III. Затем наблюдается дальнейшее снижение ТЛ чувствительности с возвращением ее к исходному значению при  $T=973$  К.

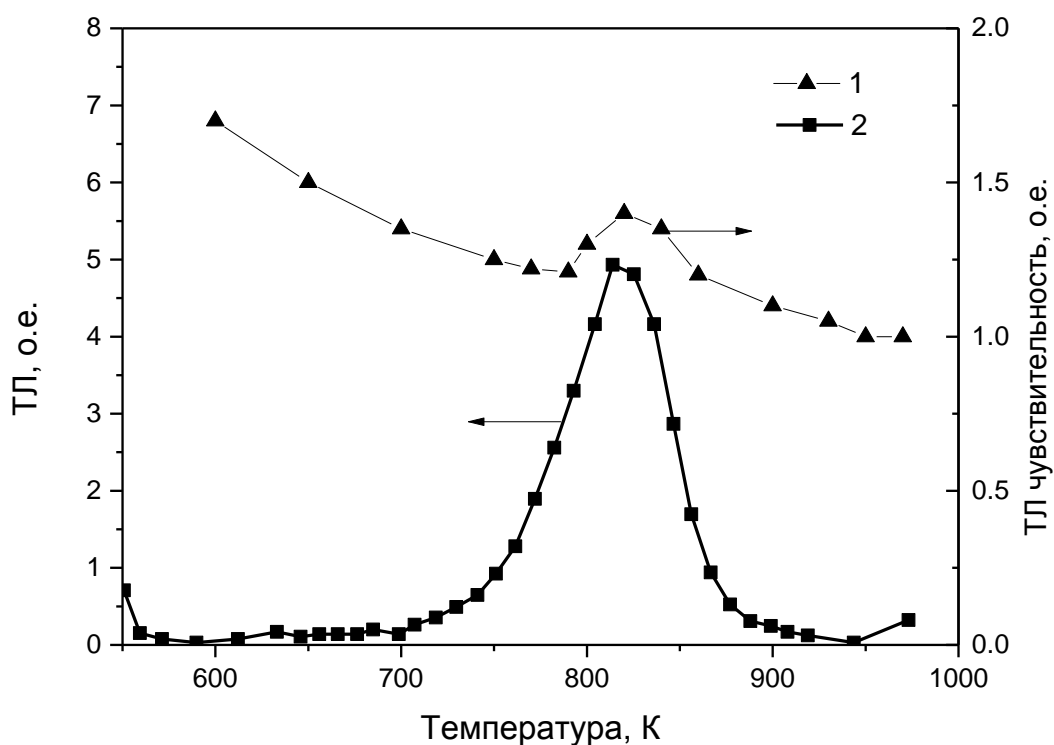


Рисунок 3.19 – Зависимость ТЛ чувствительности (1) от температуры ступенчатого отжига образцов АДК оксида алюминия после высокотемпературного облучения рентгеновским излучением; 2 – кривая термовысвечивания

### 3.2.3.3 Заполнение глубоких ловушек импульсным электронным пучком [406,407]

Наиболее полную информацию о влиянии глубоких ловушек на ТЛ основного пика дает анализ эффектов изменения чувствительности после облучения АДК оксида алюминия высокими дозами импульсного электронного пучка. Для исследования отдельного влияния глубоких ловушек различной термической глубины на ТЛ чувствительность к излучению была изучена зависимость интенсивности максимума ТЛ в диапазоне 400 – 500 К от температуры отжига после облучения тестовой дозой бета-источника. Результаты влияния температуры отжига на интенсивность ТЛ приведены на Рисунке 3.20 (кривая 1). Одновременно на этом рисунке представлена высокотемпературная ТЛ образцов, облученных электронным пучком (кривая 2). Здесь уровень нормированной интенсивности ТЛ, равный единице, соответствует ТЛ чувствительности до заполнения глубоких ловушек. Видно, что зависимость ТЛ чувствительности от температуры отжига имеет сложный характер с чередующимися участками спада и роста. Так, при опустошении глубоких ловушек типа II (пики *A* и *B*) интенсивность ТЛ дозиметрического пика падает, а при освобождении ловушек типа III (пик *C*) – возрастает. Наблюдается также небольшой рост интенсивности ТЛ в диапазоне опустошения глубоких центров типа V (1023 – 1173 К).

Установленные различия в проявлении эффектов изменения ТЛ чувствительности в диапазонах опустошения глубоких ловушек разной энергетической глубины свидетельствуют о различной природе (электронной либо дырочной) этих ловушек. Это предположение было положено в основу интерпретации эффектов ТЛ сенситизации/десенситизации кристаллов, исследуемых в настоящей работе.

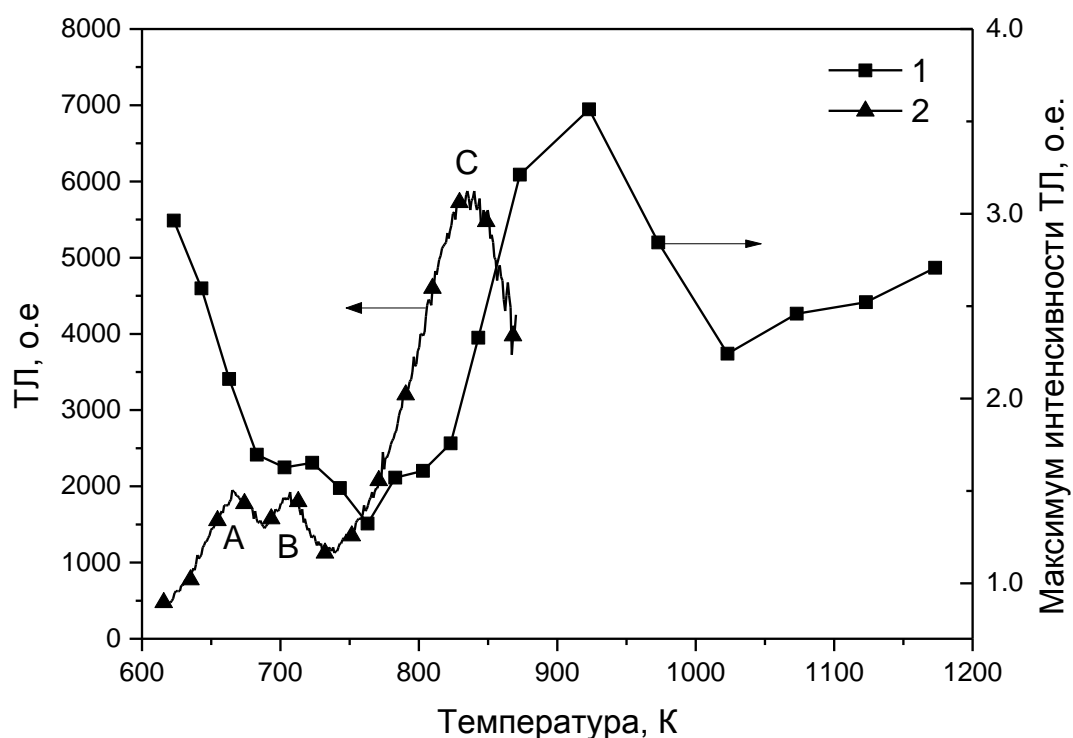


Рисунок 3.20 – Зависимость интенсивности ТЛ дозиметрического пика от температуры отжига (1) и кривая высокотемпературной ТЛ (2) образцов с глубокими ловушками, заполненными импульсным электронным пучком

### 3.3 Физическая интерпретация эффектов сенситизации и десенситизации. Электронные и дырочные глубокие центры захвата в анион-дефектном $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ [402,406,407,414,415,430]

При объяснении эффектов изменения ТЛ чувствительности исследуемых образцов необходимо было учесть, что, согласно литературным данным, узкий основной пик ТЛ при 450 К обусловлен преимущественно электронными ловушками [409]. В его спектре доминирует полоса F-центров.

В этом случае падение чувствительности при отжиге может быть связано с влиянием глубоких электронных центров захвата. Для его объяснения может быть использована модель конкурирующих электронных ловушек (Глава 1, Рисунок 1.5). Опустошение электронных глубоких ловушек приводит к увеличению

вероятности конкурирующего захвата ими электронов и уменьшению вероятности захвата на основные ловушки и числа актов излучательной рекомбинации на центрах свечения согласно реакции:

$$F^+ + e = F^* = F + h\nu(410 \text{ нм}). \quad (3.5)$$

Эти процессы вызывают падение интенсивности ТЛ в основном пике.

Напротив, рост интенсивности ТЛ пика при 450 К при отжиге может быть вызван опустошением глубоких дырочных ловушек и объяснен в рамках модели конкурирующих центров рекомбинации (Глава 1, Рисунок 1.10). Во время облучения образца или измерения ТЛ основного пика дырки на глубоких ловушках захватывают делокализованные электроны с последующей рекомбинацией. Уменьшение заселенности дырками этих ловушек при отжиге снижает вероятность такого захвата. Это увеличивает вероятность захвата носителей на основные ловушки при облучении и число актов рекомбинации на центрах свечения, что приводит к росту ТЛ чувствительности кристаллов.

При постепенном заполнении глубоких ловушек, в отличие от их опустошения при отжиге, наблюдается прямо противоположная ситуация. Рост чувствительности обусловлен присутствием глубоких электронных ловушек. Их заполнение приводит к уменьшению вероятности конкурирующего захвата ими электронов. В результате наблюдается рост ТЛ отклика в основном пике. Падение ТЛ чувствительности связано с заполнением глубоких ловушек носителями заряда противоположного знака (дырками).

Учитывая приведенные рассуждения, можно сделать предположение о природе (электронной либо дырочной) глубоких центров захвата различной термической глубины. Так, ловушки типа II, опустошающиеся при температуре 620 – 800 К, могут иметь электронную природу. В этом случае их заполнение приводит к росту ТЛ чувствительности (Рисунок 3.18), а опустошение – к ее падению (Рисунки 3.18, 3.20). Наличие спадающего участка на кривой 1 Рисунка 3.20 при температуре отжига  $T = 900 - 1000$  К может свидетельствовать о существовании в этом температурном диапазоне еще одной глубокой ловушки, имеющей

электронную природу. Этот температурный диапазон близок к температуре высвечивания пика при 820 – 950 К, возбуждаемого УФ-излучением (Рисунок 3.1). Ранее этому пику были поставлены в соответствие глубокие центры типа IV. Таким образом, в исследуемых кристаллах присутствует по крайней мере два типа электронных глубоких ловушек.

В пользу электронной природы глубоких ловушек типа II и IV свидетельствует существование процесса фотоконверсии  $F \rightarrow F^+$ -центров при заполнении этих ловушек УФ-излучением (Рисунок 3.12). В этом случае свободные электроны, образующиеся при оптической ионизации F-центров, могут захватываться глубокими ловушками типа II и IV. Образование  $F^+$ -центров при УФ-возбуждении может служить дополнительным фактором, вызывающим ТЛ сенситизацию, поскольку ТЛ в полосе 410 нм напрямую зависит от концентрации  $F^+$ -центров, согласно реакции (3.5). О роли трансформации центров F-типа в механизме ТЛ сенситизации исследуемых кристаллов свидетельствует изменение спектра ТЛ основного пика образцов с заполненными глубокими ловушками УФ-излучением (Рисунок 3.11, Таблица 3.3, а также данные работ [334,404,417,418]. Роль трансформации центров, связанных с кислородными вакансиями, в формировании эффекта сенситизации при облучении другими видами излучений не очевидна и нуждается в дополнительном исследовании, поскольку недостаточно данных о спектре ТЛ основного пика облученных образцов. Есть литературные данные о том, что при высокодозном облучении (500 Гр) бета-излучением существенных изменений спектра ТЛ основного пика при 450 К не наблюдается [171]. Поэтому можно утверждать, что основополагающую роль в ТЛ сенситизации анион-дефектного оксида алюминия играют процессы конкуренции в захвате носителей заряда с участием глубоких ловушек, поскольку общие закономерности изменения ТЛ чувствительности наблюдаются при заполнении одних и тех же глубоких ловушек различными видами излучений.

Рассмотренные представления о конкурирующих электронных глубоких ловушках позволяют также объяснить наблюдаемый экспериментально факт выравнивания ТЛ чувствительности образцов анион-дефектного оксида алюминия

после заполнения глубоких ловушек УФ-излучением (Рисунок 3.10). Одной из причин этого эффекта может являться различие в суммарной концентрации глубоких ловушек в исходных образцах, которая и определяет их ТЛ чувствительность. При заполнении глубоких ловушек до состояния, близкого к насыщению, чувствительность образца перестает зависеть от их присутствия и становится приблизительно одинаковой от образца к образцу. Другой возможной причиной наблюдаемого уменьшения разброса чувствительности может служить образование дополнительного числа  $F^+$ -центров во время заполнения глубоких ловушек. По данным работы [431], ТЛ чувствительность исследуемых кристаллов коррелирует с концентрацией  $F^+$ -центров. В образцах с заполненными до насыщения глубокими ловушками концентрация  $F^+$ -центров велика и приблизительно одинакова. При этом в образцах с начальной низкой чувствительностью преобладающий вклад в суммарную концентрацию  $F^+$ -центров вносит та их часть, которая образовалась в результате фотоионизации  $F$ -центров. Образцы с высокой чувствительностью изначально имеют большую концентрацию  $F^+$ -центров. Это предположение подтверждается тем экспериментальным фактом, что у образцов с низкой ТЛ чувствительностью коэффициент сенситизации при заселении глубоких ловушек имеет значительно большую величину, чем у исходно высокочувствительных образцов. В результате заселения глубоких ловушек происходит выравнивание концентраций  $F^+$ -центров в образцах и, как следствие, уменьшение разброса в их чувствительности.

Модель конкурирующих электронных ловушек позволяет также дать качественное объяснение взаимосвязи эффектов сенситизации и сверхлинейности. При измерении дозовой зависимости ТЛ в циклах «облучение-нагрев» происходит накопление зарядов в глубоких ловушках. По мере их заполнения растет количество носителей заряда, принимающих участие в рекомбинационных процессах, увеличивается ТЛ чувствительность образцов к излучению, дозовая зависимость ТЛ отклика отклоняется от линейного роста, проявляя сверхлинейность.

В отличие от ловушек типа II и IV, глубокие центры типа III, соответствующие пику ТЛ при 825 – 840 К, предположительно имеют дырочную природу. В температурном диапазоне их опустошения наблюдается рост ТЛ чувствительности при отжиге (Рисунок 3.20, кривая 1). В пользу этого предположения свидетельствуют и данные ступенчатого отжига образцов с глубокими ловушками, заполненными рентгеновским излучением (Рисунок 3.19, кривая 1). Видно, что в районе ТЛ пика при 830 К наблюдается подъем ТЛ выхода на фоне его плавного снижения, вероятно обусловленного опустошением непрерывно распределенных по глубине электронных ловушек. В пользу предположения о дырочной природе глубоких ловушек типа III свидетельствует и спектральный состав пика ТЛ при 830 К. Он содержит полосу  $F^+$ -центров (330 нм) [404]. Возможным механизмом ТЛ пика при 830 К является захват дырки  $F$ -центром с последующим преобразованием в  $F^+$ -центр, релаксация возбужденного состояния которого сопровождается эмиссией квантов света с длиной волны 330 нм, согласно реакции:



Дырочная природа ловушек, ответственных за ТЛ пик при 800 – 875 К, подтверждается также в работах [145,171], где, наряду с эффектами сенситизации и десенситизации, был проведен анализ изменения концентраций  $F$ - и  $F^+$ -центров при изохронном отжиге исследуемых кристаллов по данным оптического поглощения. Наблюдался рост концентрации  $F^+$ -центров вместе с синхронным падением количества  $F$ -центров при отжиге в диапазоне  $T=850 - 900$  К.

Наконец, наличие участка роста ТЛ чувствительности при температурах отжига свыше 1050 К (Рисунки 3.18, 3.20) может означать присутствие еще более глубокой дырочной ловушки не исследованного ранее типа (V). В отличие от остальных, ловушки данного типа не обнаруживались по данным непосредственного измерения высокотемпературной ТЛ из-за большого теплового фона нагревательного элемента при температурах их опустошения. Предположение о существовании таких самых глубоких ловушек, опустошаемых

при температурах 800 – 900 °С, уже высказывалось в работах [145,171]. Однако в них эти ловушки были интерпретированы как электронные. Доказательством их присутствия могут также служить результаты исследования ТЛ сенситизации пика при 700 К после УФ-облучения [404]. Для более достоверного понимания природы данных центров требуются дополнительные исследования, включающие анализ изменения зарядового состояния кислородных вакансий путем измерения интенсивностей полос оптического поглощения F- и F<sup>+</sup>-центров. Дополнительные трудности возникают также при интерпретации возможности самого факта заполнения дырочных глубоких ловушек УФ-излучением. Известно, что при возбуждении АДК оксида алюминия УФ-излучением (205 нм) происходит образование свободных электронов за счет ионизации F-центров, способных заполнять электронные ловушки [221]. Процессы подобного рода имеют место и при УФ-возбуждении нефильтрованным излучением ртутной лампы, содержащим компоненты с высокой энергией квантов. Можно предположить, что при этом также могут происходить процессы захвата электронов из валентной зоны ионизованными центрами свечения. Образовавшиеся свободные дырки могут захватываться на дырочных глубоких ловушках. Другим возможным механизмом заполнения дырочных ловушек УФ-излучением является оптическое освобождение дырок из центров свечения с последующим их захватом, подобно тому как это описано в модели Зиммермана для объяснения эффекта ТЛ сенситизации в кварце [432].

С целью дополнительного обоснования дырочной природы самых глубоких ловушек в  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> исследовалась зависимость ТЛ чувствительности АДК оксида алюминия от времени отжига при температуре 1173 К, которая являлась максимально возможной в наших условиях эксперимента. Глубокие ловушки предварительно заполнялись при комнатной температуре импульсным пучком электронов. Отжиг проводился с длительностью 5 – 90 минут. После каждых 5 минут нагрева образец облучался тестовой дозой бета-источника, и измерялась интенсивность ТЛ основного пика при 450 К. Результат приведен на Рисунке 3.21.



Видно, что начальный участок кривой характеризуется ростом ТЛ чувствительности к облучению исследуемых образцов, что, как было отмечено выше, обусловлено опустошением дырочных глубоких ловушек. Дальнейший отжиг приводит к уменьшению чувствительности образцов. Обращает на себя внимание тот факт, что за время отжига, равное 90 минут, ТЛ чувствительность не возвращается к исходному уровню, существовавшему до заполнения глубоких ловушек. Это может быть связано с существованием еще более глубоких электронных центров захвата, опустошающихся при температурах выше 1173 К.

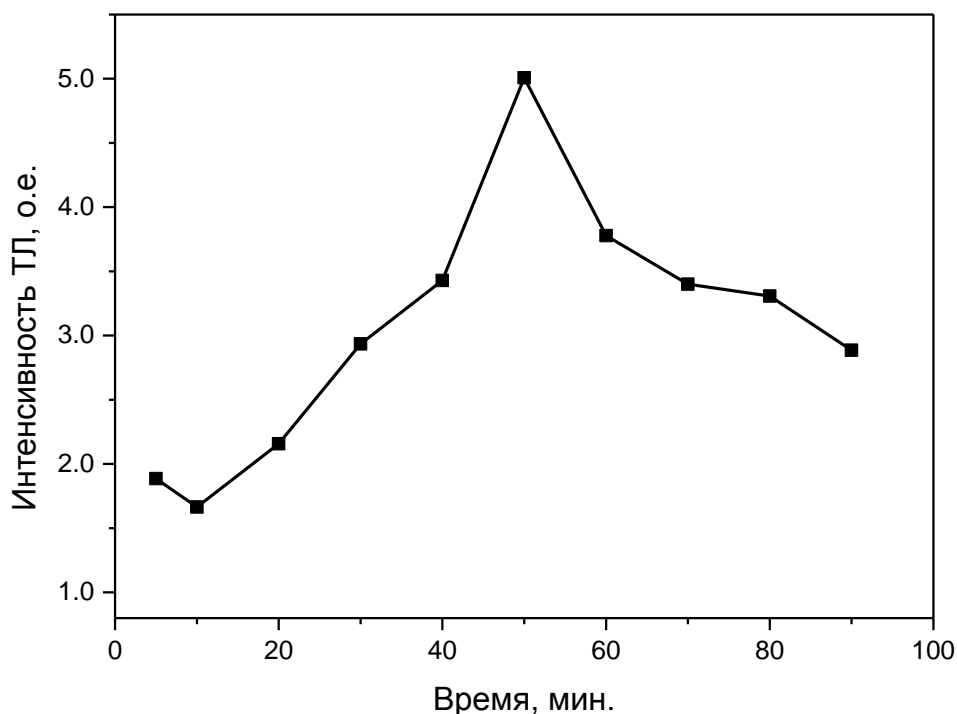


Рисунок 3.21 – Зависимость интенсивности ТЛ основного пика от времени изотермического отжига при температуре 1173 К. Уровень 1,0 о.е. соответствует значению ТЛ чувствительности образца до заполнения глубоких ловушек

Выяснение физической природы дефектов, ответственных за глубокие ловушки в анион-дефектном оксиде алюминия, требует самостоятельных более детальных исследований. Некоторые аспекты природы глубоких центров, в частности, их связь с кислородными вакансиями, можно установить при анализе

ТЛ свойств радиационно окрашенных монокристаллов. С этой целью эти кристаллы подвергались высокотемпературной обработке при  $T=900$  °С, при которой происходит разрушение кислородных вакансий (см. раздел 3.1). Ввиду отсутствия F-центров, являющихся источником электронов при заполнении глубоких ловушек УФ-излучением, для создания свободных носителей заряда образцы облучались высокой дозой импульсного электронного пучка (75 кГр). Результаты измерения ТЛ таких образцов приведены на Рисунке 3.22. Видно, что ТЛ наблюдается только в диапазоне 400 – 600 К, соответствующем основному пику при 450 К и «хромовому» при 570 К. При  $T=600$  – 800 К, в отличие от окрашенных образцов с F-центрами (Рисунок 3.1), ТЛ не регистрируется. Полученные результаты позволяют предполагать вакансионную или вакансионно-примесную природу глубоких ловушек, опустошающихся в диапазоне температур 600 – 800 К (типа II). В пользу этого предположения свидетельствует также практически полная идентичность ТЛ пиков в термохимически и радиационно окрашенных монокристаллах оксида алюминия, а также в его анион-дефектной ультрадисперсной модификации. Общая природа глубоких ловушек, опустошающихся при 600 – 800 К, в анион-дефектном  $Al_2O_3$  подтверждается также и сходными закономерностями ТЛ сенситизации различных типов образцов при УФ-возбуждении (см. раздел 3.2).

Сведения об электронной и дырочной природе глубоких ловушек в анион-дефектном оксиде алюминия, а также о температурах их опустошения, систематизированы в Таблице 3.5.

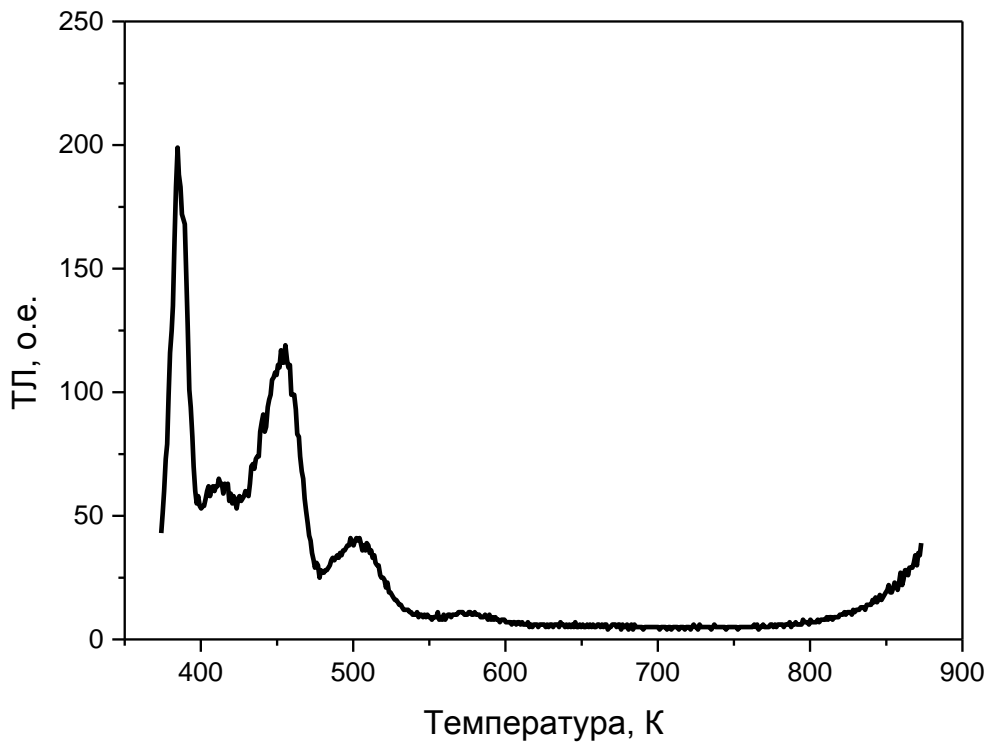


Рисунок 3.22 – ТЛ радиационно окрашенных монокристаллов оксида алюминия, термообработанных на воздухе при 900 °С в течение 30 минут, после облучения импульсным электронным пучком (75 кГр). Скорость нагрева 2 К/с

Таблица 3.5 – Глубокие ловушки в анион-дефектном оксиде алюминия

Тип ловушки	Температуры опустошения, К	Тип носителей заряда
I	500 – 600	Не установлен
II	620 – 800	Электроны
III	825 – 840	Дырки
IV	880 – 1000	Электроны
V	Более 1050	Дырки (?)

### **3.4 Сенситизация ТЛ мелких ловушек в АДК оксида алюминия**

До сих пор в настоящей работе анализировались механизмы конкурирующего взаимодействия основных ловушек с глубокими центрами захвата. Для выяснения вопроса, является ли конкурирующее взаимодействие ловушек общей закономерностью для монокристаллов оксида алюминия, необходимо было проанализировать протекание конкурирующих процессов в захвате носителей заряда с участием других дефектных центров. К таким центрам в оксиде алюминия, в частности, относятся мелкие ловушки, обуславливающие пик ТЛ при 320 – 350 К. Ранее конкурирующие процессы взаимодействия данных ловушек с основными и глубокими ловушками не исследовались.

Поскольку ТЛ мелких ловушек до начала наших исследований была изучена недостаточно, в настоящей работе был проведен анализ кинетики ТЛ пика при 320 – 350 К и определены параметры центров захвата, ответственных за данный пик.

#### **3.4.1 Кинетические параметры ТЛ мелких ловушек [433,434]**

В экспериментах по исследованию кинетики ТЛ мелких ловушек для возбуждения образцов использовался источник бета-излучения. Тестовая доза составила 8 мГр. Измерение ТЛ мелких ловушек осложнялось тем, что они начинали опустошаться сразу же после возбуждения при комнатной температуре. Для получения воспроизводимых результатов измерения ТЛ мелкой ловушки образцы выдерживались после облучения в течение одинакового времени (20 с) в темноте.

На Рисунке 3.23 приведены кривые ТЛ трех образцов анион-дефектного оксида алюминия при скорости нагрева 5 К/с. Видно, что наряду с основным пиком при 480 К наблюдается также пик при 350 К, связанный с мелкими уровнями захвата. Кроме того, результаты исследований показали, что образцы, имеющие приблизительно одинаковую ТЛ чувствительность, оцениваемую по светосумме

основного пика, могут характеризоваться существенно различной интенсивностью ТЛ, обусловленной концентрацией мелких ловушек. Данные Рисунка 3.23 показывают, что различие в интенсивности ТЛ пика при 350 К может достигать величины большей, чем один порядок. Вместе с тем, температурное положение и форма этого пика у разных образцов остаются неизменными, что указывает на идентичность кинетических параметров ТЛ различных образцов.

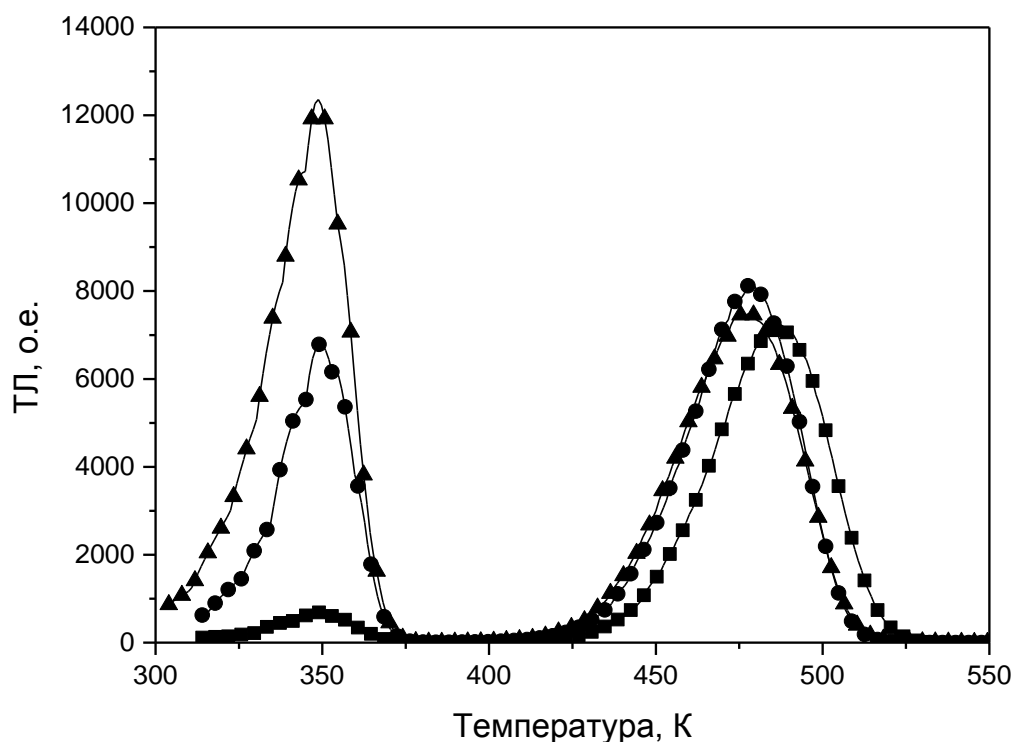


Рисунок 3.23 – Кривые ТЛ образцов АДК оксида алюминия, облученных одинаковой дозой (8 мГр). Скорость нагрева – 5 К/с

При выдержке исследуемых образцов при комнатной температуре после облучения мелкие ловушки опустошаются, что проявляется в уменьшении интенсивности связанного с ними пика ТЛ при последующих измерениях. На Рисунке 3.24 приведены зависимости нормированной интенсивности ТЛ пика при 350 К от времени выдержки при комнатной температуре после облучения для трех образцов с различной концентрацией мелких ловушек. При этом за единицу принималось значение интенсивности ТЛ при времени выдержки 20 с. Видно, что

ход полученных кривых приблизительно совпадает у всех исследуемых образцов. Данный факт свидетельствует о том, что мелкие ловушки в исследуемых кристаллах характеризуется одинаковыми кинетическими параметрами (энергией активации, частотным фактором и порядком кинетики ТЛ).

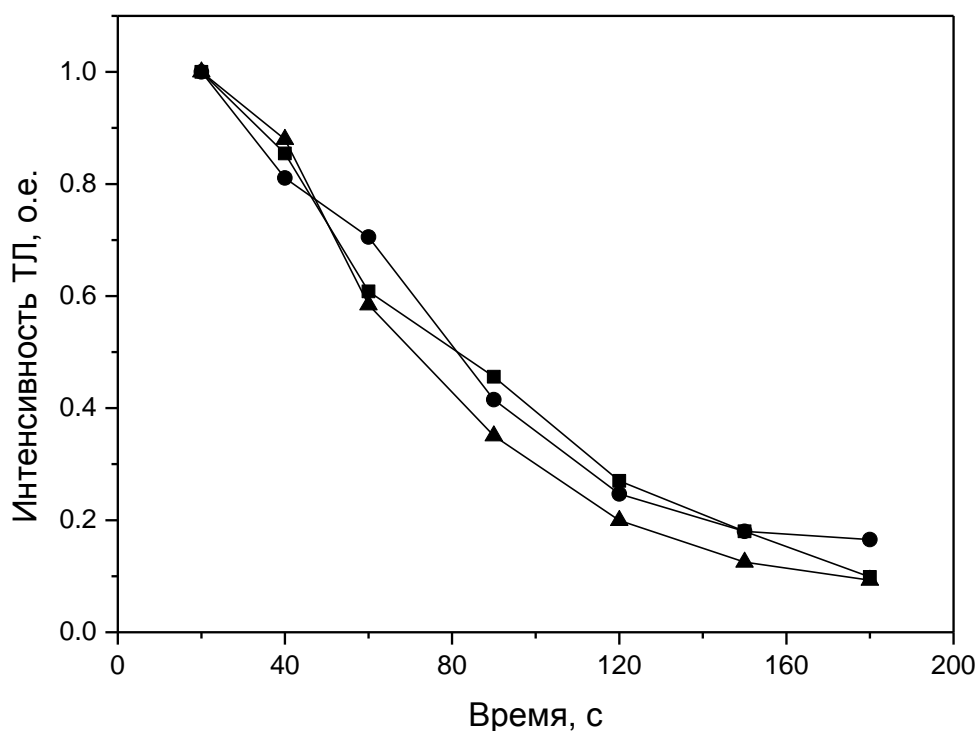


Рисунок 3.24 – Зависимости интенсивности пика ТЛ при 350 К от времени выдержки при комнатной температуре после облучения для трех образцов анион-дефектного оксида алюминия

Для определения порядка ( $b$ ) кинетики ТЛ был применен метод анализа кривых изотермического затухания люминесценции [8,15]. Кривые изотермического затухания регистрировались при различных температурах. Полученные результаты для температур 313, 323 и 333 К приведены на Рисунке 3.25, где по оси ординат отложен натуральный логарифм нормированной интенсивности ТЛ. Видно, что полученные зависимости хорошо описываются линейной функцией. Это указывает на экспоненциальный характер затухания ТЛ. Данные этого эксперимента позволяют предположить, что пик при 350 К

обусловлен одной моноэнергетической ловушкой, а ТЛ имеет первый порядок кинетики. При этом обнаружилось, что температура пика, связанного с мелкой ловушкой, не изменяется с ростом дозы облучения, что является еще одним аргументом в пользу предположения о первом порядке кинетики ТЛ.

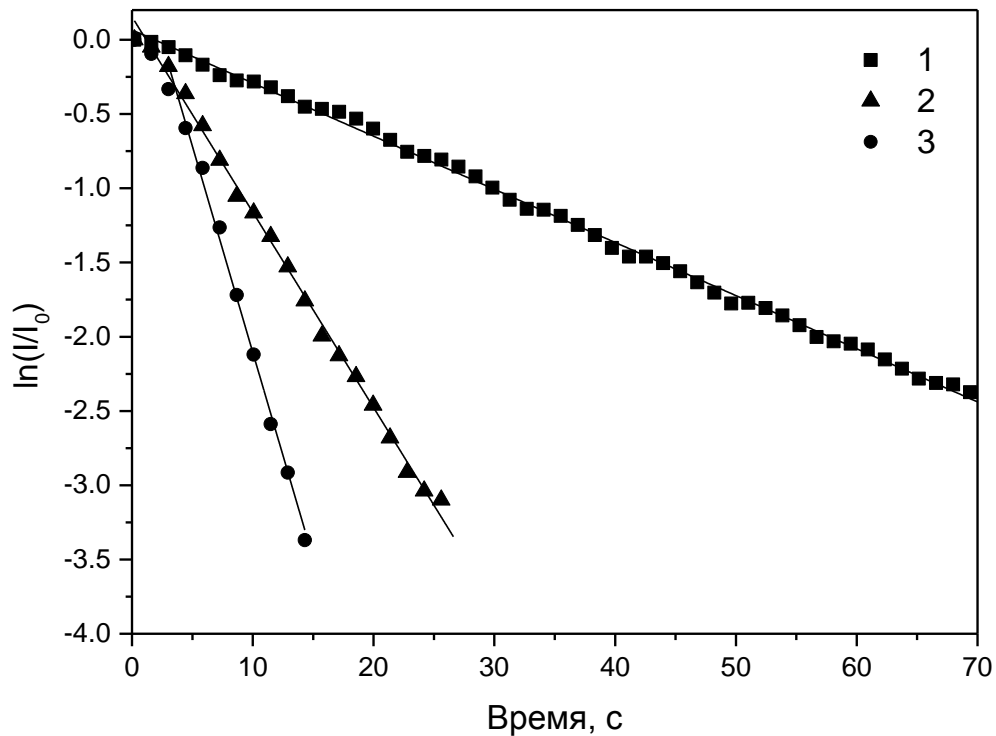


Рисунок 3.25 – Кривые изотермического затухания люминесценции при температурах 313 (1), 323 (2) и 333 К (3)

Другие кинетические параметры ТЛ (энергия активации  $E$  и частотный фактор  $S$ ) определялись двумя методами. Одним из них является метод анализа формы пика [8,15]. В работе [8] приведены уравнения, связывающие энергию активации с полной шириной пика, шириной его низкотемпературной и высокотемпературной части. Среднее значение энергии активации  $E$ , полученное этим методом, составило 0,82 эВ. Расчет частотного фактора осуществлялся по формуле [8,15]:

$$S = \frac{\beta E}{kT_m^2} \exp\left(\frac{E}{kT_m}\right), \quad (3.7)$$

где  $\beta$  - скорость нагрева,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T_m$  – температура пика. В итоге было получено значение  $S=0,76 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$ .

Для расчета кинетических параметров также был использован метод вариации скорости нагрева [8,15]. Для его реализации измерялись температуры максимума ( $T_m$ ) ТЛ пика, связанного с мелкими ловушками, при различных скоростях нагрева ( $\beta$ ) (4, 6, 8 и 10 К/с). Энергия активации определялась по формуле:

$$E = \frac{kT_{m1}T_{m2}}{T_{m1} - T_{m2}} \ln \left[ \frac{\beta_1 \left(\frac{T_{m2}}{T_{m1}}\right)^2}{\beta_2} \right], \quad (3.8)$$

где  $T_{m1}$  и  $T_{m2}$  - температуры пиков, соответствующие скоростям нагрева  $\beta_1$  и  $\beta_2$ . В качестве  $\beta_1$  использовалась величина 4 К/с. Энергия активации рассчитывалась для трех различных пар значений скоростей нагрева. Ее среднее значение использовалось в дальнейшем для определения частотного фактора по формуле (3.7). Применение метода дает следующие результаты:  $E=0,82 \text{ эВ}$ ,  $S=2,2 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$ .

Данные расчетов показывают, что значения кинетических параметров ТЛ исследуемого пика, полученные разными методами, достаточно хорошо согласуются между собой. Учитывая погрешность определения значения частотного фактора, можно принять величины  $E=0,82 \text{ эВ}$ ,  $S=10^{11} \text{ с}^{-1}$ ,  $b=1,0$  в качестве окончательных значений кинетических параметров ТЛ пика при 350 К, обусловленного мелкими ловушками в исследуемых кристаллах. Найденные значения  $E$  и  $S$  типичны для процессов ионизации активных центров в оксиде алюминия в исследуемом интервале температур.

Позже ТЛ, связанная с мелкими ловушками, исследовалась и другими авторами [435]. Для пика ТЛ при 350 К было получено значение энергии активации 0,85 эВ, близкое к установленному в настоящей работе. Кроме того, было обнаружено, что термообработка кристаллов при  $T=1475 \text{ °С}$  с последующим



быстрым охлаждением приводит к росту интенсивности ТЛ исследуемого пика и сдвигу его на 10 °С в высокотемпературную область. Показано, что это приводит к изменению кинетических параметров ТЛ. Также была обнаружена корреляция между интенсивностью ТЛ пика, связанного с мелкими ловушками, и соотношением интенсивностей полос оптического поглощения F<sup>-</sup> (203 нм) и F<sup>+</sup>-центров (225 нм).

### **3.4.2 Конкурирующее взаимодействие мелких ловушек с глубокими центрами захвата [433,436]**

Для доказательства возможности зарядового обмена между мелкими и глубокими ловушками была измерена ФТТЛ, обусловленная оптическим переселением носителей из глубоких ловушек, предварительно заполненных УФ-излучением при 600 К. На Рисунке 3.26 приведены кривые ТЛ и ФТТЛ исследуемых образцов в зависимости от времени фотостимуляции на длине волны 470 нм. Видно, что при фотостимуляции в исследуемых образцах появляются основной пик ФТТЛ при 450 К, а также пик при 320 К, связанный с мелкими ловушками. При этом интенсивности ТЛ пиков при 320 и 450 К существенно возрастают, а интенсивность пика ТЛ при 730 К, связанном с электронными глубокими ловушками типа II, незначительно уменьшается с увеличением времени фотостимуляции.

Далее в Главе 4 (раздел 4.4) будет показано, что ФТТЛ при фотостимуляции на длине волны 470 нм возникает за счет оптического переселения носителей именно с глубоких ловушек типа II, ответственных за пик ТЛ при 730 К. Оптическое переселение с более глубоких электронных ловушек является несущественным из-за недостаточной энергии оптического излучения. В пользу этого утверждения свидетельствуют также литературные данные об исчезновении сигнала ФТТЛ пика при 265 К, обусловленного электронной ловушкой [221], при температуре отжига кристаллов  $T=700$  К [146]. Дырочные глубокие ловушки типа

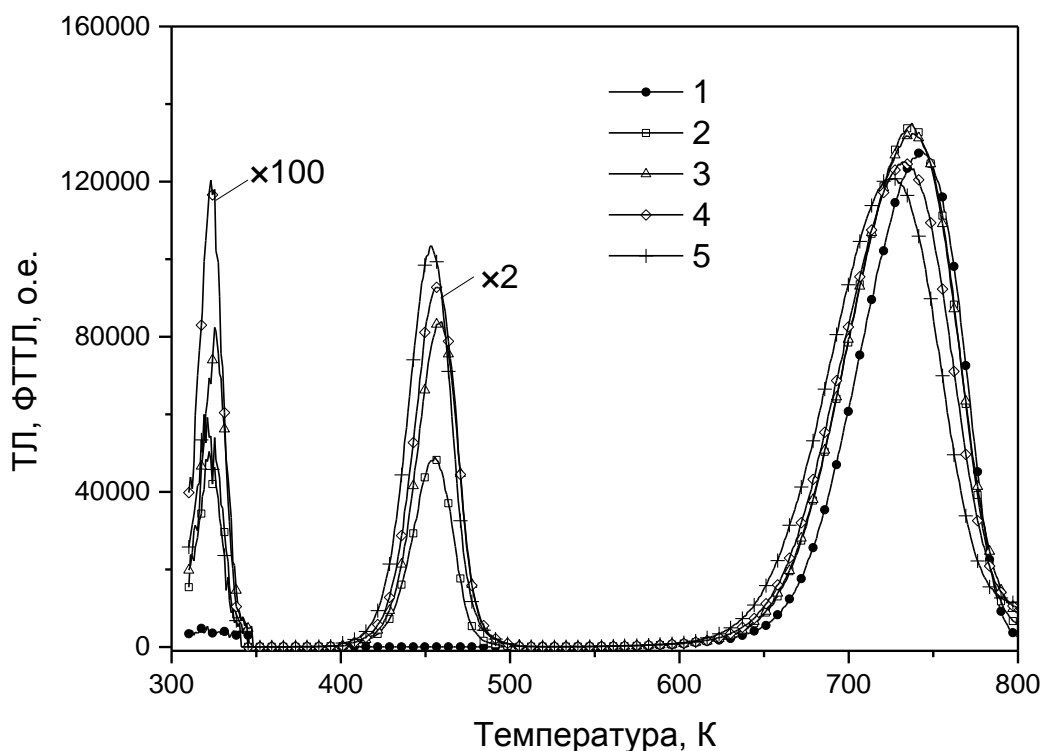


Рисунок 3.26 – ТЛ образцов АДК оксида алюминия с заполненной глубокой ловушкой УФ-излучением при 600 К (1) и ФТТЛ (2 – 5) в зависимости от времени стимуляции световым потоком с длиной волны 470 нм. 1 – 0; 2 – 2; 3 – 3; 4 – 4; 5 – 5 мин. Скорость нагрева 2 К/с

III, как было установлено ранее (раздел 3.1), УФ-излучением не заполняются. Таким образом, полученные результаты доказывают возможность зарядового обмена между глубокой ловушкой типа II и мелкими центрами, ответственными за пик ФТТЛ при 320 К. Кроме того, данные эксперименты показывают, что мелкие, основные и глубокие центры типа II захватывают носители одного знака. Отсюда следует, что мелкие ловушки в исследуемых образцах имеют электронную природу, как это ранее было установлено для основных ловушек [409]. Полученный результат также служит еще одним экспериментальным подтверждением электронной природы глубоких ловушек типа II (см. раздел 3.3).

Для установления механизмов конкурирующего взаимодействия глубоких и мелких ловушек изучалось влияние заселенности глубоких центров на

интенсивность ТЛ пика при 350 К. Методика эксперимента была аналогичной описанной в разделе 3.2, где исследовалось влияние глубоких ловушек на ТЛ дозиметрических центров. Глубокие ловушки заполнялись УФ-излучением при повышенных температурах. В экспериментах использовалось как последовательное заполнение ловушек от самых глубоких к более мелким, так и ступенчатое опустошение предварительно заполненных ловушек. Последовательное заполнение глубоких ловушек, начиная с самых глубоких, обеспечивалось ступенчатым уменьшением температуры возбуждения от 1170 до 570 К с шагом 50 К. При ступенчатом опустошении глубоких центров с постоянным шагом увеличивалась температура нагрева образца.

Было обнаружено, что закономерности изменения интенсивности ТЛ мелкой ловушки сходны с описанными ранее (раздел 3.2.3) особенностями изменения интенсивности ТЛ основного пика (Рисунок 3.27). В диапазоне температур 1170 – 900 К заполнение глубоких ловушек приводит к уменьшению интенсивности ТЛ в пике при 350 К, при температурах ниже 900 К – к ее росту. При ступенчатом отжиге наблюдается противоположная ситуация: при  $T = 600 - 900$  К наблюдается падение интенсивности ТЛ, при  $T > 900$  К – ее рост. Сравнение Рисунков 3.27 и 3.18 показывает, что в данном случае наблюдается конкурирующее взаимодействие мелких ловушек с теми же глубокими ловушками, которые обуславливали формирование ТЛ чувствительности в основном пике. При этом заполнение дырочных глубоких центров типа V приводит к ТЛ десенситизации пика при 350 К, а заселенность электронных глубоких ловушек типа II и IV – к обратному эффекту. Механизмы сенситизации/десенситизации в этом случае полностью аналогичны описанным ранее (раздел 3.3) и основаны на конкурирующем взаимодействии ТЛ-активных ловушек с глубокими электронными и дырочными центрами. При этом в качестве ТЛ-активных выступают мелкие ловушки, ответственные за пик ТЛ при 350 К. Обращает на себя

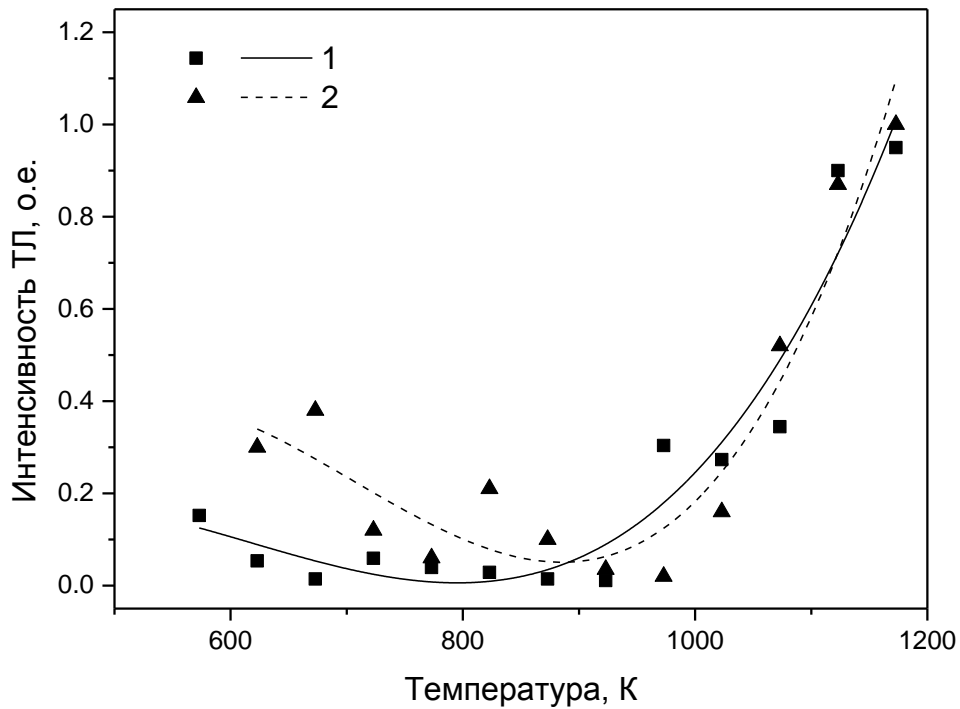


Рисунок 3.27 – Зависимость интенсивности ТЛ мелких ловушек от температуры заполнения глубоких центров УФ-излучением (1) и ступенчатого отжига (2). Уровень 1,0 о.е. соответствует начальной интенсивности ТЛ

внимание тот факт, что на Рисунке 3.27 относительное изменение интенсивности ТЛ, обусловленное дырочными глубокими ловушками типа V, существенно превосходит ее изменение, связанное с электронными ловушками типа II и IV. Этот экспериментальный факт свидетельствует о том, что конкурирующее влияние глубоких дырочных ловушек (типа V) на мелкие проявляется значительно сильнее, чем влияние электронных глубоких ловушек (типа II и IV). Следует также отметить, что полученные результаты (Рисунок 3.27) находятся в полном согласии с установленной в настоящей работе природой (электронной либо дырочной) как мелких, так и глубоких центров захвата.

### **3.4.3 Влияние заселенности основных ловушек на параметры ТЛ пика при 350 К [433,434,437]**

Для изучения процессов конкурирующего взаимодействия мелких и основных ловушек исследовалась зависимость интенсивности ТЛ пика при 350 К от степени заполнения дозиметрических центров. Для этого образец облучался тестовой дозой бета-источника (48 мГр) при комнатной температуре, и затем регистрировалась ТЛ мелких ловушек. При последующем облучении образца доза увеличивалась с шагом 32 мГр, что приводило к постепенному заполнению основных ловушек. После каждого шага образец отжигался до температуры 373 К для того, чтобы опустошались мелкие ловушки; при этом основные оставались заполненными. Затем образец повторно облучался тестовой дозой, нагревался до 373 К, и регистрировалась интенсивность пика при 350 К. Такой алгоритм позволял измерять интенсивность ТЛ при 350 К после облучения одинаковой (тестовой) дозой при различной степени заполнения основных ловушек. При этом степень их заполнения считалась пропорциональной дозе на линейном участке дозовой зависимости ТЛ пика при 450 К.

В результате исследований было обнаружено, что с заполнением основных ловушек увеличивается интенсивность ТЛ в пике при 350 К при тестовой дозе облучения, т.е. наблюдается ТЛ сенситизация в температурном диапазоне исследуемого пика (Рисунок 3.28). Полученный результат является первым прямым экспериментальным доказательством конкурирующего взаимодействия мелких ловушек с центрами захвата, ответственными за основной пик. Учитывая, что мелкие и основные ловушки имеют электронную природу, можно предложить рассмотренный ранее механизм сенситизации, характерный для конкурирующих электронных ловушек. Рост чувствительности к излучению в пике при 350 К обусловлен ослаблением конкуренции со стороны основных ловушек по мере их заполнения. Чем выше заселенность основных ловушек, тем больше количество свободных носителей, созданных в результате облучения при комнатной температуре, захватывается мелкими ловушками и участвует в рекомбинационных

процессах, сопровождающихся ТЛ при 350 К. Следует отметить, что рост чувствительности к излучению пика ТЛ при 350 К прекращается при дозе около 0,8 Гр. Данная доза находится в области сверхлинейности дозовой зависимости выхода ТЛ при 450 К (Рисунок 3.13). В этой области могут существенно заполняться глубокие ловушки в исследуемых образцах. В предыдущем разделе уже упоминалось, что заселенность глубоких ловушек может оказывать влияние на ТЛ мелких, обуславливающих пик при 350 К. При этом их заполнение может влиять на вероятность рекомбинаций, протекающих с участием мелких ловушек, в результате чего уменьшается чувствительность к излучению в пике ТЛ при 350 К в диапазоне сверхлинейного участка дозовых зависимостей ТЛ основных ловушек.

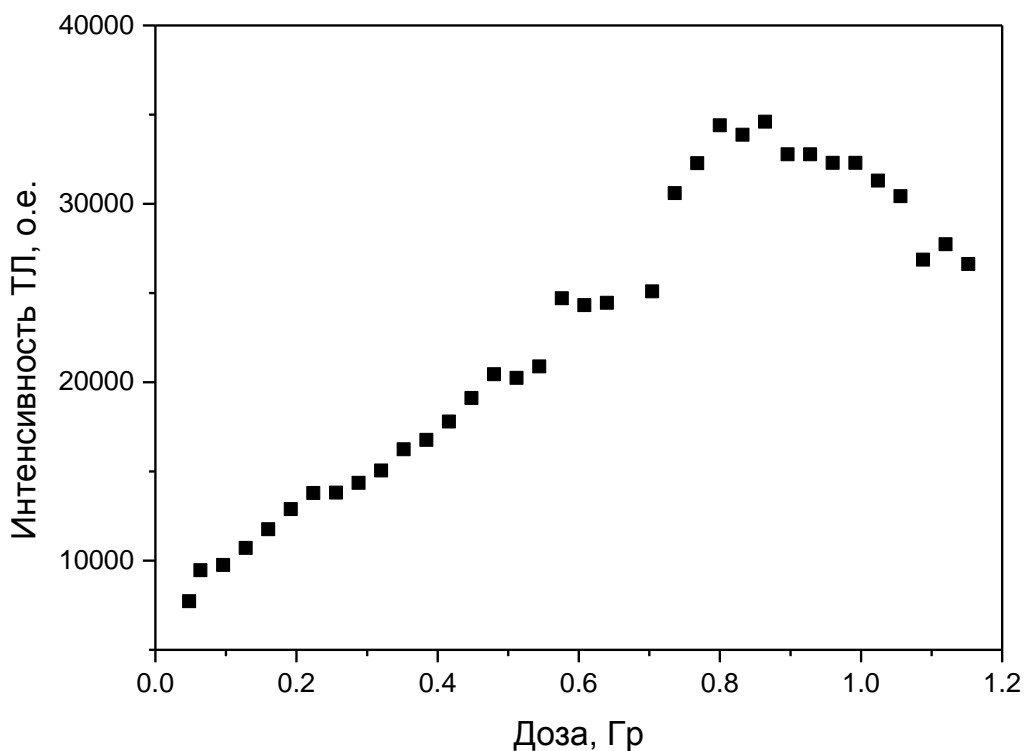


Рисунок 3.28 – Зависимость интенсивности пика ТЛ при 350 К от дозы, вызывающей заполнение основных ловушек

Для дополнительного подтверждения обнаруженного конкурирующего взаимодействия мелких и основных ловушек исследовалась зависимость интенсивности ТЛ в пике при 350 К при опустошении дозиметрических центров

захвата. С этой целью образец облучался при комнатной температуре тестовой дозой, и при последующем нагреве регистрировалась ТЛ с пиком при 350 К. При этом нагрев осуществлялся до температуры 420 К начала дозиметрического максимума, и затем температура увеличивалась с шагом 10 К для постепенного опустошения основных ловушек. На Рисунке 3.29 представлены результаты эксперимента, где показано, что с опустошением основных ловушек понижается интенсивность ТЛ в пике, обусловленном мелкими центрами, поскольку незаполненные основные ловушки начинают активно конкурировать в процессах захвата носителей заряда. Таким образом, эффекты изменения ТЛ чувствительности пика при 350 К, обусловленные конкурирующим взаимодействием мелких и основных ловушек, проявляются как при заполнении, так и при опустошении центров захвата, ответственных за основной пик при 450 К.

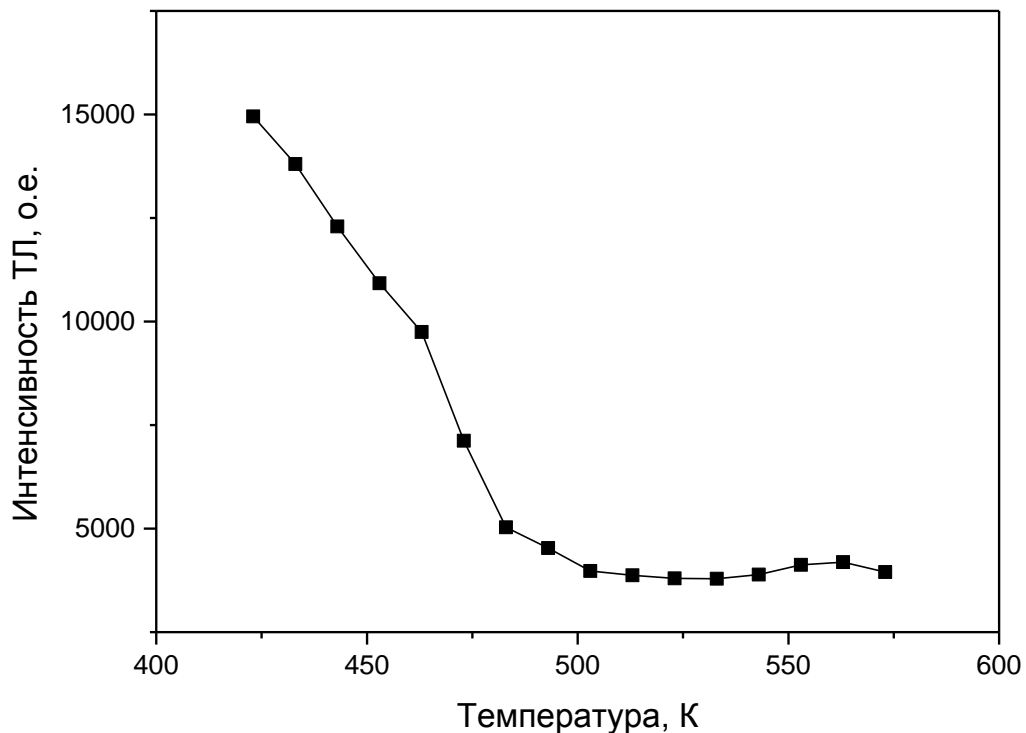


Рисунок 3.29 – Зависимость интенсивности пика ТЛ при 350 К от температуры опустошения дозиметрических ловушек

Следует отметить также, что интенсивность ТЛ пика при 350 К после заполнения основных ловушек и последующего их опустошения по описанной методике уменьшается по сравнению с исходным значением. Можно предположить, что данный эффект связан с конкурирующим воздействием глубоких ловушек, которые изменяют свою заселенность при облучении и термостимуляции исследуемых образцов и не опустошаются в ходе описанных экспериментов.

### **3.5 Сенситизация ОСЛ в АДК оксида алюминия**

Механизмы конкурирующего взаимодействия между основными и глубокими ловушками, рассмотренные в предыдущих разделах, анализировались в основном при термической стимуляции релаксационных процессов в исследуемых образцах. Вместе с тем, для освобождения носителей, захваченных на локализованных дефектных состояниях, наряду с термическим, может использоваться и оптическое возбуждение материала. Исследование особенностей протекания оптически индуцированных процессов при варьировании состояния заселенности глубоких центров представляется полезным для уточнения предложенных ранее и развития новых модельных представлений, описывающих механизмы релаксационных процессов в анион-дефектном  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Кроме того, такие исследования представляют и самостоятельный интерес с точки зрения совершенствования техники ТЛ и ОСЛ-дозиметрии.

#### **3.5.1 Связь эффектов ТЛ и ОСЛ основных ловушек [438]**

Обобщение результатов исследования роли глубоких ловушек в ОСЛ сенситизации АДК оксида алюминия и их сравнение с сенситизацией ТЛ возможно в случае, если ловушки, обеспечивающие генерацию ТЛ в основном пике, являются также оптически активными и ответственными за ОСЛ, что не очевидно и



нуждается в экспериментальном подтверждении. Для этих целей было проведено сравнение кинетики опустошения основных ловушек, измеренной по ТЛ данным, и кинетики затухания ОСЛ.

На Рисунке 3.30 (кривая 1) приведена зависимость выхода ТЛ в пике при 450 К от времени стимуляции светом длиной волны 470 нм, близкой к максимуму спектра опустошения основных ловушек [148,305]. Кривая затухания ОСЛ исследуемых кристаллов представлена на этом же рисунке (кривая 2). Практически полное совпадение кривых 1 и 2 показывает, что опустошение ловушек, измеренное по ТЛ данным, и затухание ОСЛ характеризуются близкими параметрами кинетики, что свидетельствует об идентичности ловушек, ответственных за ТЛ и ОСЛ исследуемых кристаллов.

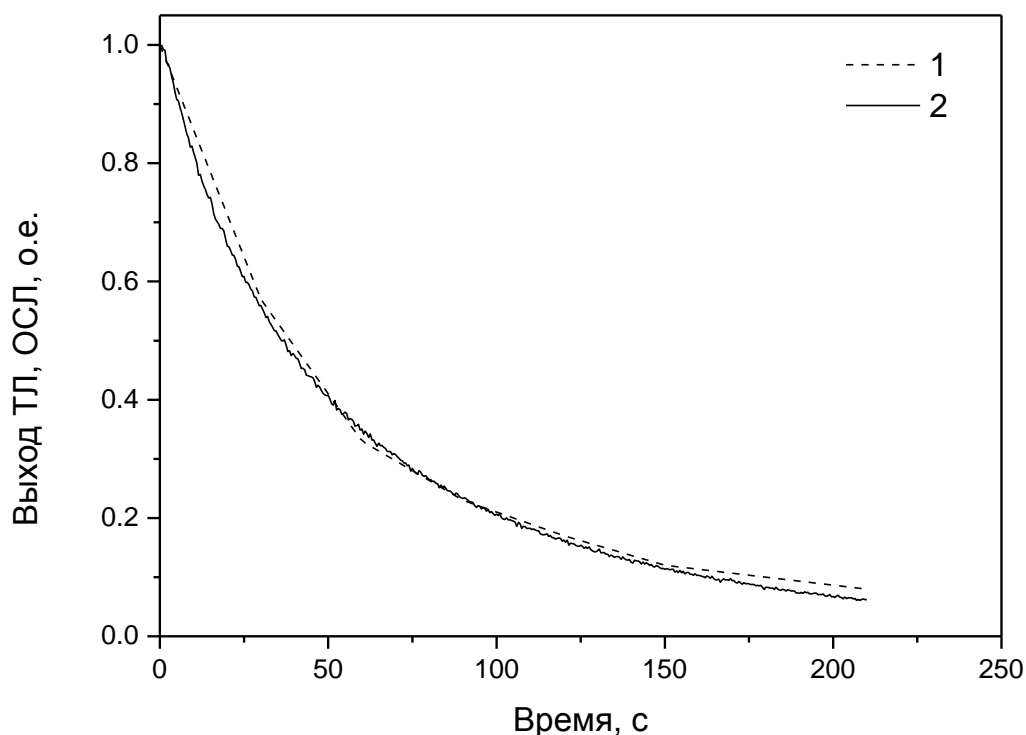


Рисунок 3.30 – Зависимости выхода ТЛ (1) и интенсивности ОСЛ (2) основных ловушек от времени фотостимуляции. Доза бета-облучения 5 Гр

Кривые затухания ОСЛ, измеренные в настоящей работе, оказались близки к приведенным в ряде других работ, где использовались различные источники

возбуждения ОСЛ и оптические фильтры в регистрирующем тракте [217,305]. В работе [217] было обнаружено, что при больших дозах (более 10 Гр) скорость затухания ОСЛ не является константой и возрастает с увеличением дозы. Данная закономерность связывалась со сложной структурой энергетических уровней дозиметрической ловушки, низкоэнергетические компоненты которой имеют более высокое значение поперечного сечения фотоионизации [217]. С ростом дозы основной ТЛ пик сдвигается в низкотемпературную область [148,171,439], вклад низкоэнергетических компонентов основной ловушки в ОСЛ возрастает. При этом увеличивающееся сечение фотоионизации приводит к более быстрому затуханию ОСЛ.

Другим полученным в настоящей работе подтверждением идентичности ловушек, ответственных за ТЛ и ОСЛ исследуемых кристаллов, являются результаты параллельного изучения этих эффектов в зависимости от температуры ступенчатого отжига образцов после облучения бета-источником (Рисунок 3.31). Для проведения отжига образец нагревался линейно со скоростью 2 К/с до заданной температуры. В процессе отжига происходит термостимулированное опустошение основных ловушек. При этом наблюдается сигнал ТЛ, который регистрировался непосредственно в процессе отжига. Опустошение ловушек при отжиге приводит к падению выхода ОСЛ, которая измерялась сразу после нагрева до заданной температуры. Из Рисунка 3.31 видно, что выход ОСЛ и ТЛ не меняется при температурах отжига вплоть до 400 К. Дальнейшее повышение температуры приводит к синхронному падению выхода ОСЛ и росту выхода ТЛ, обе зависимости достигают своих точек перегиба при одних и тех же температурах, близких к температуре основного максимума (450 К). Таким образом, совокупность результатов, приведенных на Рисунках 3.30 и 3.31, позволяет заключить, что происхождение ОСЛ и ТЛ в исследуемых кристаллах обусловлено одними и теми же ловушками, опустошаемыми при термической или оптической стимуляции.

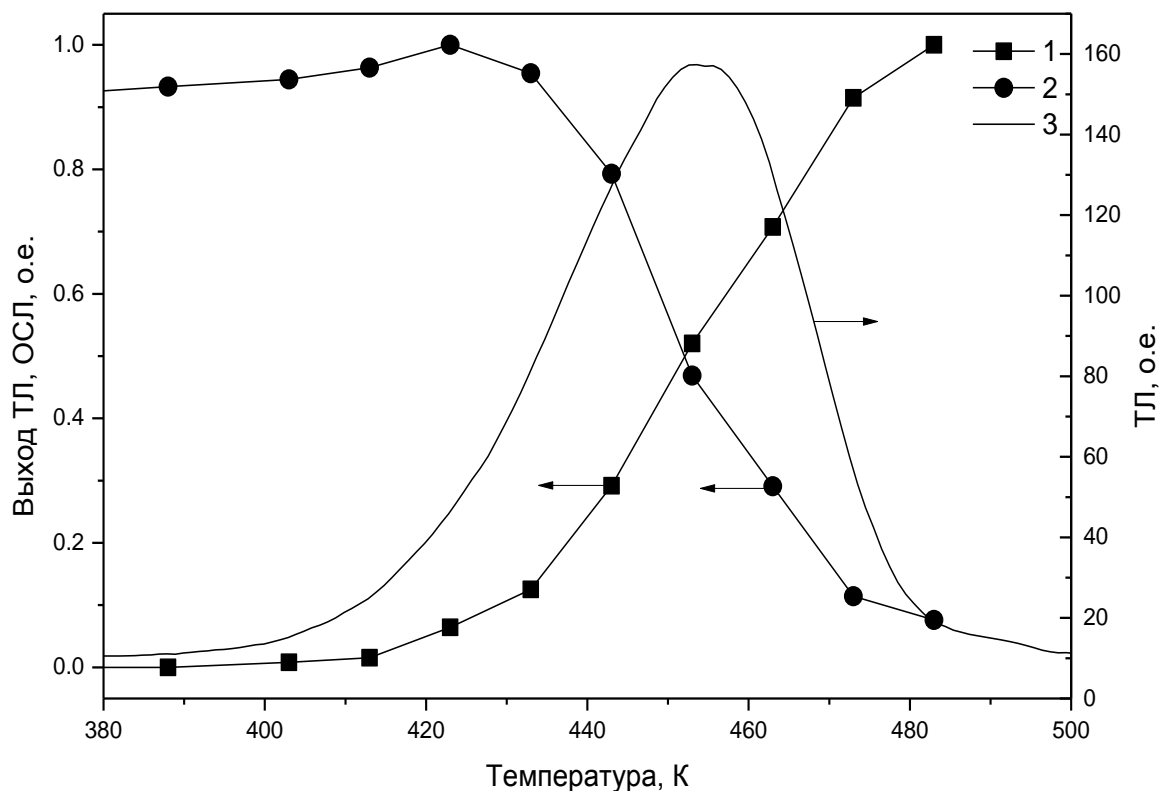


Рисунок 3.31 – Нормированные значения выходов ТЛ (1) и ОСЛ (2) при повышении температуры ступенчатого отжига исследуемых образцов. 3 – ТЛ основного пика

### 3.5.2 Влияние заселенности глубоких центров на параметры ОСЛ [402,438]

Ранее в настоящей работе было детально изучено влияние заселенности глубоких ловушек различной энергетической глубины на ТЛ чувствительность анион-дефектного оксида алюминия. В настоящем разделе представлены результаты исследования роли глубоких центров в формировании ОСЛ чувствительности АДК оксида алюминия, оцениваемой по ее выходу, определяемому как площадь под кривой затухания. В ходе этих экспериментов основные ловушки заполнялись тестовой дозой бета-излучения (40 мГр) при комнатной температуре.

При изучении ОСЛ исследуемых образцов с предварительно заполненными глубокими ловушками УФ-излучением при высокой температуре наблюдался эффект сенситизации. Обнаружилось, что ОСЛ чувствительность возрастала на 1 – 2 порядка по сравнению с исходной. Более детальную информацию о влиянии различных типов глубоких ловушек на ОСЛ может дать зависимость чувствительности от температуры ступенчатого отжига образца.

Результаты такого исследования представлены на Рисунке 3.32. Здесь же для сравнения приведена динамика изменения ТЛ чувствительности при отжиге, а также кривая высокотемпературной ТЛ. Видно, что заполнение глубоких ловушек УФ-излучением при 600 К приводит к появлению пиков ТЛ при 730 и 890 К, которые соответствуют электронным глубоким ловушкам типа II и IV (см. раздел 3.1). С ростом температуры отжига, приводящем к опустошению данных глубоких ловушек, ОСЛ чувствительность падает и возвращается к исходному значению (до заполнения глубоких центров) при  $T=970$  К.

Данные Рисунка 3.32 также показывают, что температурный диапазон изменения ОСЛ чувствительности при отжиге близок диапазону падения ТЛ отклика. Данный экспериментальный факт свидетельствует об общности механизма влияния электронных глубоких ловушек типа II и IV на эффект изменения ТЛ и ОСЛ чувствительности исследуемых кристаллов. Эффект десенситизации при отжиге обсуждался ранее (раздел 3.3) и связывался с конкурирующим влиянием электронных глубоких центров.

Интересной особенностью эффекта сенситизации является тот факт, что относительная величина роста ОСЛ чувствительности при заполнении глубоких ловушек существенно (в три раза) превышала это значение для ТЛ чувствительности. Этот факт может быть объяснен тем, что, дополнительно к конкурирующему механизму, влияние заполнения глубоких ловушек связано с возникновением еще одного эффекта, приводящего к росту выхода ОСЛ. Он заключается в том, что при оптической стимуляции часть электронов освобождается, кроме основных, также и с глубоких ловушек, принимая участие в

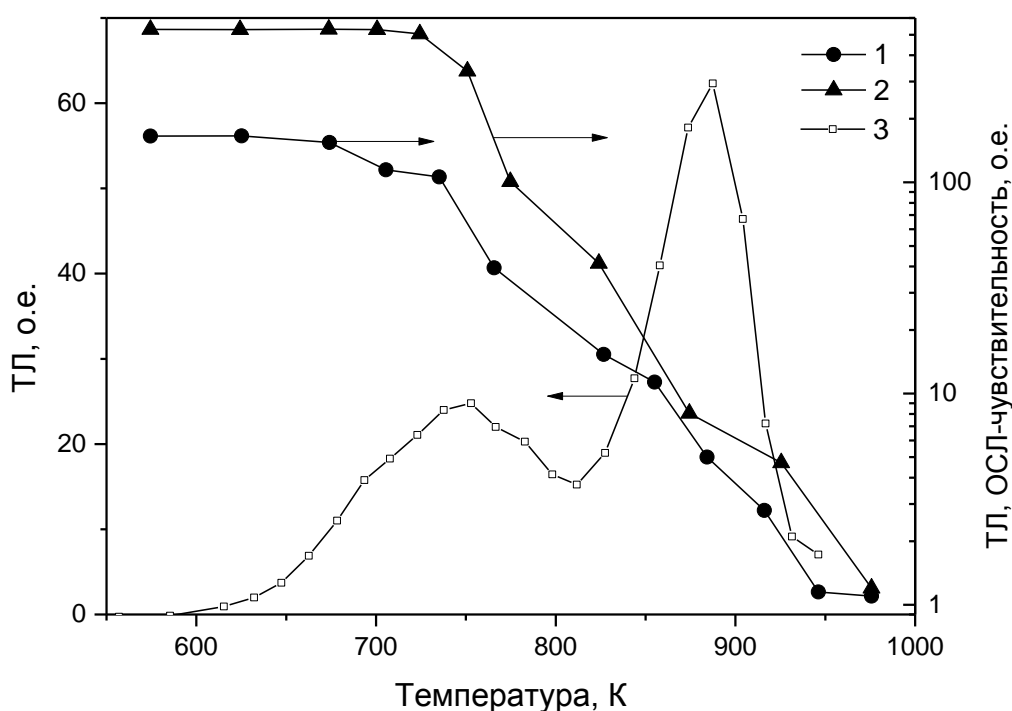


Рисунок 3.32 – Зависимости ТЛ (1) и ОСЛ (2) чувствительности от температуры отжига после заполнения глубоких ловушек УФ-излучением при 600 К. 3 – кривая ТЛ. Уровень 1,0 о.е. соответствует начальным (до заполнения глубоких ловушек) значениям ТЛ и ОСЛ чувствительности

формировании ОСЛ и увеличивая ее выход. Для подтверждения этого предположения образцы с предварительно заполненными глубокими ловушками УФ-излучением при 600 К использовались в однотипных циклах измерений: облучение тестовой дозой бета-источника (32 мГр) при комнатной температуре – регистрация ОСЛ. В каждом цикле измерялась ОСЛ чувствительность образца. Полученный результат представлен на Рисунке 3.33. Видно, что с ростом числа циклов измерений выход ОСЛ падает, что обусловлено оптически стимулированным опустошением глубоких ловушек от цикла к циклу.

Другим экспериментальным подтверждением существования процесса опустошения глубоких ловушек при оптической стимуляции (470 нм) являются результаты непосредственного измерения ОСЛ, обусловленной глубокими

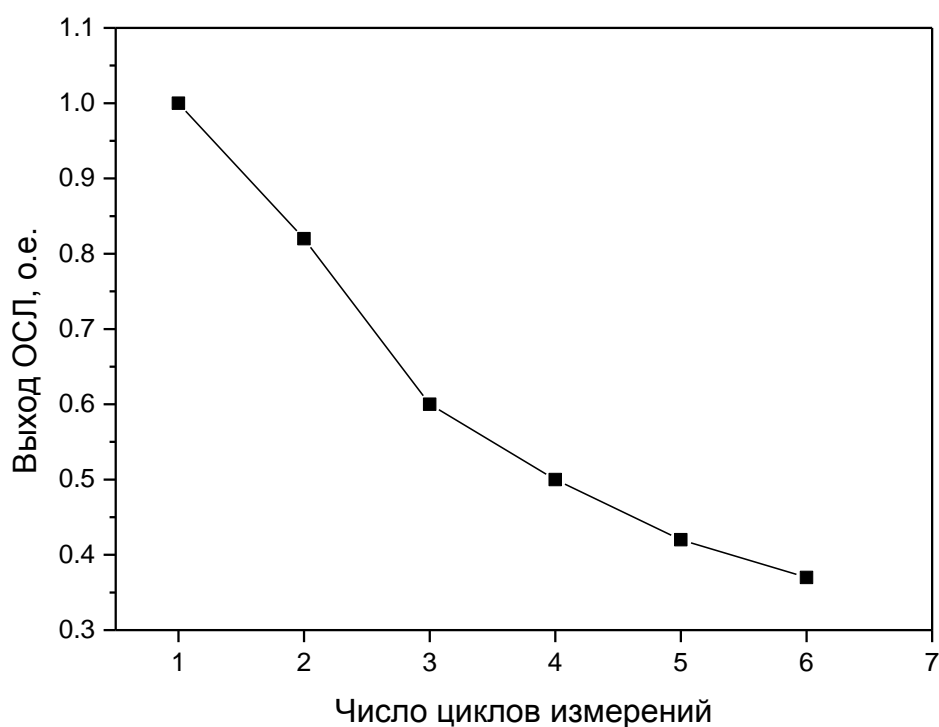


Рисунок 3.33 – Зависимость выхода ОСЛ образцов с предварительно заполненными глубокими ловушками от числа циклов «облучение – измерение ОСЛ»

ловушками. На Рисунке 3.34 приведена кривая затухания ОСЛ образцов с пустой основной ловушкой и заполненными электронными глубокими ловушками УФ-излучением при 600 К. Видно, что наблюдается интенсивный сигнал ОСЛ, обусловленный оптическим освобождением носителей из глубоких центров. Вместе с тем, кривая Рисунка 3.34 резко отличается от кривой затухания ОСЛ основной ловушки, приведенной ранее на Рисунке 3.30, формой и временными параметрами. При включении стимуляции первые 120 с на кривой Рисунка 3.34 имеет место разгорание ОСЛ, а затем ее затухание со скоростью, много меньшей, чем у ОСЛ, связанной с основной ловушкой. Можно предположить, что эффект разгорания обусловлен конкурирующим влиянием основной ловушки, которая может заполняться на начальном этапе оптической стимуляции, давая по мере заполнения возможность большему числу носителей участвовать в излучательных

процессах. Это приводит к росту сигнала ОСЛ (разгоранию). Далее наблюдается затухание ОСЛ, обусловленное опустошением как основной, так и глубоких ловушек. Различие в скорости затухания ОСЛ основной и глубокой ловушек может быть обусловлено разницей их поперечных сечений фотоионизации. Более детально эффект разгорания ОСЛ с оценкой его количественных параметров был изучен в работах [420,440].

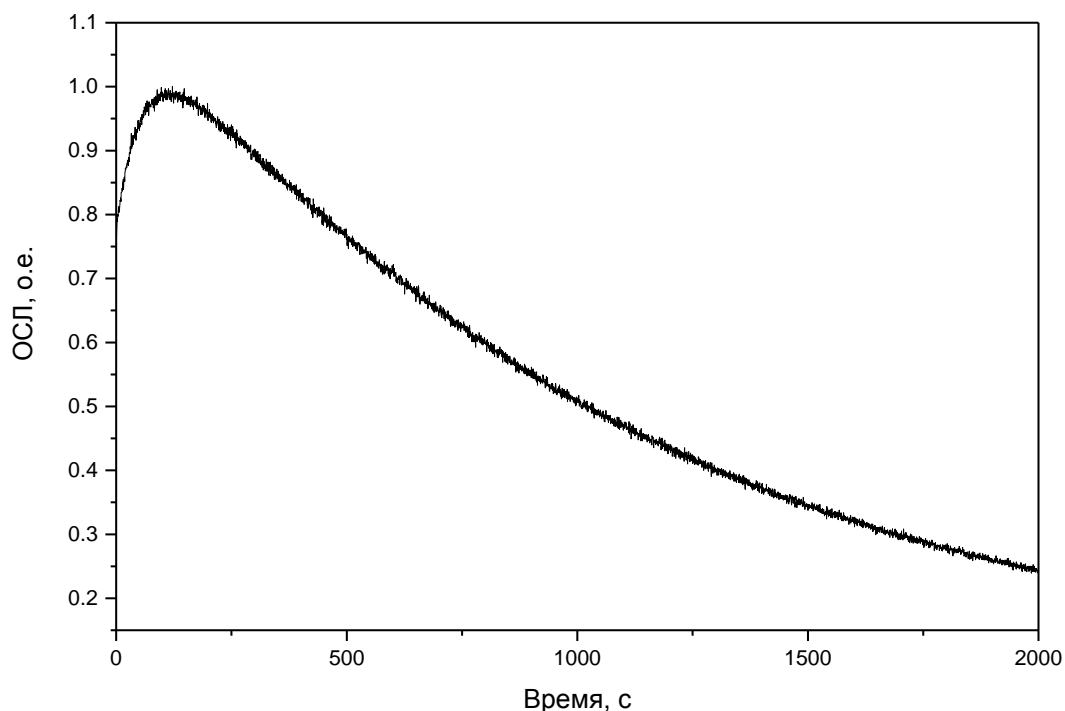


Рисунок 3.34 – Кривая затухания ОСЛ образцов с пустой основной и заполненными глубокими ловушками

Как было показано ранее (раздел 3.2), качественно иные закономерности изменения ТЛ чувствительности наблюдаются при изменении заселенности дырочных глубоких ловушек. В частности, было установлено, что опустошение дырочных центров типа III, предварительно заполненных рентгеновским излучением и связанных с пиком ТЛ при 810 – 840 К, приводило к росту ТЛ чувствительности (Рисунок 3.19). Нами было проведено исследование влияния ступенчатого отжига на выход ОСЛ образцов с предварительно заполненными глубокими ловушками рентгеновским излучением. Полученные результаты представлены на Рисунке 3.35 в сравнении с динамикой изменения выхода ТЛ.

Видно, что в диапазоне температур 600 – 770 К ТЛ и ОСЛ чувствительности синхронно уменьшаются. При этом выход ОСЛ возвращается к исходному уровню при  $T=770$  К. Падение как ТЛ, так и ОСЛ чувствительности может быть обусловлено тем, что, наряду с дырочными, при облучении рентгеном заполняются и электронные ловушки. Такими ловушками могут служить глубокие центры типа II, связанные с пиком ТЛ при 650 – 750 К. Как видно из Рисунка 3.35, в этой температурной области наблюдается незначительный сигнал ТЛ.

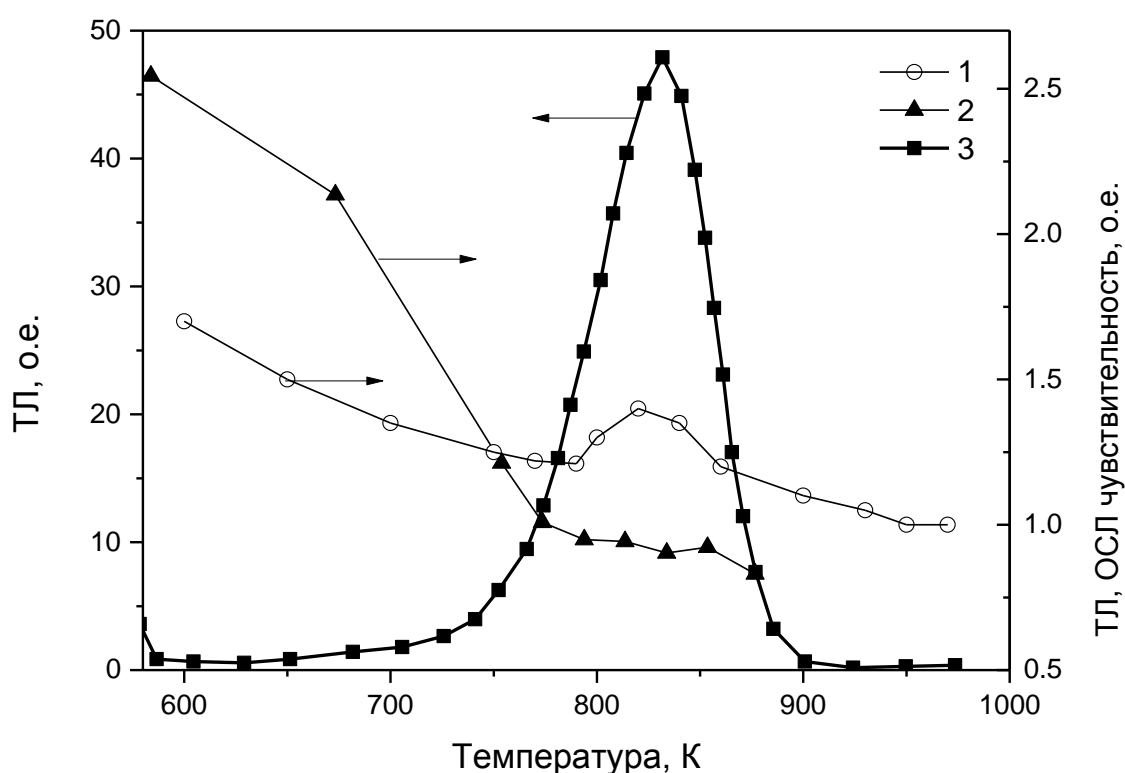


Рисунок 3.35 – Зависимости ТЛ (1) и ОСЛ (2) чувствительности от температуры ступенчатого отжига после заполнения глубоких ловушек рентгеновским излучением при 600 К. 3 – кривая ТЛ. Уровень 1,0 о.е. соответствует начальным (до заполнения глубоких ловушек) значениям ТЛ и ОСЛ чувствительности

В пределах пика ТЛ при 810 – 840 К, обусловленном глубокими дырочными ловушками типа III, выход ОСЛ не претерпевает заметных изменений. Возможной



причиной незначительного влияния опустошения дырочных глубоких ловушек на ОСЛ чувствительность по сравнению с электронными может являться тот факт, что в этом случае на выход ОСЛ воздействуют два противоположных процесса. Первый из них – непосредственное оптическое освобождение носителей (дырок) из глубоких ловушек, опустошение которых приводит к уменьшению ОСЛ отклика. Второй – ослабление конкуренции со стороны дырочных глубоких ловушек типа III, что приводит к росту выхода ОСЛ.

Эффекты изменения ОСЛ чувствительности при ступенчатом отжиге образцов, предварительно облученных высокой дозой бета-излучения, обсуждаются в литературе [217]. Обнаружено, что при  $T = 800 - 900$  К наблюдалась сенситизация, а при  $T = 950 - 1200$  К – десенситизация ОСЛ отклика. Полученные результаты интерпретированы с помощью известных механизмов конкурирующего влияния дырочных и электронных ловушек на ОСЛ основной электронной ловушки, как описано ранее в настоящей диссертационной работе.

Также было исследовано влияние заполнения электронных глубоких ловушек типа II и IV на кинетику затухания ОСЛ (Рисунок 3.36). Установлено, что скорость затухания ОСЛ, возбуждаемой длиной волны 470 нм, уменьшается при заполнении электронных глубоких ловушек УФ-излучением при  $T=670$  К. Позднее более детально этот эффект изучался другими авторами [404]. Высказано предположение, что он обусловлен тем, что, наряду с опустошением основных ловушек, при оптической стимуляции происходит одновременное их заполнение за счет оптического переселения носителей с глубоких ловушек. Последний эффект замедляет процесс опустошения основных ловушек и, следовательно, уменьшает скорость затухания ОСЛ.

Таким образом, анализ результатов, приведенных в данном разделе диссертационной работы, и литературных данных показывает, что заполнение глубоких ловушек УФ-излучением приводит к возрастанию ОСЛ чувствительности, существенному изменению формы кривой ОСЛ и временных параметров ее затухания.

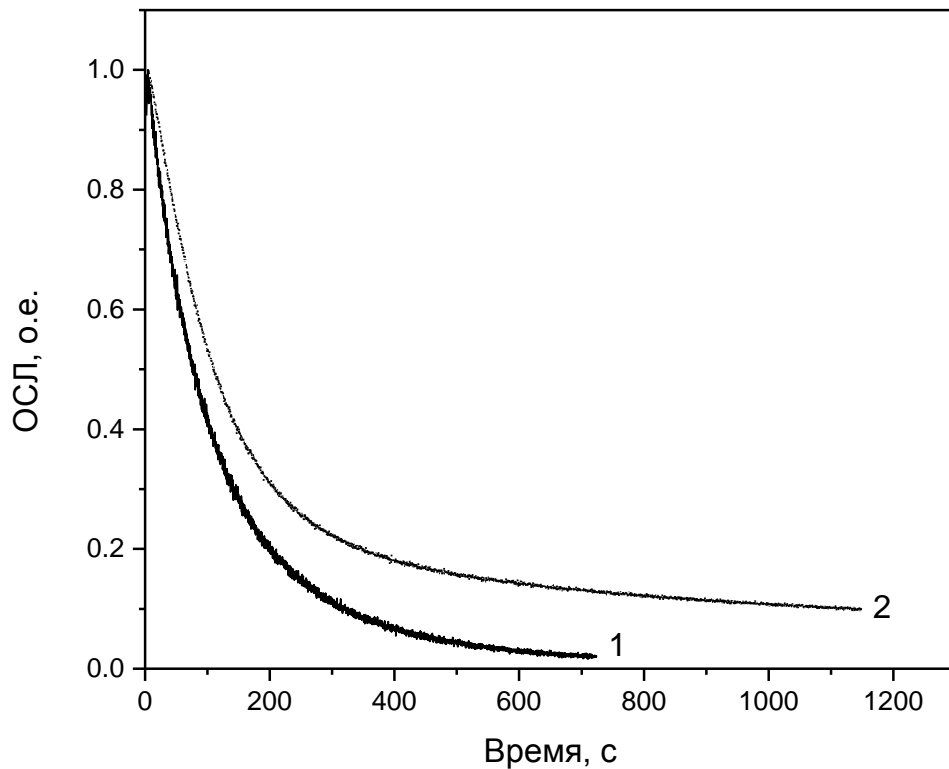


Рисунок 3.36 – Кривые затухания ОСЛ образцов с пустыми (1) и заполненными (2) глубокими ловушками

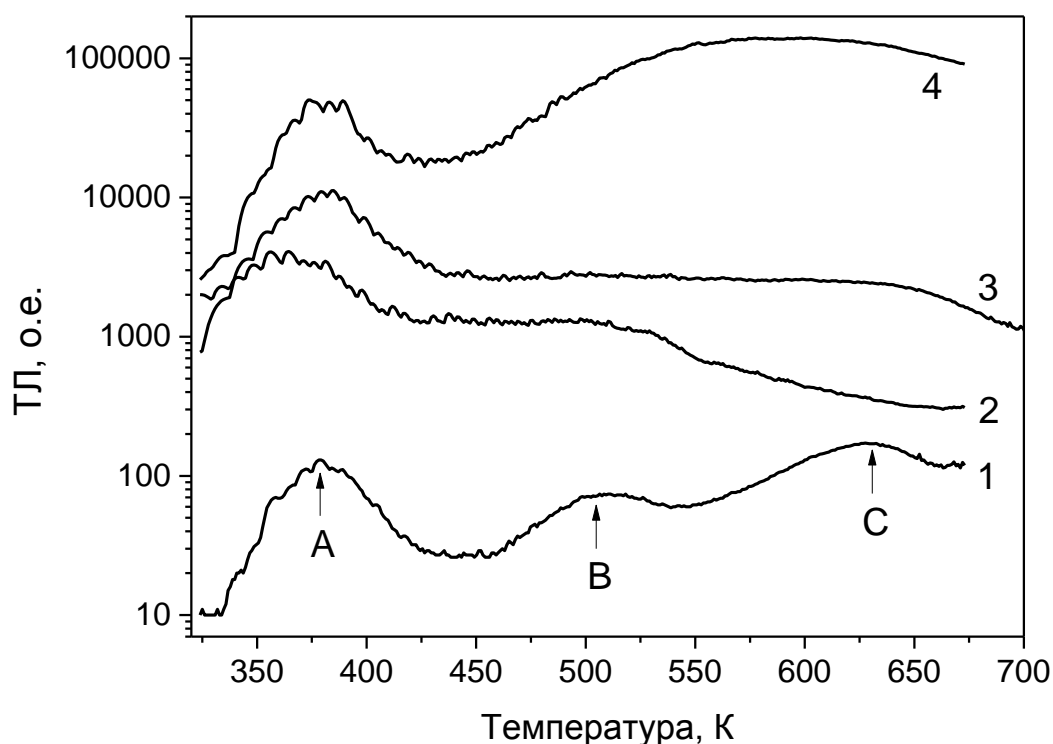
### 3.6 ТЛ глубоких ловушек и сенситизация в анион-дефектном оксиде магния [441]

Для выяснения вопроса, насколько изменение ТЛ чувствительности, обусловленное конкурирующим взаимодействием между ловушками, является общей закономерностью для анион-дефектных широкозонных оксидных диэлектриков, была изучена ТЛ сенситизация в анион-дефектном оксиде магния. Предварительно были выявлены некоторые особенности ТЛ глубоких ловушек в исследуемом материале.

### 3.6.1 Особенности ТЛ глубоких ловушек в MgO

Глубокие ловушки в оксиде магния регистрируются после облучения синтезированных в настоящей работе ультрадисперсных компактов высокой дозой импульсного электронного пучка. Кривые ТЛ в логарифмическом масштабе исследуемых компактов MgO, исходных и синтезированных при различных температурах, после облучения импульсным электронным пучком (30 кГр) приведены на Рисунке 3.37. Кривая ТЛ исходных образцов содержит три пика. Пик *A* имеет максимум при 380 К, в дальнейшем он рассматривается как основной. Также на кривой ТЛ видны пики *B* при 510 К и *C* при 630 К, связанные с глубокими ловушками. Пик *A* по своему температурному положению близок к максимуму ТЛ, регистрируемому в монокристаллическом MgO после облучения рентгеновским излучением [233]. Пики ТЛ, близкие к максимуму при 510 К, наблюдались ранее при 480 и 540 К в гамма-облученном MgO [442]. Данные Рисунка 3.37 показывают, что высокотемпературная обработка приводит к значительному росту выхода ТЛ в пике *A* (более чем на два порядка). Можно предположить, что рост интенсивности ТЛ происходит за счет увеличения концентрации анионных дефектов, создающих люминесцирующие центры в различных зарядовых состояниях, как это ранее подтверждалось методами люминесцентной спектроскопии (Глава 2, раздел 2.4.4). При этом указанные дефекты могут играть роль активных центров, обуславливая пик ТЛ при 380 К. Рост выхода ТЛ после термообработки в восстановительной атмосфере обнаружен ранее в монокристаллическом MgO [443]. Наши эксперименты свидетельствуют о том, что этот эффект наблюдается и в наноразмерных образцах.

В диапазоне температур высвечивания глубоких ловушек (450 – 670 К) также наблюдается рост выхода ТЛ после высокотемпературной обработки. Интересной особенностью ТЛ термообработанных образцов является появление на кривых ТЛ участков, на которых интенсивность ТЛ слабо зависит от температуры. Для уточнения механизма ТЛ, ответственного за подобный вид кривых, нами было измерено изотермическое затухание ТЛ при различных температурах (553, 583 и



1 – исходные компакты; 2 – термообработанные при 1200 °С; 3 – при 1300 °С; 4 – при 1400 °С

Рисунок 3.37 – ТЛ оксида магния после облучения импульсным пучком электронов дозой 30 кГр. Скорость нагрева 2 К/с

613 К) образцов, термообработанных при 1400 °С. Полученные результаты представлены на Рисунке 3.38. Видно, что кинетика затухания не зависит от температуры изотермической выдержки.

Установлено также, что кривые затухания ТЛ, за исключением начальных участков, описываются гиперболическими функциями типа  $I(t)=K/t$ . Гиперболическая зависимость интенсивности ТЛ  $I(t)$  наиболее наглядно выявляется при построении графика функции  $t \times I(t)$  от времени. Данная функция должна представлять собой константу в соответствии с уравнением  $t \times I(t)=K$  [103]. Соответствующие графики приведены на Рисунке 3.39. Видно, что полученные зависимости при  $t = 25 - 175$  с представляют собой почти горизонтальные линии, что согласуется с гиперболическим законом затухания ТЛ.

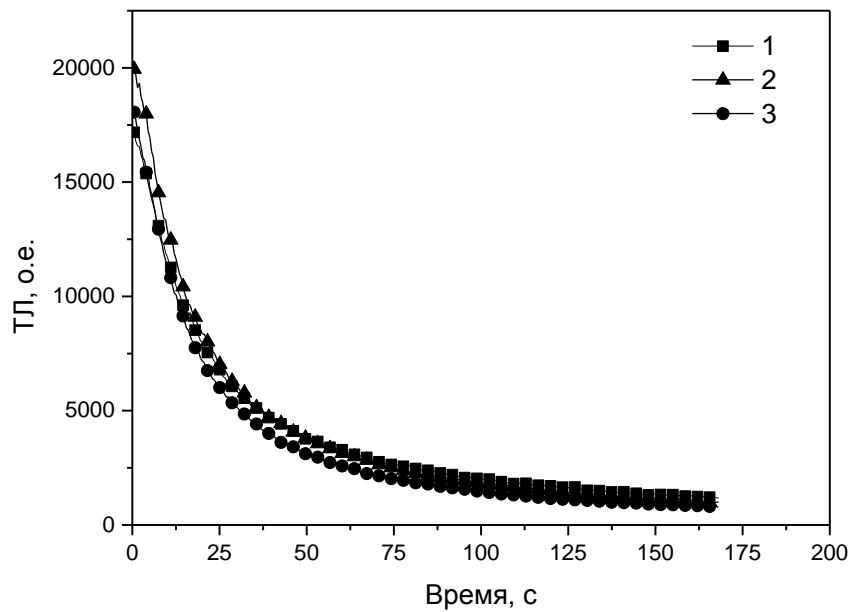


Рисунок 3.38 – Кривые изотермического затухания ТЛ при  $T=553$  (1), 583 (2) и 613 К (3) ультрадисперсной керамики MgO, термообработанной при 1400 °С. Доза облучения 30 кГр

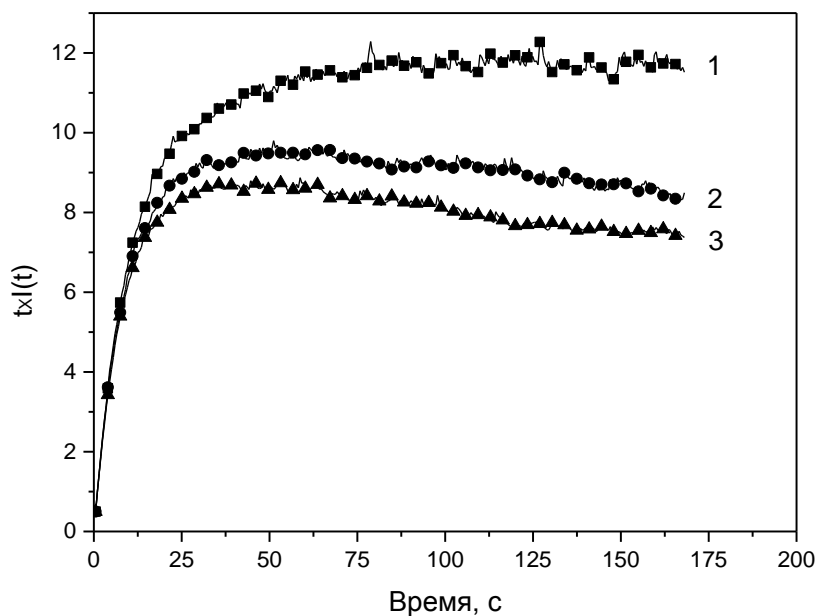


Рисунок 3.39 – Зависимости величины  $t \times I(t)$  от времени, полученные на основе кривых изотермического затухания ТЛ (Рисунок 3.38) при  $T=553$  (1), 583 (2) и 613 К (3) образцов MgO, синтезированных при 1400 °С

Гиперболический вид функции, описывающей изотермическое затухание люминесценции, характерен для однородного энергетического распределения ловушек [9]. Другим возможным механизмом является туннелирование носителей заряда между ловушками и центрами эмиссии [103,106]. Известно, что туннельный механизм рекомбинации является процессом, вероятность которого не зависит от температуры [9]. Поэтому в пользу существования туннельного механизма свидетельствует обнаруженное нами отсутствие температурной зависимости скорости затухания ТЛ (Рисунок 3.38).

Можно предположить, что возникновение туннельного механизма рекомбинации в исследуемых образцах связано с увеличением концентрации центров захвата и свечения, сопровождающимся уменьшением расстояния между ними. Дополнительным фактором, способствующим проявлению туннельного эффекта в ультрадисперсной модификации MgO, может служить высокая концентрация дефектов на границе зерен, наблюдающаяся в наноматериалах. Такими дефектами, в частности, могут быть центры F-типа, образующиеся при высокотемпературной обработке. Формирование таких центров и их комплексов подтверждается результатами измерения спектров ИКЛ и ФЛ (Глава 2, Рисунки 2.19, 2.20).

Связь туннелирования с вакансионными комплексами в MgO обсуждалась в работе [341]. Обнаруженный эффект термически стимулированного туннелирования в ФЛ оксида магния при температурах 250 – 400 К связывался с образованием слабо связанных пар центров F-типа, образующих мелкие ловушки. Результаты настоящей работы показывают, что туннельный механизм может проявляться в люминесценции MgO, связанной не только с мелкими, но и с глубокими ловушками. Детали этого эффекта в оксиде магния требуют дополнительных исследований.

### 3.6.2 Изменение ТЛ чувствительности

В настоящей диссертационной работе исследовалось влияние заселенности глубоких ловушек на интенсивность ТЛ пика при 380 К, возбуждаемого низкой дозой (40 мГр) бета-источника. Кривая ТЛ керамик MgO, термообработанных при 1200 °С, после облучения бета-источником приведена на Рисунке 3.40.

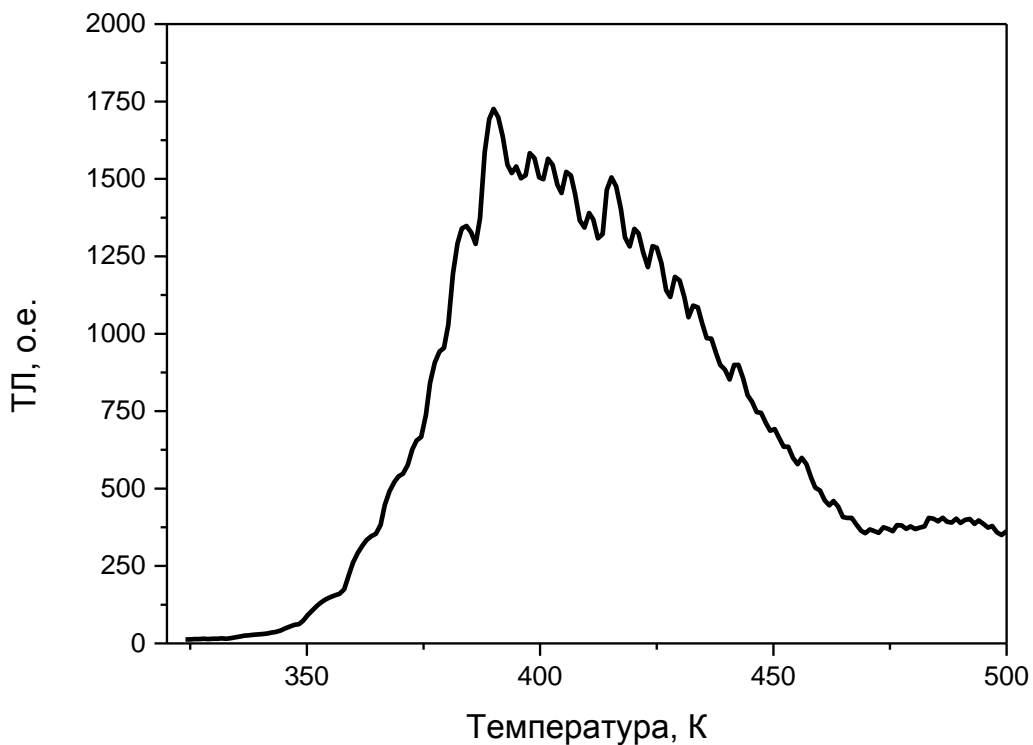


Рисунок 3.40 – ТЛ ультрадисперсных керамик MgO, отожженных при  $T=1200$  °С, после облучения бета-источником (40 мГр). Скорость нагрева 2 К/с

Для исследования эффекта ТЛ сенситизации была реализована методика ступенчатого опустошения глубоких ловушек. Использовались образцы керамик MgO, термообработанных при 1200 °С. Глубокие ловушки предварительно заполнялись 50-ю импульсами электронного пучка (75 кГр) при комнатной температуре. После облучения электронным пучком образцы отжигались до температуры 470 К для полного опустошения ловушек, ответственных за основной пик при 380 К. Цикл измерений заключался в следующем. ТЛ основного пика

возбуждалась бета-излучением (40 мГр) и регистрировалась при 325 – 475 К. После этого образцы отжигались до температуры  $T_{\text{ann}}$  для частичного опустошения глубоких ловушек. Температура  $T_{\text{ann}}$  в каждом цикле увеличивалась с постоянным шагом (20 К) и изменялась в пределах 470 – 730 К.

На Рисунке 3.41 приведена зависимость интенсивности ТЛ пика при 380 К от температуры ступенчатого отжига (кривая 1). Кривая 2 представляет собой ТЛ глубоких ловушек, полученную после термической очистки до  $T=470$  К со скоростью 2 К/с. Термическая очистка производилась с целью исключения влияния ТЛ пика при 380 К, чтобы получить более наглядное изображение пиков ТЛ глубоких центров. Видно, что при заполнении глубоких ловушек интенсивность ТЛ пика при 380 К возрастает приблизительно на порядок величины. При последующем опустошении глубоких центров, ответственных за пики ТЛ при 510 и 600 К, наблюдается десенситизация ТЛ пика при 380 К. При  $T_{\text{ann}}=730$  К ТЛ чувствительность возвращается к своему исходному значению до высокодозного облучения. Можно предположить, как это было сделано ранее для анион-дефектного оксида алюминия, что данный эффект обусловлен конкурирующим влиянием глубоких ловушек, захватывающих носители того же знака, что и основные, опустошаемые при 380 К.

Есть литературные данные о том, что пик ТЛ при 380 К обусловлен освобождением дырок из центров V-типа. Данные центры представляют собой одиночные или связанные с примесями катионные вакансии, захватившие одну или несколько дырок [234,442,444]. В пользу предположения о дырочной природе пика ТЛ при 380 К свидетельствуют наши результаты измерения спектра ТЛ, зарегистрированного при  $T=365$  К (Рисунок 3.42). Видно, что в спектре доминирует полоса при 400 нм, обусловленная релаксацией  $F^+$ -центров [263,387,390]. Наблюдается также слабая полоса при 500 нм, связанная с F-центрами. Свечение  $F^+$ -центров в пике ТЛ при 380 К исследуемых образцов может быть обусловлено захватом дырок, освободившихся из ловушек, F-центрами, которые трансформируются в возбужденные  $F^+$ -центры с последующей их излучательной



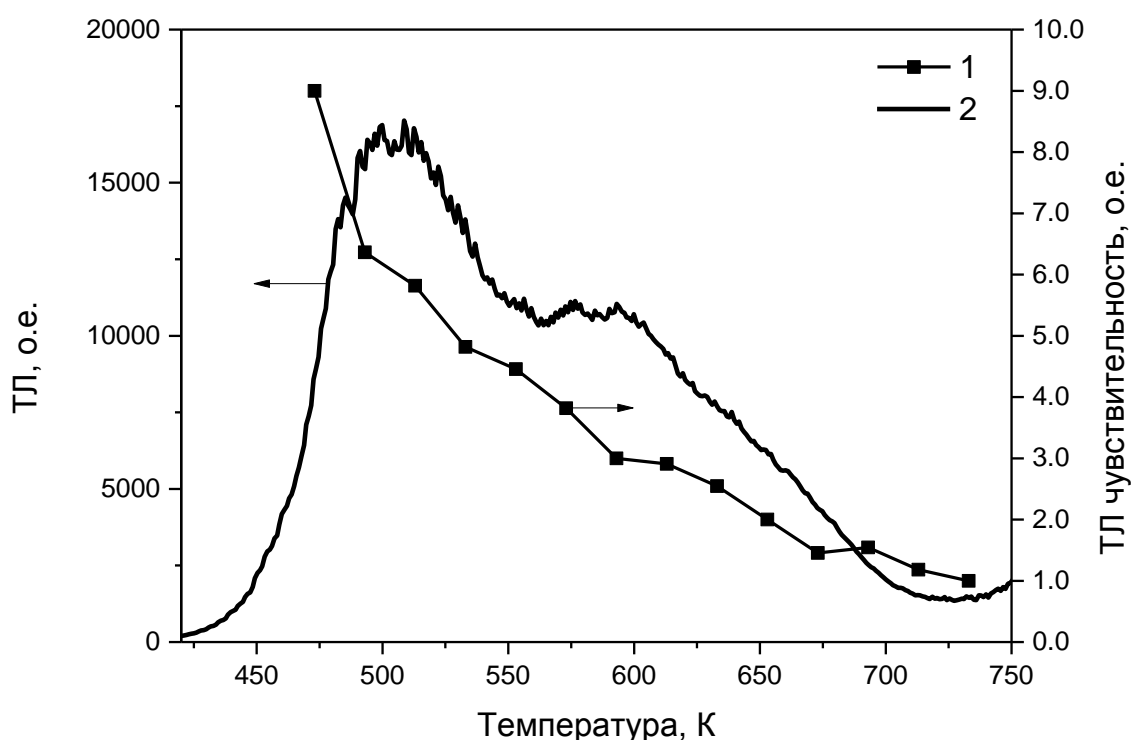


Рисунок 3.41 – Зависимость интенсивности ТЛ пика при 380 К от температуры ступенчатого отжига ( $T_{\text{ann}}$ ), приводящего к постепенному опустошению глубоких ловушек (1). 2 – кривая ТЛ глубоких центров. Уровень 1,0 о.е. соответствует исходной ТЛ чувствительности до заполнения глубоких ловушек

релаксацией. Данный механизм ранее обсуждался для ТЛ анион-дефектного оксида алюминия (см. раздел 3.3, уравнение (3.6)). В случае  $\text{MgO}$ , как и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , наличие доминирующей полосы  $\text{F}^+$ -центров может свидетельствовать о преимущественно дырочном характере ловушек, ответственных за пик ТЛ при 380 К, что согласуется с литературными данными.

Наличие эффекта десенситизации ТЛ этого пика при ступенчатом отжиге позволяет предполагать дырочную природу глубоких ловушек, связанных с пиками ТЛ при 510 и 600 К. О дырочном характере пика ТЛ при 495 К, близкого по температурному положению к пику при 510 К, сообщается в работе [234], где он связывается с центрами V-типа. Есть также мнение, что пик ТЛ при 615 К обусловлен перезарядкой ионов примеси хрома [234].

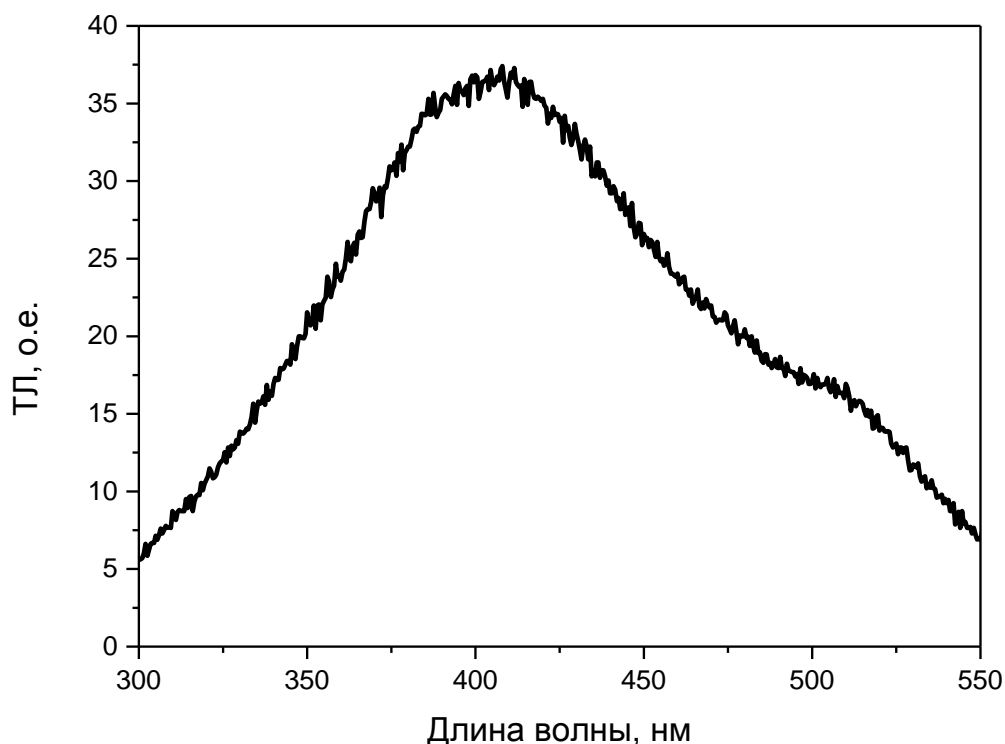


Рисунок 3.42 – Спектр свечения ТЛ пика при 380 К, измеренный при  $T=365$  К

### 3.7 Выводы

1. Существование глубоких ловушек в анион-дефектном  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  подтверждено наблюдением пиков высокотемпературной ТЛ после возбуждения образцов УФ-, рентгеновским, бета- и импульсным электронным излучениями. Идентифицировано четыре типа глубоких центров, которым соответствуют пики ТЛ при 570 К (тип I), 620 – 800 К (тип II), 825 – 840 К (тип III), 880 – 900 К (тип IV).

2. Проведен комплексный анализ эффектов ТЛ сенситизации/десенситизации в анион-дефектном  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  при опустошении и заполнении глубоких ловушек различными способами. Показано, что основным механизмом, определяющим данные эффекты, является конкурирующее взаимодействие ловушек, способных захватывать носители заряда разного знака.

3. Установлена роль трансформации центров F-типа в ТЛ сенситизации основных ловушек в анион-дефектном оксиде алюминия. Доказано, что заполнение

глубоких ловушек УФ-излучением вызывает фотоконверсию  $F \rightarrow F^+$ -центров и изменяет спектр свечения ТЛ в пике при 450 К. При этом коэффициент ТЛ сенситизации этого пика в полосе  $F^+$ -центров существенно превосходит его величину в полосе F-центров. Показано, что образование дополнительных  $F^+$ -центров является, наряду с конкурирующим механизмом, одной из причин изменения ТЛ чувствительности исследуемого материала.

4. При исследовании дозовых зависимостей выхода ТЛ в дозиметрическом пике для образцов с различным состоянием заселенности глубоких ловушек установлена связь эффектов ТЛ сенситизации и сверхлинейности в АДК оксида алюминия.

5. На основе результатов исследования эффектов изменения ТЛ чувствительности к излучению в основном пике ТЛ при 450 К в анион-дефектном оксиде алюминия установлена электронная природа глубоких ловушек типа II и IV и дырочный характер глубоких центров типа III. Экспериментально подтверждено существование в исследуемых кристаллах очень глубоких ловушек типа V, имеющих предположительно дырочную природу. Показано, что электронные глубокие ловушки типа II и IV заполняются УФ-излучением за счет ионизации F-центров, сопровождающейся фотоконверсией  $F \rightarrow F^+$ -центров. Высказано предположение о вакансионной или вакансионно-примесной природе глубоких ловушек типа II в анион-дефектном  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

6. Доказана идентичность ловушек, ответственных за ТЛ основного пика и ОСЛ в АДК оксида алюминия. Обнаружено, что степень заселенности глубоких центров определяет выход и кинетику затухания ОСЛ. Установлено, что ТЛ и ОСЛ сенситизация исследуемых кристаллов обусловлены единым механизмом конкурирующего взаимодействия основных и глубоких ловушек. При этом, наряду с конкурирующим механизмом, влияние глубоких ловушек на выход ОСЛ, по сравнению с ТЛ, обусловлено еще одним дополнительным эффектом. Он заключается в оптическом освобождении из глубоких ловушек носителей заряда, которые увеличивают выход ОСЛ в исследуемых кристаллах.

7. Получены экспериментальные доказательства существования конкурирующего взаимодействия между мелкими и более глубокими ловушками в исследуемых кристаллах, включая основные. Такое взаимодействие проявляется в наблюдаемых экспериментально зависимостях интенсивности ТЛ пика при 350 К от состояния заселенности более глубоких центров. При этом механизмы конкуренции в захвате носителей заряда полностью аналогичны механизмам взаимодействия основных и глубоких ловушек, рассмотренным ранее. Методом ФТТЛ доказана электронная природа мелких ловушек, обуславливающих пик ТЛ при 350 К.

8. Определены параметры активных центров, обуславливающих ТЛ пика при 350 К в АДК оксида алюминия. В расчетах использовались три метода: изотермическое затухание ТЛ, вариация скоростей нагрева, анализ формы кривой ТЛ. Установлено, что энергия активации и частотный фактор принимают значения 0,82 эВ и  $10^{11} \text{ с}^{-1}$ , соответственно. При этом ТЛ изучаемого пика обусловлена моноэнергетической ловушкой и описывается первым порядком кинетики. Полученные значения кинетических параметров типичны для процессов ионизации активных центров в анион-дефектном оксиде алюминия в исследуемом интервале температур (300 – 400 К).

9. Методом вариации скоростей нагрева определены кинетические параметры ТЛ основного пика при 475 К в анион-дефектной ультрадисперсной керамике оксида алюминия. При анализе кинетики ТЛ данного материала был проведен учет температурного градиента между образцом и нагревателем, обусловленного значительной толщиной образца. Полученные значения энергии активации и частотного фактора (0,85 эВ и  $10^8 \text{ с}^{-1}$ , соответственно) близки к аналогичным величинам для ТЛ монокристалла.

10. При исследовании ТЛ глубоких ловушек в анион-дефектном оксиде магния установлен туннельный механизм рекомбинации носителей заряда. Экспериментальным подтверждением данного механизма является отсутствие зависимости кинетики затухания ТЛ от температуры, а также гиперболический закон изменения интенсивности ТЛ со временем. Показано, что ТЛ сенситизация

пика при 380 К обусловлена конкурирующим взаимодействием основной и глубоких ловушек, захватывающих носители одного знака. Высказано предположение о преимущественно дырочной природе ловушек, ответственных за наблюдаемые пики ТЛ исследуемых образцов.

## **4 ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОНКУРИРУЮЩЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛОВУШЕК В ШИРОКОЗОННЫХ ОКСИДАХ**

В настоящей главе в рамках подхода, основанного на анализе кинетики люминесценции, рассмотрены и обоснованы различные механизмы процессов переноса заряда в широкозонных оксидных диэлектриках в условиях температурной зависимости конкурирующего влияния глубоких центров.

Для получения экспериментальных доказательств температурной зависимости эффективности конкурирующего взаимодействия ловушек необходимо было провести дополнительные исследования особенностей ТЛ, связанных с глубокими ловушками, при различных режимах измерений, в частности, варьируя скорость нагрева образцов. Следует отметить, что полученные в Главе 3 результаты исследования роли глубоких ловушек в механизмах сенситизации широкозонных оксидов не позволяют сделать вывод о том, какой вид конкурирующего взаимодействия (на стадии облучения или нагрева) вносит наибольший вклад в формирование этого явления. Результаты настоящей главы послужат основой для обоснования определяющей роли термостимуляции в протекании релаксационных процессов переноса заряда с участием глубоких ловушек.

Теоретическое исследование наблюдаемых закономерностей осуществлялось путем разработки, использования и анализа различных кинетических моделей термостимулированных релаксационных процессов. Такой подход, в сочетании с экспериментальными исследованиями, позволяет улучшить понимание физических основ протекания релаксационного процесса. Численное решение систем дифференциальных кинетических уравнений, описывающих процессы переноса заряда в рамках рассматриваемой модели, позволяет проверить ее пригодность для качественного и, в некоторых случаях, количественного описания экспериментально наблюдаемых закономерностей. Кроме того,

результаты моделирования могут позволить предсказать новые эффекты, связанные с температурной зависимостью эффективности конкурирующего влияния глубоких ловушек в исследуемых материалах.

#### 4.1 Модель конкурирующих электронных ловушек, учитывающая температурную зависимость вероятности захвата на глубокие центры [128-131]

Энергетическая зонная схема модели конкурирующих электронных ловушек приведена на Рисунке 4.1. На этой зонной схеме, как и далее в настоящей работе, положение уровней показано без учета масштаба. Схема включает основную ТЛ-активную ловушку  $N$ , конкурирующую глубокую электронную ловушку  $M$  и центр люминесценции  $H$ . Показаны возможные переходы на стадии термостимуляции:  $P$  – освобождение электрона из основной ловушки,  $\alpha$  – повторный захват на ловушку  $N$ ,  $\gamma$  – излучательная рекомбинация,  $\delta$  – захват на глубокую ловушку  $M$ .

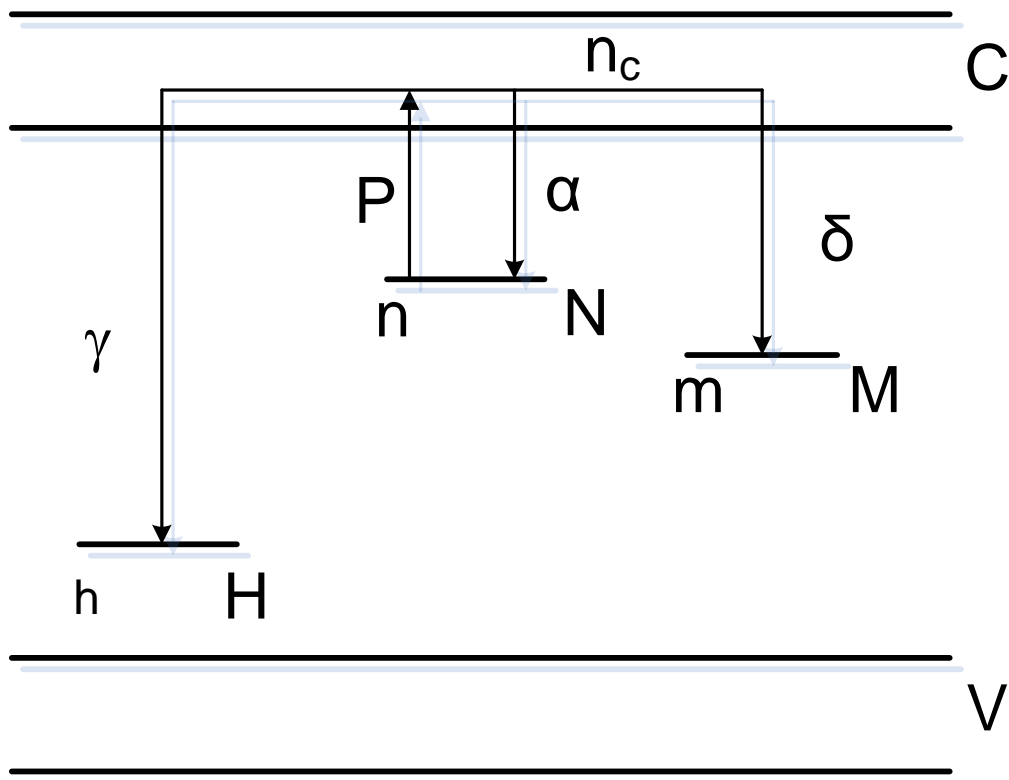


Рисунок 4.1 – Энергетическая зонная схема модели конкурирующих электронных ловушек на стадии термостимуляции

Рассматриваемая модель описывается следующей системой дифференциальных кинетических уравнений:

$$\frac{dn}{dt} = -Pn + \alpha(N - n)n_c \quad (4.1)$$

$$\frac{dm}{dt} = \delta(M - m)n_c \quad (4.2)$$

$$\frac{dn_c}{dt} = Pn - \alpha(N - n)n_c - \delta(M - m)n_c - \gamma(n + m + n_c)n_c \quad (4.3)$$

$$I(t) = -\frac{dh}{dt} = \gamma(n + m + n_c)n_c \quad (4.4)$$

В этих формулах  $N$  ( $\text{см}^{-3}$ ) – концентрация основных ловушек,  $n$  ( $\text{см}^{-3}$ ) – их текущее заполнение,  $M$  ( $\text{см}^{-3}$ ) – концентрация глубоких электронных ловушек,  $m$  ( $\text{см}^{-3}$ ) – их текущая заселенность,  $h$  ( $\text{см}^{-3}$ ) – концентрация ионизованных центров свечения;  $n_c$  ( $\text{см}^{-3}$ ) – концентрация электронов в зоне проводимости,  $\alpha$  ( $\text{см}^3\text{с}^{-1}$ ) – коэффициент повторного захвата на основную ловушку,  $\gamma$  ( $\text{см}^3\text{с}^{-1}$ ) – коэффициент рекомбинации,  $\delta$  ( $\text{см}^3\text{с}^{-1}$ ) – коэффициент захвата на глубокую ловушку. Вероятность опустошения основных ловушек  $P$  описывается больцмановским множителем  $P = S \exp(-E/kT)$ , где  $E$  (эВ) – энергия активации (глубина) ловушки,  $S$  ( $\text{с}^{-1}$ ) – частотный фактор.

При использовании модели (Рисунок 4.1) для описания механизма ТЛ анион-дефектного оксида алюминия будем предполагать, что уровень  $N$  – это дозиметрическая ловушка, ответственная за пик ТЛ при 450 К;  $M$  – глубокая электронная ловушка типа II или IV;  $H$  – F-центр. Интенсивность ТЛ в доминирующей полосе свечения 410 нм, обусловленной F-центрами, связана с захватом делокализованных электронов ионизованными центрами свечения (F<sup>+</sup>-центрами) согласно реакции  $F^+ + e = F^* = F + h\nu$  (410 нм) и описывается уравнением (4.4).

Модель конкурирующих электронных ловушек была впервые применена для описания ТЛ анион-дефектного оксида алюминия в работах [128-131]. В них



известная из литературы модель, обозначенная авторами как модель интерактивной системы ловушек, была модифицирована путем введения в рассмотрение температурной зависимости коэффициента захвата на глубокую электронную ловушку ( $\delta$ ). Такая модификация была основана на обнаруженной экспериментально в АДК оксида алюминия зависимости интенсивности ТЛ пиков при 730 и 880 К, связанных с глубокими ловушками типа II и IV, от температуры их заполнения УФ-излучением. Было установлено, что модифицированная модель объясняет влияние степени заселенности глубоких центров типа II и IV на особенности ТЛ основного пика при 450 К, связанные с тушением люминесценции F-центров [128-131]. Такими особенностями являются уменьшение светосуммы ТЛ основного пика с ростом скорости нагрева [445-447], а также падение величины средней энергии активации при ФТВ [93,448-450]. Модифицированная модель также обосновывала эффект ТЛ сенситизации и изменение формы основного пика в образцах с заполненными электронными глубокими ловушками. С точки зрения математического описания модификация заключалась во введении в систему дифференциальных уравнений формулы, описывающей возрастание величины  $\delta$  с температурой:

$$\delta(T) = \delta_0 \frac{C \exp(-W / kT)}{1 + C \exp(-W / kT)} \quad (4.5)$$

Данное уравнение было получено эмпирическим путем из формулы Мотта-Зейтца, описывающей падение квантовой эффективности люминесценции при температурном тушении (1.19). В нем  $W$  (эВ) – энергия активации температурного тушения люминесценции,  $C$  – константа,  $\delta_0$  (см<sup>3</sup>с<sup>-1</sup>) – температурно-независимый множитель [128-131].

Относительно механизма тушения люминесценции в анион-дефектном оксиде алюминия не существует единого мнения. Есть точка зрения, что оно представляет собой внутрицентровое тушение люминесценции F-центров [451,452]. Другая интерпретация этого эффекта основана на связи тушения с конкурирующим температурно-зависимым захватом носителей на глубокие

ловушки [128-131]. В этой связи необходимо было получить новые экспериментальные доказательства существования температурной зависимости вероятности захвата на глубокие ловушки в анион-дефектном оксиде алюминия. Данная задача решалась путем исследования обнаруженных ранее эффектов, связанных с тушением люминесценции, в радиационно окрашенных монокристаллах  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , а также в ультрадисперсной его модификации.

## **4.2 Эффекты, связанные с тушением ТЛ в основном пике**

### **4.2.1 Радиационно окрашенные монокристаллы оксида алюминия [401]**

Важным фактом, положенным в основу модели температурно-зависимого конкурирующего взаимодействия основной и глубоких ловушек в АДК оксида алюминия, является экспериментально установленное влияние степени заполнения глубоких ловушек на зависимость выхода ТЛ в основном пике от скорости нагрева. Таким образом, если эта модель правдоподобна, то имеются все основания (наличие F-центров и глубоких ловушек) предполагать, что и в радиационно окрашенных кристаллах  $\text{Al}_2\text{O}_3$  может наблюдаться зависимость светосуммы основного пика от скорости нагрева. На Рисунке 4.2 приведены экспериментально измеренные зависимости выхода ТЛ пика при 450 К от скорости нагрева для термохимически и радиационно окрашенных монокристаллов оксида алюминия при двух состояниях заселенности глубоких ловушек типа II и IV: исходного и заполненного УФ-излучением. Основной пик ТЛ при этом возбуждался тестовой дозой бета источника (40 мГр). Данные рисунка показывают, что и в радиационно окрашенных образцах наблюдается уменьшение выхода ТЛ с ростом скорости нагрева, которое свидетельствует о существовании в них процесса температурного тушения люминесценции в диапазоне температур 400 – 500 К. При этом относительная величина этого падения зависит от степени заполнения глубоких ловушек.

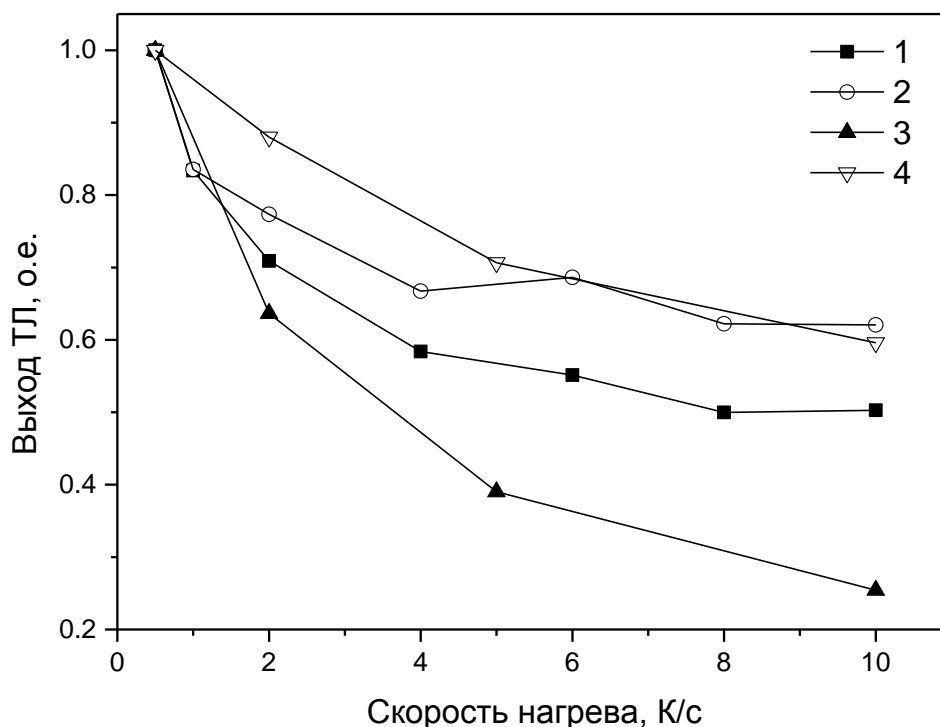


Рисунок 4.2 – Зависимости светосуммы основного пика ТЛ от скорости нагрева для радиационно (1, 2) и термохимически (3, 4) окрашенных образцов оксида алюминия до (1, 3) и после (2, 4) заполнения глубоких ловушек УФ-излучением при 600 К

Из Рисунка 4.2 видно также, что исходная зависимость для радиационно окрашенных кристаллов (кривая 1) несколько отличается от той же зависимости для АДК оксида алюминия (кривая 3). Данное различие может быть связано с различной концентрацией глубоких электронных ловушек типа II и IV (параметр  $M$  в модели Рисунка 4.1), что приводит к изменению вероятности захвата носителей на глубокие ловушки согласно уравнению (4.2). После заполнения глубоких ловушек до состояния, близкого к насыщению, зависимости светосуммы от скорости нагрева для кристаллов с разным способом создания кислородных вакансий сближаются (кривые 2 и 4). Этот факт также согласуется с модельными представлениями, поскольку при степени заполнения глубоких ловушек, близкой

к единице, их влияние исчезает, поскольку вероятность захвата на них приближается к нулю (уравнение 4.2).

#### 4.2.2 Ультрадисперсная анион-дефектная керамика $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [403]

При исследовании ТЛ свойств образцов ультрадисперсных керамик  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после бета-облучения (40 мГр) обнаружено, что светосумма пика при 475 К уменьшается более чем в три раза при изменении скорости нагрева от 0,5 до 10 К/с (Рисунок 4.3, кривая 1). Обращает внимание практически полное совпадение зависимостей светосуммы основного пика от скорости нагрева для ультрадисперсной керамики (кривая 1) и АДК оксида алюминия (кривая 2), что свидетельствует об идентичности механизма температурного тушения в этих образцах. Измерялась также зависимость светосуммы пика ТЛ при 475 К от скорости нагрева в ультрадисперсных керамиках с заполненными глубокими ловушками (Рисунок 4.3, кривая 3). Глубокие ловушки заполнялись УФ-излучением при 600 К. Видно, что в образцах с заполненными глубокими центрами падение светосуммы пика при 475 К с ростом скорости нагрева становится менее существенным.

Таким образом, результаты настоящей диссертационной работы показывают, что в образцах анион-дефектного оксида алюминия, различающихся происхождением кислородных вакансий и размером частиц, общей закономерностью является проявление внешнего механизма тушения люминесценции, связанного с влиянием глубоких ловушек. Об этом свидетельствует изменение вида зависимости светосуммы от скорости нагрева при варьировании их степени заполнения. При внешнем тушении с увеличением температуры возрастает доля электронов, захваченных глубокими ловушками согласно уравнению (4.2). Это уменьшает число актов излучательной рекомбинации на центрах свечения, вызывая падение выхода люминесценции. С ростом скорости нагрева пик ТЛ сдвигается в высокотемпературную область,

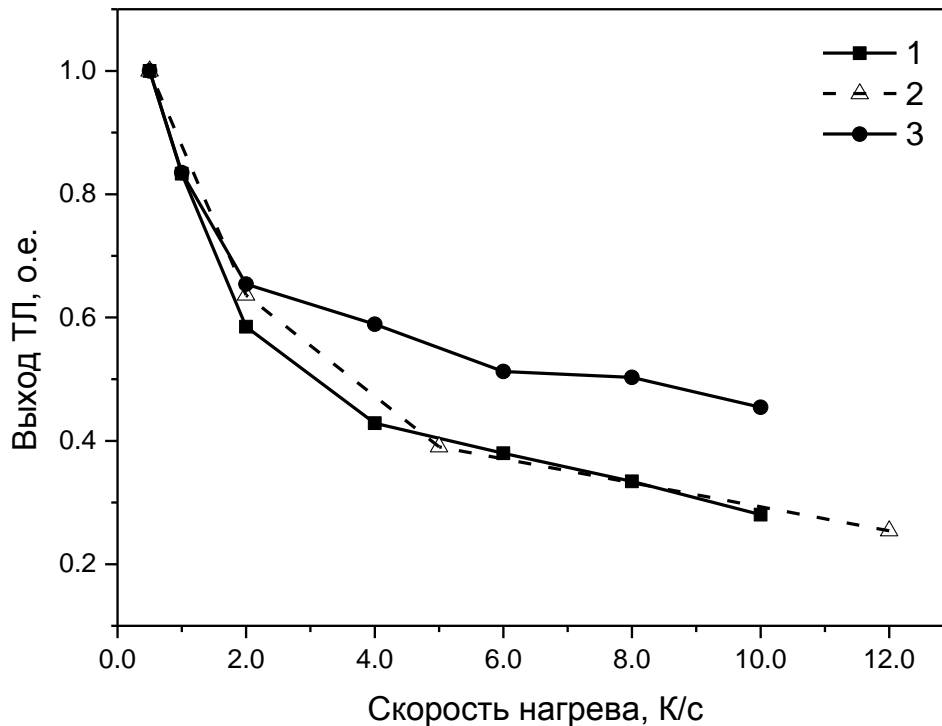


Рисунок 4.3 – Зависимости светосуммы основного пика ТЛ от скорости нагрева для ультрадисперсной керамики оксида алюминия (1,3) и АДК оксида алюминия (2) до (1, 2) и после (3) заполнения глубоких ловушек УФ-излучением при 600 К

возрастает вероятность захвата на глубокие ловушки, уменьшается вероятность рекомбинации и, следовательно, падает выход ТЛ основного пика. При этом нельзя полностью исключить и существование в исследуемом материале классического внутрицентрового механизма тушения Мотта-Зейтца. Обоснованием наличия внутрицентрового механизма служит тот факт, что после заполнения глубоких ловушек до насыщения зависимость светосуммы от скорости нагрева до конца не исчезает, что должно наблюдаться согласно модельным представлениям (Рисунок 4.1).

### 4.2.3 Влияние глубокой ловушки типа I на зависимость выхода ТЛ от скорости нагрева

До сих пор все результаты, подтверждающие существование механизма тушения люминесценции, связанного с глубокими ловушками, были получены при изменении состояния заселенности глубоких центров типа II и IV. Еще одним центром захвата, способным участвовать в конкурирующих процессах взаимодействия с основными ловушками, является ловушка типа I, обуславливающая так называемый «хромовый» пик при 570 К. В данной работе исследовалось влияние заполнения ловушек этого типа на зависимость светосуммы основного пика от скорости нагрева в АДК оксида алюминия. Ловушка, связанная с ионами хрома, заполнялась УФ-излучением при температуре 490 К. Как показали наши исследования, при такой температуре заполнение более глубоких ловушек является незначительным, что позволяет избирательно оценить вклад «хромовых» ловушек в изменение ТЛ пика при 450 К. На Рисунке 4.4 приведена кривая ТЛ, соответствующая изучаемому пику, при данных условиях возбуждения.

На Рисунке 4.5 приведены зависимости светосуммы основного пика от скорости нагрева при различных состояниях заселенности «хромовой» ловушки. Видно, что заполнение глубокой ловушки вызывает уменьшение степени зависимости светосуммы основного пика от скорости нагрева, как это ранее наблюдалось для более глубоких ловушек. Опустошение «хромовой» ловушки приводит к восстановлению исходной зависимости выхода ТЛ в основном пике. Полученные результаты показывают, что в процессе термостимуляции существует температурно зависимое конкурирующее взаимодействие между основными ловушками и глубокими ловушками типа I, связанными с ионами хрома, в анион-дефектном оксиде алюминия. При этом, поскольку изменение вида кривых выхода ТЛ при заполнении «хромовых» (Рисунок 4.5) и более глубоких электронных ловушек [128-131] идентично, можно предположить наличие в спектре ловушек, ответственных за пик ТЛ при 570 К в АДК оксида алюминия, электронных составляющих. Знак рекомбинационного процесса при генерации ТЛ пика при

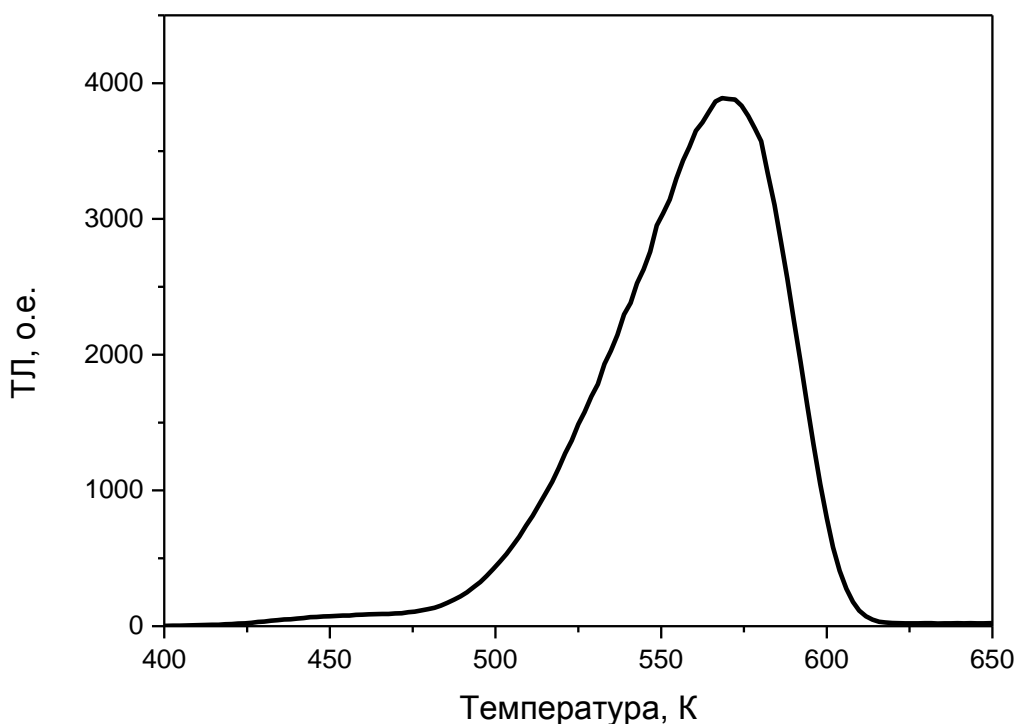
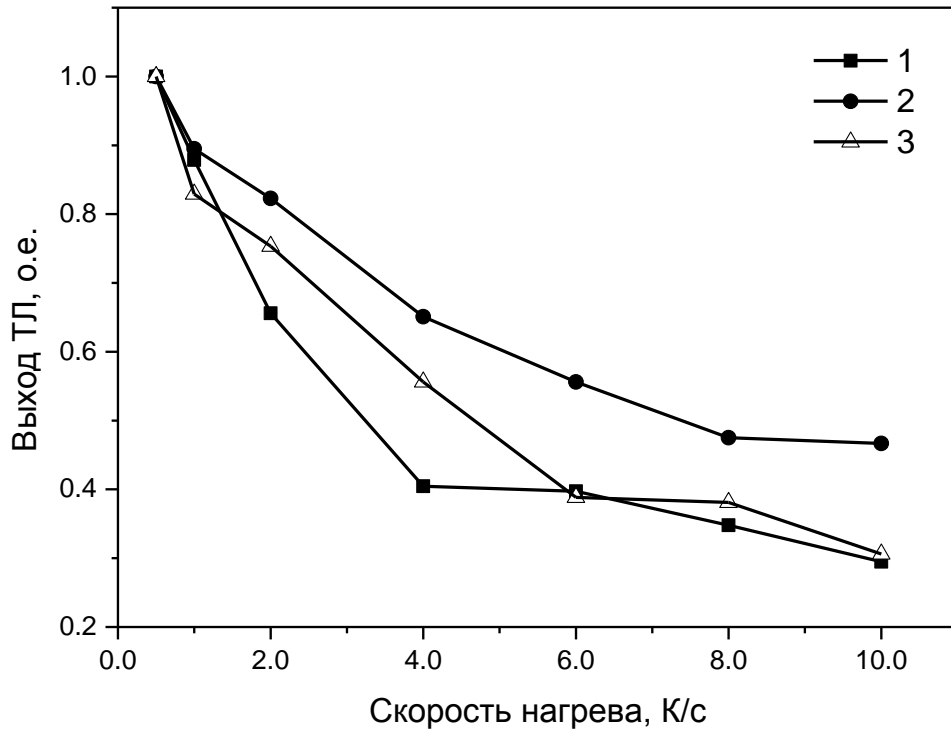


Рисунок 4.4 – Пик ТЛ при 570 К, связанный с глубокими ловушками типа I, после возбуждения УФ-излучением при 490 К. Скорость нагрева 2 К/с

570 К нельзя считать окончательно установленным, поскольку существуют литературные данные, доказывающие присутствие ионов хрома в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  как в четырех-, так и в двухвалентном состоянии [346,347,453-455]. При опустошении электронов (дырок) из «хромовой» глубокой ловушки типа I ионы хрома  $\text{Cr}^{4+}$  ( $\text{Cr}^{2+}$ ) меняют свое зарядовое состояние, превращаясь в  $\text{Cr}^{3+}$ , который является центром свечения.

#### 4.2.4 ФТВ основного пика АДК оксида алюминия после заполнения глубоких ловушек импульсным электронным пучком

С температурным тушением люминесценции связан еще один аномальный эффект в исследуемых кристаллах, который не описывается стандартной двухуровневой моделью ТЛ – падение величины средней энергии активации ТЛ в



1 – ловушка специально не заполнялась; 2 – ловушка частично заполнена УФ-излучением при 490 К; 3 – ловушка опустошена путем отжига до  $T=670$  К

Рисунок 4.5 – Зависимости светосуммы основного пика от скорости нагрева для различных состояний заселенности «хромовой» ловушки

пределах дозиметрического пика от 1,3 до 0,4 эВ при ФТВ [93,448-450]. Ранее было обнаружено, что при заполнении глубоких электронных ловушек типа II и IV УФ-излучением относительная величина этого падения уменьшается [128-131]. В настоящей работе данный эффект был исследован при заполнении глубоких ловушек импульсным пучком электронов. Ранее (Глава 3, раздел 3.1.4) было показано, что, в отличие от УФ-возбуждения, данный вид излучения изменяет состояние заселенности всех типов глубоких центров в исследуемом материале.

Результаты приведены на Рисунке 4.6. Видно, что при ФТВ основной пик при 450 К в образцах с заполненными глубокими ловушками имеет сложную неэлементарную структуру и характеризуется уширением в высокотемпературную область. Данный результат аналогичен изменению формы пика в режиме



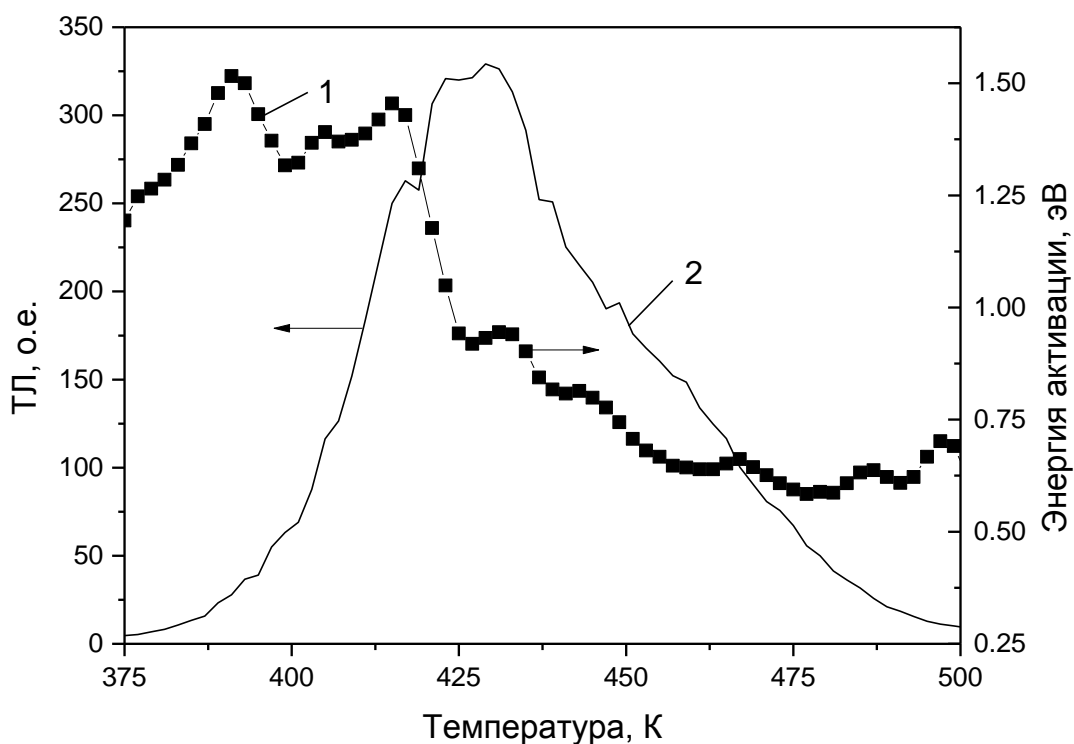


Рисунок 4.6 – Зависимость энергии активации от температуры при ФТВ (1) и ТЛ основного пика при 450 К (2) после заполнения глубоких ловушек импульсным электронным пучком при комнатной температуре (30 кГр)

линейного нагрева после заполнения глубоких ловушек импульсным электронным пучком (Глава 3, Рисунок 3.17). Также видно, что в низкотемпературной части пика наблюдается падение энергии активации от 1,4 до 0,6 эВ, как это наблюдалось ранее для образцов с незаполненными глубокими ловушками [93,450]. При этом в пределах высокотемпературной части пика (450 – 500 К), которая не наблюдается у исходных образцов, падение энергии активации практически отсутствует и составляет примерно постоянную величину 0,6 эВ. Ранее было показано, что уменьшение относительной величины падения энергии активации в пределах пика вплоть до полного исчезновения этого эффекта происходит за счет ослабления конкурирующего влияния предварительно заполненных глубоких ловушек на стадии термостимуляции [128-131]. Наличие падения энергии активации при 400 – 450 К и его отсутствие при 450 – 500 К после заполнения глубоких ловушек

импульсным электронным пучком может свидетельствовать о том, что более существенным является конкурирующее взаимодействие с участием ловушек, ответственных за высокотемпературную часть ТЛ основного пика.

Таким образом, результаты данного раздела подтверждают наличие температурной зависимости эффективности конкурирующего взаимодействия основной и глубоких электронных ловушек типа I, II и IV на стадии термостимуляции в анион-дефектном оксиде алюминия. Данная зависимость является одной из причин температурного тушения люминесценции и связанных с ним эффектов уменьшения светосуммы с ростом скорости нагрева и падения энергии активации при ФТВ в исследуемом материале.

### **4.3 Эффекты, связанные с тушением ТЛ глубоких ловушек**

До сих пор особенности ТЛ анион-дефектного оксида алюминия, связанные с тушением люминесценции, изучались только для основного ТЛ пика при 450 К. Вместе с тем, обнаружение эффектов, связанных с тушением люминесценции, в пиках ТЛ, связанных с глубокими центрами захвата, позволит получить доказательства универсальности существования температурно-зависимых процессов конкуренции между ловушками различных типов в анион-дефектном оксиде алюминия.

#### **4.3.1 «Хромовый» пик при 570 К [456,457]**

Особенности ТЛ, связанные с тушением люминесценции, нами были детально изучены для пика ТЛ при 570 К, обусловленного присутствием глубоких ловушек типа I. Для этого пика ранее было обнаружено падение светосуммы с ростом скорости нагрева при облучении дозой 0,5 Гр гамма-излучения  $^{60}\text{Co}$  [398]. Результаты наших исследований показали, что в пике ТЛ при 570 К, возбуждаемом УФ излучением при 490 К, наблюдается также падение величины средней энергии активации при ФТВ (Рисунок 4.7). При этом максимальное значение энергии

активации (0,87 эВ) оказывается существенно меньшим по сравнению с измеренным методом подгонки кривой ТЛ (1,6 эВ) [281]. Таким образом, полученные аномальные особенности ТЛ в пике при 570 К сходны с наблюдаемыми для основного пика.

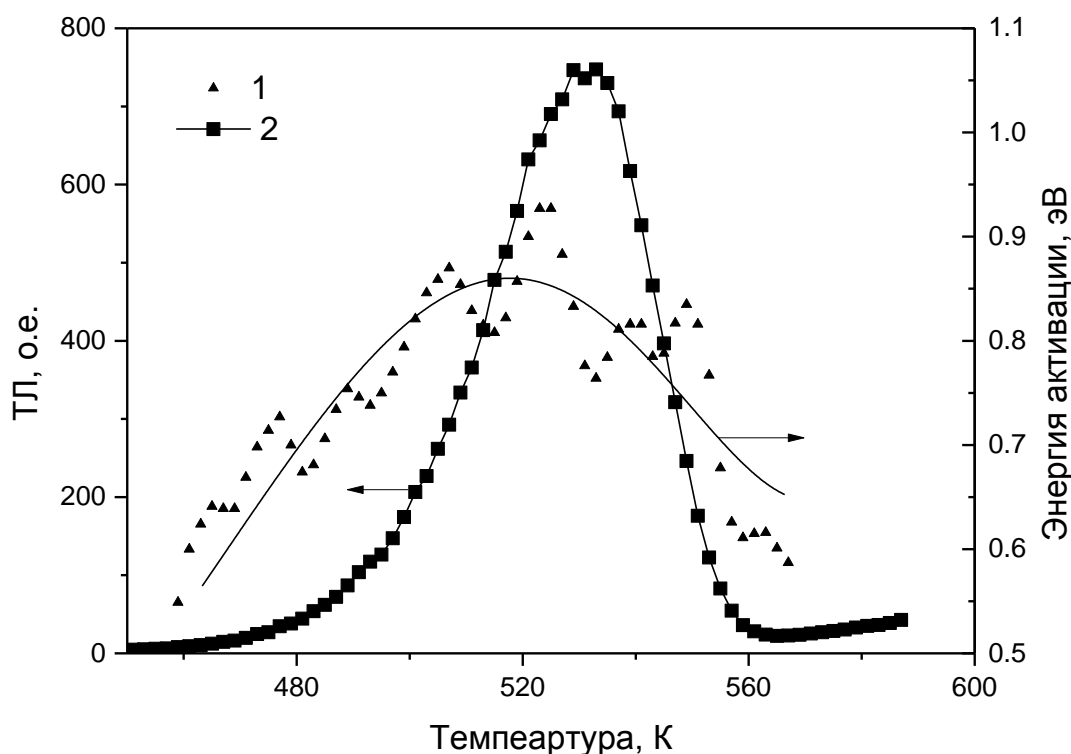


Рисунок 4.7 – Температурная зависимость средней энергии активации ТЛ пика при 570 К при ФТВ (1); кривая ТЛ (2)

Для выяснения роли более глубоких ловушек в формировании эффектов, связанных с тушением ТЛ «хромового» пика, в настоящей диссертационной работе исследовалась зависимость выхода ТЛ в пике при 570 К от скорости нагрева при высокодозном облучении (более 10 Гр). Ранее было установлено, что при таком облучении, наряду с «хромовыми» центрами, меняют свою заселенность и более глубокие ловушки в АДК оксида алюминия (Глава 3, раздел 3.1). Следует отметить, что после облучения малыми дозами, в частности, бета-источника (до 1 Гр), пик ТЛ при 570 К не наблюдался. Поведение зависимости светосуммы от скорости нагрева в различных пиках ТЛ исследуемого материала при высокодозном облучении

представляет и самостоятельный интерес, поскольку ранее такие исследования не проводились. Поэтому в настоящей работе данный эффект изучался одновременно для двух ТЛ пиков: основного при 450 К и «хромового» при 570 К.

В качестве источника для создания высоких доз нами использовалось излучение импульсного электронного пучка. Для исследований были взяты образцы АДК оксида алюминия, имеющие приблизительно одинаковую полуширину основного пика при 450 К, поскольку ее величина может влиять на вид зависимости выхода ТЛ в этом пике от скорости нагрева изучаемых кристаллов [130]. Использовались образцы с узким пиком (полуширина 37 – 40 К при скорости нагрева 2 К/с).

Типичные кривые ТЛ для трех исследуемых образцов после возбуждения импульсным электронным пучком приведены на Рисунке 4.8. Установлено, что на кривых ТЛ всех исследуемых образцов наблюдался основной дозиметрический пик *A* при 450 К и пик *B* при 570 К, связанный с глубокой ловушкой типа I. В ряде образцов (в частности, №2 на Рисунке 4.8) регистрировался также пик *C* при 700 К от глубокой электронной ловушки типа II. Интенсивности пиков *A* и *B* существенно различались в исследуемой партии образцов, однако их температурное положение было практически идентичным.

На Рисунке 4.9 приведены зависимости светосуммы пика при 450 К от скорости нагрева для трех исследуемых образцов. Видно, что данные зависимости у разных образцов совпадают и идентичны известной зависимости выхода ТЛ данного пика от скорости нагрева при облучении низкой дозой [445-447].

Иная картина наблюдается при изучении влияния скорости нагрева на выход ТЛ в пике при 570 К (Рисунок 4.10). Видно, что исследуемые зависимости в пике *B* существенно варьируются от образца к образцу, несмотря на идентичность температурного положения этого пика.

Полученные зависимости были использованы для расчета параметров температурного тушения люминесценции (энергии активации *W* и константы *C*) методом Монте-Карло [458]. Вначале генерировались случайным образом в

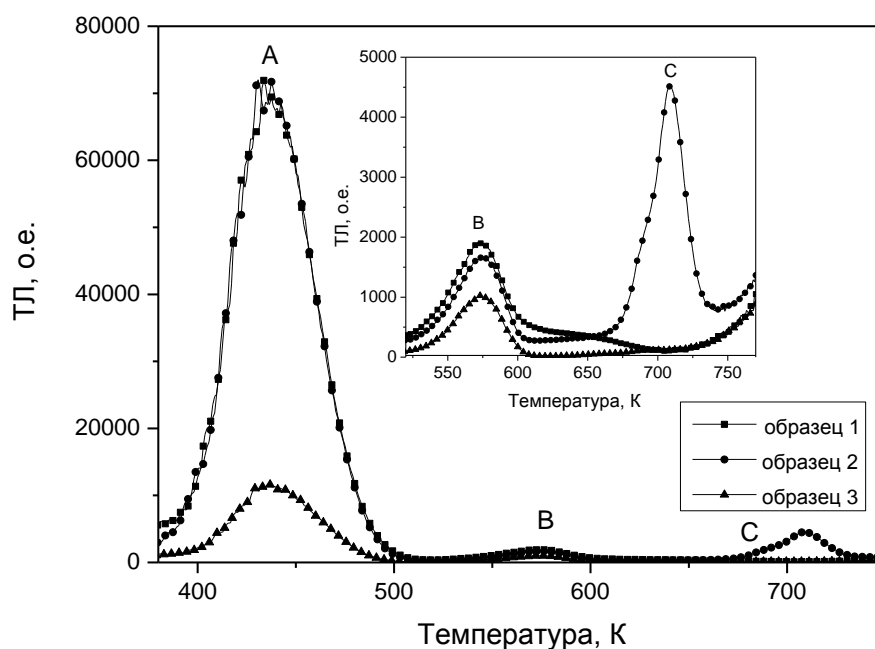


Рисунок 4.8 – Типичные кривые ТЛ для трех образцов АДК оксида алюминия, облученных импульсным электронным пучком дозой 30 кГр. На врезке – эти же кривые, изображенные более детально в диапазоне  $T = 520 - 770$  К

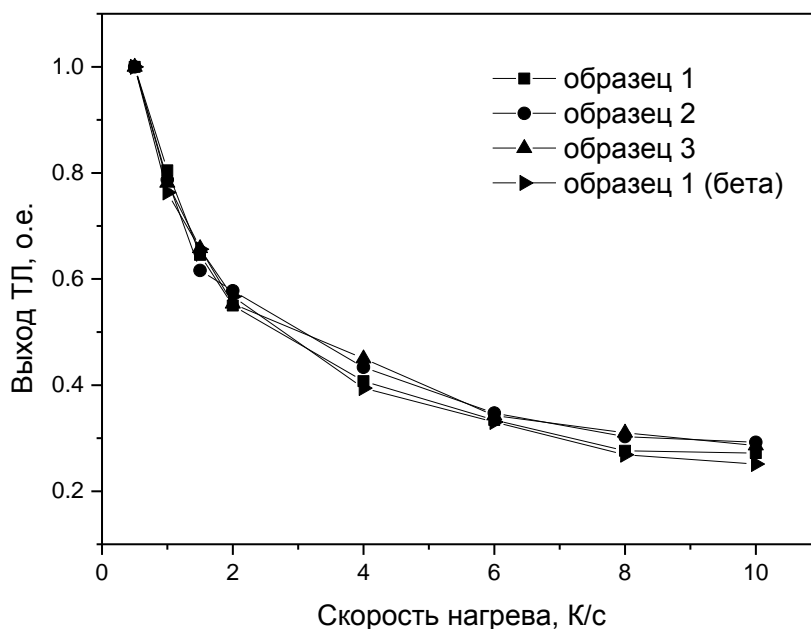


Рисунок 4.9 – Зависимости светосуммы основного пика ТЛ при 450 К от скорости нагрева исследуемых образцов, облученных импульсным электронным пучком (30 кГр) и образца 1, облученного бета-источником (8 мГр)

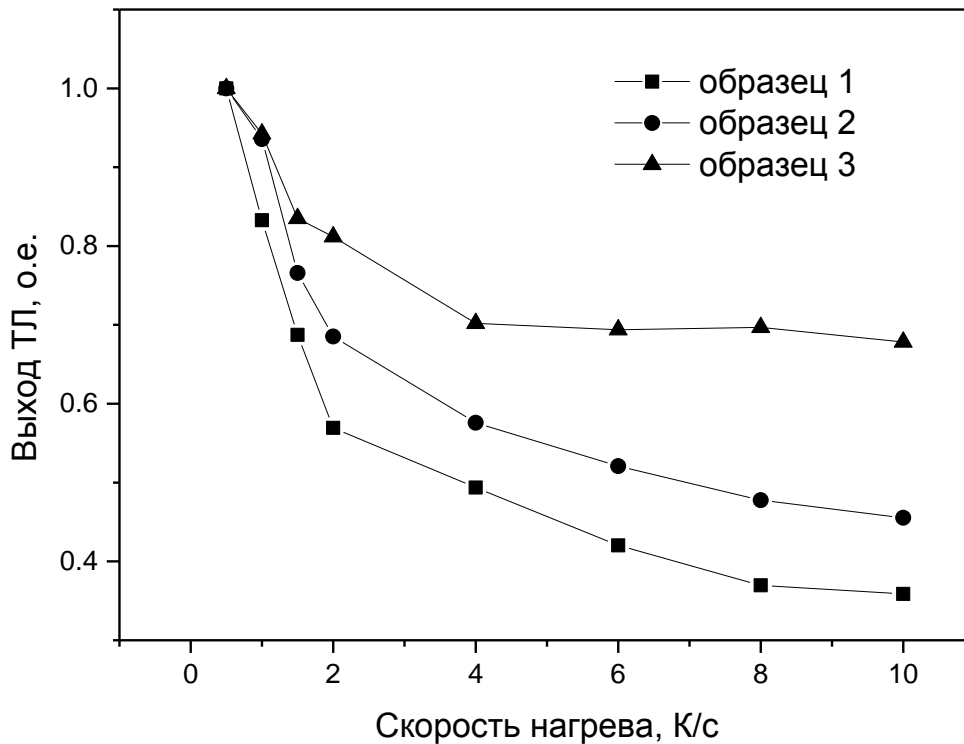


Рисунок 4.10 – Зависимости светосуммы пика ТЛ при 570 К от скорости нагрева образцов, облученных импульсным электронным пучком (30 кГр)

выбранном диапазоне пары значений  $W$  и  $C$ . Затем рассчитывались кривые ТЛ без учета тушения ( $I_{TL}$ ) по формуле:

$$I_{TL}(\beta_i, T) = I(\beta_i, T) / \eta(C, W, T), \quad (4.6)$$

где  $I$  – экспериментально снятая кривая ТЛ,  $\beta_i$  –  $i$ -я скорость нагрева,  $\eta$  – функция тушения Мотта-Зейтца (1.19).

Далее определялись светосуммы кривых ТЛ без учета тушения ( $I_{TL}$ ) при разных скоростях нагрева. Окончательные параметры  $W$  и  $C$  соответствовали случаю, когда полученные светосуммы оказывались практически идентичными при минимуме среднеквадратического отклонения  $S$  их величины при вариации скорости нагрева. Результаты расчета параметров тушения приведены в Таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Параметры тушения люминесценции в АДК оксида алюминия

Пик	Образец 1			Образец 2			Образец 3			Образец 1 (бета-облучение)		
	$W$ , эВ	$C$	$S$ , %	$W$ , эВ	$C$	$S$ , %	$W$ , эВ	$C$	$S$ , %	$W$ , эВ	$C$	$S$ , %
<i>A</i>	1,01	$3,1 \cdot 10^{11}$	4,8	1,03	$2,8 \cdot 10^{11}$	4,5	1,02	$4,8 \cdot 10^{11}$	5,2	1,00	$2,9 \cdot 10^{11}$	3,0
<i>B</i>	0,57	$1,7 \cdot 10^9$	6,1	0,44	$1,3 \cdot 10^{10}$	3,8	0,90	$2,3 \cdot 10^7$	4,7	-	-	-

Данные таблицы показывают, что параметры тушения ТЛ основного пика *A* практически идентичны для всех исследуемых образцов. При этом их значения достаточно хорошо согласуются с литературными данными ( $W=1,1$  эВ,  $C=10^{11} - 10^{12}$ ) [451,452], где они определялись путем аппроксимации зависимости выхода люминесценции от температуры по формуле Мотта-Зейтца. Вместе с тем, из Таблицы 4.1 также следует, что параметры тушения ТЛ пика *B* существенно отличаются от параметров тушения ТЛ пика *A*, а также варьируются от образца к образцу в соответствии с Рисунком 4.10.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что механизм температурного тушения в анион-дефектном оксиде алюминия сложный и не может быть описан в рамках одной лишь теории внутрицентрового тушения люминесценции. В последнем случае параметры тушения ТЛ пиков *A* и *B* были бы идентичны и не менялись бы от образца к образцу (для пика *B*). Можно предположить, как это было сделано ранее для основного пика, что падение выхода ТЛ с ростом скорости нагрева в пике при 570 К связано с конкурирующим захватом носителей на более глубокие ловушки. При этом различия в ходе этих зависимостей от образца к образцу могут быть обусловлены различной степенью заселенности конкурирующих глубоких центров захвата при высокодозном облучении. Такими центрами, в частности, могут являться ловушки типа II, ответственные за ТЛ пик *C* при 700 К. Так, из Рисунка 4.8 видно, что интенсивность пика *C* сильно отличается у разных образцов. Она максимальна у образца 2, а у образца 1 данный пик не наблюдается. Совпадение зависимостей выхода ТЛ

образцов от скорости нагрева для основного пика  $A$  можно объяснить тем, что рассматриваемый эффект в данном случае обусловлен конкурирующим взаимодействием основных ловушек с глубокими центрами, которые не заполняются при возбуждении электронным пучком или заполняются незначительно. В частности, такими ловушками могут быть центры, ответственные за пик ТЛ при 735 К после облучения образца УФ-излучением и входящие в состав глубоких ловушек типа II, которые, как было установлено ранее, имеют сложную структуру (Глава 3, раздел 3.1). Этот пик не наблюдается при облучении исследуемых образцов электронным пучком (Рисунок 4.8).

Таким образом, полученные результаты указывают на наличие процесса температурно зависимого конкурирующего взаимодействия глубоких ловушек типа I с еще более глубокими центрами. Процессы такого взаимодействия обуславливают эффект температурного тушения и связанные с ним особенности ТЛ. При этом степень проявления этих особенностей может зависеть от степени заселенности глубоких ловушек.

#### 4.3.2 Пик при 735 К [456]

Анализируемые аномальные особенности ТЛ, связанные с температурным тушением люминесценции, были обнаружены нами и в пике при 735 К, обусловленным присутствием глубоких ловушек типа II. На Рисунке 4.11 приведена зависимость светосуммы данного пика от скорости нагрева. ТЛ данного пика возбуждалась УФ-излучением при 600 К. Видно, что выход ТЛ уменьшается в два раза при изменении скорости от 0,5 до 8 К/с.

При изучении кинетики ТЛ пика при 735 К методом ФТВ наблюдалось аномально низкое значение средней энергии активации  $\langle E \rangle \sim 0,9$  эВ (Рисунок 4.12). Данное значение оказалось существенно меньше, чем определенное методом подгонки кривой (2,06 эВ) (Глава 3, раздел 3.1). В отличие от основного пика и пика при 570 К, заметного падения величины  $\langle E \rangle$  в пределах изучаемого пика не было



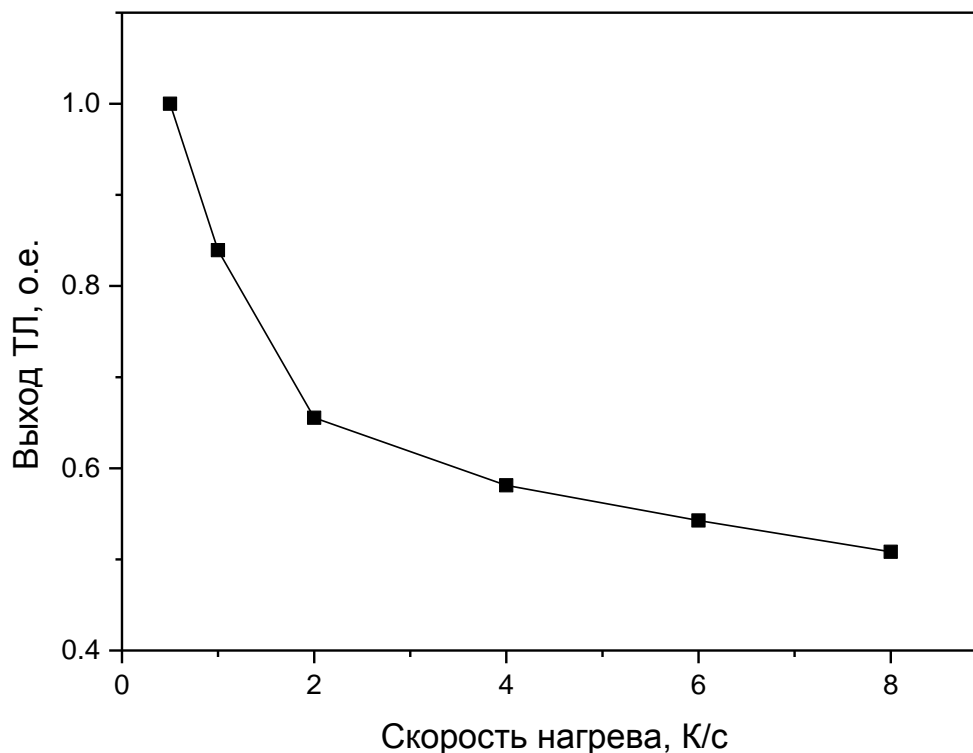


Рисунок 4.11 – Зависимость светосуммы пика ТЛ при 735 К от скорости нагрева АДК оксида алюминия

обнаружено. Таким образом, экспериментально наблюдаемые закономерности (зависимость выхода ТЛ от скорости нагрева и несоответствие величин энергии активации ТЛ при 735 К, измеренной разными методами) качественно не отличаются от двух других пиков ТЛ при 450 и 570 К. Это позволяет предполагать существование температурно зависящего конкурирующего взаимодействия между глубокой ловушкой типа II, ответственной за пик ТЛ при 735 К, и еще более глубокими центрами захвата, как это имеет место для основных ловушек и глубоких центров типа I.

Существование конкурирующего взаимодействия глубоких ловушек типа II с более глубокими центрами захвата было подтверждено позднее другими авторами [404]. Обнаружено, что на ТЛ в районе 735 К существенно влияет состояние заселенности ловушек, термическая глубина которых превышает 823 К.

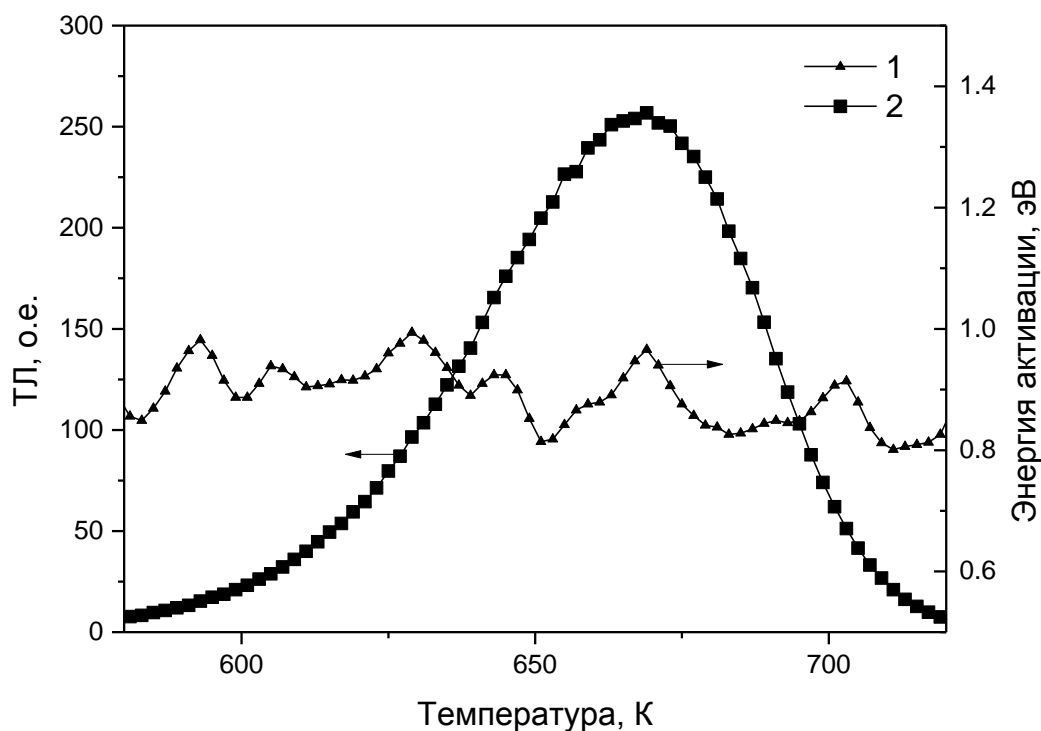


Рисунок 4.12 – Температурная зависимость средней энергии активации ТЛ пика при 735 К при ФТВ (1) и кривая ТЛ (2)

Заполнение последних приводит к деформации формы пика при 735 К, указывая на его сложную структуру. Кроме того, соотношение интенсивности ТЛ между компонентами пика при 735 К изменяется сложным и неоднозначным образом при заполнении более глубоких ловушек: ТЛ одних компонентов растет, а других падает. Изохронный отжиг образцов с контролем ТЛ чувствительности в пике при 735 К при заполненных более глубоких ловушках показал наличие еще более глубокой ловушки, опустошающейся при 1073 – 1123 К и конкурирующей с ловушками, ответственными за пик ТЛ около 735 К. Следует отметить, что данный температурный диапазон близок к высвечиванию глубоких ловушек типа V, предположение о существовании которых было сделано в настоящей диссертационной работе (Глава 3, раздел 3.3). В пользу существования конкуренции в захвате носителей заряда между различными типами глубоких

ловушек свидетельствует также обнаруженное в работе [133] сверхлинейное поведение выхода ТЛ пиков при 320, 450, 505 и 650 °С.

#### **4.4 Особенности фототрансферной термолюминесценции [412,459,460]**

Модель, рассматриваемая в данной главе, основана на двух предположениях. Первым из них является возможность захвата глубокими ловушками носителей, освобождаемых при измерении ТЛ основного пика при 450 К. Второе заключается в температурной зависимости эффективности этого захвата. До сих пор эти предположения основывались в основном на косвенных наблюдениях. В них глубокие ловушки предварительно заполнялись с помощью искусственного приема (облучения каким-либо источником), а не непосредственно в процессе регистрации ТЛ в основном пике. В этой связи серьезной поддержкой рассматриваемой модели явилось бы прямое наблюдение переселения зарядов при считывании ТЛ в основном пике на глубокие ловушки. Экспериментальные доказательства реальности таких процессов были получены с помощью анализа влияния скорости нагрева на выход ФТТЛ.

Методика эксперимента заключалась в следующем. Образец АДК оксида алюминия облучался малой тестовой дозой бета-излучения (32 мГр), при которой не происходило значительного заполнения глубоких ловушек. Далее осуществлялся предварительный нагрев от 300 до 600 К с заданной скоростью, которая варьировалась, и измерялся выход ТЛ в основном пике. В процессе нагрева происходило опустошение дозиметрических и заполнение глубоких ловушек. Далее образцы с заполненными таким образом глубокими ловушками подвергались оптическому возбуждению ( $\lambda=470$  нм) при комнатной температуре. После этого регистрировалась ФТТЛ при линейном нагреве с постоянной скоростью 2 К/с. На заключительном этапе ловушки опустошались с помощью высокотемпературного отжига (900 °С, 15 минут).

В рамках рассматриваемых модельных представлений заполнение глубоких ловушек должно возрасти при увеличении скорости предварительного нагрева образцов при считывании ТЛ основного пика, поскольку рост скорости приводит к сдвигу пика в высокотемпературную область, где возрастает вероятность захвата носителей на глубокие центры. При последующей оптической стимуляции сходным образом должен увеличиваться и выход ФТТЛ в пике при 450 К. Зависимость выхода ФТТЛ от скорости предварительного нагрева образца приведена на Рисунке 4.13 (кривая 1). Для сравнения здесь приведена аналогичная зависимость для выхода ТЛ в основном пике (кривая 2), которая объясняется в рамках тех же модельных представлений ([128-131] и раздел 4.2 настоящей диссертационной работы). Видно, что в диапазоне скоростей нагрева 0,5 – 10 К/с выход ФТТЛ возрастает в пять раз. При этом относительное его изменение совпадает с величиной падения выхода ТЛ. Таким образом, данные Рисунка 4.13 доказывают существование процесса температурно-зависимого захвата носителей на глубокую ловушку в процессе термостимуляции, в частности, обуславливающего падение светосуммы пика ТЛ при 450 К и увеличение выхода ФТТЛ с ростом скорости нагрева.

Концентрация носителей заряда в глубокой ловушке могла быть увеличена, при прочих равных условиях, путем многократных циклов «облучение – измерение ТЛ основного пика». На Рисунке 4.14 для образцов, облученных одинаковой дозой, приведена зависимость выхода ФТТЛ в пике при 450 К при различных скоростях предварительного нагрева от числа циклов накопления носителей заряда в глубокой ловушке. Из этого рисунка видно, что выход ФТТЛ, пропорциональный концентрации заряда в глубокой ловушке, возрастает при увеличении числа циклов «облучение - измерение ТЛ», а также при повышении скорости предварительного нагрева облученных образцов. Эксперименты показали, что переселение носителей заряда на глубокую ловушку в процессе регистрации ТЛ имеет место даже в диапазоне относительно низких для дозиметрических измерений скоростях нагрева кристаллов (1 – 2 К/с).

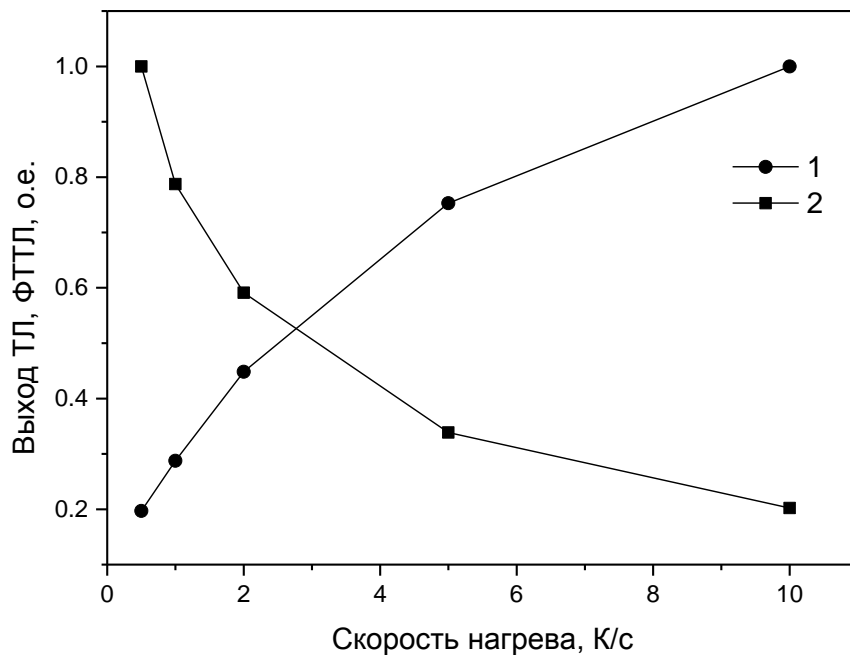


Рисунок 4.13 – Зависимость выхода ФТТЛ (1) и ТЛ (2) в пике при 450 К от скорости нагрева

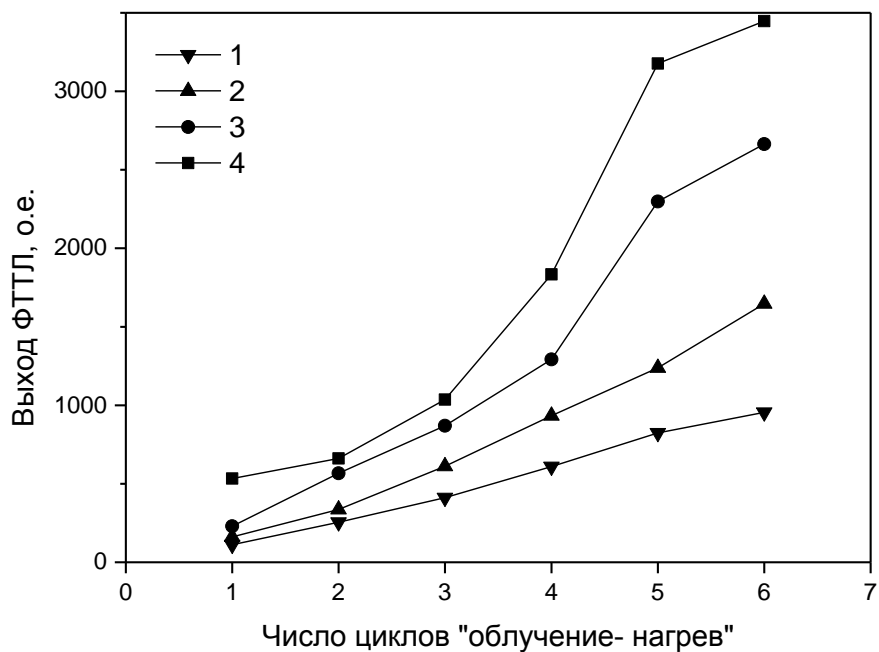


Рисунок 4.14 – Зависимость выхода ФТТЛ в пике при 450 К образцов АДК оксида алюминия от числа циклов «облучение – измерение ТЛ» Скорость нагрева: 1 – 1 К/с, 2 – 2 К/с, 3 – 5 К/с, 4 – 10 К/с).

Для определения типа глубоких ловушек, являющихся источником носителей заряда при формировании ФТТЛ, нами были проведены специальные эксперименты. Глубокие ловушки заполнялись, как и ранее, при опустошении основной при нагреве со скоростью 10 К/с. Однако в этом случае конечная температура при считывании ТЛ не ограничивалась диапазоном высвечивания основного пика (600 К), а повышалась в каждом цикле измерений ступенчато с шагом, равным 10 К, вплоть до 800 К. После каждой ступени подъема температуры измерялась ФТТЛ.

Результаты этих измерений приведены на Рисунке 4.15. Видно, что выход ФТТЛ падает практически до нуля в диапазоне температур опустошения глубокой ловушки типа II (650 – 800 К). Это дает основание утверждать, что электронная глубокая ловушка типа II заполняется при термостимулированном опустошении основной ловушки и что именно с нее производилось фотостимулированное переселение на основную ловушку зарядов, ответственных за появление ФТТЛ.

Таким образом, из приведенных выше результатов исследования ФТТЛ следует, что эффективность заполнения электронной глубокой ловушки типа II в процессе нагрева образца оказывается зависимой от температуры, что подтверждает базовые положения модели конкурирующих электронных ловушек (Рисунок 4.1), описывающей механизм люминесценции исследуемых кристаллов.

#### **4.5 Роль глубоких ловушек в формировании сверхлинейности дозовой зависимости ТЛ отклика [461-463]**

В главе 3 для АДК оксида алюминия были установлены наличие участка сверхлинейного роста выхода ТЛ основного пика при 450 К с увеличением дозы, связь сверхлинейности с ТЛ сенситизацией, а также влияние на нее степени заселенности глубоких ловушек. Была дана интерпретация этих эффектов в рамках известной модели конкурирующих электронных ловушек. Ключевой особенностью обсуждаемой в настоящей главе модифицированной модели,

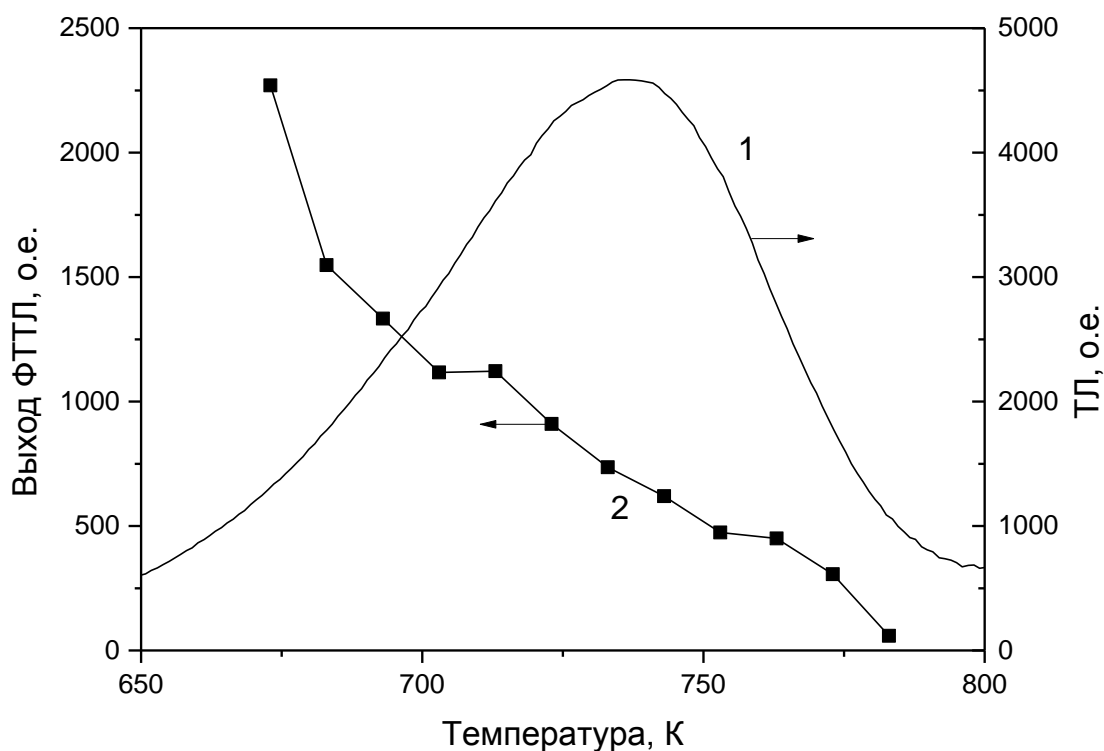


Рисунок 4.15 – Кривая ТЛ (1) глубокой ловушки типа II и зависимость выхода ФТТЛ в пике при 450 К от температуры предварительного нагрева облученных образцов АДК оксида алюминия перед оптической стимуляцией (2)

отличающей ее от описанной в литературе, является зависимость вероятности заполнения глубокой электронной ловушки от температуры. Эта особенность модели позволяет предсказать появление нового эффекта в исследуемых кристаллах – существования связи между степенью сверхлинейности и сенситизации со скоростью нагрева образцов при регистрации ТЛ. Влияние температуры рекомбинации на нелинейность дозовой зависимости выхода ТЛ пика 5 в LiF;Mg,Ti наблюдалось ранее в работах [194,464]. Рост степени сверхлинейности при повышении температуры объяснялся в рамках обобщенной модели конкурирующих дефектов [164] изменением соотношения сечений рекомбинации и захвата на конкурирующие ловушки с ростом скорости нагрева. Для анион-дефектного оксида алюминия этот эффект нуждается в более детальном экспериментальном и теоретическом исследовании.

Эффект влияния скорости нагрева при стимуляции ТЛ на степень сверхлинейности может быть интерпретирован в рамках модели конкурирующих электронных ловушек, учитывающей температурную зависимость их конкурирующего взаимодействия. Известно, что с ростом скорости нагрева пик ТЛ сдвигается в сторону более высоких температур [8], при которых растет коэффициент захвата на глубокие ловушки согласно формуле (4.5). При больших скоростях нагрева глубокие ловушки заполняются более эффективно, захватывая большую часть носителей, освобожденных из основных ловушек. Это приводит к их насыщению при меньших дозах, что обуславливает более раннее появление сверхлинейности. Относительное увеличение выхода ТЛ, вызванное насыщением глубоких ловушек, при этом принимает большее значение, что проявляется в увеличении степени выраженности эффекта сверхлинейности с ростом скорости нагрева.

#### 4.5.1 Результаты эксперимента

Теоретически предсказанный описываемой моделью эффект влияния скорости нагрева на вид зависимости выхода ТЛ от дозы наблюдается экспериментально для АДК оксида алюминия. При проведении экспериментальных исследований ТЛ основного пика возбуждалась бета-излучением. На Рисунке 4.16 приведены фрагменты дозовой зависимости исследуемых кристаллов при скоростях нагрева  $\beta=0,5, 2$  и  $6$  К/с. Видно, что они содержат сверхлинейные области. Наклонные пунктирные линии соответствуют линейному закону изменений, вертикальные – значениям доз перехода от линейной области характеристик к сверхлинейной. Из данных Рисунка 4.16 можно определить пороговые дозы, начиная с которых наблюдается сверхлинейность:  $D_{0.5} = 320$ ,  $D_2=256$  и  $D_6=192$  мГр, где индекс соответствует скорости нагрева. При этом выполняется соотношение  $D_6 < D_2 < D_{0.5}$ . Существенное изменение кривых дозовой зависимости с ростом скорости нагрева проявляется в различной степени



отклонения выхода ТЛ от линейного закона при увеличении дозы. При этом нелинейность дозовой зависимости ТЛ возрастает с ростом скорости нагрева кристаллов, что и предсказывалось ранее, исходя из модельных представлений. Видно также, что с ростом скорости нагрева происходит снижение выхода ТЛ, обнаруженное ранее экспериментально, которое нашло объяснение в рамках рассматриваемой модели конкурирующего взаимодействия основной и глубокой ловушек, как описано выше (раздел 4.2).

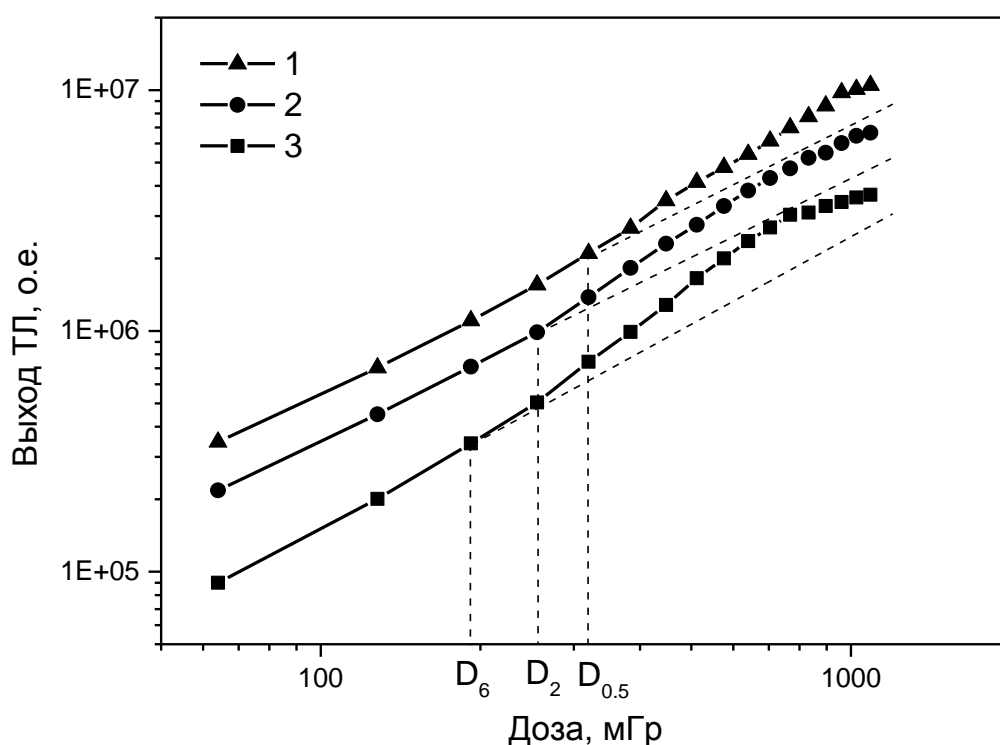


Рисунок 4.16 – Дозовая зависимость выхода ТЛ АДК оксида алюминия, измеренная при трех скоростях нагрева: 1 – 0,5 К/с; 2 – 2 К/с и 3 – 6 К/с

Описанные выше закономерности подтверждаются результатами расчета коэффициентов сверхлинейности  $S_L$  по данным Рисунка 4.16 согласно формуле (1.17). С ростом дозы значения этих коэффициентов увеличиваются, достигая максимума вблизи начала области насыщения дозовой зависимости. При этом наблюдается зависимость величины  $S_L$  от скорости нагрева. Максимальное

значение  $S_L=3,7$  соответствовало  $\beta=6$  К/с. При  $\beta=2$  и  $0,5$  К/с максимальный коэффициент сверхлинейности имел значения  $S_L=2,3$  и  $S_L=2,1$ , соответственно.

Появление сверхлинейного участка дозовой зависимости сопровождается плавным повышением ТЛ чувствительности исследуемых образцов к излучению. Для экспериментального доказательства наличия этого эффекта в процессе получения дозовой зависимости образцы облучались небольшой тестовой дозой бета-излучения (32 мГр). Выход ТЛ, измеряемый в этом случае, принимался за ТЛ чувствительность образцов к излучению. Динамика ее поведения в зависимости от дозы для различных скоростей нагрева приведена на Рисунке 4.17. Видно, что темп роста ТЛ чувствительности максимален в диапазоне доз, соответствующем наибольшей степени сверхлинейности. При этом относительный рост выхода ТЛ увеличивается при возрастании скорости нагрева, как это наблюдалось ранее для степени сверхлинейности. ТЛ чувствительность возрастает при измерении дозовой зависимости относительно исходной величины приблизительно в 3,7 раза при скорости нагрева 6 К/с и в 2,3 раза при 2 К/с. Таким образом, полученный результат свидетельствует о взаимосвязи эффектов ТЛ сенситизации и сверхлинейности и о возрастании степени проявления этих эффектов с ростом скорости нагрева.

#### 4.5.2 Результаты расчета

Теоретическая интерпретация полученных экспериментальных результатов осуществлялась с помощью компьютерного моделирования дозовых зависимостей выхода ТЛ.

Методика расчета дозовых зависимостей требует более детального описания. Энергетическая зонная схема и система дифференциальных кинетических уравнений были полностью аналогичны приведенным в разделе 4.1. Зависимость коэффициента захвата на глубокие электронные ловушки от температуры учитывалась согласно уравнению (4.5). В процессе облучения происходит заполнение основных ловушек электронами. Поскольку в расчетах

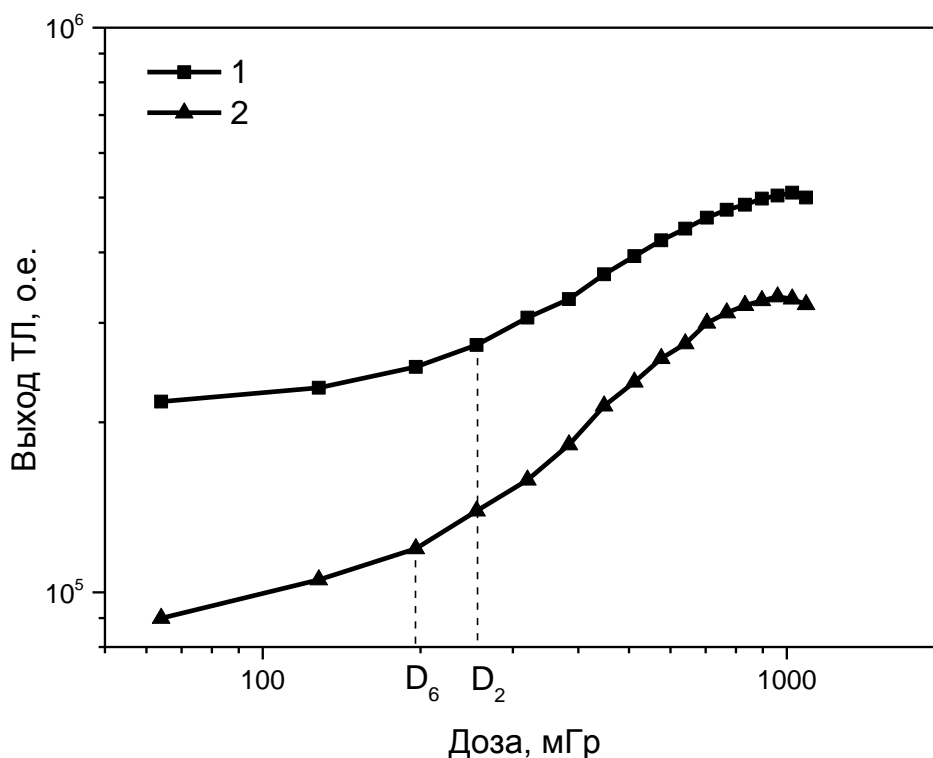


Рисунок 4.17 – Экспериментальные изменения ТЛ чувствительности АДК оксида алюминия к излучению в зависимости от дозы предварительного облучения для двух скоростей нагрева: 1 – 2 К/с; 2 – 6 К/с

анализировалась только стадия термостимуляции и не учитывалась стадия возбуждения, предполагалось, что начальное заполнение основных ловушек ( $n_0$ ) пропорционально поглощенной дозе излучения. При моделировании дозовых зависимостей выхода ТЛ величина  $n_0$  изменялась с некоторым постоянным шагом. Кроме того, в расчетах принималось, что заселенность глубоких ловушек при облучении не изменялась ввиду малости величины  $\delta$  (облучение производилось при комнатной температуре). Особенностью методики расчета являлось то обстоятельство, что концентрация  $F^+$ -центров перед началом эксперимента ( $h_0$ ) была отличной от нуля и достаточно высокой, поэтому можно считать, что она изменялась несущественно при дальнейших циклах «облучение-нагрев» в процессе моделирования дозовых зависимостей. Данное предположение является необходимым условием получения линейного начального участка дозовой

зависимости выхода ТЛ. Известно, что одновременное изменение параметров  $n_0$  и  $h_0$  с дозой в рамках модели конкурирующих электронных ловушек приводит к появлению квадратичной дозовой зависимости [8], что не наблюдалось в наших экспериментах. Следует отметить, что ненулевое начальное значение параметра  $h$  уже использовалось ранее при моделировании дозового ТЛ отклика АДК оксида алюминия [218,219] и согласуется с экспериментальными данными работы [171], в которой изменение концентрации  $F^+$ -центров наблюдалось только вблизи насыщения дозовой зависимости. При моделировании предполагалось, что температура изменяется по линейному закону:  $T = T_0 + \beta t$ , где  $\beta$  – скорость нагрева.

Остановимся подробнее на критериях выбора параметров рассматриваемой модели. Значения энергии активации ( $E$ ) и частотного фактора ( $S$ ) выбирались близкими к приведенным в работах [130,131,410], где они определялись различными методами. Эти параметры принимали следующие значения:  $E=1,3$  эВ,  $S=10^{13}$  с<sup>-1</sup>. Параметры тушения люминесценции ( $W=1,1$  эВ и  $C=10^{11}$ ) были близки к данным работ [451,452], в которых они были рассчитаны путем аппроксимации кривых тушения ФЛ функцией Мотта-Зейтца. Обоснованием выбора значений коэффициентов переходов ( $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\delta_0$ ) и концентраций ловушек ( $M$  и  $N$ ) являлось то, что ранее их величины были использованы для моделирования зависимости выхода ТЛ от скорости нагрева и степени заполнения глубоких ловушек, которые оказались близкими к наблюдаемым экспериментально [128-131]. Для коэффициента повторного захвата и концентрации глубоких ловушек использовались уже апробированные значения:  $\alpha=10^{-14}$  см<sup>3</sup>с<sup>-1</sup>,  $M=10^{14}$  см<sup>-3</sup>. Величина  $h_0$  задавалась равной  $10^{14} - 10^{15}$  см<sup>-3</sup>, что сравнимо с экспериментально найденными по спектрам оптического поглощения концентрациями  $F^+$ -центров в исследуемых кристаллах [275]. Поскольку при таких начальных значениях  $h$  существенно увеличивается вероятность рекомбинации, для обеспечения соотношения вероятностей захвата на ловушки и рекомбинации, близкого к ранее использованному [128-131], коэффициент рекомбинации был уменьшен до

величины  $\gamma=5 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3\text{с}^{-1}$  по сравнению с работами [128-131], концентрация основных ловушек составила  $N=10^{15} \text{ см}^{-3}$ , коэффициент захвата на глубокие ловушки –  $\delta_0=10^{-11} \text{ см}^3\text{с}^{-1}$ .

Следует отметить, что выбранные значения коэффициентов переходов, за исключением коэффициента  $\alpha$ , близки к диапазону величин сечений захвата носителей, характерному для нейтральных центров. Величины коэффициентов переходов и концентраций ловушек не являются специфическими для исследуемых кристаллов. Определение их точных значений на данном этапе исследований является затруднительным ввиду того, что природа как основных, так и глубоких ловушек в анион-дефектном оксиде алюминия не установлена. Вместе с тем, как показали дальнейшие исследования, выбранные значения этих параметров в рамках используемых моделей обеспечивают хорошее качественное, а в ряде случаев, и количественное описание экспериментальных результатов.

Моделирование дозовых зависимостей выхода ТЛ в пике при 450 К производилось в следующей последовательности:

1) задавалось исходное заполнение дозиметрических ловушек  $n_0$ , концентрация центров свечения  $h_0$  и начальная концентрация носителей в глубоких ловушках  $m_0$ ;

2) решалась система уравнений (4.1) – (4.4) численным методом Гира и рассчитывалась зависимость  $I(T)$  при изменении температуры от 300 до 600 К с заданной скоростью нагрева (кривая термовысвечивания). Выход ТЛ, соответствующий дозе, определяемой параметром  $n_0$ , рассчитывался как площадь под кривой;

3) по результатам решения системы определялась конечная заселенность глубокой ловушки  $m^*$  после нагрева образца до  $T=600$  К. Это значение использовалось в качестве  $m_0$  в следующем цикле нагрева;

4) п. 1 – 3 повторялись для других значений исходного заполнения основных ловушек при изменении величины  $n_0$  с постоянным шагом.

Результаты расчета дозовых зависимостей выхода ТЛ при разных скоростях нагрева приведены на Рисунке 4.18. По оси абсцисс отложен десятичный логарифм величины дозы  $D$ , которая принималась численно равной заселенности основных ловушек  $n_0$  ( $\text{см}^{-3}$ ). Подобное представление дозовых характеристик использовалось ранее в литературе [195]. Наклонные штриховые линии соответствуют линейной аппроксимации начальных участков дозовых зависимостей. Как и ранее,  $D_{0.5}$ ,  $D_2$ ,  $D_6$  – пороговые значения доз, при которых начинается сверхлинейный участок. Видно, что выполняется соотношение  $D_6 < D_2 < D_{0.5}$ , что согласуется с ранее полученными экспериментальными данными (Рисунок 4.16).

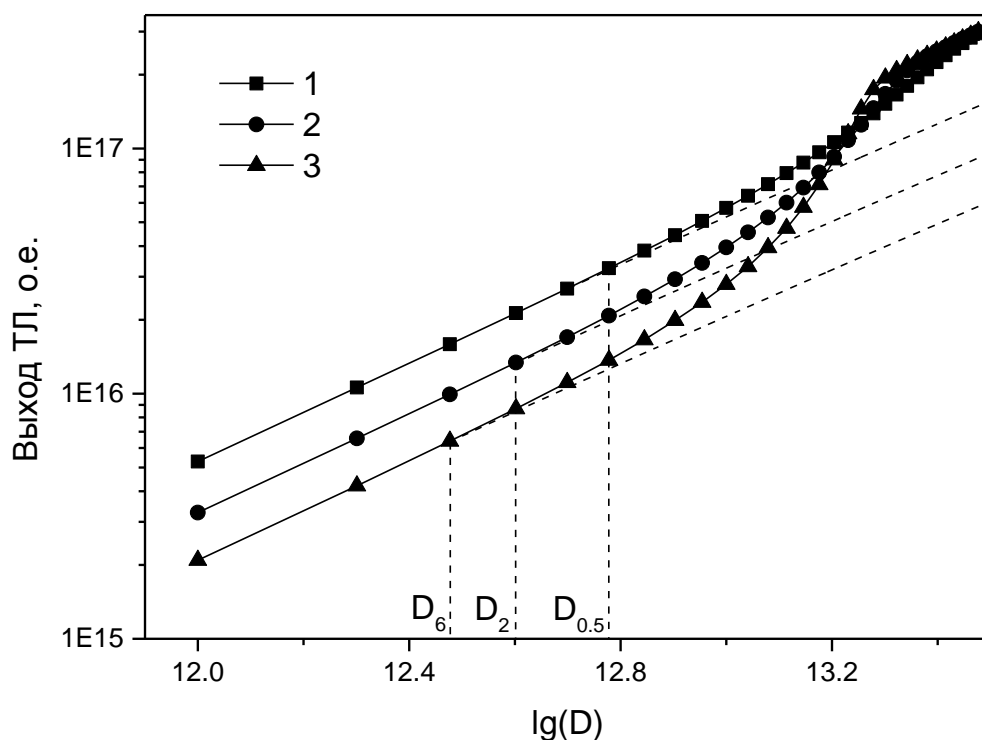


Рисунок 4.18 – Дозовые зависимости выхода ТЛ, рассчитанные при разных скоростях нагрева: 1 – 0,5 К/с; 2 – 2 К/с; 3 – 6 К/с. Начальная концентрация  $F^+$ -центров  $n_0=10^{14} \text{ см}^{-3}$ .  $m_0=0$

Для количественной оценки степени влияния скорости нагрева на сверхлинейность дозовых зависимостей были рассчитаны кривые изменения коэффициента сверхлинейности  $S_L$  с дозой при разных скоростях нагрева по

формуле (1.17). Результаты расчета приведены на Рисунке 4.19. Видно, что с ростом дозы облучения коэффициент сверхлинейности возрастает, достигая максимального значения. При этом максимальное значение коэффициента  $S_{L_{\max}}=4,78$  наблюдалось при скорости нагрева 6 К/с. Для скорости 2 К/с  $S_{L_{\max}}=3,06$ , для 0,5 К/с  $S_{L_{\max}}=1,86$ . Полученные значения коэффициентов, хотя и несколько отличаются от экспериментальных величин ( $S_L=3,7$  при 6 К/с;  $S_L=2,3$  при 2 К/с и  $S_L=2,1$  при 0,5 К/с), правильно отражают установленную закономерность: величина сверхлинейности увеличивается с ростом скорости нагрева.

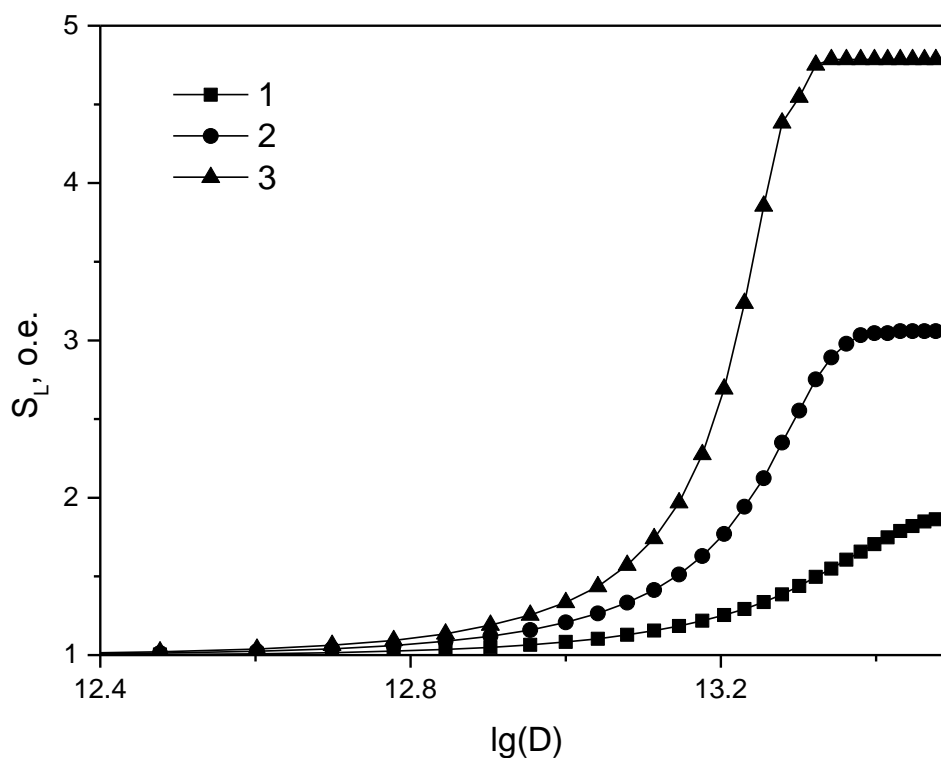


Рисунок 4.19 – Зависимости коэффициента сверхлинейности от дозы, рассчитанные по данным Рисунка 4.18. Скорости нагрева: 1 – 0,5 К/с; 2 – 2 К/с; 3 – 6 К/с

Как уже упоминалось ранее, эффект влияния скорости нагрева на степень сверхлинейности обусловлен различной эффективностью заполнения глубоких ловушек. Для доказательства различия в заполнении глубоких ловушек с ростом дозы при разных скоростях нагрева нами были проанализированы зависимости

концентрации заполненных глубоких центров  $m$  от величины дозы облучения (Рисунок 4.20). Видно, что с ростом скорости нагрева заполнение глубоких ловушек происходит быстрее и достигает насыщения при меньших дозах, как это и предполагалось ранее. Обращает на себя внимание тот факт, что в исследуемом диапазоне изменения величины  $n_0$  достигается полное заполнение глубоких центров для всех используемых скоростей нагрева. Анализ Рисунка 4.18 показывает, что при заполнении глубоких ловушек до насыщения дозовые кривые изменения выхода ТЛ практически полностью совпадают для разных скоростей нагрева, что свидетельствует об исчезновении зависимости светосуммы от данного параметра. Эта закономерность обсуждалась ранее в литературе [128-131] и разделе 4.2 настоящей диссертационной работы.

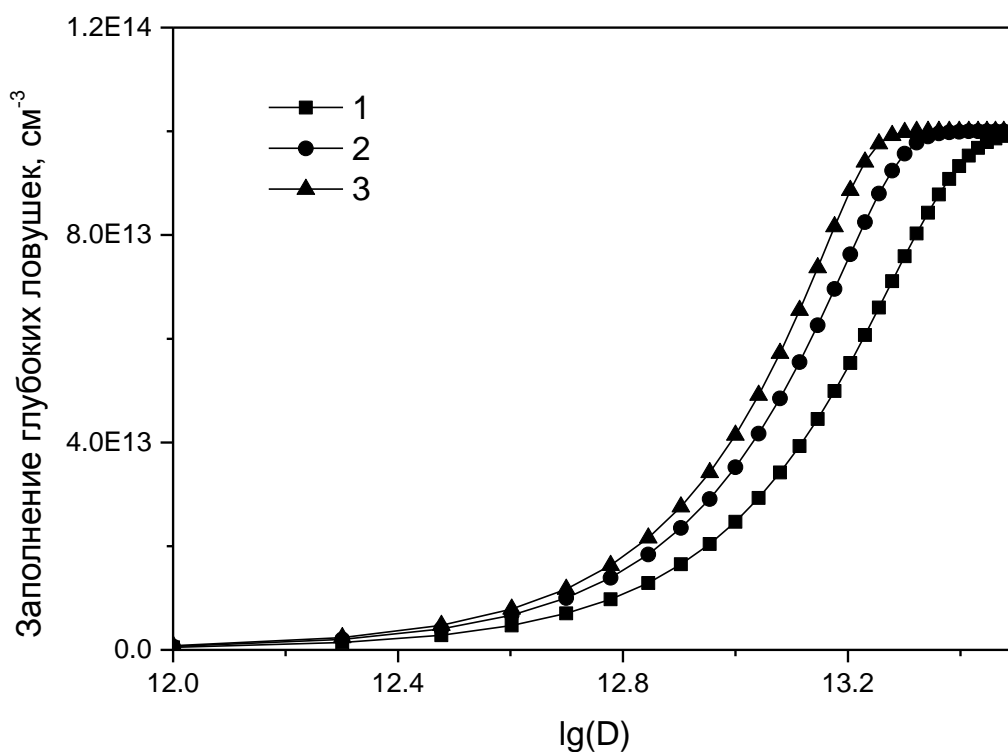


Рисунок 4.20 – Зависимости заселенности глубоких ловушек от дозы при разных скоростях нагрева: 1 – 0,5 К/с; 2 – 2 К/с; 3 – 6 К/с.  $h_0=10^{14}$  см<sup>-3</sup>.  $m_0=0$

Таким образом, на основе экспериментального изучения и моделирования процессов формирования нелинейности дозовой зависимости выхода ТЛ



монокристаллов анион-дефектного оксида алюминия установлено, что основным механизмом, ответственным за сверхлинейность, является конкурирующее взаимодействие основной и глубокой ловушек. При этом различия в поведении дозовых зависимостей при вариации скоростей нагрева свидетельствуют о преобладающем вкладе конкуренции на стадии термостимуляции в формирование эффекта сверхлинейности. Позднее эффект влияния скорости нагрева на линейность дозовых зависимостей ТЛ отклика был изучен для кристаллов  $\text{CaF}_2$ , легированных различными примесями, и  $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$  [168,465]. Была подтверждена установленная в настоящей диссертационной работе взаимосвязь сверхлинейности и скорости нагрева, обусловленная конкурирующим влиянием глубоких ловушек, вызывающим температурное тушение люминесценции (раздел 4.2).

В Главе 6, раздел 6.1 будет рассмотрено влияние других факторов, существенных для практического использования в дозиметрии, на степень сверхлинейности дозовой зависимости ТЛ исследуемых кристаллов.

#### **4.6 Температурная ионизация F-центров в анион-дефектном оксиде алюминия [414,415,466]**

Недостатком ранее рассмотренной кинетической модели (Рисунок 4.1), описывающей механизм ТЛ в анион-дефектном оксиде алюминия, является отсутствие рассмотрения энергетической структуры конкретных дефектов (ловушек и центров свечения). Кроме того, в этой модели параметры тушения люминесценции  $W$  и  $C$ , описывающие температурную зависимость вероятности захвата на глубокую ловушку, не имели физического смысла, поскольку формула (4.5) была получена эмпирическим путем. Преодоление этих недостатков требовало расширения модельных представлений, описывающих релаксационные процессы в исследуемых кристаллах.

В модели (Рисунок 4.1) функция  $\delta(T)$  в формуле (4.5), характеризующая температурную зависимость вероятности захвата на глубокую электронную

ловушку, полностью идентична зависимости, используемой ранее в литературе для описания перехода электрона в CaO с возбужденных уровней F-центра в зону проводимости в результате процесса термической ионизации [467]. Термическая ионизация возбужденных состояний центров F-типа наблюдалась ранее и в ЩГК [468]. В работах [128-130] было высказано предположение, что отдельные стадии этого процесса имеют место и в  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В частности, электроны, освобожденные с ТЛ активных ловушек и захваченные на возбужденные уровни F-центров, в результате термической ионизации вновь оказываются в зоне проводимости, откуда могут быть захвачены глубокими ловушками. Если последние полностью заполнены, растет вероятность возвращения электронов из зоны проводимости на возбужденные уровни F-центров, что приводит к увеличению выхода ТЛ в их полосе свечения. Таким образом, параметры основного пика ТЛ при 450 К оказываются чувствительными к состоянию глубоких ловушек, а именно к степени их заполнения носителями, что и наблюдалось экспериментально в настоящей диссертационной работе. При таком подходе энергия активации тушения  $W$  может иметь смысл энергии термической ионизации возбужденного состояния F-центра.

#### **4.6.1 Экспериментальные подтверждения существования термической ионизации F-центров**

Существование процесса термической ионизации возбужденных состояний F-центров нуждается в экспериментальном подтверждении. С этой целью проведено сравнительное исследование зависимостей выхода ТЛ в пике при 450 К от температуры облучения кристаллов УФ-излучением и бета-излучением источника <sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y. Результаты для АДК оксида алюминия приведены на Рисунке 4.21. Как видно из рисунка, выход ТЛ увеличивается с ростом температуры возбуждения УФ-излучением при  $T = 300 - 425$  К и не зависит от температуры возбуждения при использовании бета-излучения. Падение выхода ТЛ при  $T > 425$  К, наблюдающееся в обоих случаях, связано с частичным опустошением основных

ловушек непосредственно в процессе облучения. Рост выхода ТЛ в основном пике, а также в пиках ТЛ, связанных с глубокими ловушками типа I, II и IV, с повышением температуры возбуждения образцов АДК оксида алюминия наблюдался также в работе [469]. В отличие от настоящей диссертационной работы, облучение проводилось монохроматическим УФ-излучением в полосе поглощения F-центров (205 нм). Результат работы [469] является еще более убедительным доказательством температурной зависимости эффективности ионизации F-центров.

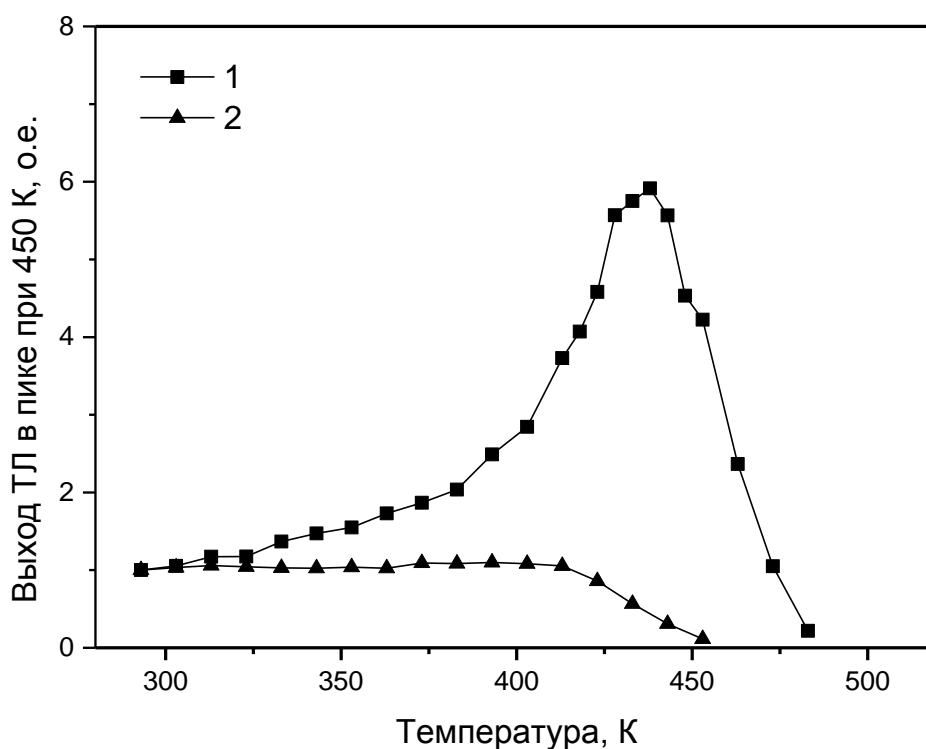


Рисунок 4.21 – Экспериментальная зависимость выхода ТЛ в основном пике при 450 К в АДК оксида алюминия от температуры облучения УФ- (1) и бета-излучением (2)

Аналогичное различие зависимости ТЛ основного пика от температуры возбуждения УФ- и бета-излучением было обнаружено и для анион-дефектной ультрадисперсной керамики  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Рисунок 4.22). Видно, что в случае УФ-возбуждения интенсивность ТЛ основного пика при 475 К растет с увеличением

температуры в диапазоне  $T = 300 - 425$  К (кривая 1), приблизительно совпадающим с интервалом роста выхода ТЛ монокристалла (Рисунок 4.21). При использовании бета-облучения такая зависимость отсутствует (кривая 2).

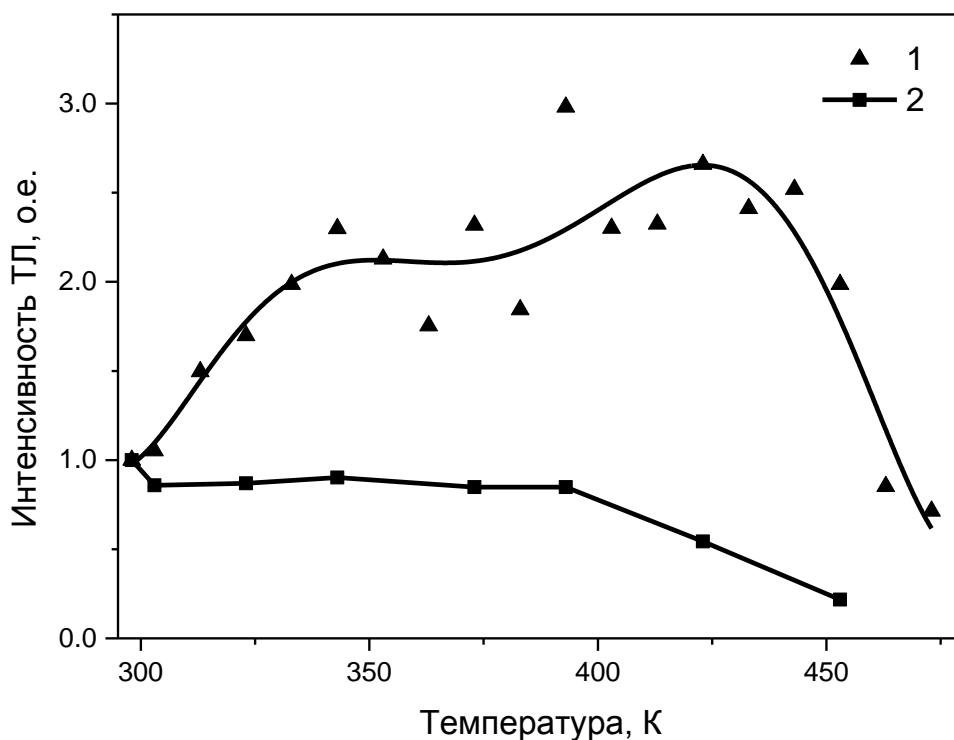


Рисунок 4.22 – Зависимость интенсивности ТЛ основного пика при 475 К ультрадисперсной керамики оксида алюминия от температуры возбуждения УФ (1) и бета-излучением (2)

Из этих результатов следует, что увеличение вероятности заполнения основных ловушек с ростом температуры в анион-дефектном оксиде алюминия не связано с температурной зависимостью сечения захвата, а обусловлено температурной зависимостью эффективности ионизации F-центров, наблюдающейся при УФ-возбуждении. При этом термическая ионизация возбужденных состояний центров F-типа является общей закономерностью для анион-дефектного оксида алюминия независимо от его структурного состояния.

Еще одним экспериментальным доказательством существования этого процесса может служить температурная зависимость фотоконверсии

$F \rightarrow F^+$ -центров [416]. В данной работе измерялось оптическое поглощение после УФ-облучения образца при различных температурах. Было обнаружено, что с повышением температуры наблюдался более существенный рост интенсивностей полос поглощения  $F^+$ -центров. Одновременно увеличивалось относительное падение полосы поглощения  $F$ -центров. В пользу существования термической ионизации  $F$ -центров свидетельствуют также результаты других авторов [470], где был обнаружен рост выхода ТЛ основного пика АДК оксида алюминия с ростом скорости нагрева в полосе свечения  $F^+$ -центров (330 нм) одновременно с его падением в полосе  $F$ -центров (410 нм).

Таким образом, на основе экспериментальных результатов настоящей диссертационной работы и литературных данных, можно утверждать, что в анион-дефектном оксиде алюминия наблюдается процесс термической ионизации возбужденных состояний  $F$ -центров. Предположение о существовании этого процесса положено в основу предлагаемой в настоящей диссертационной работе модели для описания механизмов люминесценции анион-дефектного оксида алюминия.

#### 4.6.2 Зонная схема и математическое описание модели

Зонная схема модели приведена на Рисунке 4.23. Здесь  $N$  – основная (дозиметрическая) ловушка,  $M_1$ ,  $M_2$  – глубокие электронные ловушки типа II и IV, соответствующие пикам ТЛ при 680 – 730 и 880 – 900 К (см. Главу 3). Остальные уровни характеризуют различные состояния  $F$ -центра.

По современным представлениям электронная структура  $F$ -центра в оксиде алюминия представляется как структура квазиатома гелия [227]. Основное состояние характеризуется уровнем  $^1S$ . Имеется также синглетное ( $^1P$ ) и триплетное ( $^3P$ ) возбужденное состояние. Возбуждение  $F$ -центра соответствует переходу  $^1S \rightarrow ^1P$  (полоса поглощения с максимумом при 6,1 эВ (205 нм)). Возбуждение светом в этой полосе (переход  $f_1$ ) приводит к люминесценции с

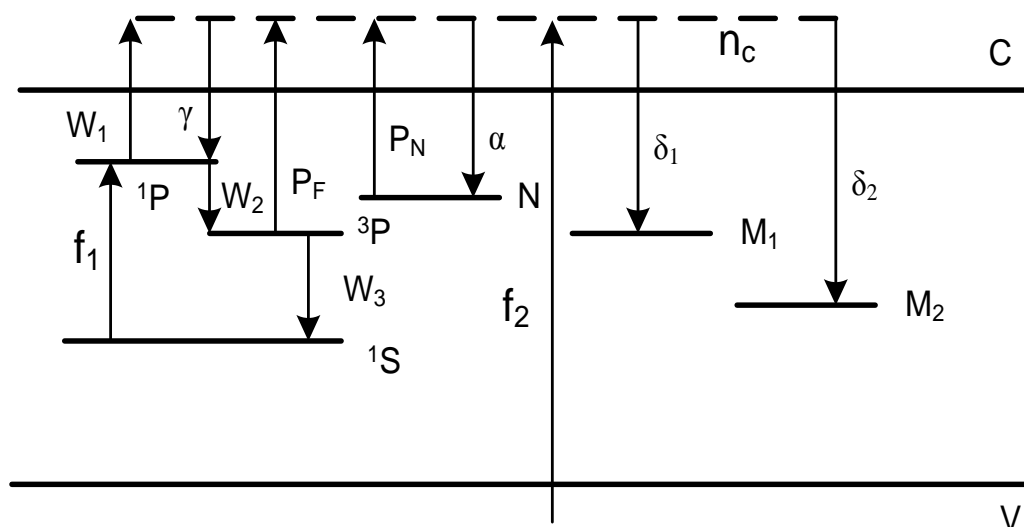


Рисунок 4.23 – Зонная схема модели конкурирующих электронных ловушек, учитывающая процесс термической ионизации возбужденных состояний F-центров. Показаны переходы на стадиях возбуждения и стимуляции ТЛ

максимумом спектра свечения при 3,0 эВ (410 нм) с постоянной времени затухания 36 – 40 мс (переход  ${}^3P \rightarrow {}^1S$ ). Наивысшее возбужденное состояние F-центра ( ${}^1P$ ) находится вблизи дна зоны проводимости. При возбуждении в полосе 6,1 эВ происходит оптическая ионизация F-центров. Для случая радиoluminesценции (например, при облучении излучением бета-источника) возбуждение (переход  $f_2$ ) осуществляется в области межзонных переходов. Термической ионизации возбужденного состояния ( ${}^3P$ ) соответствует переход  $P_F$ , вероятность которого возрастает экспоненциально при нагреве образца. В результате как оптической, так и термической ионизации F-центра образуется  $F^+$ -центр, который при захвате электрона (переход  $\gamma$ ), может снова превращаться в возбужденный F-центр. Свободные электроны, образованные при ионизации F-центров, могут захватываться затем на основные или глубокие ловушки. Люминесценция F-центра соответствует переходу  $W_3$ .

Процесс ТЛ в рамках рассматриваемой модели может быть описан следующим образом. При возбуждении ионизирующим излучением генерируются свободные носители заряда, которые захватываются основными ловушками. При

последующей термической стимуляции освобожденные из ловушек  $N$  электроны захватываются  $F^+$ -центром, формируя возбужденный F-центр. Далее свободные электроны, образованные при ионизации возбужденного ( ${}^3P$ ) состояния F-центра, могут захватываться на глубокие ловушки. Таким образом, в данной модели глубокие центры захвата, аналогично ранее рассмотренной модели (Рисунок 4.1), оказывают конкурирующее влияние на вероятность излучательных переходов. При этом, как и ранее, их заполнение приводит к увеличению доли таких переходов внутри F-центра, что проявляется в эффектах влияния степени заселенности глубоких ловушек на параметры ТЛ основного пика.

Ниже приведена система дифференциальных уравнений, описывающих данную модель:

$$\frac{dn}{dt} = -P_N n + \alpha(N - n)n_c, \quad (4.7)$$

$$\frac{dm_1}{dt} = \delta_1(M_1 - m_1)n_c, \quad (4.8)$$

$$\frac{dm_2}{dt} = \delta_2(M_2 - m_2)n_c, \quad (4.9)$$

$$\begin{aligned} \frac{dn_c}{dt} = f_2 + P_N n - \delta_1(M_1 - m_1)n_c - \delta_2(M_2 - m_2)n_c - \gamma n_{F^+} n_c + P_F n_{3p} - \\ - \alpha(N - n)n_c + w_1 n_{1p}, \end{aligned} \quad (4.10)$$

$$\frac{dn_{F^+}}{dt} = P_F n_{3p} - \gamma n_{F^+} n_c + w_1 n_{1p}, \quad (4.11)$$

$$\frac{dn_{3p}}{dt} = w_2 n_{1p} - P_F n_{3p} - w_3 n_{3p}, \quad (4.12)$$

$$\frac{dn_{1p}}{dt} = f_1 + \gamma n_{F^+} n_c - w_1 n_{1p} - w_2 n_{1p}, \quad (4.13)$$

$$I_L = w_3 n_{3p}. \quad (4.14)$$

В любой момент времени в данной системе выполняется условие электронейтральности:

$$n + m_1 + m_2 + n_c = n_{F^+} \quad (4.15)$$

В этих формулах  $N, M_1, M_2$  ( $\text{см}^{-3}$ ) – общая концентрация основных и глубоких ловушек;  $n, m_1, m_2, n_{1p}, n_{3p}$  ( $\text{см}^{-3}$ ) – концентрация заполненных уровней  $N, M_1, M_2, {}^1P, {}^3P$ , соответственно;  $n_{F^+}$  ( $\text{см}^{-3}$ ) – концентрация  $F^+$ -центров;  $n_c$  ( $\text{см}^{-3}$ ) – концентрация электронов в зоне проводимости;  $\alpha, \delta_1, \delta_2, \gamma$  ( $\text{см}^3\text{с}^{-1}$ ) – коэффициенты захвата носителей заряда на соответствующие уровни;  $w_1, w_2, w_3$  ( $\text{с}^{-1}$ ) – вероятности переходов,  $f_1$  и  $f_2$  ( $\text{см}^{-3}\text{с}^{-1}$ ) – интенсивности возбуждения фото- и радиолюминесценции, соответственно,  $I_L$  – интенсивность люминесценции. Вероятность перехода  $w_1$  предполагается не зависящей от температуры, поскольку уровень  ${}^1P$  находится вблизи дна зоны проводимости. Вероятность опустошения дозиметрических ловушек описывается бoльцмановским множителем:  $P_N = S \times \exp(-E/kT)$ , где  $E$  – глубина ловушки,  $S$  – частотный фактор.

Вероятность термической ионизации возбужденного состояния F-центра ( ${}^3P$ ) в обсуждаемой модели определяется по формуле:

$$P_F = C \times \exp(-W/kT), \quad (4.16)$$

где  $W$  – энергия ионизации возбужденного состояния,  $C$  – константа, имеющая смысл частотного фактора. Процесс термической ионизации приводит к уменьшению доли излучательных переходов внутри F-центра и является непосредственной причиной тушения люминесценции в исследуемых кристаллах. Поэтому величина  $W$  может иметь и другой физический смысл, являясь энергией активации тушения. В силу этого обстоятельства параметры  $W$  и  $C$  в формуле (4.16) можно взять численно равными тем же параметрам, характеризующим температурную зависимость захвата на глубокие ловушки согласно формуле (4.5), которая определяла температурное тушение в модели Рисунка 4.1. Это допущение обуславливает адекватность новой модели (Рисунок 4.23) для объяснения эффектов, связанных с температурным тушением люминесценции, которые были



интерпретированы ранее в рамках более простой модели (Рисунок 4.1). Данное предположение далее будет подтверждено расчетами.

Система уравнений (4.7) – (4.15) решалась численным методом Гира. Для моделирования фотовозбуждения величина  $f_2$  полагалась равной нулю в уравнении (4.10), при бета-возбуждении –  $f_1=0$  в уравнении (4.13). При этом температура принимала заданное постоянное значение. При расчетах кривых ТЛ за нуль принимались обе величины  $f_1$  и  $f_2$ , а температура менялась по линейному закону. В расчетах использовались параметры, близкие к тем, которые применялись ранее при моделировании особенностей ТЛ в рамках модели конкурирующих электронных ловушек (параметры тушения, коэффициенты переходов, концентрации ловушек) [128-131]:  $E = 1,3$  эВ,  $S = 10^{13}$  с<sup>-1</sup>,  $\alpha = 10^{-14}$  см<sup>3</sup>с<sup>-1</sup>,  $\gamma = 10^{-11}$  см<sup>3</sup>с<sup>-1</sup>,  $N = 10^{13}$  см<sup>-3</sup>,  $M_1 = 10^{14}$  см<sup>-3</sup>,  $M_2 = 10^{14}$  см<sup>-3</sup>,  $W = 1,1$  эВ,  $C = 10^{11}$  с<sup>-1</sup>. Критерием выбора остальных параметров  $w_1 = 1$  с<sup>-1</sup>,  $w_2 = 10$  с<sup>-1</sup>,  $w_3 = 1$  с<sup>-1</sup>,  $f_1 = 10^{10}$  см<sup>-3</sup>с<sup>-1</sup>,  $f_2 = 10^{10}$  см<sup>-3</sup>с<sup>-1</sup> являлось условие получения устойчивого решения, наиболее близко описывающего экспериментальные закономерности. Ранее было установлено [128-131], что наибольшее влияние на вид кривой температурного тушения люминесценции оказывает заполнение глубокой ловушки типа IV, соответствующей уровню  $M_2$  в модели Рисунка 4.23. Поэтому коэффициент захвата на глубокую ловушку  $M_2$  ( $\delta_2$ ) выбирался на два порядка больше, чем на ловушку  $M_1$  ( $\delta_1$ ). Концентрации глубоких ловушек при этом устанавливались одинаковыми. В итоге были выбраны следующие значения параметров:  $\delta_1 = 10^{-14}$  см<sup>3</sup>с<sup>-1</sup>,  $\delta_2 = 10^{-12}$  см<sup>3</sup>с<sup>-1</sup>. При этом величина параметра  $\delta_2$  была идентична величине  $\delta_0$ , использованной ранее [128-131].

### 4.6.3 Результаты моделирования

#### 4.6.3.1 Температурная зависимость заполнения ловушек

Базовым принципом модели, рассмотренной ранее (раздел 4.1), являлась температурная зависимость вероятности захвата носителей на глубокие ловушки, обнаруженная экспериментально [128-131]. Это, в частности, проявлялось в росте заполнения глубоких центров УФ-излучением с температурой. Покажем, что этот эффект имеет место и в рамках новой модели (Рисунок 4.23). На Рисунке 4.24 приведена расчетная зависимость степени заполнения ловушек  $M_2$  от температуры при фотовозбуждении. Время возбуждения при этом поддерживалось постоянным ( $10^4$  с). Видно, что с ростом температуры облучения заселенность глубокой ловушки возрастает. Таким образом, в рамках новой модели, учитывающей термическую ионизацию F-центров, также наблюдается базовая физическая закономерность конкурирующего влияния глубоких ловушек, обсуждаемая в настоящей диссертационной работе, а именно его температурная зависимость. Это предопределило успешность применения новой модели для дальнейшей интерпретации экспериментальных результатов.

Описанная модель была также использована для расчетов зависимости заполнения основных ловушек от температуры образца при облучении. Установлено, что выход ТЛ растет с увеличением температуры при фотовозбуждении в полосе поглощения F-центров и не зависит от температуры при возбуждении в области межзонных переходов, что соответствует случаю бета-возбуждения (Рисунок 4.25). При этом расчетные кривые качественно близки к наблюдаемым ранее экспериментально (Рисунок 4.21).

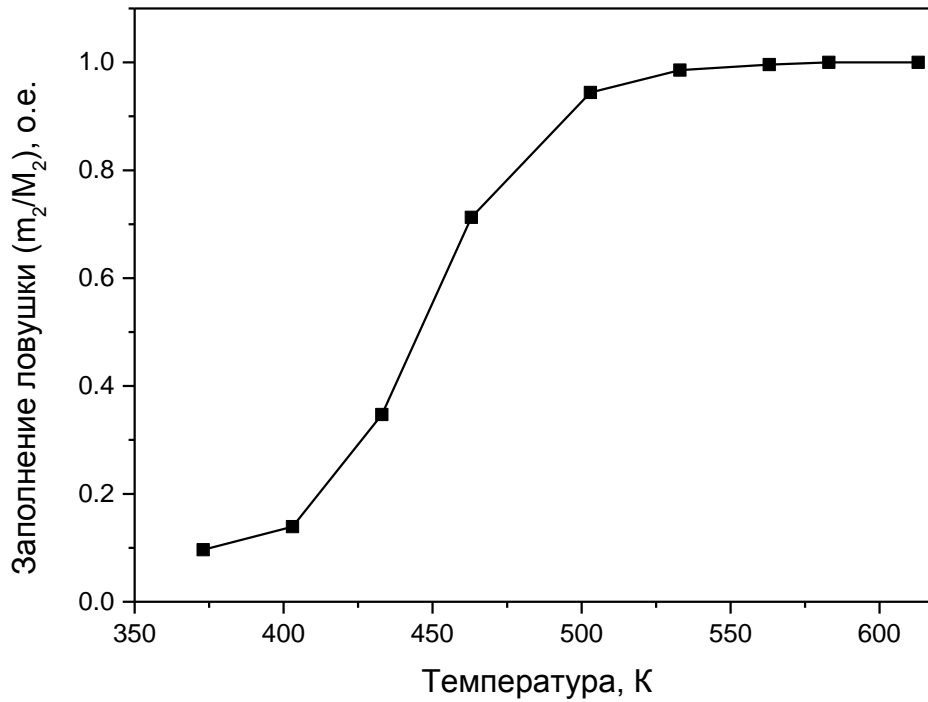


Рисунок 4.24 – Расчетная температурная зависимость заполнения глубокой ловушки  $M_2$  при фотовозбуждении

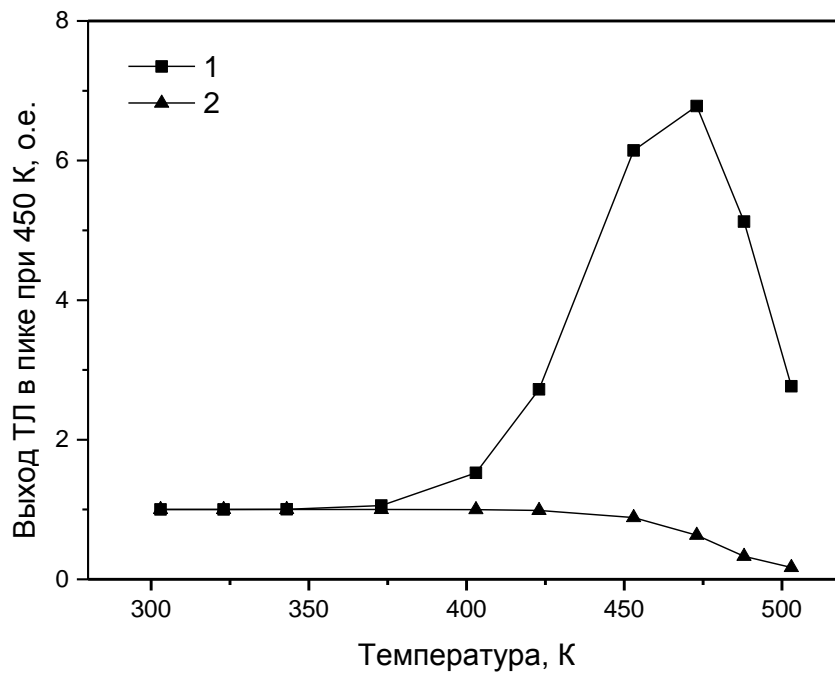
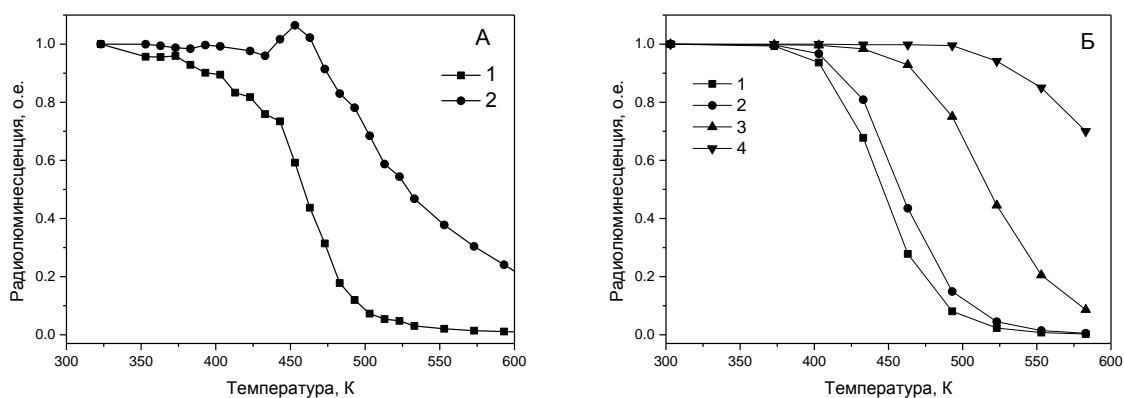


Рисунок 4.25 – Расчетная зависимость выхода ТЛ в основном пике при 450 К в АДК оксида алюминия от температуры облучения УФ- (1) и бета-излучением (2)

#### 4.6.3.2 Температурное тушение люминесценции

В рамках обсуждаемой модели были проведены расчеты температурных зависимостей интенсивности стационарной радиолюминесценции для различных состояний заселенности глубоких ловушек. В данных расчетах изменялась заселенность только глубокой ловушки  $M_2$ , которая, согласно экспериментальным данным [128-131], более существенно влияла на тушение люминесценции. Ловушка  $M_1$  при этом оставалась незаполненной. Результаты моделирования показали, что эффективность температурного тушения падает при заполнении глубоких ловушек (Рисунок 4.26), что наблюдалось ранее экспериментально [128-131].



А – эксперимент [130,131]: 1 – глубокие ловушки специально не заполнялись, 2 – самая глубокая ловушка частично заполнена УФ-излучением при 775 К.

Б – расчет при заполнении глубокой ловушки  $m_2/M_2$ : 0 (1); 0,1 (2); 0,8 (3); 1 (4)

Рисунок 4.26 – Кривые тушения радиолюминесценции в полосе свечения F-центров для различных состояний глубоких ловушек

С температурным тушением люминесценции связан еще один экспериментально наблюдаемый эффект – уменьшение времени жизни F-центра в возбужденном состоянии с ростом температуры [451,452]. В настоящей диссертационной работе эта зависимость была рассчитана в рамках обсуждаемой модели (Рисунок 4.23) при незаполненных глубоких ловушках. Расчет

производился следующим образом. Моделировалось фотовозбуждение в полосе поглощения F-центра (переход  $f_1$ ), длительность которого устанавливалась достаточно малой (порядка нескольких секунд). Далее возбуждение выключалось (величина  $f_1$  приравнивалась к нулю). Люминесценция при этом затухала по закону, близкому к экспоненциальному. Постоянная времени этого затухания принималась за время жизни F-центра в возбужденном состоянии.

Результаты расчета вместе с известными из литературы экспериментальными данными [451,452] приведены на Рисунке 4.27. Величина времени жизни была нормирована на ее значение при комнатной температуре. Видно, что с ростом температуры время жизни уменьшается. Таким образом, предложенная модель корректно интерпретирует этот экспериментально обнаруженный эффект. Следует отметить, что полученное в расчетах абсолютное значение времени жизни при комнатной температуре (1 с) существенно (более чем на порядок) отличалось от известного из литературных данных (36 – 40 мс) [227]. Позднее другими авторами [471] путем корректировки параметров модели  $w_3$  и  $C$  было получено совпадение не только формы экспериментальных и расчетных температурных зависимостей времени жизни F-центра в возбужденном состоянии, но и их абсолютных значений.

Как показали результаты расчетов, предложенная модель объясняет также установленные ранее закономерности влияния заселенности глубоких электронных ловушек на зависимость выхода ТЛ в основном пике от скорости нагрева. Ранее было доказано, что эта зависимость обусловлена тушением люминесценции [93]. Результаты расчета приведены на Рисунке 4.28. Как и ранее, изменялась заселенность только глубокой ловушки  $M_2$ . Видно, что при заполнении глубокой электронной ловушки относительная величина падения светосуммы становится меньше, что согласуется с экспериментальными данными настоящей работы (раздел 4.2) и литературы [128-131].

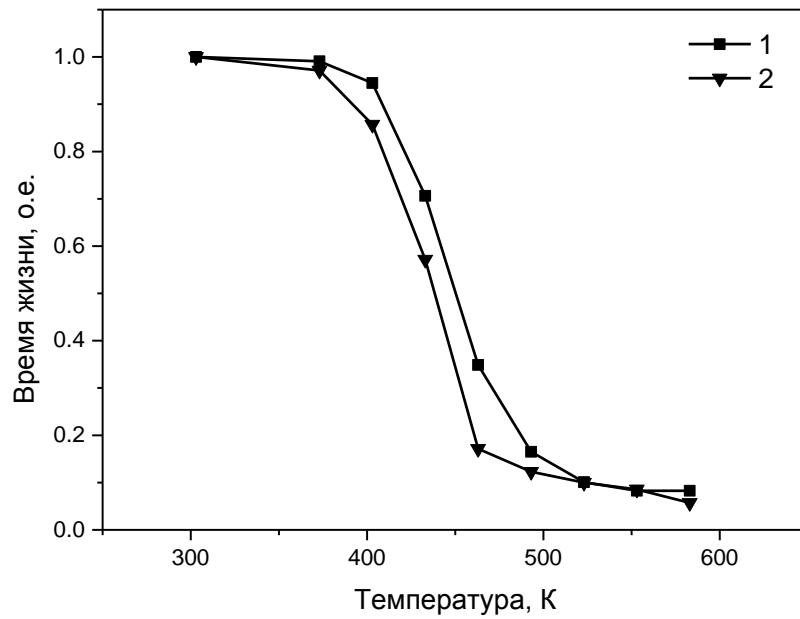


Рисунок 4.27 – Рассчитанная (1) и экспериментальная (2) (по данным работ [451,452]) зависимость времени жизни возбужденного состояния F-центра от температуры

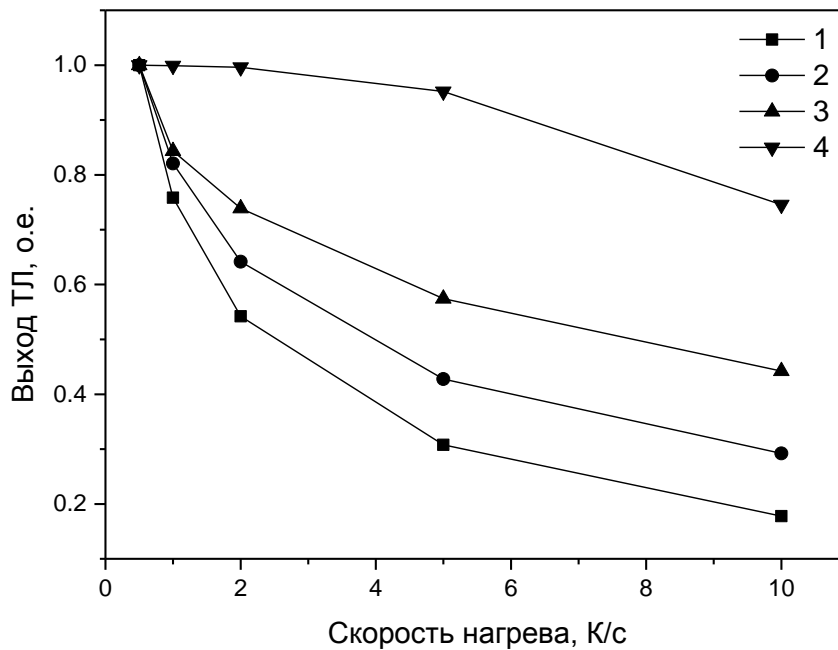


Рисунок 4.28 – Зависимости светосуммы основного ТЛ пика, рассчитанные для различных состояний заселенности глубокой ловушки ( $m_2/M_2$ ):

1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,4; 4 – 1

### 4.6.3.3 Термостимулированная проводимость

Важным достоинством обсуждаемой модели (Рисунок 4.23) является тот факт, что она позволяет объяснить влияние глубоких ловушек не только на люминесцентные свойства исследуемых кристаллов, но и на особенности других термостимулированных релаксационных процессов, в частности термостимулированной проводимости (ТСП). Кривые ТСП моделировались, исходя из предположения, что интенсивность проявления этого эффекта пропорциональна концентрации электронов в зоне проводимости, т.е. величине  $n_c$ , относительно которой решалась система уравнений (4.7 – 4.15).

Результаты моделирования показали, что появление основного пика ТЛ при 450 К сопровождается смещенным относительно него на 10 – 15 К в сторону более высоких температур пиком ТСП (Рисунок 4.29), что согласуется с общей теорией термостимулированных процессов [8]. Как показали результаты расчетов, выход ТСП, в отличие от ТЛ, не зависит от скорости нагрева, что согласуется с экспериментальными результатами работ [451,452].

Позднее модель Рисунка 4.23 и ее модификации были использованы для анализа время-разрешенной радио- и фотолюминесценции  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , а также ТЛ и ТСП [471]. В частности, был проведен анализ отличия энергии ионизации возбужденного  $^3P$  состояния F-центра, использованной в расчетах ( $W=1,1$  эВ), от глубины уровня  $^3P$  в запрещенной зоне. Согласно зонной схеме (Рисунок 4.23), с учетом полос поглощения и излучения F-центра, состояние  $^1P$  располагается на 6,1 эВ выше уровня  $^1S$ , состояние  $^3P$  – на 3,0 эВ выше этого уровня. Исходя из этих соображений, глубина уровня  $^3P$  должна составлять около 3 эВ от дна зоны проводимости, что существенно отличается от величины  $W$ . По мнению авторов работы [471], указанное различие может быть обусловлено сложным механизмом ионизации возбужденного ( $^3P$ ) состояния F-центра, включающего в себя несколько стадий, из которых только одна является термически активированной с энергией активации  $W=1,1$  эВ.

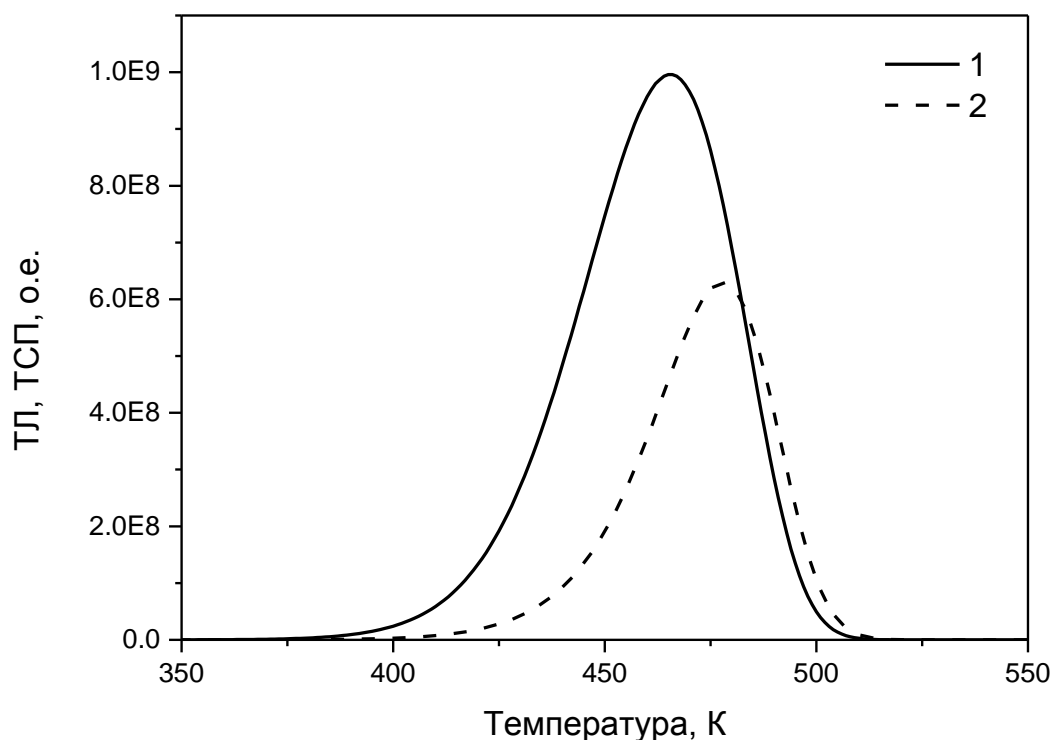


Рисунок 4.29 – Кривые ТЛ (1) и ТСП (2), рассчитанные в рамках модели, учитывающей температурную ионизацию F-центров

#### 4.7 Температурное тушение люминесценции в моноклинном диоксиде циркония [472]

Дальнейшее развитие представлений о механизмах процессов переноса заряда в широкозонных диэлектриках в присутствии безызлучательного канала релаксации электронных возбуждений требует ответа на вопрос, насколько механизм тушения люминесценции, связанный с термической ионизацией центров F-типа, универсален при изменении структурного состояния материала. Особый интерес данная проблема представляет в случае наноструктурных модификаций широкозонных оксидов, дефектные центры в которых могут иметь параметры, существенно отличающиеся от их монокристаллических аналогов. Для изучения температурного тушения люминесценции и его связи с ТЛ свойствами был выбран наноструктурный моноклинный диоксид циркония, относящийся к классу



широкозонных оксидов и характеризующийся высоким выходом люминесценции (см. Главу 2, раздел 2.4.3).

#### 4.7.1 Зависимость квантового выхода ФЛ от температуры

В Главе 2 было установлено, что ФЛ исследуемых наноструктурных компактов  $ZrO_2$  характеризуется единственной неэлементарной полосой неизвестной природы с максимумом при 480 нм. Температурное тушение ФЛ  $ZrO_2$  в данной полосе в интервале температур 300 – 400 К было обнаружено нами экспериментально (Рисунок 4.30).

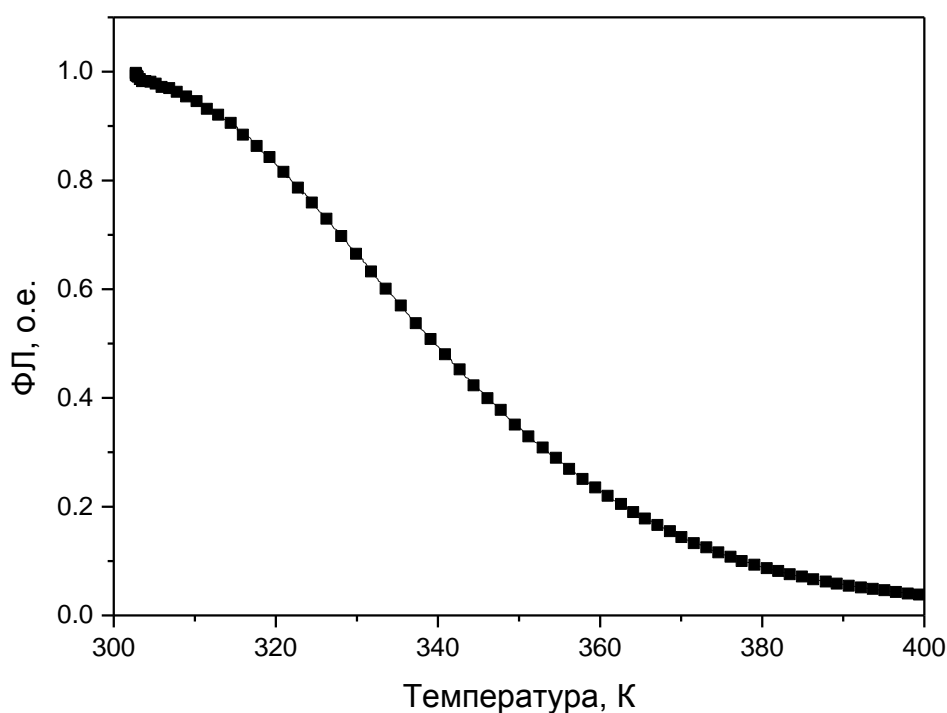


Рисунок 4.30 – Температурное тушение ФЛ в полосе 480 нм ( $\lambda_{exc}=230$  нм)

Известно, что зависимость квантовой эффективности люминесценции от температуры для простейшей системы, содержащей только два канала релаксации (излучательный и безызлучательный), может быть описана формулой Мотта-Зейтца [28,57]:

$$\eta(T) = \frac{1}{1 + C \exp\left(-\frac{W}{kT}\right)}, \quad (4.17)$$

где  $\eta(T)$  – квантовая эффективность люминесценции,  $W$  – энергия активации тушения,  $C$  – константа, характеризующая отношение вероятностей безызлучательных и излучательных переходов. Физический смысл величины  $W$  зависит от конкретного механизма тушения в исследуемом люминофоре.

Для определения параметров тушения (энергии активации  $W$  и константы  $C$ ) по результатам экспериментальной кривой (Рисунок 4.30) использовалась следующая методика [28]. Строилась графически зависимость:

$$Y = \ln C - W \cdot X, \quad (4.18)$$

где  $Y = \ln\left(\frac{1}{\eta} - 1\right)$ ;  $X = \frac{1}{kT}$ . Данная функция представляет собой прямую линию на среднем участке кривой тушения (Рисунок 4.31). Угол наклона этой прямой дает значение энергии активации тушения  $W$ , равное 0,61 эВ. При этом по координате точки пересечения прямой линии с осью  $Y$  ( $\ln C$ ) можно получить константу тушения, которая оказалась равной  $1,2 \cdot 10^9$ .

Температурное тушение ФЛ в различных модификациях диоксида циркония было описано ранее в литературе. Так, в работе [473] было обнаружено падение интенсивности ФЛ с температурой в образцах коллоидного наноразмерного  $ZrO_2$ . Тушение ФЛ, стимулированной лазерным излучением, кубического  $ZrO_2$ , стабилизированного иттрием, в различных полосах свечения при  $T=100 - 500$  К изучалось другими авторами [384]. В моноклинном оксиде циркония тушение наблюдалось нами впервые. Результаты перечисленных работ не позволяют дать однозначную интерпретацию механизма температурного тушения люминесценции в диоксиде циркония. Для этого требуется привлечение дополнительных данных по влиянию тушения на особенности ТЛ исследуемого материала. Результаты этих

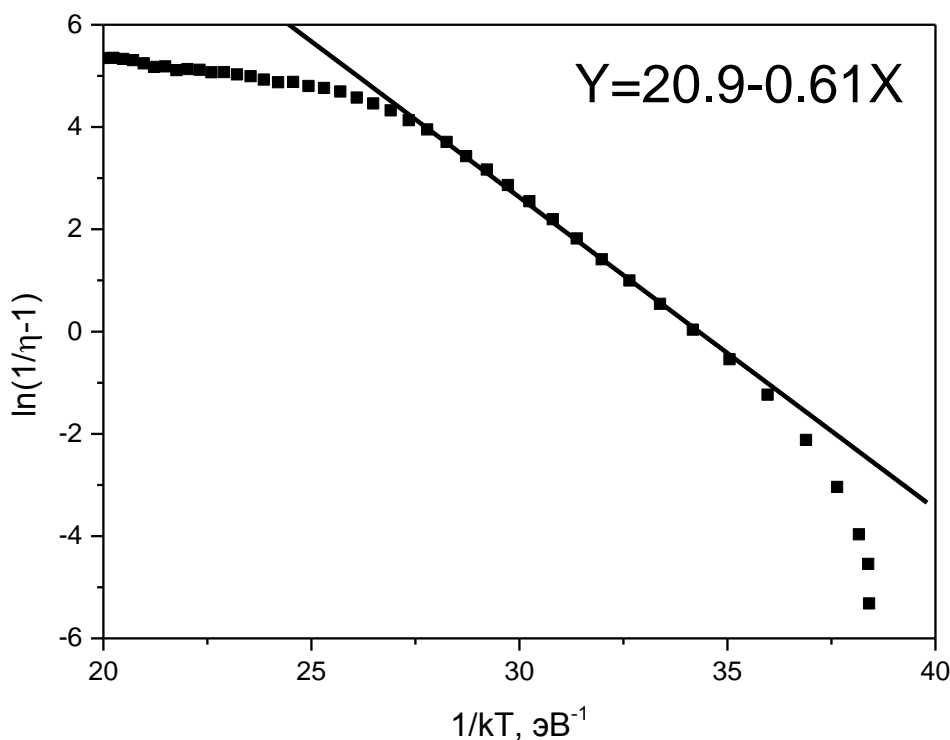


Рисунок 4.31 – Определение параметров тушения ФЛ оксида циркония из функции Мотта-Зейтца

исследований в литературе практически отсутствуют. Предварительно в настоящей работе была детально изучена кинетика ТЛ наноструктурных компактов  $\text{ZrO}_2$ .

#### 4.7.2 ТЛ наноструктурного оксида циркония и ее кинетические параметры

Исследуемые наноструктурные компакты характеризовались низкой ТЛ чувствительностью к ионизирующему излучению, что в целом характерно для низкоразмерных люминофоров [397,474]. Для возбуждения ТЛ исследуемых образцов использовалось высокодозное излучение импульсного электронного пучка. Кривая ТЛ наноструктурного  $\text{ZrO}_2$  после облучения электронным пучком и нагрева со скоростью 2 К/с содержит два пика: *A* при 390 К и *B* при 485 К (Рисунок 4.32). Если измерение ТЛ проводилось сразу после облучения, на кривой наблюдался интенсивный ТЛ сигнал вблизи  $T = 320 - 350$  К, обусловленный

опустошением мелких ловушек. Для исключения их влияния на ТЛ пика *A* образцы после облучения выдерживались при комнатной температуре 1 – 2 минуты до почти полного опустошения мелких центров.

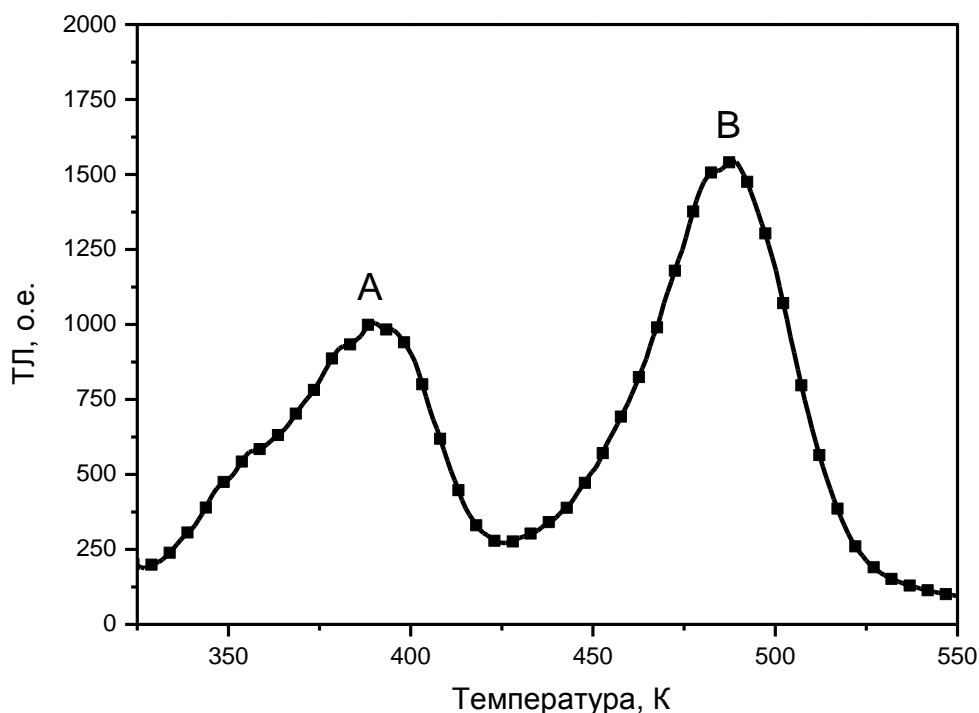


Рисунок 4.32 – Кривая ТЛ образцов  $ZrO_2$  после облучения импульсным электронным пучком дозой 30 кГр и выдержки образца при комнатной температуре в течение 1 минуты

Присутствие мелких ловушек обнаруживается также по интенсивному послесвечению исследуемых образцов при комнатной температуре (Рисунок 4.33). Видно, что люминесценция затухает до уровня 0,1 от максимального значения за  $t=30$  с. При этом затухание послесвечения удовлетворительно описывается суперпозицией двух экспоненциальных функций. Данный результат может свидетельствовать о том, что за ТЛ при 320 – 350 К ответственны две или более моноэнергетических ловушек.

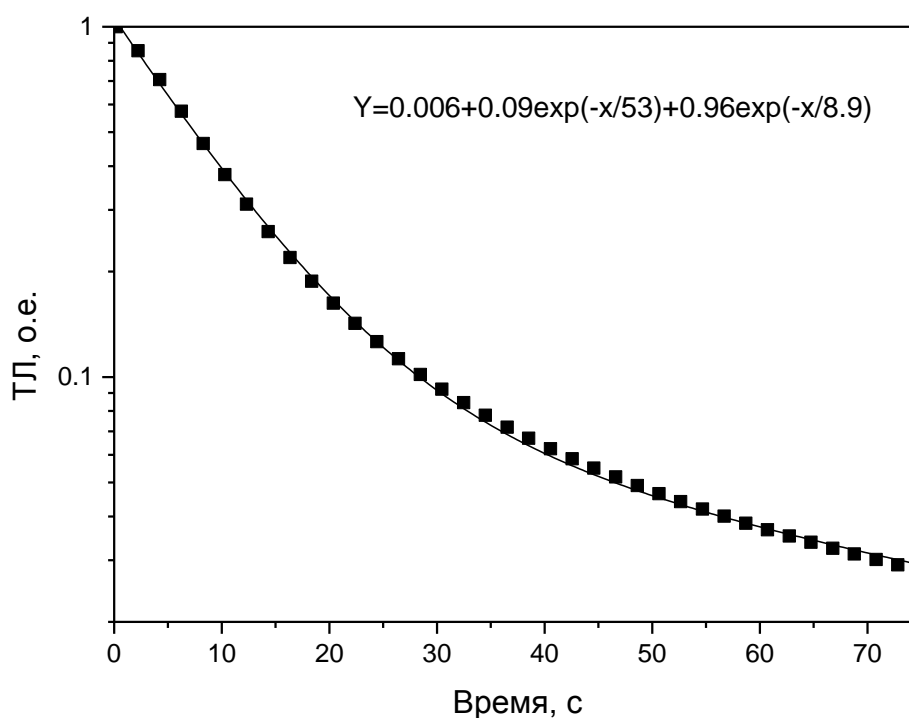


Рисунок 4.33 – Послесвечение моноклинного  $ZrO_2$  при дозе облучения 30 кГр.

Точки – эксперимент, линия – аппроксимация двумя экспоненциальными функциями

ТЛ кривая, состоящая из трех пиков, наблюдалась ранее в моноклинном  $ZrO_2$ , синтезированным золь-гель методом, после облучения УФ- и гамма-излучением. В исследуемом температурном диапазоне при скорости нагрева 5 К/с регистрировались пики ТЛ при 340, 400 и 490 К [374,475,476]. После бета-облучения ТЛ пики при скорости нагрева 2 К/с появлялись при 340, 414 и 540 К [381]. Таким образом, ТЛ кривая моноклинного  $ZrO_2$ , облученного интенсивным электронным пучком, содержит ТЛ пики, близкие по температурному положению максимумам ТЛ, наблюдаемым после возбуждения другими видами ионизирующего излучения. При этом изменения температурного положения максимумов ТЛ пиков могут быть обусловлены различиями в скорости нагрева, в примесном составе образцов, технологиях их изготовления и размерах частиц исходных порошков [476].

Дополнительными экспериментами было установлено, что отсутствует зависимость температур максимумов пиков *A* и *B* от дозы облучения. Форма пиков с ростом дозы не изменяется, а фактор формы не превышает 0,42. Приведенные данные позволяют предположить первый порядок кинетики ТЛ в указанных пиках. Другие кинетические параметры ТЛ этих пиков (энергия активации *E* и частотный фактор *S*) определялись в настоящей работе различными методами.

Наиболее простым в использовании является метод анализа формы пика [8,15]. Согласно методу, в расчетах использовались три точки ТЛ кривой: максимум при температуре  $T_m$ , низко- и высокотемпературная полувысота пика при  $T_1$  и  $T_2$ . В расчетах учитывалась полная ширина пика на половине высоты  $\omega=T_2-T_1$ , низкотемпературная полуширина ( $\tau=T_m-T_1$ ) и высокотемпературная полуширина ( $\delta=T_2-T_m$ ). Среднее значение энергии активации *E*, рассчитанное по известным из литературы формулам [8,15], составило 0,89 эВ для пика *A* и 1,17 эВ для пика *B*. Величина частотного фактора оказалось равной  $6,0 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$  для пика *A* и  $1,4 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$  для пика *B*.

Для определения кинетических параметров ТЛ мы использовали также метод вариации скоростей нагрева и изотермического затухания люминесценции [8,15]. Результаты этих расчетов подробно описаны в работе [472]. В Таблице 4.2 приведены значения *E* и *S* пиков *A* и *B*, полученные в данной работе различными методами.

Если принять, что погрешность в расчетах величины *E* составляла  $\pm 0,1$  эВ, а частотного фактора – один порядок, то анализ данных Таблицы 4.2 показывает достаточно хорошую сходимость результатов, полученных различными методами. За окончательные значения кинетических параметров ТЛ исследуемых образцов были приняты усредненные величины:  $E=0,90$  эВ,  $S=4 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$  для пика *A*,  $E=1,10$  эВ,  $S=8 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$  для пика *B*.

Полученные в настоящей работе значения *E* и *S* для ТЛ пика *A* при 390 К несколько отличаются от приводимых в литературе параметров ТЛ в исследуемом температурном диапазоне. В частности, для пика *A* бета-облученных образцов в

Таблица 4.2 – Значения кинетических параметров ТЛ пиков *A* и *B*, полученные различными методами

Метод	Пик <i>A</i> при 390 К		Пик <i>B</i> при 485 К	
	<i>E</i> , эВ	<i>S</i> , с <sup>-1</sup>	<i>E</i> , эВ	<i>S</i> , с <sup>-1</sup>
Анализ формы пика	0,89	$6,0 \cdot 10^9$	1,17	$1,4 \cdot 10^{10}$
Вариация скоростей нагрева	0,87	$1,8 \cdot 10^{10}$	1,03	$2,7 \cdot 10^9$
Анализ кривых изотермического затухания	0,93	$9,4 \cdot 10^{10}$	1,11	$8,0 \cdot 10^9$

работе [381] приводятся значения  $E=0,78$  эВ и  $S=2 \cdot 10^7 - 3 \cdot 10^8$  с<sup>-1</sup>. Следует отметить, что наблюдаемый в работе [381] пик *A* был сдвинут в высокотемпературную область по сравнению с нашим результатом и регистрировался при 415 – 465 К. Вместе с тем, кинетические параметры ТЛ пика *B* оказались близки к значениям, полученным в этой же работе [381] ( $E=1,07$  эВ и  $S=2 \cdot 10^9 - 3 \cdot 10^{10}$  с<sup>-1</sup>).

#### 4.7.3 Влияние скорости нагрева на выход ТЛ наноструктурного ZrO<sub>2</sub>

Как уже отмечалось ранее на примере анион-дефектного оксида алюминия, температурное тушение люминесценции обуславливает появление аномальных особенностей ТЛ, в частности эффекта падения выхода ТЛ (светосуммы) с ростом скорости нагрева образца. Учитывая присутствие интенсивного температурного тушения ФЛ в диапазоне температур пиков ТЛ *A* и *B* (Рисунок 4.30), можно ожидать уменьшение светосуммы этих пиков с ростом скорости нагрева.

Это предположение является справедливым в случае идентичности спектрального состава ФЛ и ТЛ в исследуемых образцах. Нами был изучен спектральный состав ТЛ пиков *A* и *B*. Для этого измерялся спектр ТЛ при

нескольких температурах, соответствующих возрастающему участку пиков *A* и *B*. Было обнаружено, что все зарегистрированные спектры имели одинаковое положение максимума и форму. Примеры таких спектров, зарегистрированных при  $T=370$  К (пик *A*) и 475 К (пик *B*), приведены на Рисунке 4.34. Видно, что ТЛ обоих пиков имеет максимум свечения при 480 нм, что совпадает с максимумом полосы ФЛ в исследуемых образцах (см. Главу 2). Полученные результаты показывают идентичность спектрального состава ТЛ и ФЛ, что является основанием для установления взаимосвязи температурного тушения ФЛ и падения выхода ТЛ с ростом скорости нагрева.

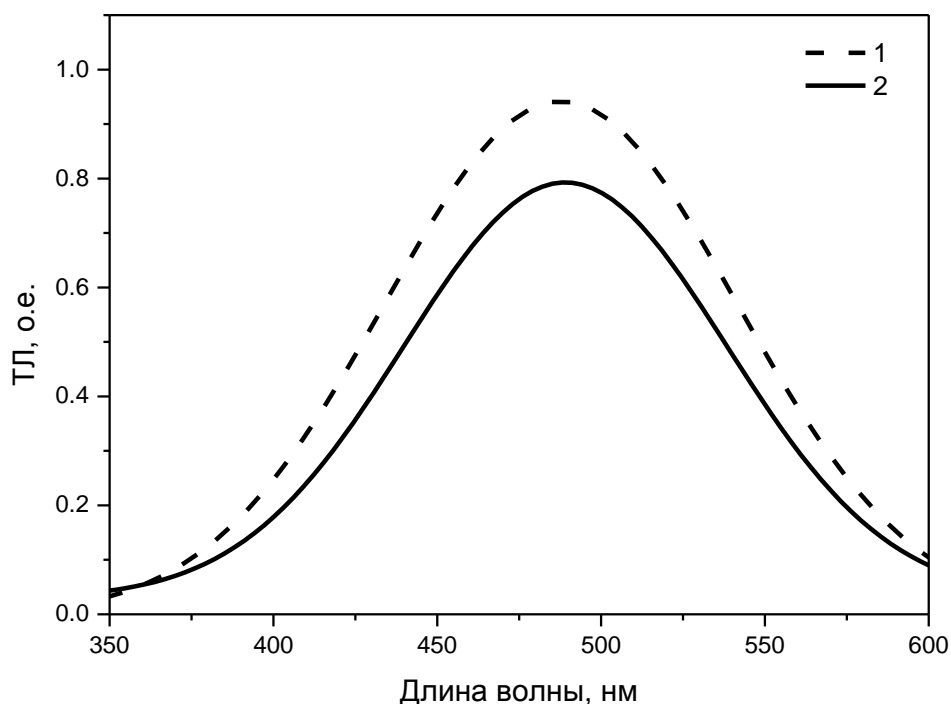


Рисунок 4.34 – Спектр ТЛ наноразмерного  $ZrO_2$  при  $T=370$  К (1) и 475 К (2)

Экспериментальные зависимости выхода ТЛ пиков *A* и *B* от скорости нагрева образцов, облученных электронным пучком (15 кГр), приведены на Рисунке 4.35 (кривые 1 и 2). Видно, что при изменении скорости нагрева от 0,5 до 10 К/с светосумма пика *A* уменьшается в 2,5 раза, пика *B* – в 1,4 раза. Данный эффект ранее наблюдался для ТЛ при 60 – 320 °С в поликристаллическом



микродисперсном порошке  $ZrO_2$ , облученным УФ-излучением [477], однако отдельно для каждого индивидуального пика зависимость светосуммы от скорости нагрева не измерялась.

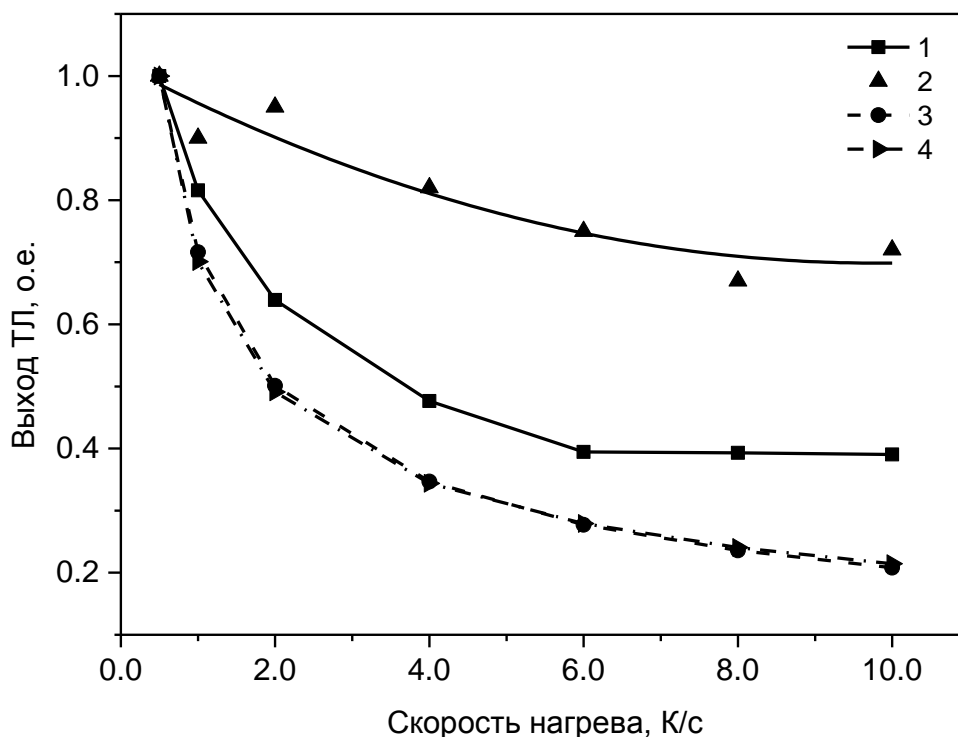


Рисунок 4.35 – Зависимости светосуммы ТЛ пиков А (1, 3) и В (2, 4) от скорости нагрева. 1, 2 – эксперимент; 3, 4 – расчет

Расчетные зависимости выхода ТЛ пиков А и В от скорости нагрева были получены в предположении, что температурное тушение в исследуемых образцах описывается классическим внутрицентровым механизмом Мотта-Зейтца [28,57]. ТЛ каждого пика рассчитывалась по стандартному уравнению первого порядка кинетики (1.11) с величинами энергии активации и частотного фактора, определенными в настоящей работе (Таблица 4.2). Для учета температурного тушения данное уравнение было дополнено множителем Мотта-Зейтца (4.17), как это было сделано ранее для других материалов [93,478]. Значения параметров тушения  $W$  и  $C$  были рассчитаны нами ранее (Рисунок 4.31). Расчетная кривая ТЛ определялась по формуле:

$$I(T) = n_0 S \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left[-\frac{S}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT\right] \cdot \frac{1}{1 + C \exp\left[-\frac{W}{kT}\right]}, \quad (4.19)$$

где  $\beta$  – скорость нагрева,  $n_0$  – начальная концентрация носителей в ловушках. Температурное положение максимумов пиков  $A$  и  $B$  рассчитанных кривых отличалось не более чем на 5 К от экспериментальных значений.

Результаты расчета приведены на Рисунке 4.35 (кривые 3 и 4). Видно, что расчетные зависимости выхода ТЛ от скорости нагрева существенно отличаются от экспериментальных. Если рассчитанные кривые для пиков  $A$  и  $B$  близки друг к другу, то экспериментальные существенно различаются. При этом наибольшее падение светосуммы наблюдается для низкотемпературного пика  $A$ , несмотря на меньшую эффективность тушения в данном температурном диапазоне. Подобная ситуация наблюдалась ранее в литературе для АДК оксида алюминия [398]. В работе [479] было показано, что ТЛ в двух различных пиках кристаллов флюорита может характеризоваться неодинаковыми энергиями активации тушения. Такой же результат был получен нами ранее при анализе тушения ТЛ в пиках при 450 и 570 К в анион-дефектных монокристаллах оксида алюминия (раздел 4.3). Можно предположить, что, как и в случае  $Al_2O_3$ , механизм тушения люминесценции в моноклинном оксиде циркония является сложным и не описывается классической теорией внутрицентрального тушения Мотта-Зейтца.

#### 4.7.4 Физическая интерпретация механизма и параметров температурного тушения люминесценции

В связи со сложностью в интерпретации механизма температурного тушения люминесценции в исследуемых образцах параметры тушения определялись в настоящей работе также и другим методом, не связанным напрямую с функцией Мотта-Зейтца и основанным на измерении ТЛ. Для оценки энергии активации  $W$  нами использовался метод анализа кривых изотермического затухания ТЛ,

предложенный в недавней работе [478]. Достоинством данного метода является его применимость в случаях, когда тушение люминесценции не описывается внутрицентральной моделью Мотта-Зейтца. Согласно методу, были измерены кривые изотермического затухания ТЛ при нескольких температурах и вычислена площадь под этими кривыми на участках с выбранной длительностью  $\Delta t$ . Площадь под кривой, измеренной при низкой температуре  $T_u$ , когда тушение является наименее существенным, является базовой величиной ( $\Phi_u$ ). Относительно нее рассчитывались площади ( $\Phi_q$ ) для остальных кривых затухания при более высоких температурах, когда тушение проявляется наиболее сильно. Далее была найдена зависимость  $\ln(\Phi_q/\Phi_u)$  от величины  $(1/kT)$ . Для кинетики ТЛ первого порядка данная зависимость представляет собой прямую линию с наклоном, равным энергии активации тушения  $W$  [478].

Нами для расчета величины  $W$  использовались кривые изотермического затухания ТЛ при температурах 323, 373, 383, 393 и 403 К в диапазоне высвечивания ТЛ пика  $A$  (Рисунок 4.36). В качестве базовой температуры была выбрана величина  $T_u = 323$  К. Временной интервал для расчета площадей имел значение  $\Delta t = 10$  с в диапазоне 50 – 100 с. При изменении положения указанного диапазона величина  $W$  изменялась несущественно. На Рисунке 4.37 приведена зависимость  $\ln(\Phi_q/\Phi_u)$  от величины  $(1/kT)$ . Видно, что она близка к линейной. Аппроксимация данной зависимости линейной функцией позволяет получить  $W=1,6$  эВ. Для пика  $B$  расчеты параметров тушения не проводились, поскольку в температурном диапазоне этого пика невозможно выбрать базовую температуру  $T_u$ , при которой эффективность тушения является несущественной.

Полученное значение энергии активации тушения ТЛ (1,6 эВ) существенно отличается от значения этого параметра, определенного ранее по данным ФЛ (0,61 эВ). Данный результат еще раз демонстрирует комплексный характер процесса тушения, который, вероятно, включает как внутрицентровые, так и внешние переходы носителей заряда. Детали механизма температурного тушения

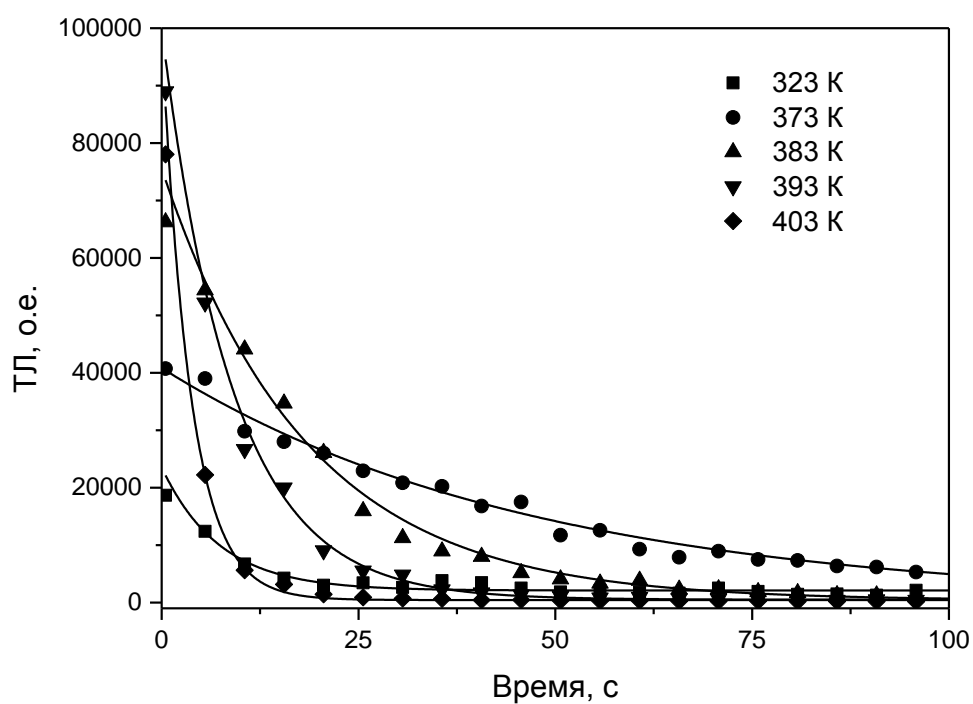


Рисунок 4.36 – Кривые изотермического затухания ТЛ при различных температурах после облучения импульсным пучком электронов дозой 30 кГр

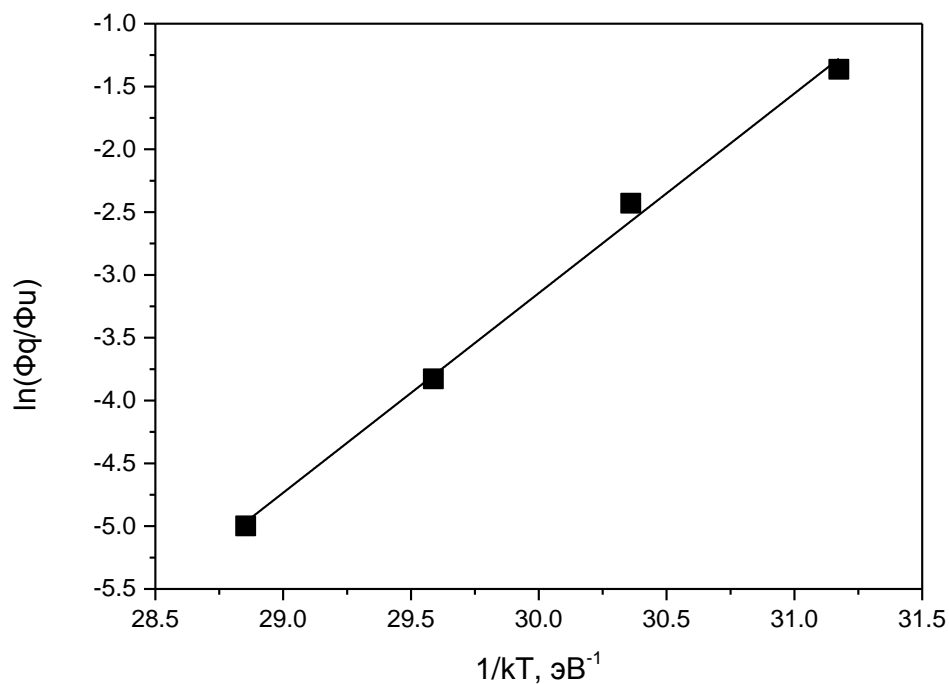


Рисунок 4.37 – График зависимости величины  $\ln(\Phi_q/\Phi_u)$  от  $1/kT$  при исследовании температурного тушения

люминесценции в  $ZrO_2$  нуждаются в дополнительном исследовании. Однако уже сейчас можно заметить следующее. Согласно данным работы [385], полоса люминесценции при 480 нм в  $ZrO_2$  связывается с переходом  $F^+$ -центра из возбужденного состояния в основное. Энергия активации тушения ТЛ ( $W=1,6$  эВ), определенная в настоящей работе, оказалась достаточно близкой к энергии ионизации возбужденного состояния  $F^+$ -центра (1,46 эВ) в исследуемом материале [376]. Некоторое отличие величины  $W$  в большую сторону может быть обусловлено эффектом роста глубины залегания возбужденного уровня  $F^+$ -центра за счет возрастания ширины запрещенной зоны при уменьшении размера зерна, который в исследуемом материале составляет величину около 50 нм (см. Главу 2). Можно предположить, что температурное тушение люминесценции в моноклинном оксиде циркония обусловлено термической ионизацией возбужденного состояния  $F^+$ -центра, вероятность которой возрастает согласно больцмановскому множителю  $Se^{x_p(-W/kT)}$ , что уменьшает число излучательных переходов внутри центра.

Образовавшиеся в результате термической ионизации возбужденных состояний  $F^+$ -центров свободные электроны в зоне проводимости могут далее захватываться на более глубокие центры. Данные о присутствии глубоких ловушек в оксиде циркония практически отсутствуют в литературе, за исключением работы [378], в которой в наноструктурном  $ZrO_2$  регистрировался пик ТЛ при 600 К. Можно предположить, что такие глубокие центры могут присутствовать и в исследуемых в настоящей диссертационной работе образцах  $ZrO_2$ . Эти ловушки могут не давать вклад в ТЛ, в частности, из-за сильного температурного тушения, однако при этом оказываются способными захватывать носители заряда, освобожденные из других более мелких ловушек. Возможность такой ситуации в ТЛ материалах обсуждалась в работе [15]. Подобный механизм температурного тушения, связанный с термической ионизацией возбужденных состояний центров  $F$ -типа, рассматривался ранее в анион-дефектном  $Al_2O_3$  (раздел 4.6) и в коллоидном наноструктурном  $ZrO_2$  [473]. В последнем случае энергия активации тушения  $W$  была намного меньше (0,05 эВ) определенной в настоящей работе (1,6 эВ). Это может быть связано с особенностями энергетической структуры дефектов

исследуемого оксида в коллоидном состоянии.

#### 4.8 Выводы

1. Экспериментально подтверждено наличие температурной зависимости эффективности конкурирующего взаимодействия основной и глубоких электронных ловушек в монокристаллическом и ультрадисперсном анион-дефектном оксиде алюминия. Обоснована решающая роль этого взаимодействия на стадии термостимуляции в формировании температурного тушения люминесценции и связанных с ним эффектов уменьшения выхода ТЛ с ростом скорости нагрева и падения энергии активации при ФТВ в исследуемом материале.

2. При изучении особенностей ТЛ глубоких ловушек, связанных с температурным тушением люминесценции, доказана универсальность температурно зависимого конкурирующего взаимодействия между ловушками различных типов в монокристаллическом оксиде алюминия. Показано, что это взаимодействие может проявляться не только между основными и глубокими центрами, но и между самими глубокими ловушками.

3. Установлено, что выход ФТТЛ возрастает с ростом скорости предварительного нагрева исследуемых образцов, а также при увеличении числа циклов «облучение-нагрев». Данные экспериментальные факты подтверждают наличие процесса температурно-зависимого захвата носителей заряда, освобожденных из основных ловушек, на глубокие электронные центры типа II в процессе термостимуляции. Эти результаты свидетельствуют об адекватности базового положения в модели конкурирующих электронных ловушек о температурной зависимости эффективности конкурирующего взаимодействия основных и глубоких центров на стадии термостимуляции в анион-дефектном  $Al_2O_3$ .

4. Экспериментально обнаружен новый эффект влияния скорости нагрева на сенситизацию и сверхлинейность дозовой зависимости выхода ТЛ основного пика АДК оксида алюминия. Установлено, что эффективность сенситизации и степень

сверхлинейности возрастают при увеличении скорости нагрева образцов. Полученные результаты интерпретированы в рамках модели конкурирующих электронных ловушек с учетом температурной зависимости вероятности захвата на глубокие центры. На основе моделирования дозовых зависимостей выхода ТЛ АДК оксида алюминия установлено, что основным механизмом, ответственным за сверхлинейность, является конкурирующее температурно-зависимое взаимодействие основной и глубокой ловушек на стадии термостимуляции.

5. Установлено, что температурная зависимость конкурирующего взаимодействия между основной и глубокими электронными ловушками в анион-дефектном  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  обусловлена процессом термической ионизации возбужденных состояний F-центров. Экспериментальным подтверждением существования данного процесса является обнаруженное различие в ходе зависимости выхода ТЛ в основном пике от температуры при УФ- и бета-возбуждении.

6. Расчеты в рамках кинетической модели конкурирующих электронных ловушек, учитывающей процесс термической ионизации F-центров, показали, что модель обосновывает влияние заселенности глубоких ловушек на эффективность температурного тушения люминесценции и связанную с ним зависимость светосуммы основного ТЛ пика от скорости нагрева. Дополнительно в рамках предложенной модели находит объяснение отсутствие влияния скорости нагрева на выход ТСП в исследуемых образцах.

7. Впервые экспериментально обнаружено температурное тушение ФЛ в наноструктурном моноклинном  $\text{ZrO}_2$ . Установлена связь температурного тушения с зависимостью выхода ТЛ от скорости нагрева. Выполнены расчеты параметров тушения и кинетических параметров ТЛ различными методами. На примере  $\text{ZrO}_2$  получены результаты, подтверждающие возможность существования сложного механизма температурного тушения люминесценции в широкозонных оксидах, учитывающего не только внутрицентровые, но и внешние электронные процессы, предположительно связанные с термической ионизацией возбужденных состояний центров F-типа.

## **5 РОЛЬ ДЫРОЧНЫХ ЛОВУШЕК В МЕХАНИЗМЕ КОНКУРИРУЮЩИХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА**

В Главах 3 и 4 были получены важные экспериментальные и теоретические результаты, касающиеся роли глубоких центров в механизмах протекания процессов переноса заряда и формировании люминесцентных свойств материалов на основе широкозонных оксидов. При этом предполагалось, что основной пик ТЛ обусловлен моноэнергетической ловушкой. Вместе с тем, весьма распространенной является ситуация, когда в формировании пика ТЛ участвует не одна, а несколько ловушек, способных захватывать как электроны, так и дырки. Таким материалом, в частности, является исследуемый в настоящей работе АДК оксида алюминия. Известно, что форма и температурное положение основного пика ТЛ при 450 К в данных кристаллах варьируются от образца к образцу [130,131,409,410], что указывает на наличие в энергетическом спектре ловушек, ответственных за данный пик, нескольких составляющих. До сих пор в настоящей работе в качестве объектов исследований выбирались образцы АДК оксида алюминия с узким основным пиком (полуширина менее 40 К при скорости нагрева 2 К/с), обусловленным моноэнергетической электронной ловушкой. Вместе с тем, можно выделить образцы данных кристаллов не только с узкими, но и широкими пиками [130,131,409,410,480,481], полуширина которых может достигать величину более 50 К. При этом уширение пика происходит в сторону более высоких температур, что вызывает смещение в высокотемпературную область положения его максимума. В ряде образцов кривая ТЛ имеет ярко выраженную двухпиковую структуру [158,409]. В работе [409] изучалось влияние заполнения глубоких ловушек на форму кривой ТЛ образцов, характеризующихся различной полушириной основного пика. Однако комплексного исследования влияния сложной структуры основного ТЛ пика на протекание конкурирующих процессов с участием глубоких ловушек ранее не проводилось. Отсутствуют также данные о результатах моделирования этих процессов. До конца не выясненной является



природа центров захвата, ответственных за уширение основного ТЛ пика в АДК оксида алюминия.

Настоящая глава посвящена экспериментальному исследованию и компьютерному моделированию конкурирующих процессов в захвате носителей заряда с участием глубоких ловушек в образцах АДК оксида алюминия, характеризующихся различной формой кривой ТЛ основного пика, обусловленного не только электронными, но и дырочными центрами захвата носителей заряда. Дополнительно были исследованы некоторые вопросы, касающиеся роли дырочных глубоких центров в формировании особенностей ФТТЛ исследуемых кристаллов.

## **5.1 Учет сложной структуры основного ТЛ пика в эффектах конкурирующего влияния глубоких ловушек [482,483]**

### **5.1.1 Экспериментальные факты**

Для исследований была отобрана партия образцов АДК оксида алюминия с разбросом ТЛ чувствительности к излучению не более 5%. Чувствительность оценивалась по интенсивности ТЛ в основном пике при 450 К. Было установлено, что полуширина основного пика ТЛ менялась в пределах 35 – 55 К (скорость нагрева 2 К/с). В дальнейшем под образцами с узкими ТЛ пиками подразумеваются образцы с полушириной пика менее 40 К, с широкими пиками – с полушириной более 50 К. Для образцов со средними пиками полуширина лежит в пределах 40 – 50 К.

Было изучено влияние заполнения глубоких центров захвата на ТЛ чувствительность образцов с различной полушириной пика к тестовой дозе бета-излучения (8 мГр). Ловушки заполнялись УФ-излучением последовательно, начиная с самых глубоких, при уменьшении температуры возбуждения в диапазоне 1123 – 773 К с шагом 50 К. ТЛ основного пика регистрировалась в полосе свечения F-центров. Полученные результаты представлены на Рисунке 5.1.

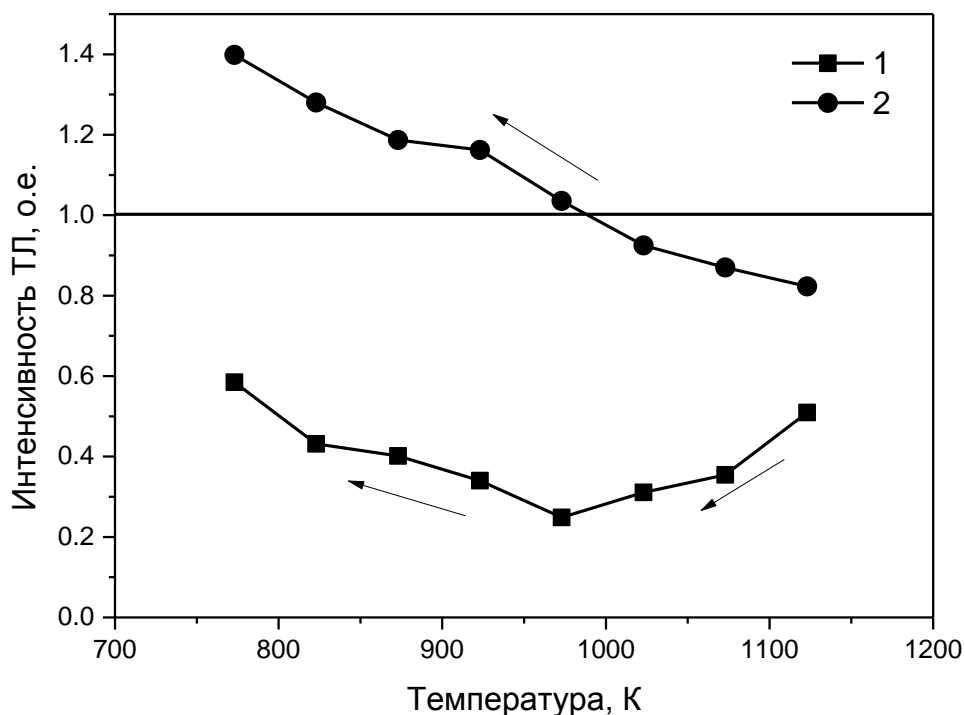


Рисунок 5.1 – Зависимость интенсивности ТЛ пика при 450 К от температуры облучения УФ-излучением для образцов с узким (1) и широким (2) основным пиком. Горизонтальная линия соответствует исходному значению чувствительности

Видно, что для образцов с узким ТЛ пиком при уменьшении температуры возбуждения от 1123 до 973 К происходит заметное падение интенсивности ТЛ (почти в 5 раз). У образцов с широким пиком ТЛ чувствительность в этом температурном диапазоне изменяется незначительно. При дальнейшем заполнении глубоких центров при температурах ниже 973 К наблюдается рост ТЛ чувствительности кристаллов к излучению при уменьшении температуры возбуждения. Полученные результаты показывают, что вариация формы основного ТЛ пика приводит к различию в проявлении эффекта ТЛ десенситизации исследуемых образцов.

Дополнительно были изучены зависимости формы основного ТЛ пика, оцениваемой по его полуширине, от температуры заполнения глубоких ловушек.

Для образцов с узким ТЛ пиком полуширина практически не претерпевала изменений при заполнении глубоких ловушек. Для образцов с широким пиком в области температур 1123 – 1073 К наблюдался рост полуширины приблизительно на 10 К (Рисунок 5.2) (погрешность измерения этого параметра не превышала 2 К). Дальнейшее заполнение глубоких ловушек при температурах ниже 1073 К для образцов со средними и широкими ТЛ пиками приводило к уменьшению полуширины основного пика. Вариации полуширины исследуемого пика при заполнении глубоких центров свидетельствуют о неодинаковых механизмах конкурирующего взаимодействия различных ловушек, составляющих основной пик, с глубокими ловушками.

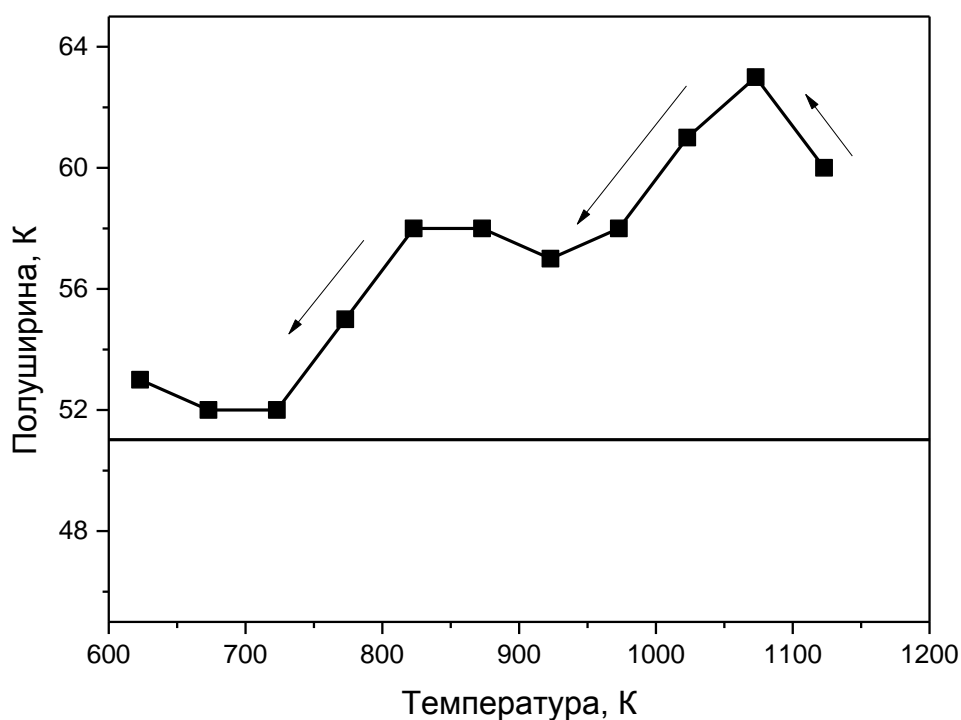


Рисунок 5.2 – Зависимость полуширины ТЛ пика при 450 К от температуры облучения УФ-излучением для образцов с широким основным пиком.

Горизонтальная линия соответствует исходному значению полуширины

Кроме того, для образцов с широкими пиками наблюдалось экспериментально смещение температуры максимума ТЛ в область повышенных

температур при заполнении глубоких ловушек при  $T = 1123 - 973$  К. При дальнейшем уменьшении температуры облучения пик сдвигался в область более низких температур (Рисунок 5.3). Для образцов с узкими пиками температура максимума ТЛ не претерпевала заметных изменений. Данный результат является еще одним аргументом в пользу существования сложной структуры ловушек, ответственных за основной ТЛ пик исследуемых кристаллов.

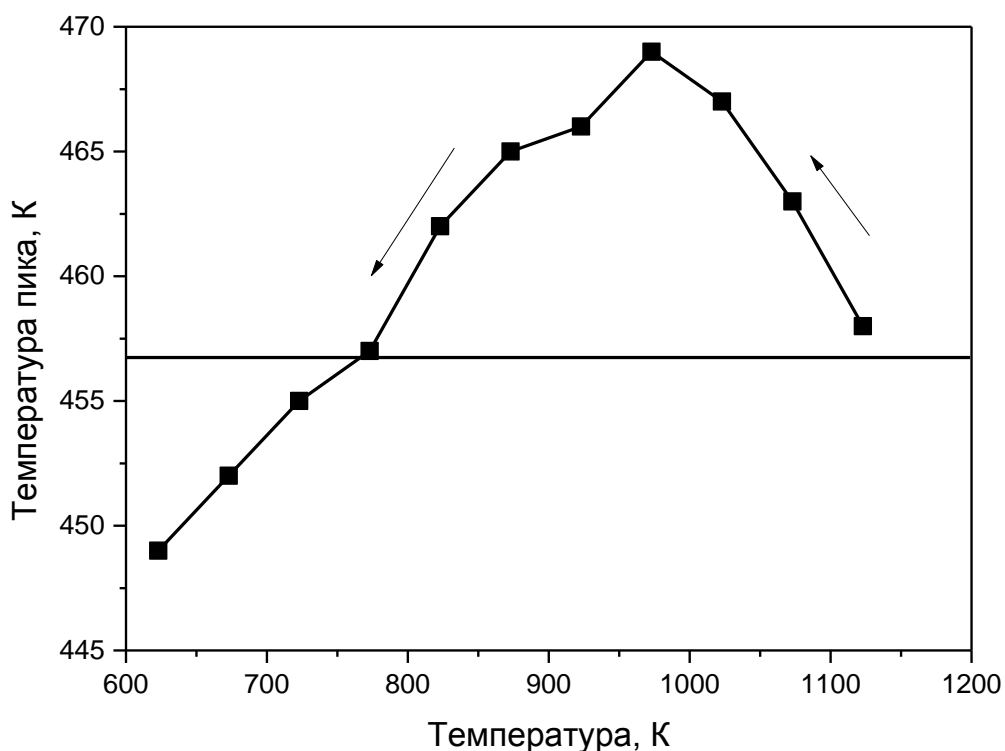


Рисунок 5.3 – Зависимость температуры максимума ТЛ от температуры облучения УФ-излучением для образцов с широким основным пиком.

Горизонтальная линия соответствует исходному значению температуры пика

При интерпретации полученных результатов будем предполагать, как это делалось ранее в Главах 3 и 4, что узкий ТЛ пик в исследуемых кристаллах обусловлен моноэнергетической электронной ловушкой. Природа ловушек, ответственных за уширение исследуемого пика и обуславливающих высокотемпературную его часть, устанавливалась нами на основе сравнительного анализа эффектов влияния заполнения различных глубоких ловушек на

интенсивность, температурное положение и форму кривой ТЛ образцов с узкими и широкими пиками (Рисунки 5.1 – 5.3). В Главе 3, раздел 3.2.3 было показано, что облучение кристаллов УФ-излучением при  $T > 1000$  К приводит к заполнению глубоких ловушек типа V, имеющих предположительно дырочную природу. После УФ-возбуждения при более низких температурах заполняются электронные глубокие ловушки типа II и IV ([129-131] и раздел 3.1.1 настоящей работы). Можно предположить, что за уширение ТЛ пика в высокотемпературную область могут быть ответственны дырочные центры захвата. Вклад таких дырочных ловушек в ТЛ основного пика должен увеличиваться с ростом заполнения дырочных глубоких центров типа V при температурах 1123 – 973 К за счет эффекта сенситизации. Одновременно при заполнении глубоких ловушек типа V уменьшается интенсивность ТЛ основного пика, обусловленная электронными ловушками, за счет эффекта десенситизации. ТЛ сенситизация/десенситизация происходят здесь по механизму, детали которого рассмотрены в Главе 3, раздел 3.3. Таким образом, можно сделать вывод о том, что в основном пике рост ТЛ дырочных ловушек компенсируется уменьшением ТЛ электронных при заполнении глубоких ловушек типа V. В результате при температурах 1123 – 973 К ТЛ чувствительность кристаллов к излучению изменяется незначительно у образцов с широкими ТЛ пиками, что и наблюдалось экспериментально (Рисунок 5.1). Для образцов с узкими ТЛ пиками, не содержащих в своем составе дырочных ловушек и характеризующихся отсутствием эффекта сенситизации при  $T = 1123 - 973$  К, наблюдается существенное падение интенсивности ТЛ в данном температурном диапазоне (десенситизация). Дальнейшее заполнение электронных глубоких ловушек типа II и IV приводит к ТЛ сенситизации образцов как с узкими, так и широкими пиками.

Не противоречит рассматриваемым представлениям о дырочной природе ловушек, ответственных за высокотемпературную часть пика, и увеличение полуширины широких пиков ТЛ при заполнении дырочных глубоких ловушек типа V (Рисунок 5.2). Причиной этого эффекта является сенситизация ТЛ высокоэнергетических основных ловушек. Кроме того, подтверждает данное

предположение наблюдаемое экспериментально смещение температуры максимума ТЛ в область повышенных температур при заполнении глубоких дырочных ловушек типа V в образцах с широким пиком ТЛ (Рисунок 5.3).

Интерпретация природы ловушек, ответственных за уширение основного пика, основанная на анализе эффектов изменения параметров ТЛ при заполнении глубоких ловушек, во многом базировалась на предположении о дырочном характере глубоких ловушек типа V, что нельзя считать окончательно установленным фактом. В пользу дырочной природы ловушек, обуславливающих высокотемпературную часть основного пика, свидетельствуют и другие данные. Такое предположение ранее уже высказывалось в работе [146] на основе анализа изменения спектрального состава ТЛ основного пика с ростом температуры. В настоящей диссертационной работе эти эффекты были изучены более детально. Измерялась ТЛ основного пика в полосах свечения F- (410 нм) и F<sup>+</sup>-центров (330 нм). На Рисунке 5.4 приведены зависимости отношения интенсивностей ТЛ в указанных полосах в зависимости от температуры, изменяемой в диапазоне высвечивания основного пика, для образцов с узким (кривая 1) и широким (кривая 2) пиками. Видно, что в пределах пика наблюдается падение величины отношения ТЛ(F)/ТЛ(F<sup>+</sup>), которое ранее уже наблюдалось в исследуемых кристаллах [278]. Новым важным результатом настоящей работы является зависимость степени проявления этого эффекта от формы пика. Из Рисунка 5.4 видно, что величина падения отношения интенсивностей полос ТЛ F- и F<sup>+</sup>-центров больше для образцов с широкими пиками, чем с узкими.

Полученные результаты можно интерпретировать следующим образом. Уменьшение соотношения ТЛ(F)/ТЛ(F<sup>+</sup>) в пределах пика при 450 К свидетельствует о росте интенсивности свечения F<sup>+</sup>-центров в его спадающей высокотемпературной части. Данный факт может указывать на то, ТЛ этой части пика обусловлена, в основном, дырочными ловушками. При этом ТЛ возникает согласно реакции:  $F + h^+ = F^{+*} = F^+ + h\nu(330 \text{ нм})$ . Поскольку в образцах с широкими ТЛ пиками интенсивность свечения F<sup>+</sup>-центров изменяется сильнее относительно

F-центров, можно ожидать, что и вклад дырочных ловушек в ТЛ пика при 450 К

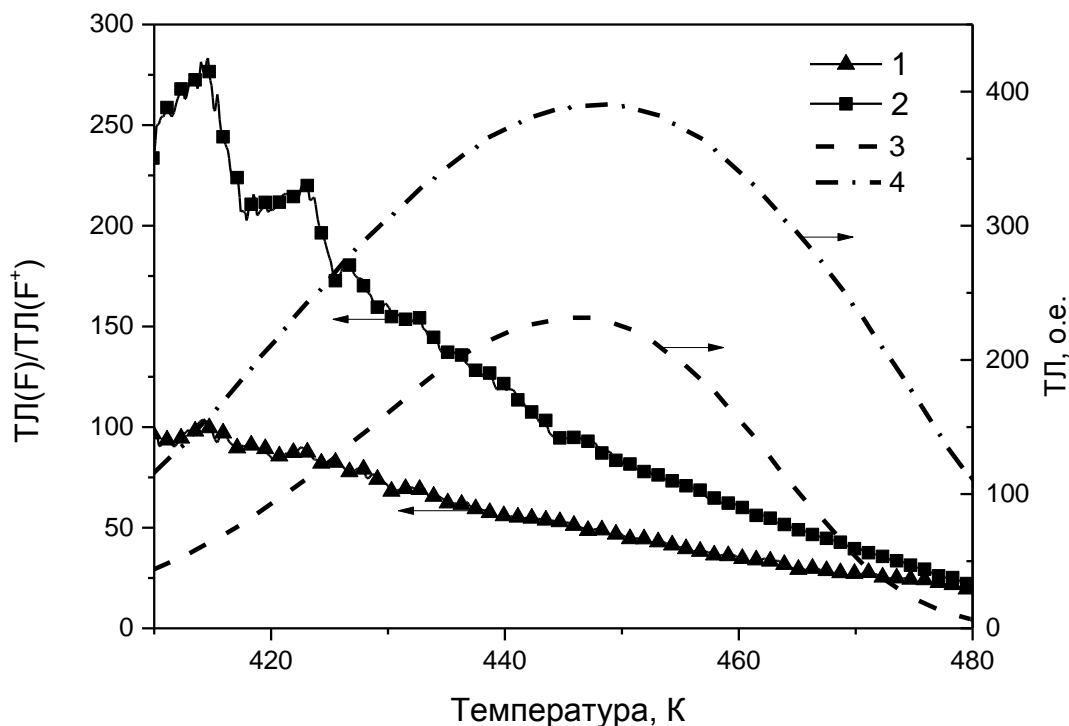


Рисунок 5.4 – Зависимость отношения интенсивностей ТЛ в полосах свечения F- и F<sup>+</sup>-центров от температуры в пределах основного пика для образцов с узкими (1) и широкими (2) пиками. 3 и 4 – ТЛ образцов с узким и широким пиком, соответственно

(особенно в высокотемпературную его часть) будет наибольшим в образцах с уширенными ТЛ пиками. При этом нельзя исключить наличие в спектре ловушек, ответственных за высокотемпературную часть основного ТЛ пика, и электронных составляющих с малой концентрацией, поскольку в данном температурном диапазоне наблюдается свечение не только F<sup>+</sup>-, но и F-центров.

Реальность предположения о дырочном характере высокотемпературных основных ловушек подтверждается также результатами более поздней работы [158]. В ней на основе изучения различий в дозовых зависимостях термостимулированной фототрансферной ОСЛ образцов с разной полушириной основного пика было установлено, что он обусловлен суперпозицией двух ловушек

с кинетикой ТЛ не первого порядка: низкотемпературной электронной и высокотемпературной дырочной. Этот вывод также согласуется с данными работы [428], в которой были обнаружены различия в оптическом обесцвечивании низко- и высокотемпературных составляющих ТЛ пика при 450 К.

Таким образом, наличие в спектре ловушек, обуславливающих основной пик ТЛ в АДК оксида алюминия, дырочных высокотемпературных составляющих приводит к изменению полуширины и вида зависимости параметров ТЛ этого пика (интенсивности, температурного положения и формы) от степени заполнения глубоких центров. Установленные в этом разделе закономерности требуют более детального теоретического исследования, которое осуществлялось путем компьютерного моделирования процесса ТЛ.

### 5.1.2 Теоретическое рассмотрение

Попытки описать ТЛ основного пика в анион-дефектном  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  как суперпозицию вклада нескольких центров захвата предпринимались в ряде работ [146,171]. В работе [428] исследовались кривые линейно-модулированной ОСЛ в различных образцах АДК оксида алюминия. Было установлено, что основная ловушка включает в себя не менее трех элементарных компонент. Есть мнение, что основной пик при 450 К может быть обусловлен равномерным распределением ловушек по энергии, ширина которого коррелирует с полушириной пика [410]. Аппроксимация широкого ТЛ пика уравнением общего порядка кинетики, учитывающим две ловушки, была проведена авторами работ [480,481]. В настоящей диссертационной работе предполагалось, что узкий основной ТЛ пик обусловлен моноэнергетической электронной ловушкой, а широкий – суперпозицией двух ловушек (низкотемпературной электронной и высокотемпературной дырочной) с близкими значениями энергий активации.



### 5.1.2.1 Модель, содержащая два центра свечения

Для описания механизма ТЛ с учетом вариации структуры ловушек основного пика была предложена кинетическая модель, зонная схема которой приведена на Рисунке 5.5. Здесь  $H_1, H_2, N_1, N_2, M_1, M_2$  ( $\text{см}^{-3}$ ) – максимально возможные концентрации зарядов в центрах люминесценции ( $H$ ), ТЛ-активных ловушках ( $N$ ), глубоких ловушках ( $M$ );  $h_1, h_2, n_1, n_2, m_1, m_2$  ( $\text{см}^{-3}$ ) текущее заполнение уровней  $H_1, H_2, N_1, N_2, M_1$  и  $M_2$ , соответственно,  $\alpha_1, \delta_1, \gamma_1, \alpha_2, \delta_2, \gamma_2, \beta$  ( $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ ) – коэффициенты переходов,  $P_1, P_2$  – вероятности термической ионизации ТЛ-активных ловушек,  $n_c$  ( $\text{см}^{-3}$ ) – концентрация свободных электронов в зоне проводимости  $C$ ,  $n_v$  ( $\text{см}^{-3}$ ) – концентрация свободных дырок в валентной зоне  $V$ . По сравнению с описанной в Главе 4 (раздел 4.1) схемой модель содержит три новых локализованных уровня: дырочную основную ловушку ( $N_2$ ), дырочную глубокую ловушку ( $M_2$ ) и дырочный центр люминесценции ( $H_2$ ).

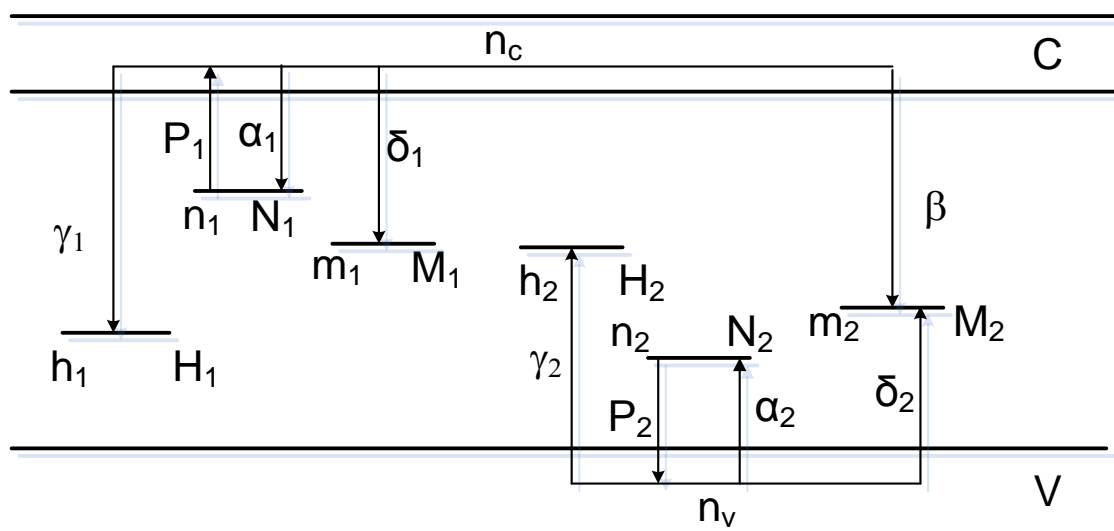


Рисунок 5.5 – Энергетическая зонная схема модели, учитывающей дырочные центры.  $N_1$  – основная электронная ловушка,  $M_1$  – глубокая электронная ловушка,  $H_1$  – электронный центр люминесценции,  $N_2$  – основная дырочная ловушка,  $M_2$  – глубокая дырочная ловушка,  $H_2$  – дырочный центр люминесценции

В рассматриваемой модели основной пик ТЛ связан с опустошением электронной ловушки  $N_1$  (узкий пик) или с одновременной ионизацией двух ловушек: электронной  $N_1$  и дырочной  $N_2$  (широкий пик). ТЛ основного пика обусловлена одновременным свечением двух типов центров. Переход  $\gamma_1$  соответствует захвату электрона  $F^+$ -центром с последующим излучением возбужденного F-центра (410 нм). Переход  $\gamma_2$  связан с захватом дырки F-центром, превращением его в возбужденный  $F^+$ -центр, излучающий свет при 330 нм. Уровень  $M_1$  обобщенно представляет глубокие электронные ловушки типа II и IV в исследуемых образцах. Уровень  $M_2$  обусловлен присутствием глубокой дырочной ловушки типа V.

В процессе облучения уровни  $N_1$ ,  $N_2$ ,  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $H_1$  и  $H_2$  заполняются носителями заряда разных знаков: электронами ( $N_1$ ,  $M_1$  и  $H_2$ ) и дырками ( $N_2$ ,  $M_2$  и  $H_1$ ). При термической активации электроны и дырки, захваченные активными ловушками  $N_1$  и  $N_2$ , инжектируются в зону проводимости  $C$  и валентную зону  $V$ , соответственно. Релаксация возбужденных состояний как электронов, так и дырок может проходить по нескольким каналам: излучательная рекомбинация на центрах люминесценции (переходы  $\gamma$ ), захват на глубокие ловушки (переходы  $\delta$ ), повторный захват на ТЛ-активные ловушки (переходы  $\alpha$ ), безызлучательная рекомбинация электронов с дырками на ловушке  $M_2$  (переход  $\beta$ ). Предполагается, что уровни  $H_1$ ,  $H_2$ ,  $M_1$  и  $M_2$  термически стабильны в температурном интервале регистрации ТЛ. В модели, как и ранее, учитывается температурная зависимость вероятности захвата носителей на глубокие электронные ловушки  $M_1$  (переход  $\delta_1$ ).

Модель указанных выше процессов описывается системой уравнений:

$$\frac{dn_1}{dt} = -P_1 n_1 + \alpha_1 (N_1 - n_1) n_c, \quad (5.1)$$

$$\frac{dm_1}{dt} = \delta_1 (M_1 - m_1) n_c, \quad (5.2)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = -P_2 n_2 + \alpha_2 (N_2 - n_2) n_v, \quad (5.3)$$

$$\frac{dh_1}{dt} = -\gamma_1 h_1 n_c, \quad (5.4)$$

$$\frac{dh_2}{dt} = -\gamma_2 h_2 n_v, \quad (5.5)$$

$$\frac{dm_2}{dt} = -\beta m_2 n_c + \delta_2 (M_2 - m_2) n_v, \quad (5.6)$$

$$\frac{dn_c}{dt} = -\gamma_1 h_1 n_c - \beta m_2 n_c + P_1 n_1 - \alpha_1 (N_1 - n_1) n_c - \delta_1 (M_1 - m_1) n_c, \quad (5.7)$$

$$\frac{dn_v}{dt} = -\gamma_2 h_2 n_v + P_2 n_2 - \alpha_2 (N_2 - n_2) n_v - \delta_2 (M_2 - m_2) n_v, \quad (5.8)$$

$$\delta_1 = \delta_1(T) = \delta_0 \frac{C \exp(-W / kT)}{1 + C \exp(-W / kT)}, \quad (5.9)$$

$$I(t) = -\left( \frac{dh_1}{dt} + \frac{dh_2}{dt} \right), \quad (5.10)$$

где  $I(t)$  – интенсивность ТЛ в текущий момент времени;  $P_1 = S_1 \times \exp(-E_1/kT)$  – вероятность выхода электрона в зону проводимости при термической ионизации электронных ТЛ-активных ловушек;  $E_1$  – энергия активации процесса;  $S_1$  – частотный фактор;  $P_2 = S_2 \times \exp(-E_2/kT)$  – вероятность выхода дырок в валентную зону при термической ионизации дырочных ТЛ-активных ловушек,  $E_2$  – энергия активации процесса;  $S_2$  – частотный фактор. Смысл остальных параметров приведен ранее.

При нахождении численных решений системы уравнений (5.1) – (5.10) использовались параметры:  $\alpha_1=10^{-14}$  см<sup>3</sup>с<sup>-1</sup>,  $\gamma_1=10^{-11}$  см<sup>3</sup>с<sup>-1</sup>,  $\delta_0=10^{-12}$  см<sup>3</sup>с<sup>-1</sup>,  $C=10^{11}$ ,  $W=1,1$  эВ,  $M_1=10^{14}$  см<sup>-3</sup>,  $N_1=10^{13}$  см<sup>-3</sup>,  $E_1=1,30$  эВ,  $S_1=10^{13}$  с<sup>-1</sup>, установленные ранее в модели конкурирующих электронных ловушек при расчетах зависимостей выхода ТЛ от скорости нагрева с пустыми и заполненными глубокими ловушками [129-

131]. Эти параметры близки к использованным в настоящей диссертационной работе при моделировании дозовых зависимостей выхода ТЛ (Глава 4, раздел 4.5). В этой же главе было приведено и обоснование выбора их значений. Новые параметры ( $\alpha_2=10^{-14} \text{ см}^3\text{с}^{-1}$ ,  $\gamma_2=10^{-11} \text{ см}^3\text{с}^{-1}$ ,  $\delta_2=10^{-12} \text{ см}^3\text{с}^{-1}$ ,  $M_2=10^{14} \text{ см}^{-3}$ ,  $N_2=10^{13} \text{ см}^{-3}$ ,  $S_2=10^{13} \text{ с}^{-1}$ ), характеризующие процессы с участием дырочных ловушек, выбирались идентичными соответствующим параметрам электронных процессов. Исключение составила энергетическая глубина дырочной основной ловушки, значение которой выбиралось несколько большим, чем  $E_1$  ( $E_2=1,35 \text{ эВ}$ ), чтобы получить уширение ТЛ пика до установленных ранее экспериментальных величин. Критерием выбора параметра  $\beta$  являлось наилучшее качественное совпадение экспериментальных и расчетных результатов. В итоге было установлено значение коэффициента перехода  $\beta=3 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3\text{с}^{-1}$ , близкое по порядку величины к диапазону изменения этого параметра для нейтральных центров [9]. Начальные концентрации носителей в основных ловушках и центрах рекомбинации подбирались таким образом, чтобы интенсивности ТЛ узкого и широкого основного пика принимали близкие значения. Они варьировались в пределах  $10^{11} - 10^{12} \text{ см}^{-3}$ .

В рамках предложенной модели были рассчитаны кривые ТЛ для случая, когда основной пик представляет собой моноэнергетическую электронную ловушку (узкий пик) и суперпозицию электронной и дырочной ловушек (широкий пик). Полученные кривые близки по температурному положению и форме к наблюдаемым экспериментально (Рисунок 5.6), что доказывает адекватность модельного представления основных ловушек и корректность значений используемых расчетных параметров.

Были рассчитаны также зависимости интенсивности максимума ТЛ основного пика (чувствительности кристаллов к излучению) от степени заполнения дырочных глубоких ловушек  $M_2$  (Рисунок 5.7) и электронных глубоких ловушек  $M_1$  (Рисунок 5.8). Расчет проводился для случаев узкого и широкого ТЛ пика. Данные Рисунка 5.7 показывают, что при заполнении дырочных глубоких ловушек ТЛ чувствительность кристаллов уменьшается. При этом ярко выраженное

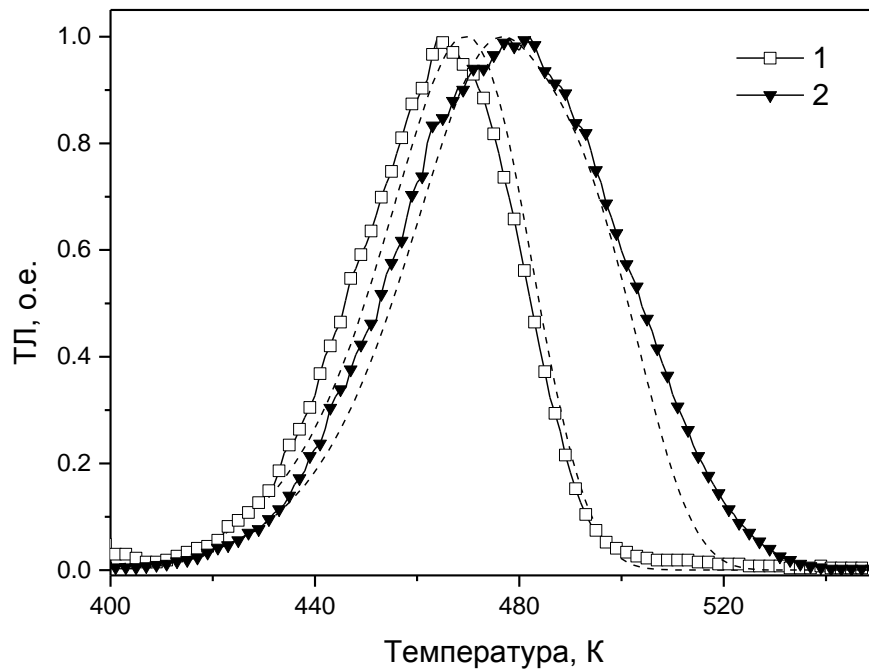


Рисунок 5.6 – Экспериментальные (точки) и расчетные (пунктир) кривые ТЛ для образцов с узким (1) и широким (2) пиками

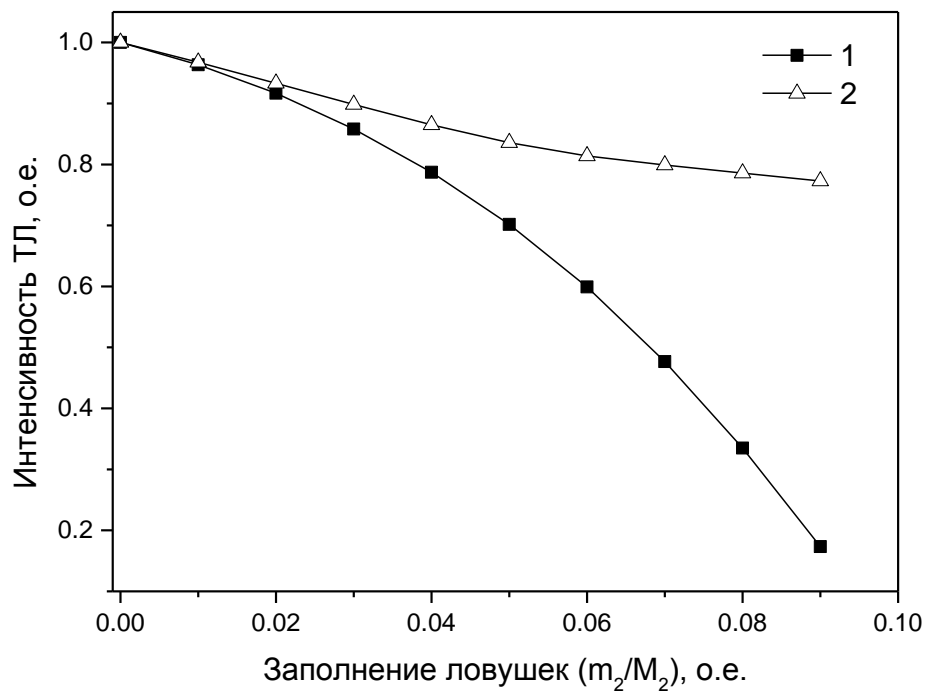


Рисунок 5.7 – Зависимости интенсивности ТЛ от степени заполнения дырочных глубоких ловушек для образцов с узким (1) и широким (2) пиками

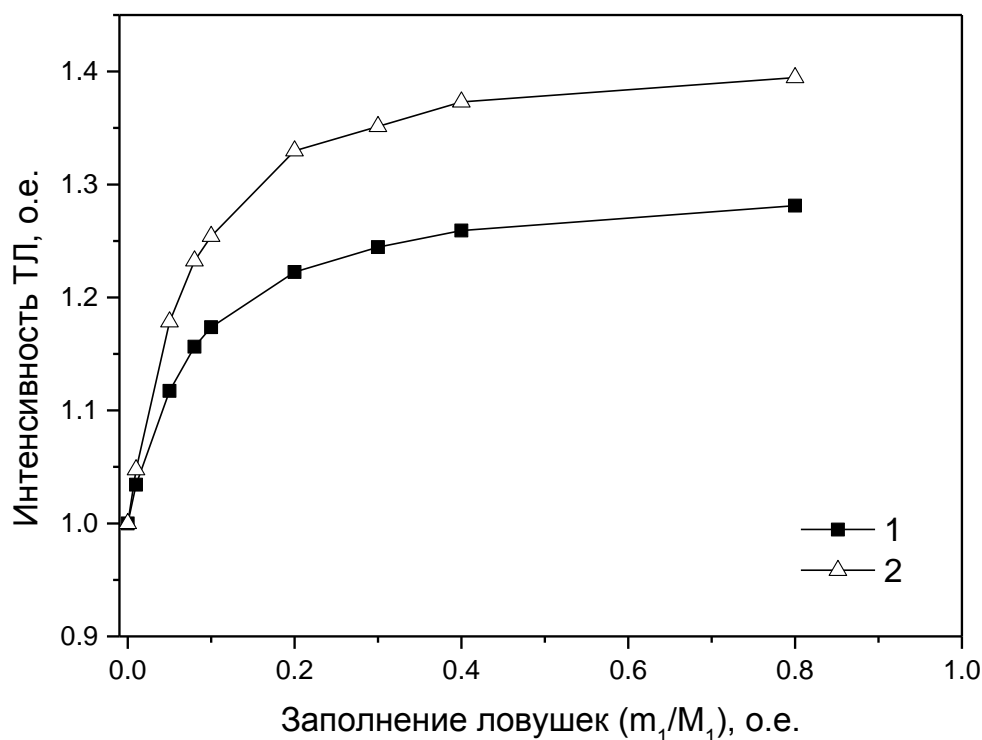


Рисунок 5.8 – Зависимости интенсивности ТЛ от степени заполнения электронных глубоких ловушек для образцов с узким (1) и широким (2) пиками

уменьшение отмечается только для образцов с узким пиком, что и наблюдалось экспериментально (Рисунок 5.1). Заполнение электронных глубоких ловушек приводит к росту ТЛ чувствительности для образцов как с узким, так и широким ТЛ пиком (Рисунок 5.8), что согласуется с экспериментальными данными (Рисунок 5.1).

#### 5.1.2.2 Модель, содержащая один центр люминесценции

В описанной модели (Рисунок 5.5) ТЛ при 450 К обусловлена свечением электронного и дырочного центров люминесценции одновременно, что предполагает наличие в спектрах свечения ТЛ нескольких полос. Однако в реальных экспериментах, положенных в основу этой модели, все измерения ТЛ проводились только в одной полосе свечения (410 нм), связанной с F-центрами.

Согласно же модельным представлениям, в данной полосе может наблюдаться только узкий пик ТЛ, обусловленный электронной ловушкой, что противоречит экспериментальным данным, поскольку уширенные пики ТЛ также наблюдаются в этой полосе свечения. В связи с этим потребовалось развитие модельных представлений, описывающих механизм ТЛ основного пика монокристаллов  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Зонная схема усовершенствованного варианта модели приведена на Рисунке 5.9. Ее особенностью, отличающей от предыдущей версии (Рисунок 5.5), является наличие только одного центра свечения, излучение которого обуславливает ТЛ как электронных, так и дырочных основных ловушек. В основу данных представлений была положена модель, предложенная в работах [484,485] для описания сложной кривой термовысвечивания с двумя пиками ТЛ. В них ТЛ первого и второго пиков, обусловленных электронной и дырочной ловушками, соответственно, возникала в результате релаксации только одного центра рекомбинации. По сравнению с моделью, описанной в работах [484,485], предлагаемая в настоящей диссертационной работе модель дополнительно учитывает процессы, связанные с глубокими центрами захвата. В качестве центра свечения в данной модели выступает F-центр. В результате захвата дырки (переход  $\gamma_2$ ) он превращается в  $F^+$ -центр.  $F^+$ -центр, захватив электрон (переход  $\gamma_1$ ), трансформируется в возбужденный F-центр, который при переходе в основное состояние люминесцирует в полосе 410 нм. Таким образом, в данной модели ТЛ дырочных ловушек может наблюдаться и в полосе свечения F-центров. Такой механизм ТЛ F-центров ранее не обсуждался в литературе и был предложен в настоящей диссертационной работе впервые.

В системе уравнений, описывающей усовершенствованный вариант модели, необходимо ввести следующие изменения. Уравнения (5.4) – (5.5) преобразуются в одно уравнение (5.11), описывающее изменение концентрации  $F^+$ -центров ( $h$ ):

$$\frac{dh}{dt} = \gamma_2(H - h)n_v - \gamma_1hn_c. \quad (5.11)$$

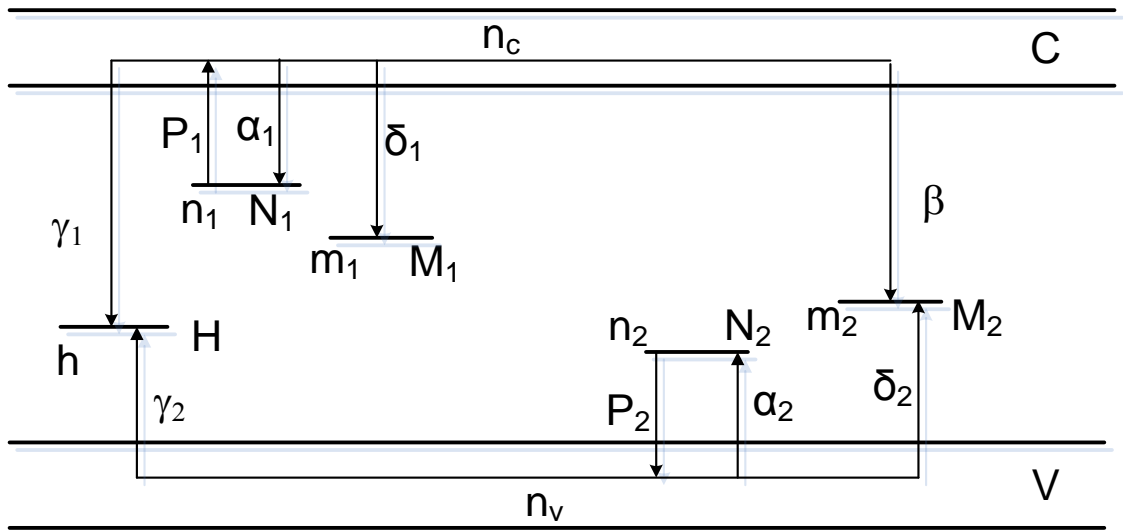


Рисунок 5.9 – Энергетическая зонная схема усовершенствованного варианта модели

Здесь  $H$  – исходная концентрация F-центров. Множитель  $(H-h)$  характеризует текущую концентрацию F-центров в произвольный момент времени.

Уравнения (5.7), (5.8) преобразуются в уравнения (5.12), (5.13).

$$\frac{dn_c}{dt} = -\gamma_1 h n_c - \beta m_2 n_c + P_1 n_1 - \alpha_1 (N_1 - n_1) n_c - \delta_1 (M_1 - m_1) n_c \quad (5.12)$$

$$\frac{dn_v}{dt} = -\gamma_2 (H - h) n_v + P_2 n_2 - \alpha_2 (N_2 - n_2) n_v - \delta_2 (M_2 - m_2) n_v \quad (5.13)$$

Интенсивность ТЛ определяется выражением:

$$I(T) = \gamma_1 h n_c \quad (5.14)$$

Уравнения (5.1), (5.2), (5.3), (5.6), описывающие изменения концентраций носителей на остальных локализованных уровнях ( $N_1$ ,  $N_2$ ,  $M_1$ ,  $M_2$ ), а также выражение (5.9) остаются без изменений.

Большинство параметров усовершенствованной модели были идентичны использованным ранее. Корректировались величины  $\gamma_2 = 10^{-12} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$  и



$\delta_2=10^{-13} \text{ см}^3\text{с}^{-1}$ , характеризующие дырочные процессы, чтобы обеспечить качественное выполнение наблюдаемых закономерностей влияния глубоких ловушек. Также претерпели изменения параметры:  $S_2=3 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ ,  $E_1=1,25 \text{ эВ}$ ,  $E_2=1,32 \text{ эВ}$  для улучшения совпадения экспериментальных и теоретических кривых ТЛ. Начальные концентрации центров свечения задавались, исходя из экспериментальных данных измерения оптического поглощения исследуемых кристаллов [275,431]. При этом концентрация F-центров составила величину  $N=10^{17} \text{ см}^{-3}$ , а F<sup>+</sup>-центров –  $n_0=10^{14} \text{ см}^{-3}$ .

В рамках предложенного усовершенствованного варианта модели были рассчитаны кривые ТЛ для случая, когда основной пик обусловлен моноэнергетической электронной ловушкой (узкий пик) и суперпозицией электронной и дырочной ловушек (широкий пик). Полученные кривые близки по температурному положению и форме к наблюдаемым экспериментально (Таблица 5.1).

Таблица 5.1 – Параметры кривых ТЛ

Параметр	Узкий пик		Широкий пик	
	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет
Температура пика, К	449	450	457	460
Полуширина, К	36	32	51	48

Были рассчитаны также зависимости ТЛ чувствительности кристаллов к излучению от степени заполнения дырочных глубоких ловушек  $M_2$  и электронных глубоких ловушек  $M_1$ . Расчет проводился для узкого (полуширина менее 40 К) и широкого ТЛ пика. Результаты показывают, что при заполнении дырочных глубоких ловушек (Рисунок 5.10) чувствительность кристаллов существенно уменьшается только для образцов с узким пиком, что и наблюдалось ранее экспериментально (Рисунок 5.1). Незначительный рост ТЛ образцов с широкими пиками при малой заселенности глубоких ловушек  $M_2$  (начальный участок кривой

2) может быть интерпретирован следующим образом. ТЛ сенситизация, обусловленная заполнением дырочных глубоких ловушек, возникает за счет перехода  $\delta_2$ , вероятность которого пропорциональна произведению коэффициента перехода на концентрацию пустых ловушек ( $M_2 - m_2$ ). В свою очередь, десенситизация определяется переходом  $\beta$ , вероятность которого равна произведению коэффициента перехода на концентрацию заполненных ловушек ( $m_2$ ). Учитывая близость в пределах порядка значений  $\delta_2$  и  $\beta$ , при малой заселенности ловушек  $M_2$  вероятность перехода  $\beta$  оказывается много меньше вероятности перехода  $\delta_2$ , что обуславливает преобладание эффекта сенситизации, вызывая рост интенсивности ТЛ. При дальнейшем заполнении ловушек  $M_2$  растет вероятность перехода  $\beta$  и начинает доминировать эффект ТЛ десенситизации, что приводит к появлению спадающего участка на кривой 2 Рисунка 5.10.

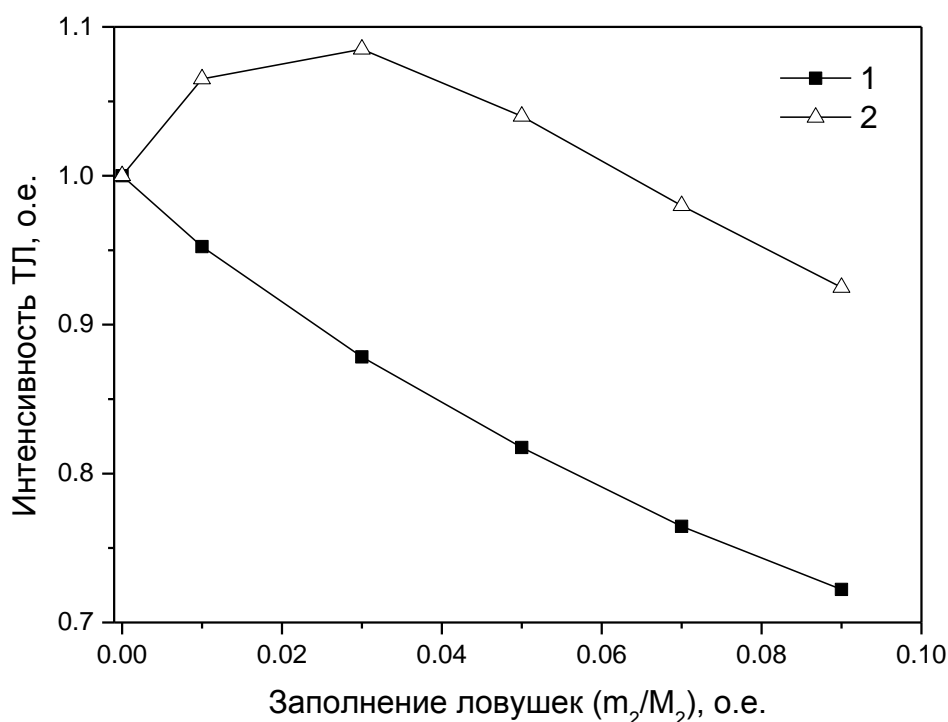


Рисунок 5.10 – Зависимости интенсивности ТЛ от степени заполнения глубоких дырочных ловушек для образцов с узким (1) и широким (2) пиками

Расчеты также показали, что заполнение глубоких электронных ловушек приводит к росту ТЛ чувствительности для всех исследуемых образцов (Рисунок 5.11), что также согласуется с экспериментальными данными (Рисунок 5.1).

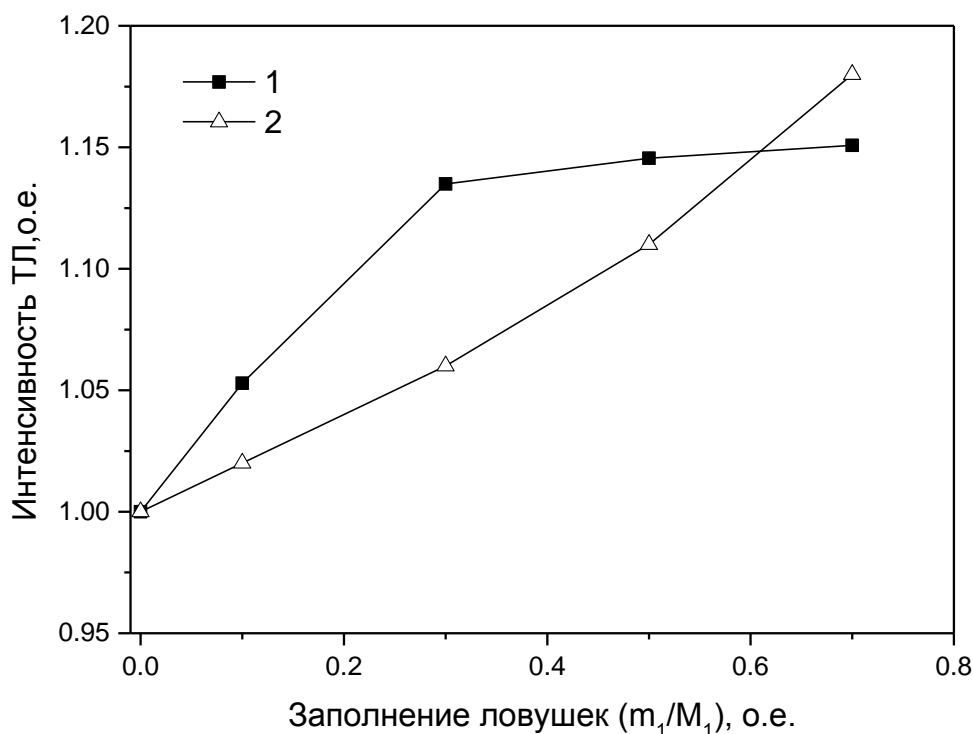


Рисунок 5.11 – Зависимости интенсивности ТЛ от степени заполнения глубоких электронных ловушек для образцов с узким (1) и широким (2) пиками

Таким образом, результаты расчетов, проведенных в рамках как базовой, так и усовершенствованной модификаций модели, учитывающей дырочные основные и глубокие ловушки, показывают адекватность представлений основного пика как суперпозиции двух ловушек, способных захватывать носители разного знака. Установлено, что учет дырочных основных ловушек позволяет объяснить различия в изменении ТЛ чувствительности образцов с узким и широким основным пиком при изменении степени заполнения глубоких ловушек. Показано, что ТЛ основного пика в полосе F-центров может быть связана с опустошением как электронных, так и дырочных ловушек. При этом она описывается в рамках модели, учитывающей

только один центр люминесценции, способный последовательно захватывать дырки и электроны с одновременной конверсией  $F \rightarrow F^+$ -центров.

## **5.2 Влияние дырочных основных ловушек на ТЛ пика при 350 К**

**[433,434,437,483]**

До сих пор уширение ТЛ пика при 450 К в АДК оксида алюминия исследовалось с точки зрения его влияния на конкурирующее взаимодействие основных и глубоких ловушек. В настоящем разделе обсуждаются закономерности влияния формы основного пика на ТЛ мелких ловушек. Установлено, что существует корреляция между интенсивностью ТЛ пика при 350 К, обусловленного мелкими центрами, и полушириной основного пика при 450 К. Полученные результаты представлены на Рисунке 5.12. Видно, что для образцов с малой полушириной основного пика (35 – 45 К) величина пика при 350 К может изменяться в больших пределах в зависимости от концентрации мелких ловушек. Вместе с тем, в образцах с широким основным пиком (полуширина более 45 К) интенсивность пика при 350 К очень мала для всех образцов. Эта закономерность наблюдалась многократно для образцов с различной ТЛ чувствительностью в основном пике. Интерпретация данного эффекта требовала разработки модельных представлений, описывающих кинетические процессы переноса заряда с участием мелких ловушек.

Ранее было показано, что уширение основного пика обусловлено дырочными центрами захвата. Можно предположить, что в процессе термического опустошения мелких ловушек, которые имеют электронную природу (Глава 3, раздел 3.4.2), часть электронов безызлучательно рекомбинирует с дырками на основных ловушках. Этот безызлучательный переход приводит к уменьшению интенсивности ТЛ пика при 350 К (десенситизации), что и наблюдалось экспериментально у образцов с широким основным пиком.



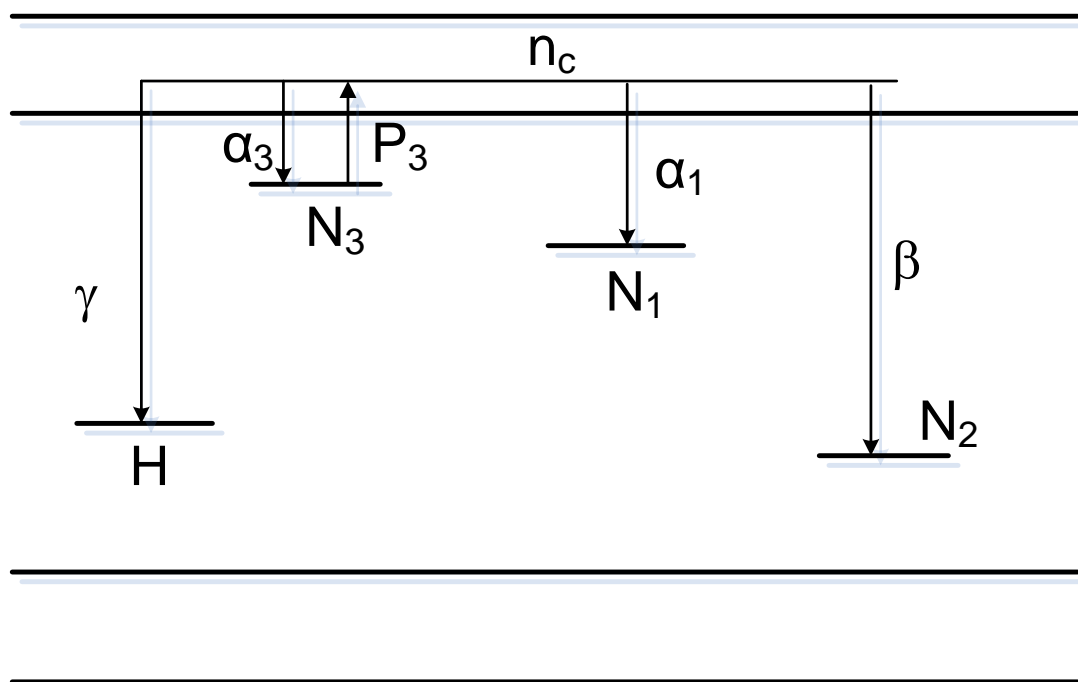


Рисунок 5.13 – Энергетическая зонная схема модели конкурирующего взаимодействия мелких и основных ловушек

Самым важным элементом модели является переход  $\beta$ , описывающий безызлучательную рекомбинацию электронов, освобожденных с мелких ловушек, с дырками, захваченными основными ловушками  $N_2$ . Этот переход является конкурирующим процессом относительно рекомбинации носителей на центрах свечения, что и приводит к десенситизации ТЛ при 350 К в образцах с широким основным пиком. Следует отметить, что модель Рисунка 5.13 в рамках представлений о конкурирующих электронных ловушках объясняет также ранее изученные эффекты ТЛ сенситизации/десенситизации пика при 350 К после заполнения/опустошения основных электронных ловушек (Глава 3, раздел 3.4.3). Механизмы этих эффектов были рассмотрены ранее (Глава 3) и они были полностью идентичны механизмам изменения ТЛ чувствительности основного пика при 450 К. При использовании модели Рисунка 5.13 для интерпретации эффектов, связанных с ТЛ основных ловушек, мелкие центры  $N_3$  будут играть роль электронных основных ловушек, уровни  $N_1$  и  $N_2$  – глубоких электронных и дырочных ловушек, соответственно. Поэтому модель Рисунка 5.13 является в

некотором смысле универсальной, описывающей изменения ТЛ чувствительности в пиках как основных, так и мелких ловушек. Единственное отличие состоит в том, что в модели ТЛ мелких ловушек может не учитываться температурная зависимость величины сечения захвата на ловушку  $N_1 (\alpha_1)$ , необходимость учета которой была обоснована в Главе 4 для глубокой электронной ловушки. Это обусловлено достаточно низкой температурой стимуляции ТЛ мелких ловушек по сравнению с основными.

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод об универсальности механизма ТЛ сенситизации/десенситизации, основанного на конкуренции различных типов ловушек, в АДК оксида алюминия. Однако детали этого механизма могут варьироваться для различных типов конкурирующих центров. В частности, для глубоких электронных ловушек необходим учет температурной зависимости коэффициента захвата.

### **5.3 Природа ловушек, ответственных за уширение основного ТЛ пика АДК оксида алюминия [482,486]**

Ранее в настоящей главе было установлено, что дырочные ловушки, обуславливающие уширение основного ТЛ пика, играют существенную роль в протекании конкурирующих процессов в захвате носителей заряда с участием как глубоких, так и мелких центров. В этой связи представляется интересным и важным выяснение физической природы ловушек, ответственных за уширение основного ТЛ пика. Для этого необходимо было установить взаимосвязь этих ловушек с собственными либо примесными дефектами кристаллической решетки.

В работах [130,131,410] было показано, что уширение энергетического спектра ловушек, ответственных за основной пик, не связано с дефектами деформационного происхождения, а может быть обусловлено влиянием ловушек, близких по энергетической глубине к основным центрам и обусловленных присутствием в исследуемых образцах следов неконтролируемых примесей.

Вариация содержания примесей, обусловленная различными условиями выращивания монокристаллов, приводит к изменению концентрации примесных ловушек. Такие ловушки могут давать сигнал ТЛ вблизи температурного диапазона высвечивания основного пика, искажая его форму и вызывая, в частности, рост его полуширины. В работе [158] в качестве такой примеси упоминались ионы магния. Роль некоторых других примесей в уширении основного ТЛ пика была проанализирована в настоящей диссертационной работе.

### **5.3.1 Примесь титана**

В работах [130,131,410] было установлено, что на кривой ТЛ АДК оксида алюминия с помощью специально подобранных условий возбуждения регистрировался новый ТЛ пик при 500 К, близкий по температуре к основному максимуму. При сравнении параметров этого пика с аналогичным пиком ТЛ корунда, легированного титаном, было высказано предположение о важной роли примеси титана в уширении кривой ТЛ основного пика.

Вклад примесных ионов титана в уширение энергетического спектра основных ловушек требовал дополнительного экспериментального подтверждения. Для этих целей было проведено детальное исследование кривых ТЛ АДК оксида алюминия, облученного высокими дозами импульсного электронного пучка. Можно предположить, что при воздействии интенсивного электронного пучка в силу большой плотности возбуждения возрастает вероятность захвата носителей заряда новыми ловушками, связанными с примесными дефектами, энергетическая глубина которых отличается от глубины основной ловушки. Если это предположение справедливо, то на кривой термовысвечивания должны появиться дополнительные ТЛ пики. В пользу высказанного предположения свидетельствуют также данные по идентификации некоторых примесных дефектов в решетке анион-дефектного оксида алюминия, полученные с помощью измерения спектров ИКЛ (Глава 2, Рисунок 2.14). Результаты эксперимента показывают, что в исследуемых кристаллах



присутствуют примеси  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Ti}^{3+}$ . При этом ионы хрома обуславливают максимум ТЛ при 570 К [346].

Анализ кривых термовысвечивания показал, что при облучении электронным пучком в разных образцах возбуждаются не только ловушки, ответственные за ТЛ пик при 450 К, но и другие, обуславливающие максимумы в области 375 и 480 К, а также глубокие центры захвата (см. раздел 3.1.4). Соотношения интенсивностей ТЛ в этих пиках изменялось произвольным образом от образца к образцу, в ряде случаев часть пиков, кроме основного при 450 К и «хромового» при 570 К, на кривой термовысвечивания не наблюдалась.

Для установления возможной роли примеси титана в формировании дополнительных пиков ТЛ исследовались три образца АДК оксида алюминия, облученного импульсным пучком электронов, с различной интенсивностью полосы ИКЛ при 710 нм, обусловленной примесью ионов  $\text{Ti}^{3+}$  (см. Главу 2, раздел 2.4.1). Интенсивность этой полосы последовательно возрастала от образца 1 к образцу 3. Исследовалась также ТЛ стехиометрического  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$ , облученного электронным пучком. Для лучшего разрешения пиков скорость нагрева в этом случае выбиралась малой (0,33 К/с). Результаты измерений в одинаковых условиях образца корунда, легированного титаном, и трех образцов из исследуемой серии представлены на Рисунке 5.14. Обнаружено, что ТЛ образца  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$  характеризуется двумя пиками около 375 и 480 К и отсутствием основного дозиметрического пика, связанного с кислородными вакансиями. Как видно из рисунка, интенсивность ТЛ пика при 480 К образцов АДК оксида алюминия возрастает от образца 1 к образцу 3 (кривые 1 – 3), что коррелирует с ростом интенсивности полосы ИКЛ при 710 нм, обусловленной ионами  $\text{Ti}^{3+}$ . При этом данный пик ТЛ в точности соответствует высокотемпературному пику ТЛ образца  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$  (кривая 4). Очень близкие к представленным на Рисунке 5.14 по форме и температурному положению пики ТЛ в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$  обнаружены и в работах [361,364]. Таким образом, полученные в настоящей работе результаты и их сравнение с литературными данными позволяют утверждать, что пики ТЛ вблизи 375 и 480 К могут быть связаны с ионами  $\text{Ti}^{3+}$ . При этом наличие пика ТЛ при

480 К, близкого по температурному положению к основному дозиметрическому максимуму, может приводить к усложнению формы кривой ТЛ, проявляющемуся в ее уширении в высокотемпературную область.

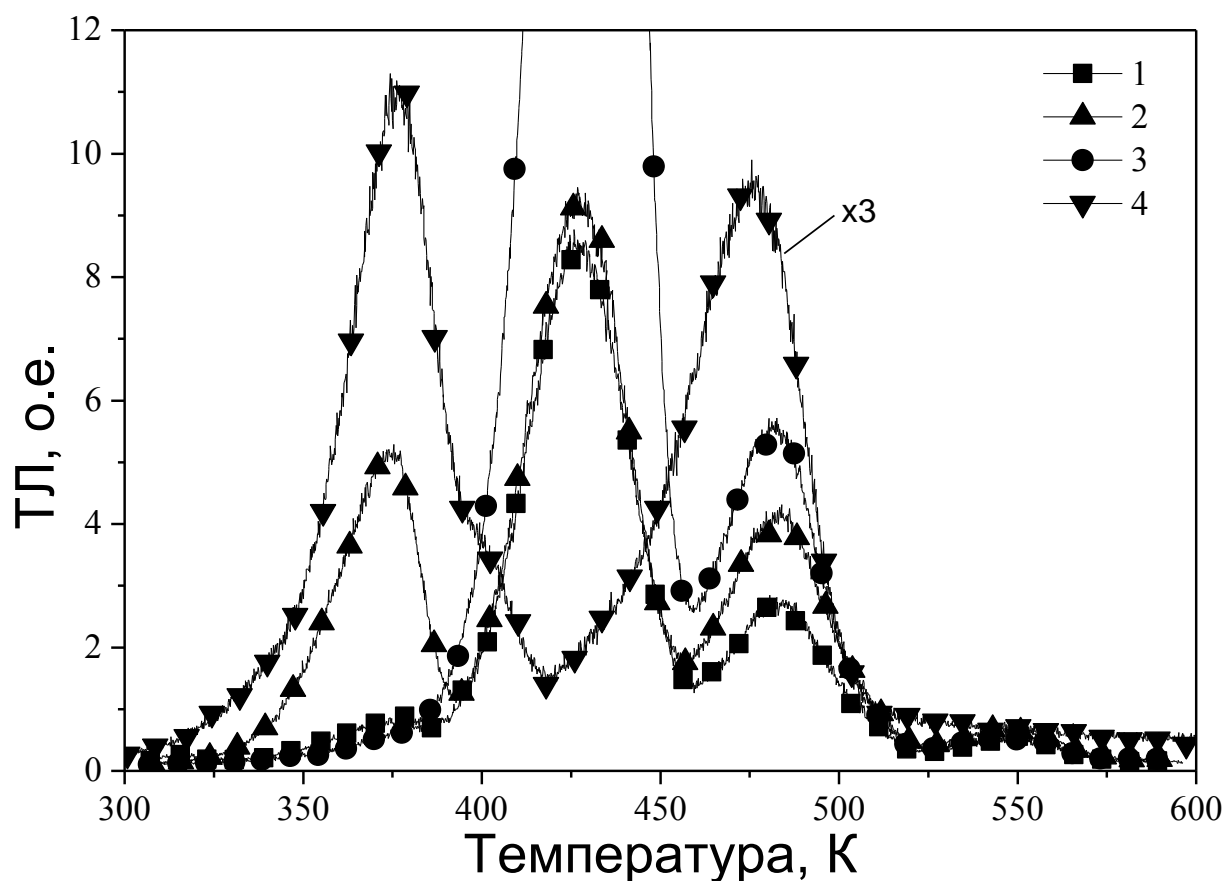


Рисунок 5.14 – Кривые ТЛ образцов АДК оксида алюминия (1-3) и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Ti}$  (4), облученных импульсным электронным пучком. Скорость нагрева 0,33 К/с

Если предположение о роли примеси титана в уширении основного ТЛ пика справедливо, то следует ожидать корреляцию интенсивности полосы в спектре ИКЛ, обусловленную наличием  $\text{Ti}^{3+}$ , и полуширины основного ТЛ пика. Результаты такого эксперимента приведены на Рисунке 5.15. Видно, что на фоне полосы при 693 нм, связанной с ионами хрома, в образцах с уширенным основным пиком (кривая 2) наблюдается широкая полоса при 650 – 750 нм, связанная с ионами титана. Полученный результат поддерживает предположение о существенном вкладе примеси титана в формирование дырочных центров,

ответственных за уширение основного пика ТЛ. Детальное рассмотрение механизмов ТЛ с участием ионов титана в различном зарядовом состоянии осуществлялось в литературе [361,364]. По результатам настоящей работы можно предположить, что ионы  $Ti^{3+}$ , выступая как дырочные ловушки носителей заряда, при облучении захватывают дырки, превращаясь в ионы  $Ti^{4+}$ . При последующей термостимуляции происходит освобождение дырок, захваченных ионами  $Ti^{4+}$ , с генерацией ТЛ F-центров по механизму, описанному ранее кинетической моделью (раздел 5.1.2, Рисунок 5.9).

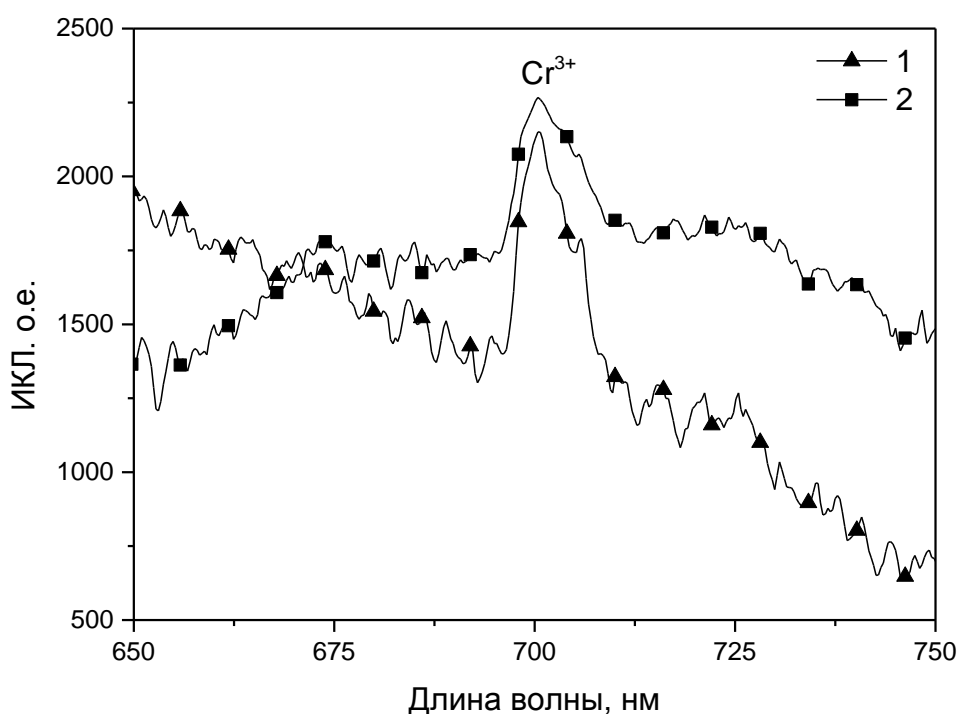


Рисунок 5.15 – Спектры ИКЛ в диапазоне 650 – 750 нм для образцов АДК оксида алюминия с узким (1) и широким (2) ТЛ пиками

### 5.3.2 Примесь кремния

Как показали наши дальнейшие исследования, причиной уширения энергетического спектра ловушек, ответственных за пик ТЛ при 450 К в исследуемых кристаллах, кроме ионов  $Ti^{3+}$ , могут являться и ионы других

примесей. Среди них наиболее вероятна примесь кремния, которая входит в кристаллы при их выращивании. Как и в случае с титаном, ионы кремния могут обуславливать дополнительный ТЛ пик, близкий по температурному положению к основному максимуму. Такой пик при 475 К (скорость нагрева 10 К/с) был обнаружен в кристаллах оксида алюминия, содержащих повышенные концентрации примеси кремния (0,2 %) после облучения электронным пучком (100 Гр) [487].

Для обоснования возможной роли примеси кремния в уширении основного ТЛ пика были поставлены специальные эксперименты. Из серии исследованных кристаллов были выбраны образцы с малой (37 К) и с большой полушириной (52 К) основного пика. Для них был проведен количественный анализ примесей с использованием энергодисперсионного рентгеновского микроанализатора Rontec в составе растрового электронного микроскопа LEO982. Каждый образец скалывался в атмосфере азота и сразу же помещался в камеру электронного микроскопа. Результаты анализа примесного состава для двух образцов приведены на Рисунках 5.16, 5.17 и в Таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Примесный состав кристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  с различной полушириной основного ТЛ пика.

Полуширина ТЛ пика, К	Элементный состав (в атомных %)			
	Cr	Ti	Si	Fe
37	<00,01	<00,01	<00,01	<00,01
52	<00,01	<00,01	01,75	00,10

Элементный анализ подтвердил, что «чистый» кристалл характеризуется узким основным пиком. В кристалле с большой полушириной пика найдена относительно высокая концентрация примесей кремния. В то же время в образце с широким основным пиком не выявлены заметные примеси титана, превышающие

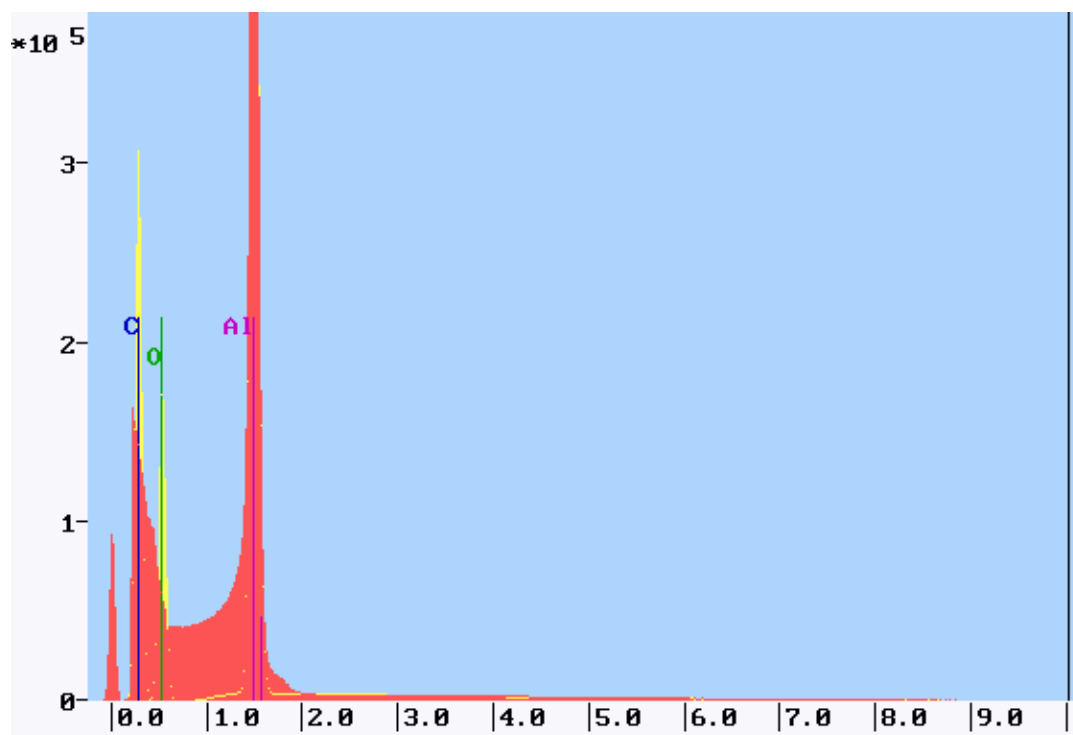


Рисунок 5.16 – Элементный состав кристаллов анион-дефектного оксида алюминия с узким основным ТЛ пиком

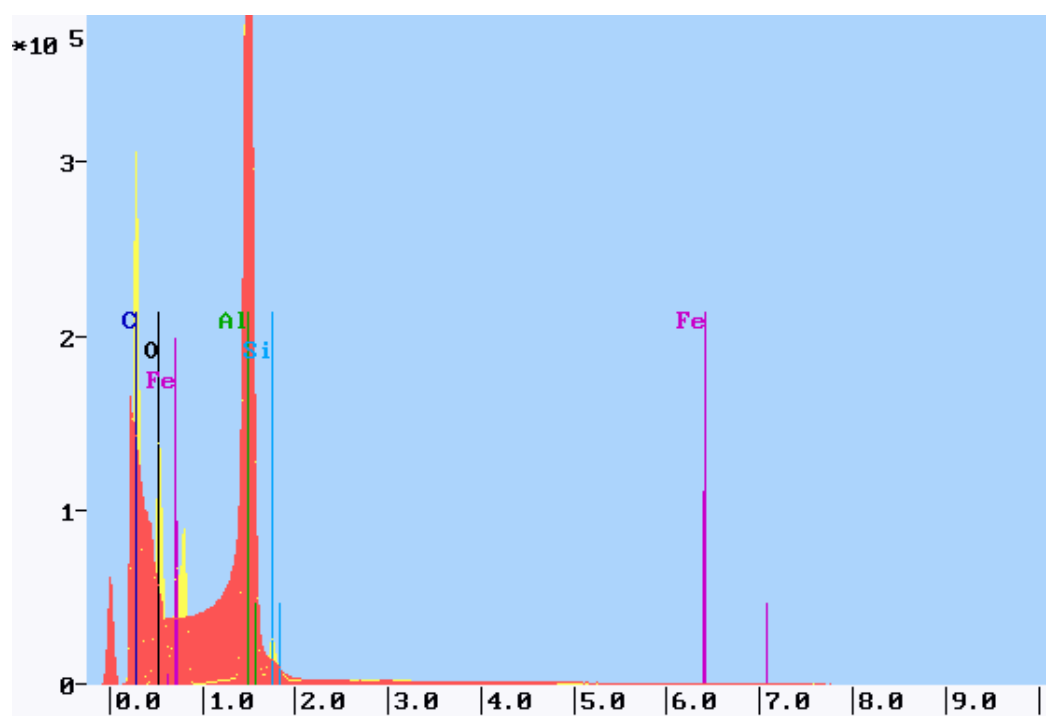


Рисунок 5.17 – Элементный состав кристаллов анион-дефектного оксида алюминия с широким основным ТЛ пиком

предел обнаружения (0,01%), однако, это не означает, что указанная примесь отсутствует в других исследованных образцах. Кроме того, в образцах с широкими пиками наблюдается также повышенная концентрация примеси железа, роль которой требует дополнительных исследований. При этом можно утверждать, что примесные ионы кремния, имеющие достаточно высокую концентрацию, могут вызвать близкое к максимальному уширение основного ТЛ пика в исследуемой партии образцов.

В пользу предположения о роли ионов кремния и титана в формировании ловушек в исследуемых образцах свидетельствуют и литературные данные. Так, в работе [488] пик ТЛ при 191 °С (скорость нагрева 4 К/с), близкий по температурному положению к основному ТЛ пику, был обнаружен в образцах  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Si,Ti}$ . В работе [449] была обнаружена корреляция интенсивности ТЛ низкотемпературного пика при 350 К с наличием примеси кремния. При этом выращивание монокристаллов в особо чистых условиях приводило к значительному уменьшению его интенсивности. Также введение кремния вызывало появление сложной структуры основного ТЛ пика при 450 К и его уширение в низкотемпературную область.

Таким образом, результаты настоящей диссертационной работы свидетельствуют о решающей роли примесных дефектов, в частности, ионов титана и кремния, в уширение основного ТЛ пика в монокристаллах анион-дефектного оксида алюминия.

#### **5.4 ФТТЛ с участием дырочных центров в АДК оксида алюминия**

Ранее (Главы 3 и 4) была изучена ФТТЛ АДК оксида алюминия, обусловленная оптическим переселением носителей из глубоких электронных ловушек на основные. Роль дырочных центров в формировании этого эффекта требовала дополнительных исследований.

При проведении таких исследований выбирались образцы АДК оксида алюминия с узким ТЛ пиком (полуширина 35 – 40 К). Электронные и дырочные

глубокие ловушки заполнялись импульсным электронным пучком. Следует отметить, что ранее ФТТЛ в АДК оксида алюминия после высокодозного электронного облучения не исследовалась. Как и ранее в настоящей работе, ФТТЛ возбуждалась при комнатной температуре оптическим излучением с длиной волны 470 нм. На Рисунке 5.18 приведена кривая ФТТЛ основного пика исследуемых образцов с предварительно заполненными глубокими ловушками (кривая 1). Данные рисунка показывают наличие интенсивного пика ФТТЛ при 480 К. Для сравнения на рисунке приведена также кривая ТЛ исследуемых образцов с пустыми глубокими ловушками. Видно, что максимум ФТТЛ сдвинут относительно пика ТЛ на 20 К в высокотемпературную область и заметно уширен. Подобный эффект ранее наблюдался в образцах, у которых глубокие ловушки заполнялись другими способами [409], и связывался со сложной энергетической структурой основных ловушек в исследуемом материале [146]. Основные дырочные ловушки, которые не дают вклад в ТЛ кристаллов с узким пиком, могут эффективно захватывать дырки, освобожденные при оптической стимуляции из глубоких ловушек. Эти дырочные ловушки и обуславливают уширение пика ФТТЛ и сдвиг его в высокотемпературную область по сравнению с ТЛ. Дырочная природа высокотемпературных основных ловушек была ранее обоснована в настоящей диссертационной работе при исследовании ТЛ образцов с широкими основными пиками (раздел 5.1).

Ранее (Глава 3, раздел 3.1.4) было установлено, что при облучении исследуемых образцов высокой дозой импульсного электронного пучка заполняются все обнаруженные типы глубоких ловушек. Для выяснения вопроса, с каких именно глубоких ловушек происходит оптическое переселение носителей заряда на основные, а также деталей механизма этого процесса, нами была изучена зависимость интенсивности ФТТЛ основного пика от температуры ступенчатого отжига образцов с предварительно заполненными глубокими ловушками импульсным электронным пучком. Следует отметить, что данная зависимость для образцов с глубокими ловушками, заполненными таким способом, не исследовалась.

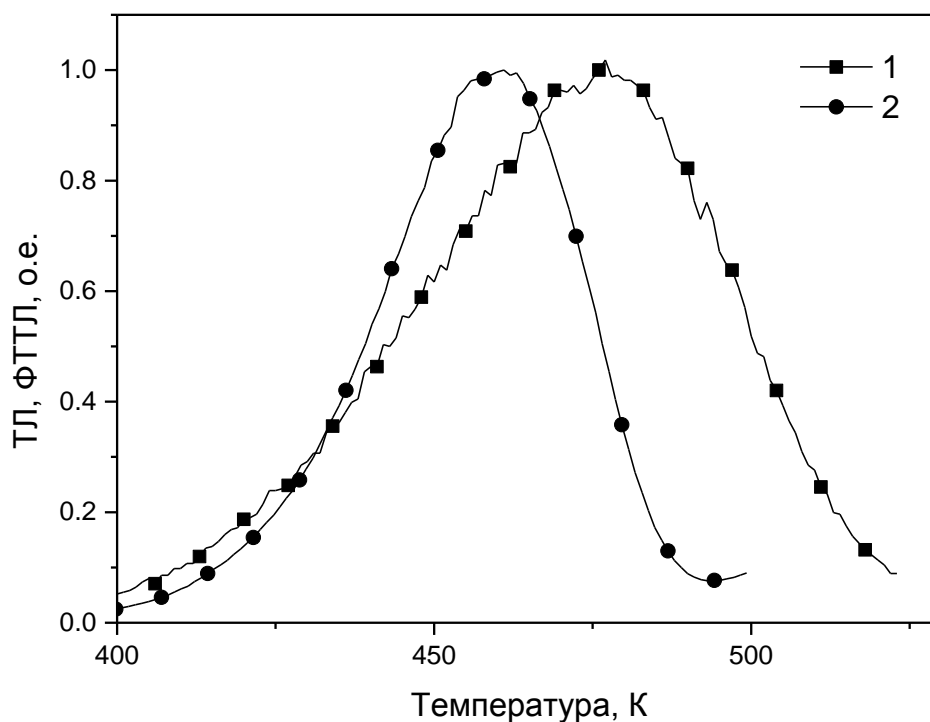


Рисунок 5.18 – Кривые ФТТЛ (1) и ТЛ (2) основного пика образцов, облученных импульсным электронным пучком (15 кГр). Скорость нагрева 2 К/с

Нами было обнаружено, что вид данной зависимости существенно отличается у образцов, имеющих разную структуру ТЛ кривой при 630 – 730 К, которая связана с глубокими ловушками типа II. Ранее (раздел 3.1.4) было показано, что ТЛ в этом температурном диапазоне обусловлена присутствием по крайней мере двух ловушек, соответствующих пикам ТЛ при 670 и 700 К. Для исследований были отобраны две группы образцов: с доминирующим пиком *C* (670 К, группа 1) и *D* (700 К, группа 2).

Зависимости интенсивности ФТТЛ от температуры ступенчатого отжига для образцов данных групп представлены на Рисунке 5.19. На этом же рисунке приведены типичные кривые ТЛ, обусловленной глубокими ловушками. Видно, что для образцов первой группы наблюдается рост интенсивности ФТТЛ в диапазоне температур отжига 620 – 675 К, соответствующих пику *C*. В образцах второй группы, у которых пик *C* практически не наблюдается, рост ФТТЛ в данном



диапазоне температур отсутствует. При температурах отжига свыше 675 К для обеих групп образцов отмечается монотонное падение люминесцентного сигнала. Оно может свидетельствовать о том, что ловушки, соответствующие пикам *D* и *E*, дают вклад в ФТТЛ за счет оптического переселения носителей на основную ловушку. Сигнал ФТТЛ практически исчезает при температуре отжига  $T=875$  К. Данный факт свидетельствует о том, что более глубокие ловушки (типа IV и V) не участвуют в процессе ФТТЛ в данных условиях эксперимента.

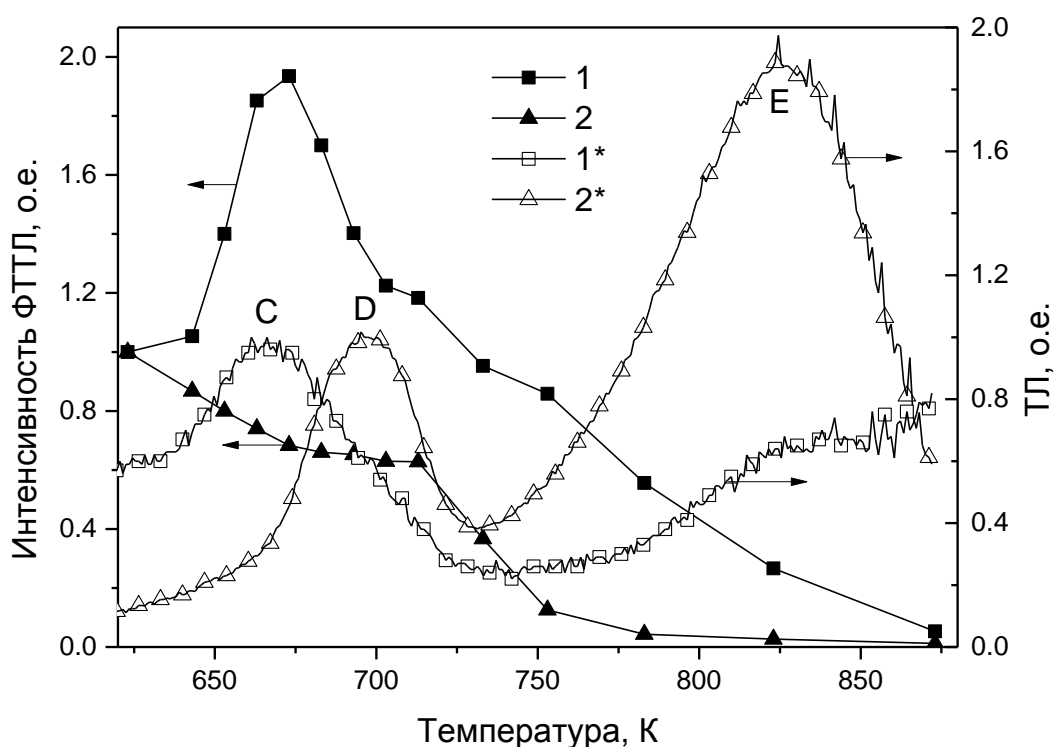


Рисунок 5.19 – Зависимости интенсивности ФТТЛ от температуры ступенчатого отжига для образцов первой (1) и второй (2) групп. 1\*, 2\* – кривые высокотемпературной ТЛ образцов данных групп

Полученные результаты можно объяснить в рамках зонной модели, представленной на Рисунке 5.20. Предполагается, что, как и в модели ТЛ, описанной в разделе 5.1, основной пик ФТТЛ обусловлен суперпозицией электронной и дырочной ловушек (МЕТ и МНТ). При оптической стимуляции электроны из заполненной глубокой электронной ловушки DET2 освобождаются в

зону проводимости (переход 1), а затем захватываются электронной основной ловушкой (переход 2). Дырки из заполненной глубокой ловушки DHT освобождаются в валентную зону (переход 3), а затем захватываются дырочной основной ловушкой (переход 4). При последующей термической стимуляции заполненные ловушки MET и MHT обуславливают сигнал ФТТЛ с максимумом вблизи 480 К.

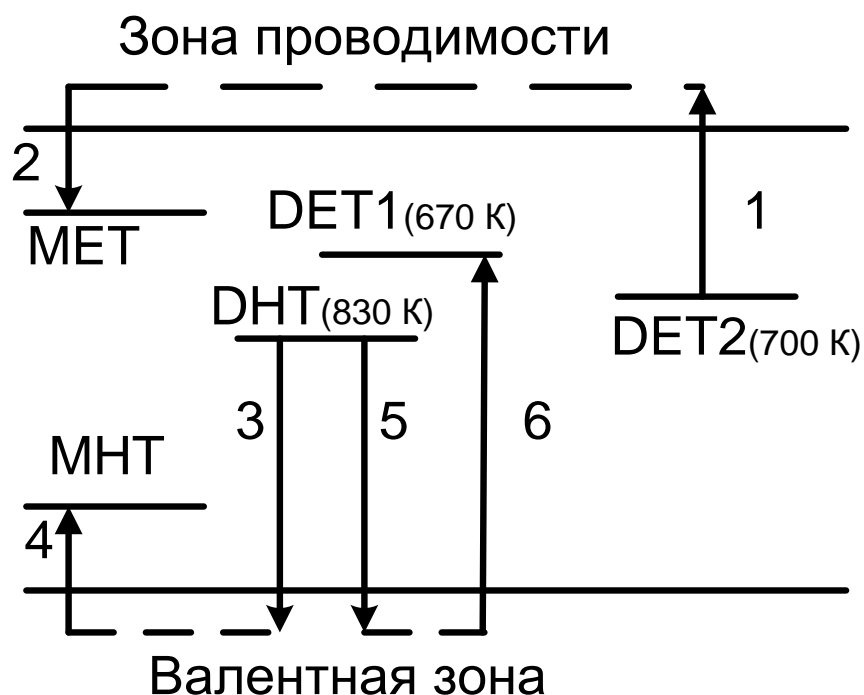


Рисунок 5.20 – Энергетическая зонная схема модели, описывающей особенности ФТТЛ в АДК оксида алюминия. MET и MHT – основная электронная и дырочная ловушки соответственно. DET1, DET2 – уровни электронных глубоких ловушек (типа II). DHT – глубокая дырочная ловушка (типа III). В скобках указаны температуры соответствующих пиков ТЛ

В модели предполагается, что заполненная ловушка DET1 не дает вклада в сигнал ФТТЛ напрямую за счет оптического опустошения. Вместе с тем, она может захватывать дырки, освобожденные из ловушки DHT (переходы 5 – 6) с последующей безызлучательной рекомбинацией. При отжиге до  $T=675$  К, приводящем к опустошению ловушек DET1, переходы 5 – 6 становятся

невозможными, увеличивается вероятность переходов 3 – 4, выход ФТТЛ растет, как это и наблюдалось экспериментально для образцов первой группы (Рисунок 5.19, кривая 1). Для дальнейшего подтверждения предлагаемой модели необходимо детальное изучение изменения структуры кривых ФТТЛ при отжиге. Важным практическим следствием данной модели является тот факт, что в целях повышения ФТТЛ чувствительности АДК оксида алюминия к излучению предпочтительнее выбирать те, у которых пик С при 670 К отсутствует, либо предварительно отжигать их до  $T=675$  К.

В работе [146] зависимость выхода ФТТЛ в основном пике от температуры отжига исследовалась при другой длине волны оптической стимуляции ( $\lambda=300$  нм). Глубокие ловушки при этом заполнялись бета-излучением (10 Гр). В этом случае интенсивный сигнал ФТТЛ наблюдался и при температурах отжига, превышающих 900 К, и сохранялся вплоть до 1200 К. Полученный результат свидетельствует о том, что в этом случае, в силу большей энергии возбуждающего оптического излучения, в формировании ФТТЛ принимают участие и самые глубокие ловушки из присутствующих в исследуемом материале (типа IV и V).

### **5.5 Обобщенная модель ТЛ анион-дефектного оксида алюминия**

Итогом обобщения экспериментальных и теоретических результатов настоящей диссертационной работы является кинетическая модель, описывающая процессы переноса заряда в АДК оксида алюминия при формировании ТЛ основного пика при 450 К в доминирующей полосе свечения F-центров (410 нм). Попытки разработки кинетических моделей ТЛ в исследуемых кристаллах неоднократно предпринимались в литературе [130,131,218,219,489]. Среди них существует ряд моделей, учитывающих процессы переноса заряда с участием глубоких ловушек. Однако большинство моделей рассматривали только отдельные ТЛ свойства материала (сенситизацию, температурное тушение, немонотонную дозовую зависимость) и не описывали весь комплекс экспериментально

наблюдаемых закономерностей ТЛ. Наиболее общий характер носит модель, предложенная в работе [171], которая объясняет целый ряд люминесцентных свойств АДК оксида алюминия: изменение ТЛ чувствительности и формы основного пика при заполнении электронных и дырочных глубоких ловушек, роль конверсии  $F \rightarrow F^+$ -центров и вариации полуширины основного пика в ТЛ сенситизации. Однако в рамках данной модели анализируется только стадия возбуждения ТЛ и не учитывается стадия термостимуляции. Кроме того, она не рассматривает температурную зависимость вероятности захвата на глубокие электронные ловушки и не интерпретирует связанные с ней эффекты, подробно описанные в Главе 4 настоящей диссертационной работы. Что касается других широкозонных оксидов, то известна только одна модель, в которой предпринята попытка описать целый комплекс ТЛ и ОСЛ свойств кристаллов кварца [118]. В этой модели рассматривается несколько локализованных дефектных состояний, обусловленных присутствием ловушек различной природы и энергетической глубины, а также излучательных и конкурирующих центров рекомбинации. Модель, предложенная в настоящей диссертационной работе, разрабатывалась по мере накопления экспериментальных результатов путем добавления в нее уровней и переходов, описывающих новые наблюдаемые эффекты в АДК оксида алюминия.

Энергетическая зонная схема модели представлена на Рисунке 5.21. Она описывает механизм ТЛ основного пика при 450 К в доминирующей полосе свечения F-центров на стадии термостимуляции, которой было уделено основное внимание в настоящей диссертационной работе. Энергетическая структура F-центра, состоящая из основного ( $^1S$ ) и двух возбужденных ( $^1P$ ,  $^3P$ ) состояний, приведена на зонной схеме в левой верхней части. Процессу термической ионизации возбужденного состояния  $^3P$  соответствует переход  $P_F$ . Существование данного процесса доказано экспериментально и теоретически в разделе 4.6 настоящей работы. Он является непосредственной причиной роста эффективности заполнения глубоких электронных ловушек с температурой.  $F^+$ -центр представлен на схеме только одним уровнем без учета возбужденных состояний. В рамках модели учитывается конверсия  $F \rightarrow F^+$ -центров при захвате дырок

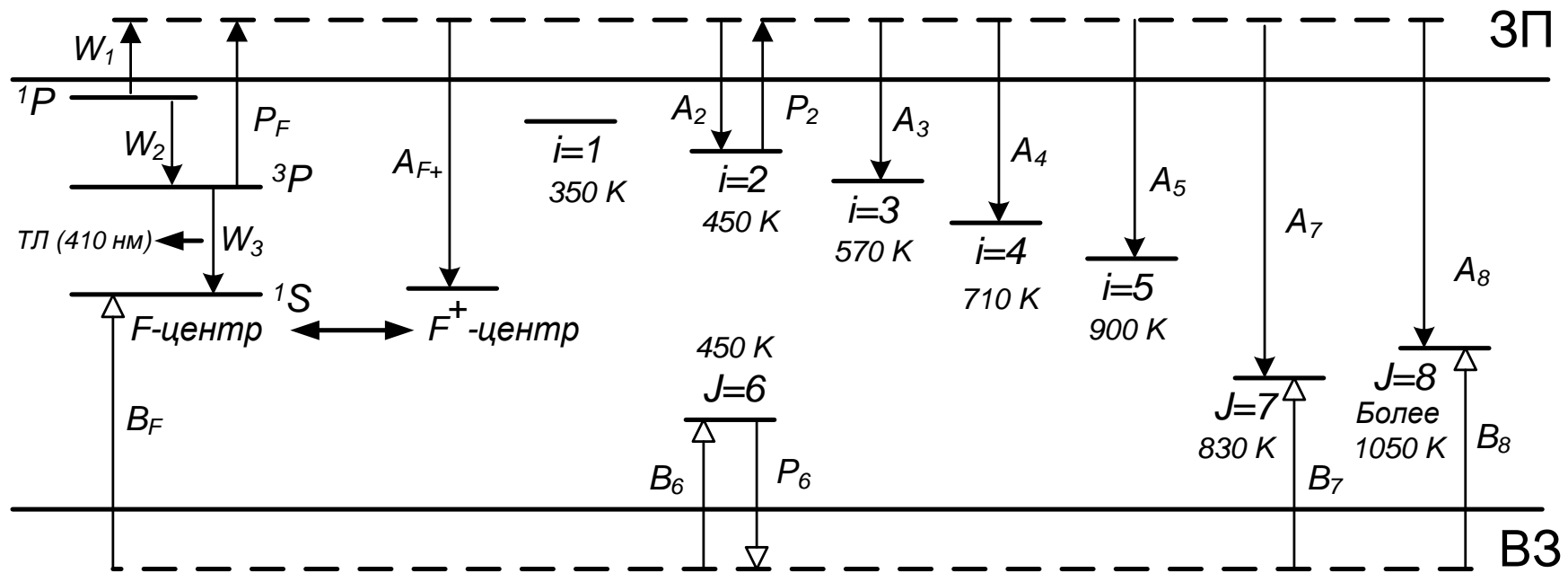


Рисунок 5.21 – Обобщенная модель ТЛ основного пика в полосе свечения F-центров анион-дефектного оксида алюминия. Показаны переходы на стадии термостимуляции

F-центрами (переход  $B_F$ ) или их ионизации (переходы  $W_1$  и  $P_F$ ). Обратная конверсия возникает при захвате электрона F<sup>+</sup>-центром (переход  $A_{F^+}$ ). Роль этих процессов в изменении ТЛ свойств основного пика, в частности, ТЛ сенситизации, обсуждалась в Главе 3, разделе 3.2.2 настоящей работы.

На схеме также присутствует целый ряд уровней, характеризующих электронные (обозначены буквами  $i$ ) и дырочные (буквы  $J$ ) центры захвата. Рядом с уровнями обозначена приблизительная температура максимума опустошения соответствующих ловушек. Рассмотрим подробнее характеристики этих уровней и их роль в формировании ТЛ свойств исследуемых кристаллов.

Уровень 1 – это мелкая ловушка, обуславливающая пик ТЛ при 350 К. Переходы, связанные с этой ловушкой, на схеме не показаны, поскольку ее роль в процессе формирования ТЛ основного пика в настоящей работе не изучалась. Из литературы известно, что данная ловушка может существенно влиять на длительность затухания ОСЛ и ее температурную зависимость в исследуемом материале [490]. В настоящей диссертационной работе были изучены эффекты влияния основных ловушек на ТЛ мелких для доказательства универсальности закономерностей конкурирующего взаимодействия ловушек в АДК оксида алюминия.

Уровни 2 и 6 представляют собой основные электронные и дырочные ловушки, соответственно. Ионизация электронных ловушек (переход  $P_2$ ) обуславливает узкий основной ТЛ пик. Одновременное опустошение электронной и дырочной ловушек (переходы  $P_2$  и  $P_6$ ) вызывает появление широких ТЛ пиков. В работе установлена связь дырочных основных ловушек (уровень 6) с присутствием в исследуемых кристаллах примесных ионов титана и кремния.

Уровень 3 обозначает глубокие ловушки типа I в исследуемых кристаллах, предположительно связанные с присутствием ионов хрома. Они обуславливают появление ТЛ пика при 500 – 600 К. Электронный либо дырочный характер этих ловушек нельзя считать окончательно установленным, однако в настоящей работе получены некоторые результаты в пользу электронной их природы (Глава 4, раздел

4.2.3). Роль этих ловушек в механизме ТЛ основного пика исследовалась в настоящей работе менее детально по сравнению с другими глубокими ловушками из-за близости максимума их ТЛ к основному пику. Последний факт затрудняет проведение экспериментов, основанных на раздельном заполнении и опустошении основных и «хромовых» центров. Однако нами были получены принципиальные результаты, доказывающие роль процесса температурно зависимого захвата на эти ловушки (переход  $A_3$ ) в эффекте падения выхода ТЛ с ростом скорости нагрева, связанном с тушением люминесценции (Глава 4, раздел 4.2.3).

Уровни 4 и 5 представляют собой электронные глубокие ловушки типа II и IV. Нами было установлено, что ловушка типа II имеет сложную энергетическую структуру, что приводит к неэлементарности пика ТЛ при 600 – 800 К. Ловушка типа IV обуславливает ТЛ при 880 – 1000 К. Влиянию конкурирующего захвата электронов этими ловушками на процессы переноса заряда была посвящена большая часть настоящей диссертационной работы. Показано, что данные ловушки ответственны за ТЛ сенситизацию исследуемых кристаллов (Глава 3). Установлено также, что температурная зависимость вероятности захвата на эти ловушки (переходы  $A_4$  и  $A_5$ ), обусловленная процессом термической ионизации возбужденных состояний F-центров, приводит к появлению эффектов, связанных с температурным тушением люминесценции, и к зависимости ТЛ сенситизации и сверхлинейности от скорости нагрева образцов (Глава 4). При этом закономерности влияния на эти эффекты скорости нагрева доказывают ведущую роль конкуренции на стадии термостимуляции в формировании особенностей ТЛ оксида алюминия, связанных с глубокими ловушками. Существование температурной зависимости вероятности перехода  $A_4$  дополнительно было обосновано с помощью анализа эффекта ФТТЛ (Глава 4, раздел 4.4).

Уровни 7 и 8 обусловлены присутствием глубоких дырочных центров захвата типа III и V. Первые вызывают появление ТЛ пика при 825 – 840 К. Вторые обнаруживаются только по косвенным признакам, основанным на изменении ТЛ чувствительности в низкотемпературных пиках. Дырочный характер ловушек типа

V нельзя считать окончательно установленным, однако представленные в работе результаты подтверждают данное предположение (Глава 3, раздел 3.3). Заполнение дырочных глубоких ловушек приводит к ТЛ десенситизации узкого основного пика за счет процесса безызлучательной рекомбинации делокализованных электронов с дырками (переходы  $A_7$  и  $A_8$ ). Переходы  $B_7$  и  $B_8$  характеризуют захват глубокими ловушками типа III и V дырок, освобожденных из основных дырочных центров. Эти переходы обуславливают ТЛ сенситизацию высокотемпературной (уширенной) части основного пика (Глава 5, раздел 5.1). Данный эффект может иметь место как на стадии возбуждения, так и термостимуляции. Результаты настоящей работы не позволяют отдельно оценить вклад каждой из этих стадий в формировании этого эффекта, как это было сделано для электронных глубоких ловушек. Следует отметить, что в работе не были получены прямые доказательства существования перехода  $B_7$ , поскольку роль дырочных ловушек типа III в ТЛ сенситизации уширенных основных пиков не исследовалась. Однако наличие такого перехода можно с большой вероятностью предполагать, учитывая установленные общие закономерности влияния дырочных глубоких ловушек на ТЛ свойства исследуемых образцов.

Параметры центров захвата и свечения, использованные в расчетах, проведенных в настоящей работе, представлены в Таблице 5.3.

Анализ данных таблицы показывает, что значения коэффициентов переходов, за исключением величин  $A_2$  и  $B_6$ , описывающих повторный захват на основные ловушки, близки к диапазону, характерному для нейтральных центров [9]. Предположение о малой вероятности повторного захвата на основные ловушки обосновывается результатами определения порядка кинетики ТЛ пика при 450 К, который близок к первому [81]. В некоторых случаях в таблице указан диапазон параметров, поскольку их значения варьировались при расчетах различных эффектов, связанных с глубокими ловушками в исследуемом материале. В ряде случаев отдельный вклад каждой ловушки в наблюдаемые ТЛ свойства не анализировался. При этом один и тот же параметр обобщенно характеризовал сразу



Таблица 5.3 – Численные значения параметров обобщенной модели

Уровни	Концентрация, см <sup>-3</sup>	$E$ , эВ	$S$ , с <sup>-1</sup>	$A$ , см <sup>3</sup> с <sup>-1</sup>	$B$ , см <sup>3</sup> с <sup>-1</sup>
1	-	0,82	$10^{11}$	-	-
2	$10^{13} - 10^{15}$	1,25 – 1,30	$10^{13}$	$10^{-14}$	-
3	$10^{14}$	-	-	$10^{-14} - 10^{-11}$	-
4	$10^{14}$	1,75 – 2,06	$9 \cdot 10^{12} - 10^{13}$	$10^{-14} - 10^{-11}$	-
5	$10^{14}$	-	-	$10^{-14} - 10^{-11}$	-
6	$10^{13} - 10^{15}$	1,32	$3 \cdot 10^{13}$	-	$10^{-14}$
7	-	-	-	$3 \cdot 10^{-12}$	$10^{-13} - 10^{-12}$
8	-	-	-	$3 \cdot 10^{-12}$	$10^{-13} - 10^{-12}$
F-центр	$10^{17}$	-	-	-	$10^{-12}$
F <sup>+</sup> -центр	$10^{14} - 10^{15}$	-	-	$5 \cdot 10^{-13} - 10^{-11}$	-

несколько глубоких ловушек, захватывающих носители одного знака (например, концентрация глубоких электронных центров). Это, в частности, относится к «хромовой» ловушке (уровень 3). Роль данной ловушки отдельно при моделировании не исследовалась, поэтому ее параметры (концентрация и коэффициент захвата) в Таблице 5.3 были приняты идентичными параметрам других глубоких электронных ловушек. Значения, приведенные в Таблице 5.3, нельзя считать окончательно установленными. Определение оптимальных величин концентраций ловушек и коэффициентов переходов, наиболее близко описывающих всю совокупность экспериментальных данных, является отдельной самостоятельной и достаточно сложной задачей, выходящей за рамки настоящей диссертационной работы. Кроме того, некоторые параметры (например, концентрации ловушек), могут варьироваться от образца к образцу, определяя разброс наблюдаемых люминесцентных характеристик. Является очевидным фактом то, что чувствительность результатов расчета к изменению того или иного параметра в рамках предложенной модели варьируется в зависимости от рассматриваемого физического явления. Более важным фактором для описания

экспериментальных данных является сохранение соотношения различных параметров.

В таблице не приведены параметры, характеризующие переходы, связанные со сложной структурой F-центра. Они заслуживают отдельного обсуждения. Вероятность термической ионизации возбужденных ( $^3P$ ) состояний F-центра определяется двумя параметрами: энергией ионизации и частотным фактором. Поскольку данный процесс является непосредственной причиной температурного тушения люминесценции в исследуемом материале, энергия ионизации принималась численно равной энергии активации тушения  $W$ , а частотный фактор – константе тушения  $C$ . Параметры тушения определялись в целом ряде работ различными методами, в основном, путем аппроксимации кривых тушения формулой Мотта-Зейтца [93,281,450-452,478]. В нашей модели эти параметры устанавливались близкими к литературным данным [451,452] и во всех расчетах принимали значения  $W=1,1$  эВ,  $C=10^{11}$  с $^{-1}$ .

Параметры  $w_1$ ,  $w_2$  и  $w_3$  в настоящей работе использовались при моделировании кинетики ТЛ исследуемых кристаллов впервые. Их значения  $w_1=1$  с $^{-1}$ ,  $w_2=10$  с $^{-1}$ ,  $w_3=1$  с $^{-1}$  выбирались таким образом, чтобы обеспечить хорошее совпадение экспериментальных и теоретических результатов. Позднее другими авторами [471,491] при моделировании процесса люминесценции с временным разрешением параметры  $w_2$  и  $w_3$  были изменены, исходя из следующих соображений. Величина  $w_3$  была увеличена до 29 с $^{-1}$ , чтобы обеспечить время жизни F-центра в возбужденном состоянии  $1/w_3=35$  мс [227]. Вероятность перехода  $w_2$  была существенно увеличена (до  $3 \cdot 10^3$  с $^{-1}$ ), чтобы обеспечить более быстрый переход F-центра из состояния  $^1P$  в состояние  $^3P$ . При этом моделирование ТЛ процесса с использованием модифицированных параметров позволило получить кривые тушения люминесценции и зависимости выхода ТЛ от скорости нагрева, близкие к настоящей диссертационной работе.

Таким образом, в диссертационной работе предложена обобщенная модель ТЛ АДК оксида алюминия, учитывающая процессы переноса заряда между

различными локализованными состояниями, в частности, обусловленными глубокими ловушками. Необходимость учета представленных в модели локализованных уровней и переходов доказывается полученными в работе экспериментальными данными. Модель позволяет интерпретировать целый комплекс экспериментально наблюдаемых эффектов в АДК оксида алюминия. К основным из них относятся: температурное тушение люминесценции и связанные с ним явления, ТЛ сенситизация/десенситизация, сверхлинейность дозовой зависимости выхода ТЛ и влияние на нее различных факторов, вариация энергетической структуры ловушек основного пика и ее роль в эффектах изменения ТЛ чувствительности. При этом теоретическое обоснование модели результатами расчета кинетики ТЛ было проведено с использованием физически реальных параметров, характеризующих концентрации активных центров и вероятности переходов между ними. Основным недостатком предложенной модели является то, что при ее обосновании использовались главным образом люминесцентные свойства исследуемых кристаллов. Для получения дополнительных доказательств адекватности модели представляет интерес исследование других эффектов, в частности, термо- и фотостимулированной проводимости и экзоэлектронной эмиссии.

## 5.6 Выводы

1. Установлено, что уширение основного ТЛ пика в АДК оксида алюминия обусловлено наличием дырочных ловушек. Присутствие этих ловушек приводит к изменению вида зависимости параметров ТЛ основного пика (интенсивности, температурного положения и формы) от степени заполнения глубоких центров в образцах с широкими ТЛ пиками. Эти изменения обусловлены различными механизмами конкуренции электронных и дырочных основных ловушек с глубокими центрами.

2. Впервые в рамках модели конкурирующих ловушек для  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  учтен вклад дырочных центров, обуславливающих уширение основного ТЛ пика при 450 К. Результаты расчетов, проведенных в рамках двух вариантов модели (с одним и двумя центрами люминесценции) обосновывают адекватность описания основного ТЛ пика как суммы вкладов электронной и дырочной ловушек с близкими значениями энергии активации. Модель объясняет различия в эффектах десенситизации ТЛ образцов с различной полушириной основного пика при заполнении глубоких дырочных ловушек.

3. Показано, что ТЛ основного пика в полосе F-центров может быть обусловлена одновременным опустошением как электронных, так и дырочных ловушек. При этом ее механизм описывается в рамках модели, учитывающей только один центр люминесценции, способный последовательно захватывать дырки и электроны с одновременной конверсией  $F \rightarrow F^+$ -центров.

4. Обнаружена корреляционная связь между интенсивностью ТЛ пика при 350 К и полушириной основного максимума. Для объяснения полученных результатов предложена кинетическая модель конкурирующих центров, включающая мелкие и основные ловушки, содержащие электронную и дырочную составляющие. Самым важным процессом, который учитывается в модели, является переход, обеспечивающий безызлучательную рекомбинацию электронов, освобожденных из мелких ловушек, с дырками, захваченными ловушками, ответственными за основной ТЛ пик. Предложенная модель качественно объясняет обнаруженные эффекты сенситизации/десенситизации ТЛ мелких ловушек, а также влияние на нее полуширины основного пика.

5. На примере ионов титана и кремния установлена определяющая роль примесных центров в уширении основного ТЛ пика в монокристаллах анион-дефектного оксида алюминия. Высказано предположение, что ионы титана и кремния могут образовывать дырочные ловушки, обуславливающие ТЛ в диапазоне температур высвечивания основного пика, изменяя его форму.

6. Обнаружено различие в ходе зависимости выхода ФТТЛ АДК оксида алюминия от температуры ступенчатого отжига образцов с различной структурой кривой ТЛ глубоких ловушек типа II, заполняемых импульсным электронным пучком. Для объяснения полученных результатов предложена модель, главной особенностью которой является наличие процесса перехвата носителей, освободившихся с глубоких дырочных ловушек типа III, глубокими электронными центрами, связанными с пиком ТЛ при 670 К, с последующей безызлучательной рекомбинацией.

7. Предложена обобщенная модель ТЛ основного пика АДК оксида алюминия, учитывающая конкурирующие процессы переноса заряда с участием электронных и дырочных глубоких ловушек, а также процессы преобразования центров свечения F-типа. В рамках данной модели впервые был рассмотрен процесс термической ионизации возбужденных состояний F-центров, обуславливающий температурную зависимость конкурирующего взаимодействия ловушек и связанные с ней явления. Проведен обобщающий анализ роли отдельных локализованных уровней и переходов и их параметров в формировании люминесцентных свойств исследуемых кристаллов.

## **6 ПРИМЕНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ В ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ ДОЗИМЕТРИИ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ**

Как упоминалось в Главе 2, АДК оксида алюминия, являющиеся основными объектами исследований в настоящей диссертационной работе, широко используются в качестве термолюминесцентных детекторов ионизирующих излучений (ТЛД-500К) [274-277], разработанных в Уральском федеральном университете на кафедре ФМПК. За рубежом на базе этих же кристаллов созданы также детекторы, основанные на явлении ОСЛ [439,492-494]. Динамический диапазон чувствительности детекторов составляет восемь порядков, что позволяет решать задачи как дозиметрии малых доз при радиационном мониторинге окружающей среды, так и индивидуальной и аварийной дозиметрии. Достоинствами данных детекторов являются также малый фединг и высокая механическая прочность, позволяющая повысить многократность их использования. В настоящее время детекторы ТЛД-500К нашли широкое применение на атомных станциях, предприятиях атомной промышленности, в радиологических центрах, центрах Роспотребнадзора, организациях здравоохранения. Однако задача улучшения их метрологических характеристик, оптимизация эксплуатации и расширение функциональных возможностей до сих пор является актуальной. В этой связи представляется целесообразным анализ возможностей применения результатов исследования роли глубоких ловушек в механизме люминесценции АДК оксида алюминия, изложенных в Главах 3 – 5, в люминесцентной дозиметрии ионизирующих излучений. Вызывает практический интерес также изучение дозиметрических свойств ультрадисперсных модификаций широкозонных оксидов, исследуемых в настоящей работе, с точки зрения возможностей регистрации высокодозных импульсных электронных пучков.

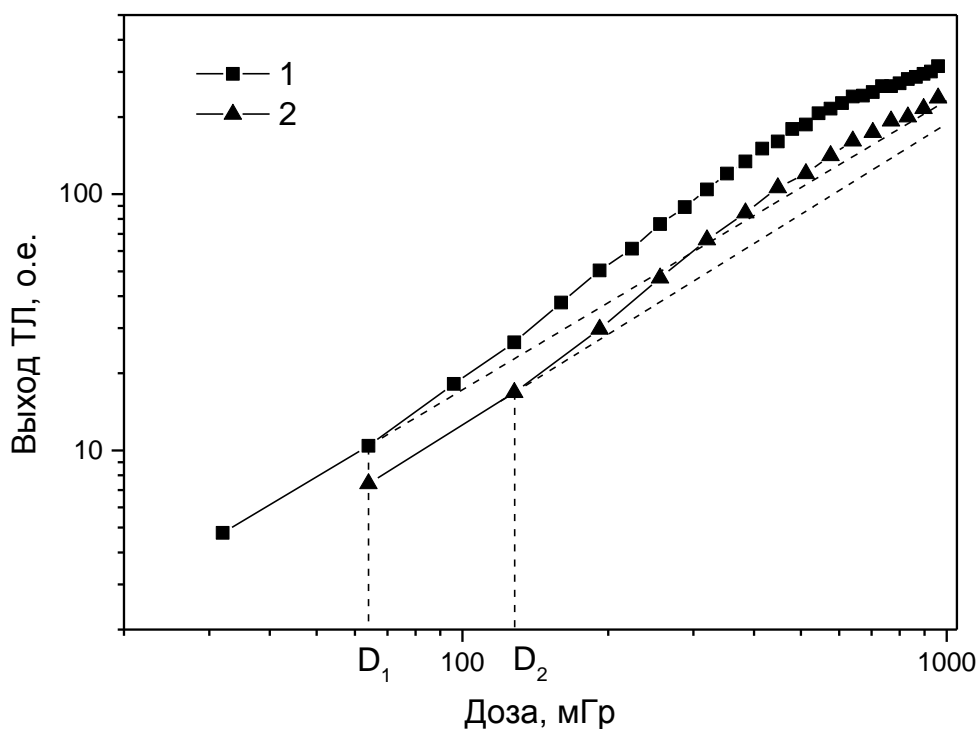
## **6.1 Факторы, влияющие на сверхлинейность дозовой характеристики [462,463]**

Ранее (Глава 4, раздел 4.5) были изучены экспериментально и теоретически закономерности влияния скорости нагрева при регистрации ТЛ на сверхлинейность дозовых характеристик АДК оксида алюминия. Было установлено, что степень сверхлинейности увеличивается с ростом скорости нагрева, что обусловлено температурной зависимостью эффективности конкурирующего взаимодействия основных и глубоких ловушек.

В настоящем разделе дополнительно была исследована роль других факторов (шага изменения дозы, заселенности глубоких ловушек, концентрации центров рекомбинации) в формировании эффекта сверхлинейности дозовой зависимости ТЛ отклика АДК оксида алюминия. Такое исследование представляет практический интерес с точки зрения оптимизации эксплуатации ТЛ детекторов на основе данного материала. Методики эксперимента и расчета не отличались от изложенных ранее (Глава 4, раздел 4.5).

### **6.1.1 Влияние шага изменения дозы**

На Рисунке 6.1 приведены экспериментальные дозовые зависимости выхода ТЛ образцов АДК оксида алюминия, измеренные с различным шагом изменения дозы (32 и 64 мГр) при скорости нагрева 6 К/с. Анализ рисунка показывает явное увеличение протяженности области сверхлинейности и ее величины с уменьшением шага изменения дозы. Это уменьшение приводит к росту числа циклов «облучение-нагрев» и, следовательно, к более существенному заполнению глубоких ловушек. При этом, согласно кинетической модели конкурирующих электронных ловушек (Глава 4, Рисунок 4.1), должна возрастать ТЛ чувствительность и степень сверхлинейности.



1 – шаг изменения дозы 32 мГр; 2 – 64 мГр

Рисунок 6.1 – Дозовая зависимость выхода ТЛ, измеренная с различным шагом изменения дозы при скорости нагрева 6 К/с.  $D_1$  и  $D_2$  – дозы, соответствующие началу сверхлинейного участка

На Рисунке 6.2 приведены зависимости выхода ТЛ, рассчитанные с разным, отличающимся в два раза, шагом нарастания дозы (скорость нагрева 6 К/с). Здесь  $D_1$  и  $D_2$  – дозы, соответствующие началу сверхлинейного участка. Видно, что при меньшей величине шага (кривая 1) сверхлинейный участок начинается раньше, т.е.  $D_1 < D_2$ , как это и наблюдалось в эксперименте (Рисунок 6.1). Полученный результат свидетельствует о роли изменения состояния заселенности глубоких ловушек в формировании эффекта сверхлинейности.



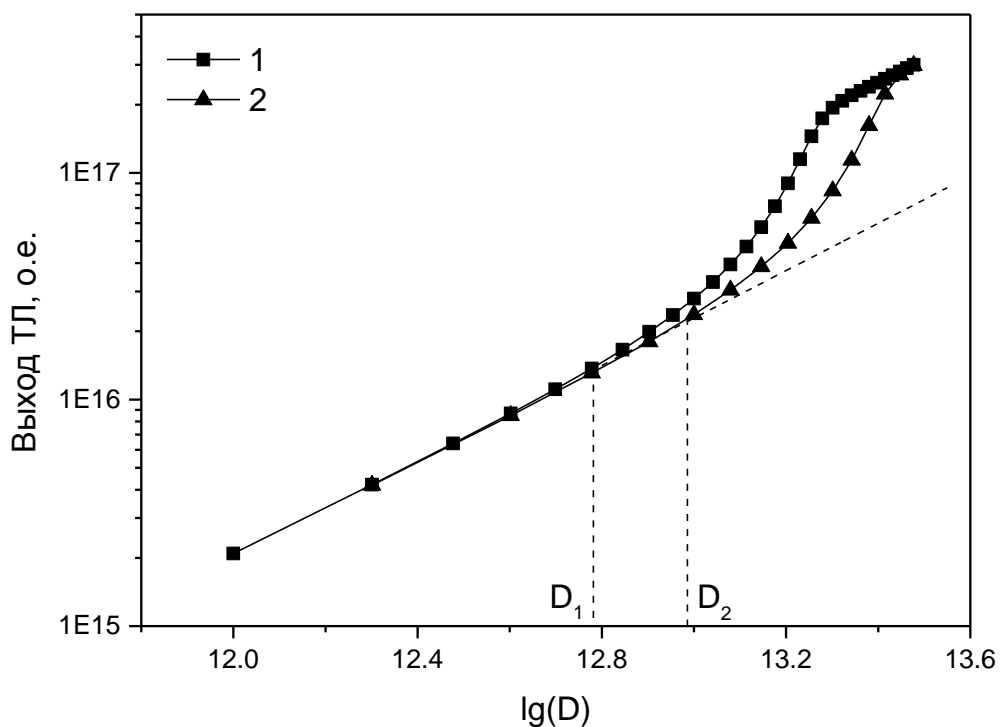


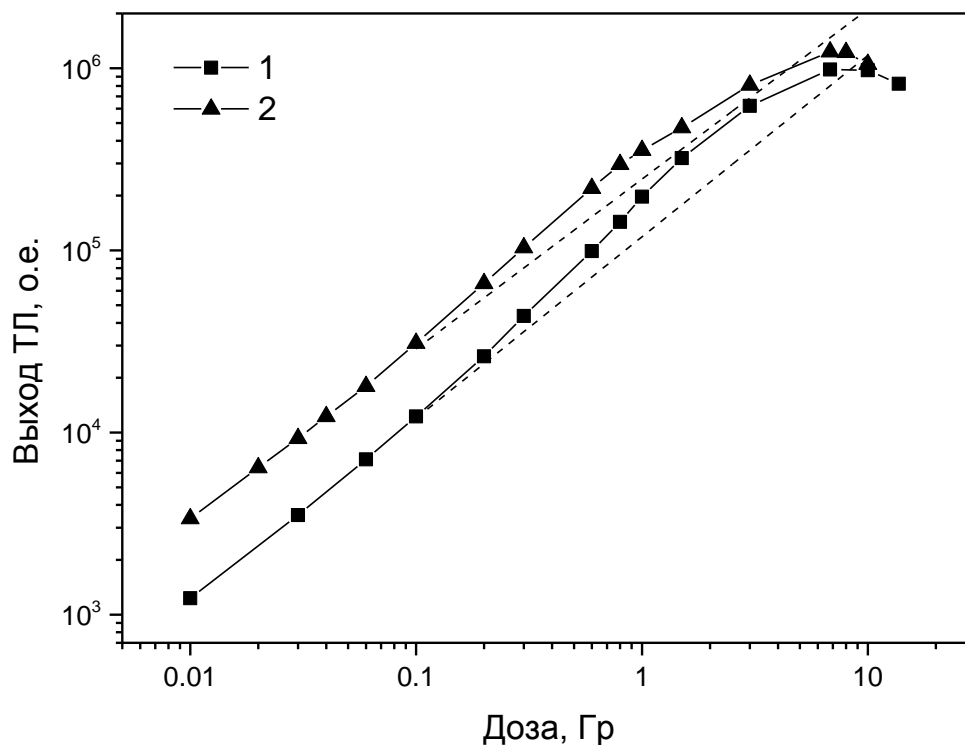
Рисунок 6.2 – Дозовые зависимости выхода ТЛ, рассчитанные с использованием различного шага изменения концентрации заполненных основных ловушек ( $n_0$ ), пропорциональной дозе: 1 –  $10^{12}$  см $^{-3}$ ; 2 –  $2 \cdot 10^{12}$  см $^{-3}$ .

Скорость нагрева 6 К/с

### 6.1.2 Дозовые зависимости ТЛ отклика при различном исходном состоянии заселенности глубоких центров

Известно ([130,131] и Рисунок 3.13 настоящей работы), что поведение дозовой зависимости ТЛ исследуемого материала зависит также от исходного состояния заселенности глубоких ловушек. На Рисунке 6.3 приведены дозовые зависимости выхода ТЛ в пике при 450 К для двух состояний заселенности глубоких ловушек: пустом и частично заполненном [130,131]. Видно, что заполнение глубоких ловушек приводит к росту ТЛ чувствительности, что проявляется в сдвиге дозовой зависимости «вверх» на Рисунке 6.3. При этом в

случае предварительно заполненных глубоких центров одновременно с ТЛ сенситизацией наблюдается и уменьшение степени сверхлинейности.

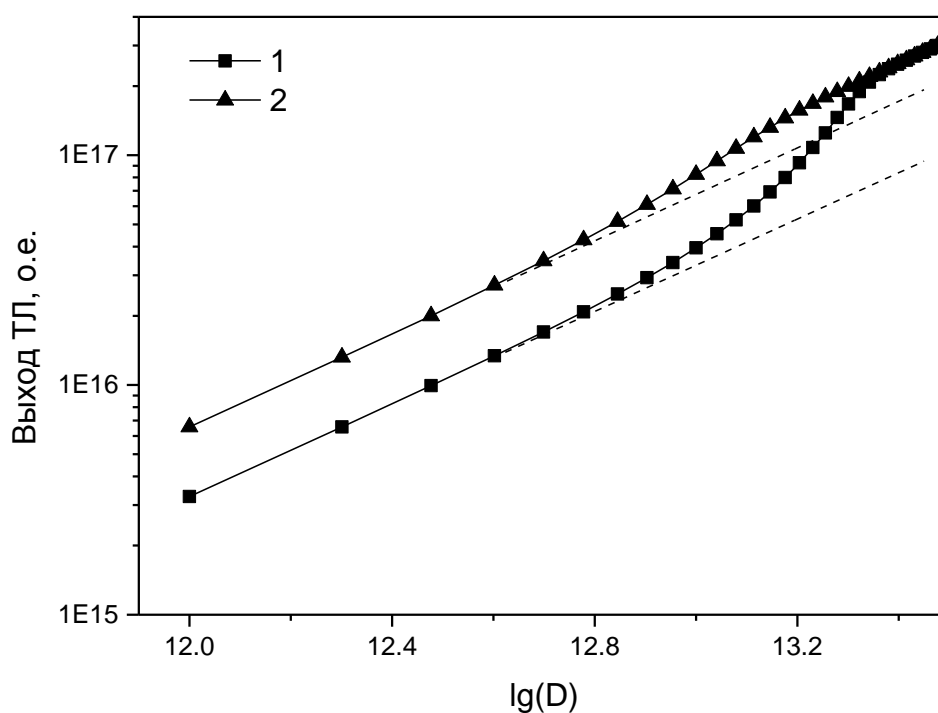


1 – глубокие ловушки специально не заполнялись; 2 – глубокие ловушки частично заполнены УФ-излучением при 620 К

Рисунок 6.3 – Дозовая зависимость выхода ТЛ для двух состояний заселенности глубоких ловушек [130,131]

Закономерность ТЛ сенситизации и уменьшения сверхлинейности при заполнении глубоких центров традиционно объясняется в рамках стандартной модели конкурирующих электронных ловушек (Глава 3, раздел 3.3). Для проверки этой закономерности в рамках модифицированной модели (Глава 4, Рисунок 4.1), учитывающей температурную зависимость конкурирующего взаимодействия, с параметрами, установленными ранее (раздел 4.5), были рассчитаны дозовые зависимости выхода ТЛ при разных значениях начальной концентрации электронов в глубоких ловушках:  $m_0=0$  (глубокие ловушки пустые, кривая 1) и

$m_0=8 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$  (глубокие ловушки частично заполнены, кривая 2) (Рисунок 6.4). Видно, что сверхлинейный участок кривой 1 характеризуется более выраженной нелинейностью по сравнению с кривой 2. Полученные результаты показывают, что рассматриваемая в настоящей диссертационной работе модель (Рисунок 4.1) описывает и эту экспериментально найденную закономерность.



1 – глубокие ловушки пустые ( $m_0=0$ ), 2 – глубокие ловушки частично заполнены ( $m_0=8 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ )

Рисунок 6.4 – Дозовые зависимости выхода ТЛ, рассчитанные для двух исходных состояний заселенности глубоких ловушек. Скорость нагрева 2 К/с

### 6.1.3 Дозовые зависимости ТЛ отклика для образцов с различной ТЛ чувствительностью

В работе [431] высказывалось предположение, что на поведение дозовой зависимости образцов анион-дефектного оксида алюминия может влиять исходная концентрация  $F^+$ -центров, которая коррелировала с ТЛ чувствительностью. Нами

были экспериментально измерены зависимости выхода ТЛ от дозы бета-излучения для четырех образцов АДК оксида алюминия (Рисунок 6.5). При этом ТЛ чувствительность образцов 3 и 4 в пять раз превышала данную величину для образцов 1 и 2. Из Рисунка 6.5 видно, что дозовые зависимости ТЛ образцов 1 и 2 имеют ярко выраженные участки сверхлинейности. Отличия в степени сверхлинейности кривых 1 и 2 может быть обусловлена разной концентрацией глубоких центров  $M$ . Для образцов с высокой ТЛ чувствительностью сверхлинейность практически отсутствует (кривые 3 и 4).

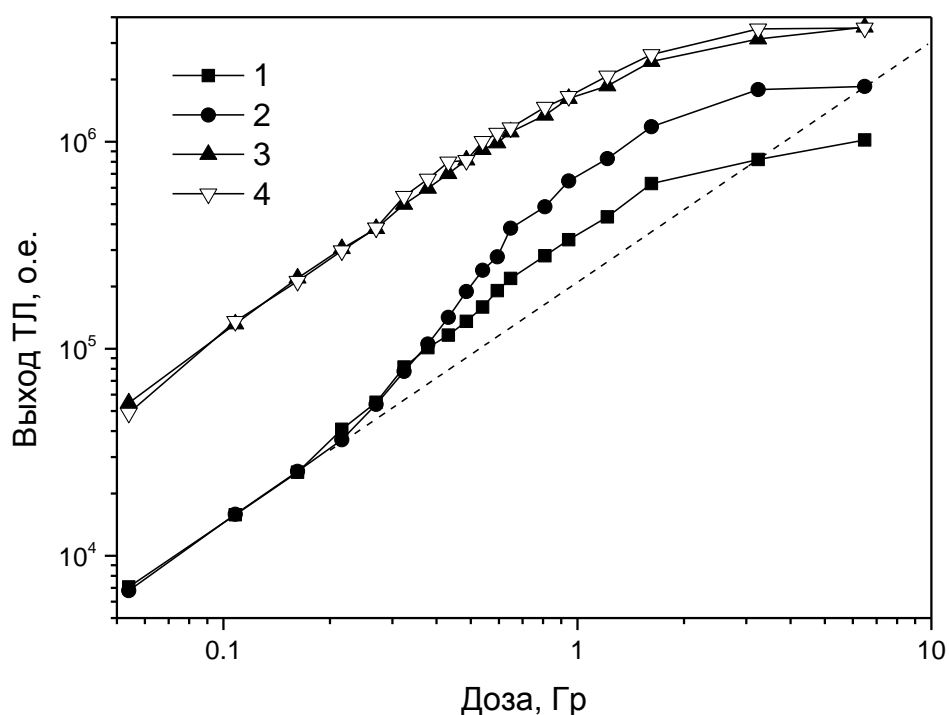


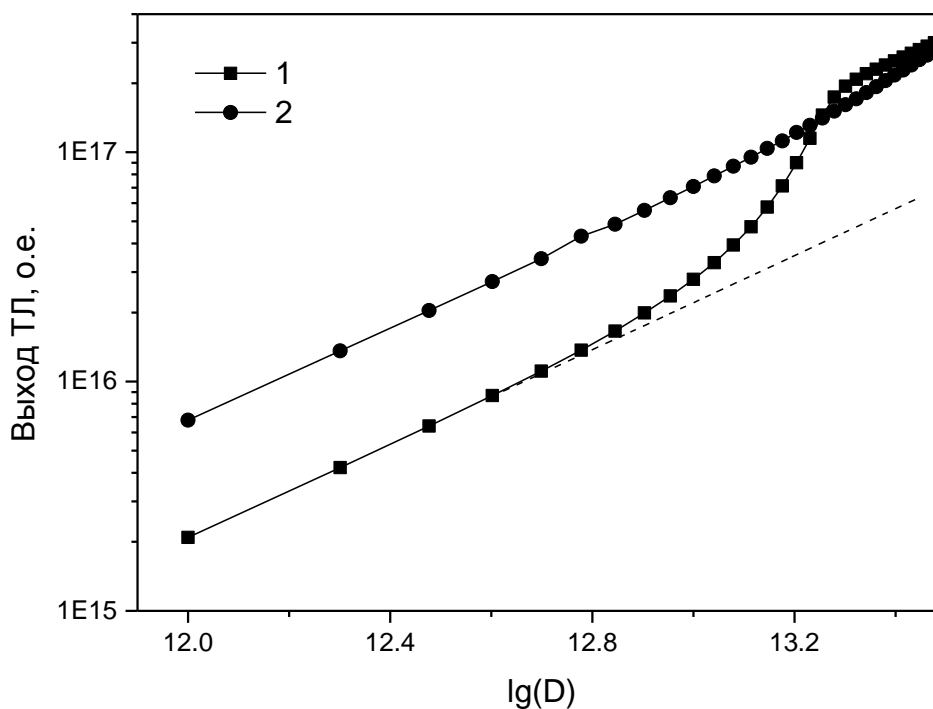
Рисунок 6.5 – Экспериментальные дозовые зависимости выхода ТЛ АДК оксида алюминия с низкой (1, 2) и высокой (3, 4) начальной ТЛ чувствительностью к бета-излучению. Скорость нагрева 6 К/с

Полученные результаты можно объяснить в рамках кинетической модели конкурирующих электронных ловушек (Глава 4, Рисунок 4.1). Для этого предположим, что образцы с разной чувствительностью характеризуются различной начальной концентрацией  $F^+$ -центров [431]. Увеличение концентрации

$F^+$ -центров приводит к росту вероятности захвата ими электронов с последующим ростом интенсивности ТЛ в полосе свечения  $F$ -центров согласно реакции:  $F^+ + e = F^* = F + h\nu$  (410 нм). При этом уменьшается вероятность захвата электронов на глубокие ловушки. Влияние заполнения глубоких ловушек на ТЛ ослабевает, что приводит к практически полному отсутствию сверхлинейности.

Для проверки этого предположения были рассчитаны дозовые зависимости выхода ТЛ для двух значений исходной концентрации  $F^+$ -центров ( $h_0$ ):  $10^{14}$  и  $10^{15} \text{ см}^{-3}$  (Рисунок 6.6, кривые 1 и 2, соответственно). Видно, что образцы с высокой концентрацией  $F^+$ -центров имеют большую ТЛ чувствительность по сравнению с образцами с малой концентрацией центров свечения. При этом кривая 1 образца с низкой чувствительностью характеризуется ярко выраженным сверхлинейным участком, который практически отсутствует для высокочувствительного образца (кривая 2). Эти результаты полностью согласуются с экспериментальными данными (Рисунок 6.5). Из Рисунка 6.6 видно также, что на конечном участке дозовых характеристик при заполнении глубоких ловушек наблюдается эффект выравнивания чувствительности образцов, что наблюдалось ранее экспериментально (Глава 3, Рисунок 3.10).

Таким образом, результаты экспериментального и теоретического исследования дозовых зависимостей ТЛ отклика АДК оксида алюминия показывают, что механизмы влияния на сверхлинейность различных факторов (скорости нагрева, шага изменения дозы, начального заполнения глубоких ловушек, ТЛ чувствительности) могут быть интерпретированы в рамках модели конкурирующих электронных ловушек с учетом температурной зависимости вероятности захвата на глубокие центры. Важным итогом этого этапа исследований является тот факт, что экспериментально найденные особенности поведения дозовых зависимостей описаны в рамках общей модели при неизменных значениях кинетических параметров ТЛ основного пика и коэффициентов захвата и рекомбинации, что свидетельствует в пользу достоверности значений этих параметров.



$$1 - h_0 = 10^{14} \text{ см}^{-3}, 2 - h_0 = 10^{15} \text{ см}^{-3}$$

Рисунок 6.6 – Дозовые зависимости выхода ТЛ, рассчитанные для двух различных исходных концентраций  $F^+$ -центров. Скорость нагрева 6 К/с.  $m_0=0$

На основе полученных результатов можно предложить практические рекомендации для уменьшения диапазона сверхлинейности дозовой характеристики детекторов ионизирующих излучений на базе АДК оксида алюминия. Как следует из экспериментов, целесообразно использовать детекторы с заполненными глубокими ловушками и высокой концентрацией  $F^+$ -центров. При этом для считывания информации лучше применять невысокие (в пределах 2 К/с) скорости нагрева.

## 6.2 Сублинейность дозовых зависимостей выхода ТЛ [495]

Как было указано в Главе 1, дозовая зависимость выхода ТЛ является сублинейной, если параметр  $k$  в формуле  $Y=D^k$ , аппроксимирующей эту

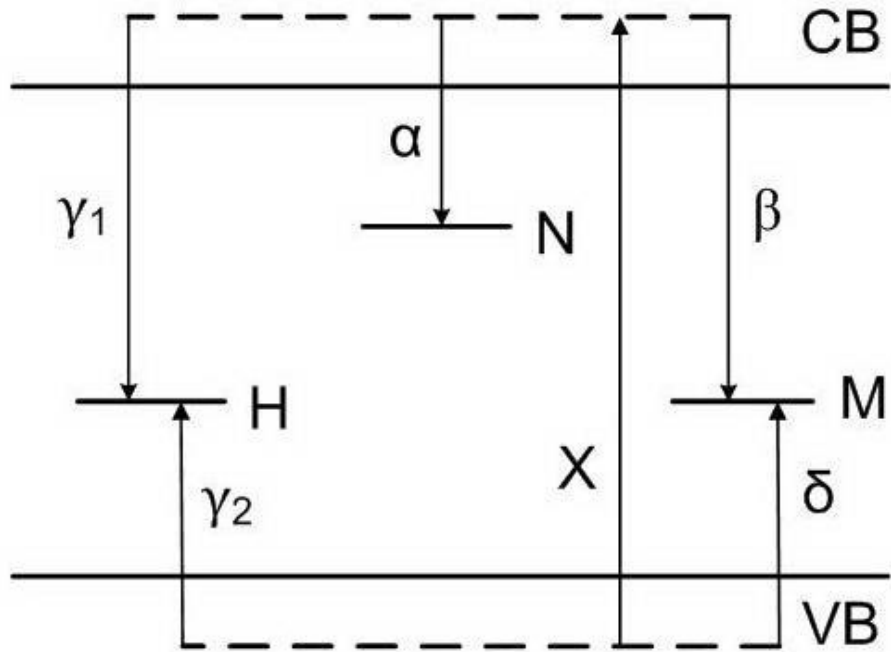
зависимость, принимает значения, меньшие единицы. При этом в двойных логарифмических координатах сублинейная дозовая зависимость имеет вид прямой линии с наклоном, определяемым параметром  $k$ , который характеризует степень сублинейности. Меньшему значению  $k$  соответствует меньший наклон дозовых зависимостей и более выраженная сублинейность.

Сублинейный характер дозовой зависимости выхода ТЛ наблюдается в ряде материалов. Так, было обнаружено, что выход ТЛ SiC пропорционален  $D^{0.5}$  [9]. Сигнал ТЛ высокотемпературных пиков CaSO<sub>4</sub>:Dy изменялся сублинейно с ростом дозы гамма-излучения [166]. Кинетическая модель сублинейности, основанная на простейшей двухуровневой зонной схеме [175,176], не пригодна для описания механизма ТЛ большинства люминофоров, которые, как правило, характеризуются наличием нескольких центров захвата и свечения различной природы и энергетической глубины. Традиционно нелинейность дозовых зависимостей ТЛ отклика связывается с различными механизмами конкуренции в захвате носителей заряда между локализованными состояниями. Ранее ([192,193,195,196] и в Главе 4 настоящей диссертационной работы) было установлено, что конкурирующее взаимодействие между двумя ловушками, способными захватывать носители одного знака, приводит к появлению сверхлинейности. Можно предположить, что наличие конкуренции между ловушками, способными захватывать носители разного знака, будет являться причиной иного характера нелинейности дозовой зависимости. Анализ кинетической модели, основанной на такой конкуренции, на предмет формирования сублинейности дозовых зависимостей ТЛ был проведен в настоящей диссертационной работе.

Для интерпретации эффекта сублинейности нами использовалась кинетическая модель, приведенная в работе [196], основанная на конкурирующем взаимодействии электронных и дырочных ловушек.

На Рисунке 6.7 представлены энергетические зонные схемы модели, иллюстрирующие процессы переноса носителей заряда на стадии облучения материала ионизирующим излучением (А) и термостимуляции (Б). Здесь  $N$  –

А



Б

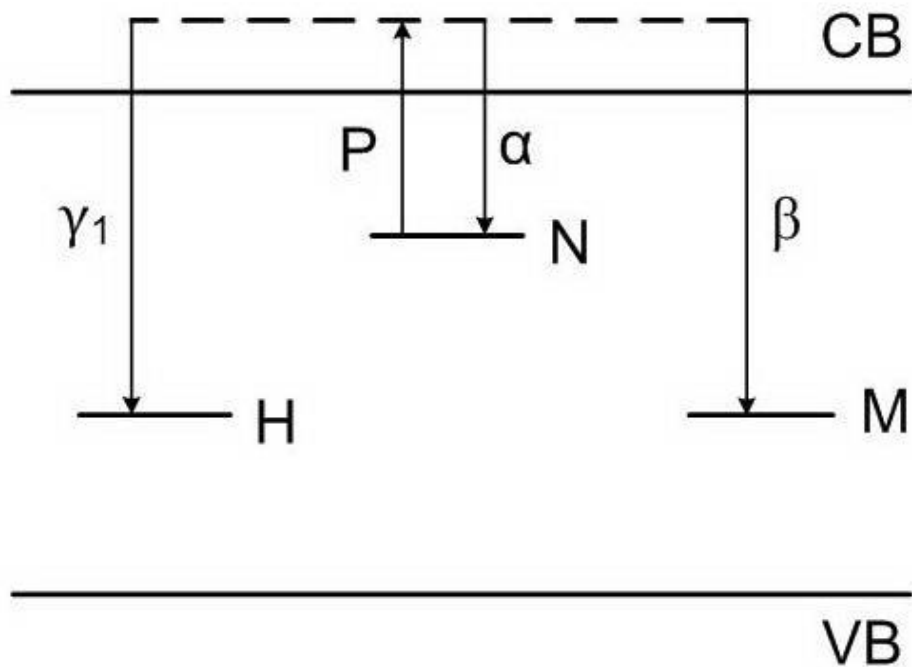


Рисунок 6.7 – Энергетическая зонная схема модели сублинейности на стадии облучения (А) и нагрева (Б) термолюминофора



ТЛ-активная электронная ловушка,  $M$  – глубокая дырочная ловушка (центр безызлучательной рекомбинации),  $H$  – центр люминесценции. Детальное описание переходов и система дифференциальных уравнений приведены в работе [196].

Моделирование дозовых зависимостей выхода ТЛ проводилось последовательно для трех стадий формирования ТЛ отклика: облучения, релаксации и термостимуляции (см. Главу 1).

Результаты расчета в рамках данной модели, приведенные в работе [196], показали, что заселенность ловушек  $N$  линейно зависит от дозы. Заполнение ловушек  $M$  линейно растет при малых дозах, а затем достигает насыщения. Заполнение уровней  $H$  также сначала растет по линейному закону, а при дозах, соответствующих насыщению величины  $m$ , начинается его сверхлинейный рост. Интенсивность максимума ТЛ в этом случае сверхлинейно возрастает с дозой и определяется изменением заселения рекомбинационных центров ( $h$ ). Таким образом, в данной модели может иметь место сверхлинейность в основном в результате конкуренции в захвате носителей заряда при облучении.

При моделировании, проведенном в настоящей диссертационной работе, начальное заполнение уровня  $H$  задавалось ненулевым и достаточно большим ( $h_0=10^{14}$  см<sup>-3</sup>), и эта величина практически не изменялась в дальнейшем при облучении и нагреве. Высокая начальная концентрация ионизованных центров свечения использовалась также и в работе [206] при моделировании эффекта концентрационного тушения ТЛ. Данная ситуация может иметь место и в реальных люминофорах. Предположение о высоком начальном значении  $h$  применялось нами ранее для моделирования сверхлинейных дозовых зависимостей ТЛ анион-дефектного оксида алюминия (см. раздел 4.5). Оно было основано на экспериментально наблюдаемых значительных исходных концентрациях ионизованных центров свечения ( $F^+$ -центров), почти не изменяющихся при облучении [171,275]. При таком подходе вероятность перехода  $\gamma_2$  остается пренебрежимо малой на всех стадиях моделирования дозовых зависимостей, что минимизирует конкурирующее взаимодействие между центрами  $H$  и  $M$  при

облучении. В результате определяющую роль в формировании нелинейности дозовых зависимостей начинают играть электронные процессы, обусловленные переходами  $\beta$ ,  $\alpha$  и  $\gamma_1$ . Этот факт позволяет предположить иное (не сверхлинейное) поведение дозовых зависимостей, моделируемое в настоящей работе.

Системы дифференциальных уравнений, соответствующих стадиям облучения, релаксации и термостимуляции [10], решались численно методом Гира. Для моделирования использовались следующие значения параметров:  $X=5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}\text{с}^{-1}$ ,  $E=1,95 \text{ эВ}$ ,  $S=10^{13} \text{ с}^{-1}$ ,  $\alpha=10^{-14} \text{ см}^3\text{с}^{-1}$ ,  $\gamma_1=5 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3\text{с}^{-1}$ ,  $\gamma_2=5 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3\text{с}^{-1}$ ,  $\delta=10^{-11} \text{ см}^3\text{с}^{-1}$ ,  $H=10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Значения  $E$  и  $S$  соответствовали диапазону кинетических параметров ТЛ глубоких центров захвата в широкозонных оксидах. Далее (Раздел 6.3) будет показано, что для глубоких ловушек в анион-дефектном оксиде алюминия наблюдается ярко выраженная сублинейность дозовой зависимости. Величины  $E$  и  $S$  определяли только температурное положение ТЛ пика и не влияли на степень сублинейности. Концентрации центров захвата и рекомбинации и коэффициенты, характеризующие вероятности переходов, выбирались близкими к используемым ранее для моделирования сверхлинейности. Параметры  $N$ ,  $M$  и  $\beta$  варьировались с целью изучения влияния концентраций ловушек и вероятности захвата носителей ловушкой  $M$  на сублинейность дозовых зависимостей. Температура нагрева линейно изменялась в диапазоне 500 – 800 К, соответствующему температуре высвечивания ТЛ глубоких ловушек в широкозонных материалах. Скорость нагрева составляла 2 К/с.

Полученные результаты моделирования приведены на Рисунках 6.8 – 6.10. На оси  $X$  указано время облучения ( $t_{ir}$ , в секундах), которое характеризует накопленную дозу. Варьируемые параметры модели ( $\beta$ ,  $N$ ,  $M$ ) представлены в Таблице 6.1. Данные Рисунка 6.8 показывают, что при всех исследуемых комбинациях параметров  $\beta$ ,  $N$ ,  $M$  с ростом дозы увеличивается заполнение ловушек  $M$  на стадии облучения, что повышает вероятность рекомбинации на них электронов из зоны проводимости (переход  $\beta$ ). В результате уменьшается вероятность захвата электронов активными ловушками (переход  $\alpha$ ), концентрация

электронов в ловушках  $N$  после облучения изменяется сублинейно с ростом дозы (Рисунок 6.9). Рост вероятности перехода  $\beta$  вызывает уменьшение числа актов излучательной рекомбинации на центре  $H$  в последующем процессе стимуляции ТЛ, что дополнительно приводит к сублинейности дозовых характеристик (Рисунок 6.10). В частности, интенсивность ТЛ на начальном участке кривой 1 Рисунка 6.10 пропорциональна  $D^{0,62}$ , где  $D$  – доза облучения. Обращает на себя внимание тот факт, что сублинейный участок дозовой зависимости наблюдается при заселенности ТЛ активных ловушек  $n$ , существенно меньшей максимально возможной ее величины ( $N$ ).

Таблица 6.1 – Варьируемые параметры модели

Номер кривой на Рисунках 6.8 – 6.10	$\beta$ , см <sup>3</sup> с <sup>-1</sup>	$N$ , см <sup>-3</sup>	$M$ , см <sup>-3</sup>
1	$3 \cdot 10^{-12}$	$10^{13}$	$10^{14}$
2	$10^{-11}$	$5 \cdot 10^{11}$	$10^{14}$
3	$10^{-11}$	$5 \cdot 10^{11}$	$2 \cdot 10^{14}$
4	$3 \cdot 10^{-14}$	$10^{13}$	$10^{14}$

Рассмотрим влияние основных параметров модели на степень сублинейности. При увеличении коэффициента рекомбинации  $\beta$  с одновременным уменьшением величины  $N$  возрастает вероятность конкурирующей безызлучательной рекомбинации электронов с дырками в ловушке  $M$ , при этом уменьшается заполнение активных ловушек (Рисунок 6.9, кривая 2) на стадии облучения. В результате выход ТЛ падает, а наклон его дозовых зависимостей становится меньше (Рисунок 6.10, кривая 2), что соответствует более выраженной сублинейности. В этом случае интенсивность ТЛ при  $t_{ir}=3-30$  с пропорциональна  $D^{0,48}$ . Рост вероятности перехода  $\beta$  с увеличением степени сублинейности наблюдается и при увеличении концентрации глубоких ловушек  $M$ . При этом

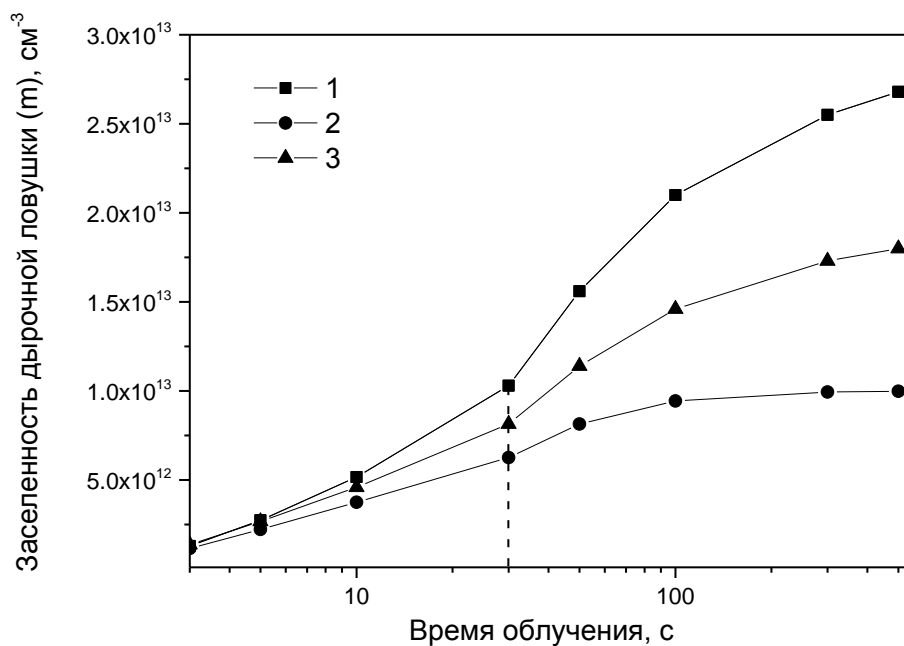


Рисунок 6.8 – Зависимости концентрации дырок в ловушках  $M$  от времени облучения. Номера кривых соответствуют данным Таблицы 6.1. Пунктир показывает точку изменения наклона кривых

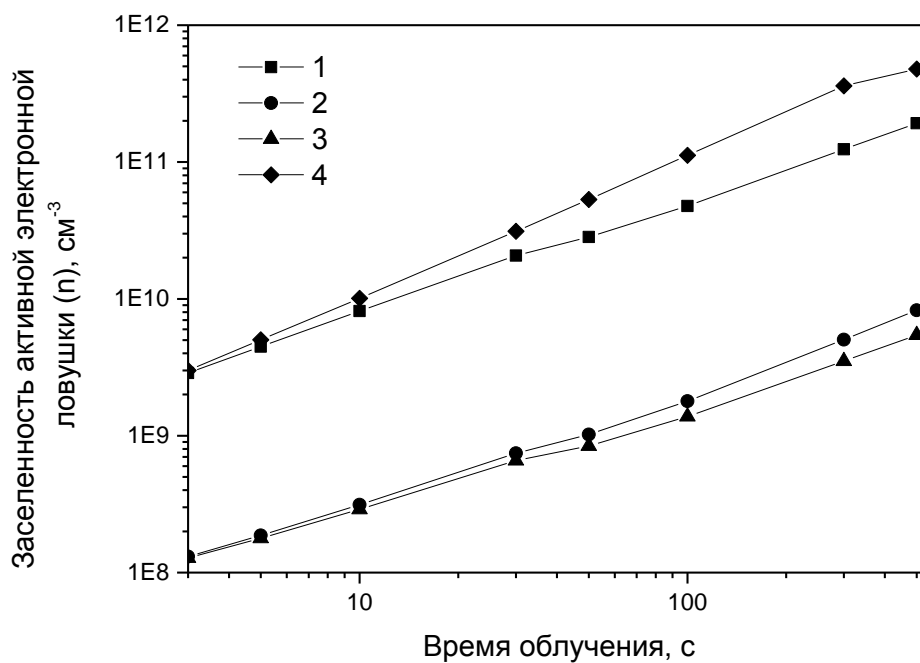


Рисунок 6.9 – Зависимости концентрации электронов в ловушках  $N$  от времени облучения. Номера кривых соответствуют данным Таблицы 6.1

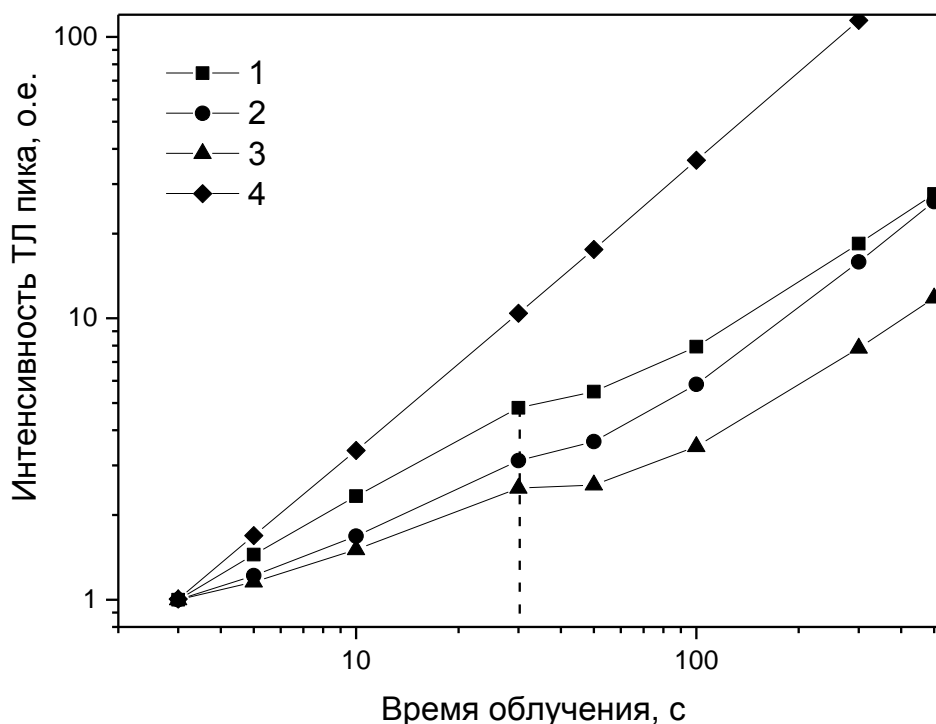


Рисунок 6.10 – Зависимости интенсивности максимума ТЛ от времени облучения. Номера кривых соответствуют данным Таблицы 6.1. Пунктир показывает точку изменения наклона кривых. Значения интенсивности ТЛ нормированы на ее величину при  $t_{ir}=3$  с

растет вероятность захвата этими ловушками дырок из валентной зоны на стадии облучения, увеличивается их заселенность и конкурирующее влияние на перенос электронов (Рисунок 6.8, кривая 3). В этом случае при  $t_{ir}=3 - 30$  с интенсивность ТЛ пропорциональна  $D^{0,40}$  (Рисунок 6.10, кривая 3). Наконец, при значительном (на два порядка) уменьшении параметра  $\beta$  конкуренция в захвате электронов со стороны ловушек  $M$  становится пренебрежимо малой, заполнение активных ловушек  $N$  линейно возрастает с дозой (Рисунок 6.9, кривая 4). Дозовая зависимость становится линейной (Рисунок 6.10, кривая 4).

При анализе дозовых зависимостей (Рисунок 6.10) обращает на себя внимание изменение наклона кривых вблизи  $t_{ir}=30 - 100$  с. Сопоставление данных

Рисунков 6.8 и 6.10 показывает, что в этой области изменяется наклон кривых заполнения глубоких ловушек  $M$ . При  $t_{ir}=30$  с он существенно увеличивается, а после  $t_{ir}=100$  с наблюдается тенденция к насыщению. Насыщение заселенности глубоких ловушек ( $m$ ) с ростом дозы в рассматриваемой модели наблюдается при концентрациях дырок, существенно меньшей максимально возможной емкости ловушек ( $M$ ). В данном случае насыщение величины  $m$  связано с наступлением равновесия между процессами увеличения концентрации дырок при их захвате во время облучения (переход  $\delta$ ) и ее уменьшения в результате безызлучательной рекомбинации (переход  $\beta$ ). После насыщения заселенности ловушек  $M$  их конкурирующее влияние ослабевает, наклон кривых дозовых зависимостей увеличивается, они становятся почти линейными (участок  $t_{ir}>100$  с на Рисунке 6.10). Данная особенность поведения дозовой зависимости ТЛ наблюдалась ранее при больших дозах в монокристаллическом оксиде алюминия [429].

Таким образом, в настоящей работе на базе модели конкурирующих центров [196] предложен механизм формирования сублинейности дозовых зависимостей ТЛ, основанный на конкурирующем взаимодействии активной электронной и дырочной глубокой ловушек при облучении и нагреве образца. Показано, что сублинейность может наблюдаться при состоянии заселенности ТЛ активных ловушек, далеко от насыщения. Установлено, что при определенных параметрах модели интенсивность ТЛ может быть пропорциональна  $D^{0.40-0.62}$ . Рассматриваемая модель является универсальной и может применяться для объяснения сублинейных дозовых зависимостей ТЛ пиков в различных материалах. Необходимым условием ее применимости является высокая начальная концентрации ионизованных центров свечения в исследуемом материале.

Далее (раздел 6.3) будет показано, что сублинейные дозовые зависимости ТЛ оклика наблюдаются для целого ряда ТЛ пиков в анион-дефектном оксиде алюминия. Учитывая близость параметров модели Рисунка 6.7 к их значениям, используемым для расчета других ТЛ свойств в АДК оксида алюминия, наличие в этом материале как электронных, так и дырочных ловушек, а также высокой

начальной концентрации ионизованных центров свечения ( $h_0$ ), можно предположить, что предложенный механизм сублинейности может иметь место и в анион-дефектном оксиде алюминия. В пользу этого предположения свидетельствует также близость параметров  $k$  в модельных и реальных экспериментах (см. раздел 6.3). В качестве ловушек  $N$  и  $M$ , применительно к оксиду алюминия, могут рассматриваться глубокая электронная ловушка типа II и глубокая дырочная ловушка типа III, соответственно. В качестве центра свечения выступает F-центр. Для проверки пригодности модели для описания ТЛ АДК оксида алюминия необходимо дополнительно исследовать влияние степени заселенности дырочных глубоких центров на степень сублинейности, что выходит за рамки задач настоящей диссертационной работы.

### **6.3 Регистрация высокодозных импульсных электронных пучков**

**[407,408,441]**

Одной из важных и актуальных задач дозиметрии является измерение доз сильноточных импульсных электронных пучков. Эти пучки нашли широкое применение в науке и технике, в частности, при производстве электронных приборов, стерилизации медицинского оборудования, технологиях радиационной модификации свойств материалов, а также в научных исследованиях в области радиационной физики и материаловедения. При использовании таких пучков поглощенная доза ионизирующего излучения может составлять 1 – 500 кГр. Существуют литературные данные, доказывающие возможность применения ряда коммерческих ТЛ детекторов для высокодозной дозиметрии. Так, в работах [496-501] исследованы дозиметрические характеристики детекторов на основе LiF:Mg,Ti и LiF:Mg,Cu,P при облучении высокими дозами (до единиц МГр) различных видов излучений (гамма-лучи, электроны, протоны, альфа-частицы, тяжелые ионы). Однако задача регистрации импульсных электронных высокодозных излучений с помощью ТЛ детекторов не решена, и в настоящее

время ведется поиск новых люминесцентных материалов, пригодных для этих целей.

Для регистрации высоких доз перспективным является также применение наноструктурных материалов. Известно, что нанолуминофоры характеризуются более высокой радиационной стойкостью [287,502], что расширяет линейный диапазон дозовой характеристики в область высоких доз по сравнению с объемными аналогами. Повышенную радиационную стойкость наноматериалов можно объяснить их развитой поверхностью и наличием огромного количества границ зерен. Благодаря этому образующиеся при облучении радиационные дефекты стекают на многочисленные границы зерен и аннигилируют. В результате, существенно замедляется скорость накопления радиационных дефектов внутри наночастиц [287]. При малых дозах чувствительность нанолуминофоров, как правило, ниже, чем у их объемных аналогов.

Ассортимент исследуемых наноматериалов, потенциально пригодных для ТЛ дозиметрии, включает ЩГК, сульфаты, бораты, сульфиды, оксиды металлов и более сложные соединения [373,397,422-424,474,503]. Так, в работе [423] показано, что в гамма-облученном наноструктурном  $\text{BaSO}_4:\text{Eu}$  линейный диапазон дозовой характеристики расширяется до 7 кГр по сравнению с 10 Гр у объемного аналога. Близкий диапазон линейности наблюдался также и в наноструктурном бета-облученном  $\text{ZnS}:\text{Cu}$  (2 кГр) [504]. С помощью наноструктурного  $\text{ZrO}_2$  регистрировались дозы гамма-излучения  $^{137}\text{Cs}$  до 1000 кГр [378]. К основным проблемам, возникающим при создании нанолуминофоров для ТЛД, относятся зависимость их люминесцентных и дозиметрических свойств от способа синтеза, размера частиц, фазового состава, состояния поверхности, степени однородности распределения легирующих примесей. Все эти факторы в совокупности влияют на воспроизводимость люминесцентных и дозиметрических свойств нанолуминофоров.



В настоящей диссертационной работе были исследованы дозиметрические свойства ряда широкозонных оксидных термолюминофоров, облученных импульсным электронным пучком, параметры которого приведены в Главе 2.

На Рисунке 6.11 представлены дозовые зависимости интенсивности различных ТЛ пиков детекторов ТЛД-500К на основе АДК оксида алюминия, облученных электронным пучком. Кривая ТЛ при данном виде возбуждения была представлена в Главе 3, Рисунок 3.8. Из Рисунка 6.11 видно, что ТЛ основного пика при 450 К (кривая 1) незначительно изменяется до 50 кГр, а затем возрастает при изменении дозы. В диапазоне 200 – 800 кГр ТЛ отклик этого пика изменяется сублинейно и пропорционален  $D^{0.5}$ . Подобное увеличение выхода ТЛ при больших дозах вслед за его насыщением экспериментально наблюдалось ранее для основного ТЛ пика при 450 К в АДК оксида алюминия, облученных сильноточным импульсным электронным пучком [429]. Такое резкое возрастание выхода ТЛ связывалось с образованием дополнительных центров захвата и рекомбинации при высокодозном облучении, что было подтверждено экспериментально. В настоящей работе (Раздел 6.2) показано, что одной из причин этого эффекта может являться также насыщение заселенности глубоких центров захвата.

Таким образом, данные Рисунка 6.11 показывают, что использование основного ТЛ пика для дозиметрии электронных пучков в диапазоне доз 1,5 – 200 кГр затруднительно из-за нелинейности дозовой зависимости. ТЛ отклик остальных пиков, связанных с глубокими ловушками типа I, II и III, изменяется сублинейно и пропорционален  $D^{0.3}$  в диапазоне 1,5 – 750 кГр (пик 570 К), 10 – 750 кГр (пик 700 К) и 4 – 750 кГр (пик 830 К). Как было показано в разделе 6.2, сублинейность дозовых зависимостей может быть обусловлена конкурирующим захватом носителей заряда еще более глубокими ловушками при нагреве облученных детекторов. Сублинейный рост ТЛ отклика при увеличении дозы не является препятствием для использования детектора в практической дозиметрии, однако требует специальной калибровки ТЛ-считывателя. Разброс ТЛ отклика

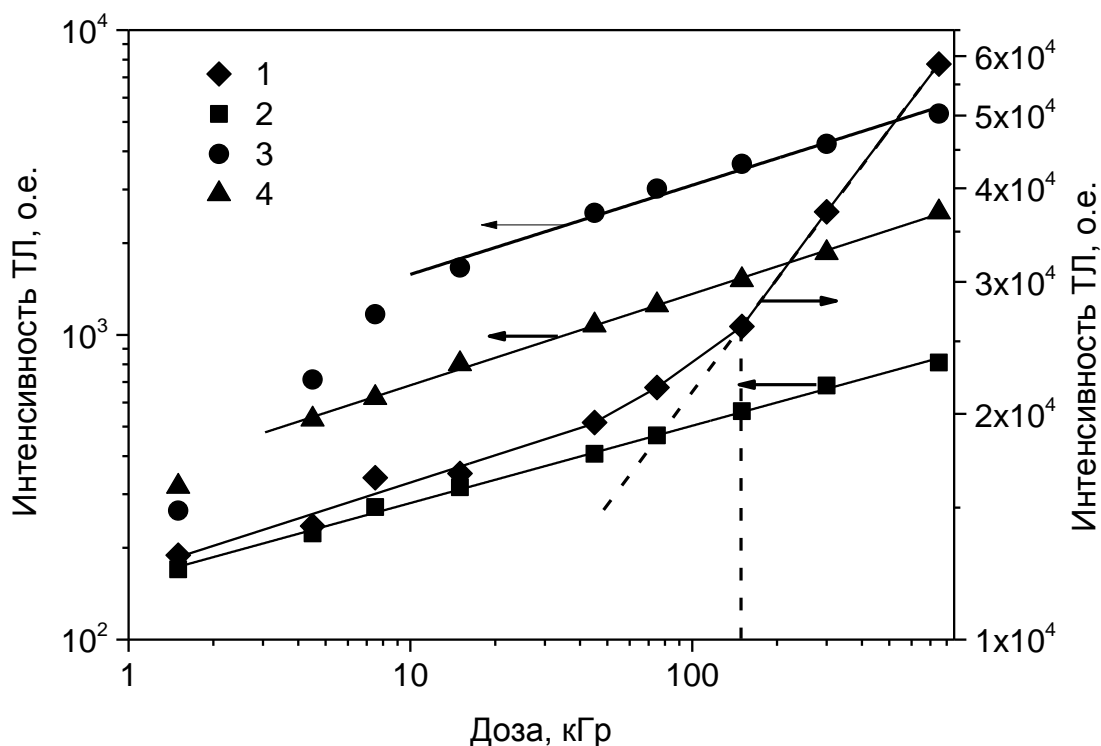


Рисунок 6.11 – Зависимости интенсивности ТЛ пика при 450 (1), 570 (2), 700 (3) и 830 К (4) АДК оксида алюминия от дозы облучения импульсным электронным пучком

одного детектора, рассчитанный по данным десяти измерений для дозы 15 кГр, составил 4,4 % (пик 570 К), 9,4 % (пик 700 К) и 8,1 % (пик 830 К). Полученные величины сравнимы со случайной погрешностью дозы облучения. Таким образом, ТЛ пики глубоких ловушек могут быть рекомендованы для дозиметрии электронных пучков. При этом измерения ТЛ пика при 570 К дают наименьшую случайную погрешность. Недостатком использования ТЛ пиков при 570 и 700 К в ТЛД является обнаруженное ранее (Глава 4, раздел 4.3) падение их светосуммы с ростом скорости нагрева.

На Рисунке 6.12 приведены кривые ТЛ ультрадисперсной керамики оксида алюминия, облученной импульсным электронным пучком дозой 0,76 и 6,08 кГр. Интенсивность ТЛ пика при 450 – 500 К, доминирующего при облучении малыми дозами бета-излучения (Глава 3, Рисунок 3.14), мала и меняется незначительно с

ростом дозы. По этой причине этот пик не может быть использован для высокодозных измерений. Из Рисунка 6.12 видно, что интенсивность ТЛ пиков глубоких ловушек возрастает при увеличении дозы. Рисунок 6.12 показывает, что кривая ТЛ глубоких ловушек ультрадисперсной керамики оксида алюминия по сравнению с монокристаллическим (Глава 3, Рисунок 3.8) более сложная и представляет собой суперпозицию нескольких перекрывающихся элементарных пиков ТЛ. Температуры максимумов ТЛ остаются практически постоянными при изменении дозы, что соответствует кинетике первого порядка [8].

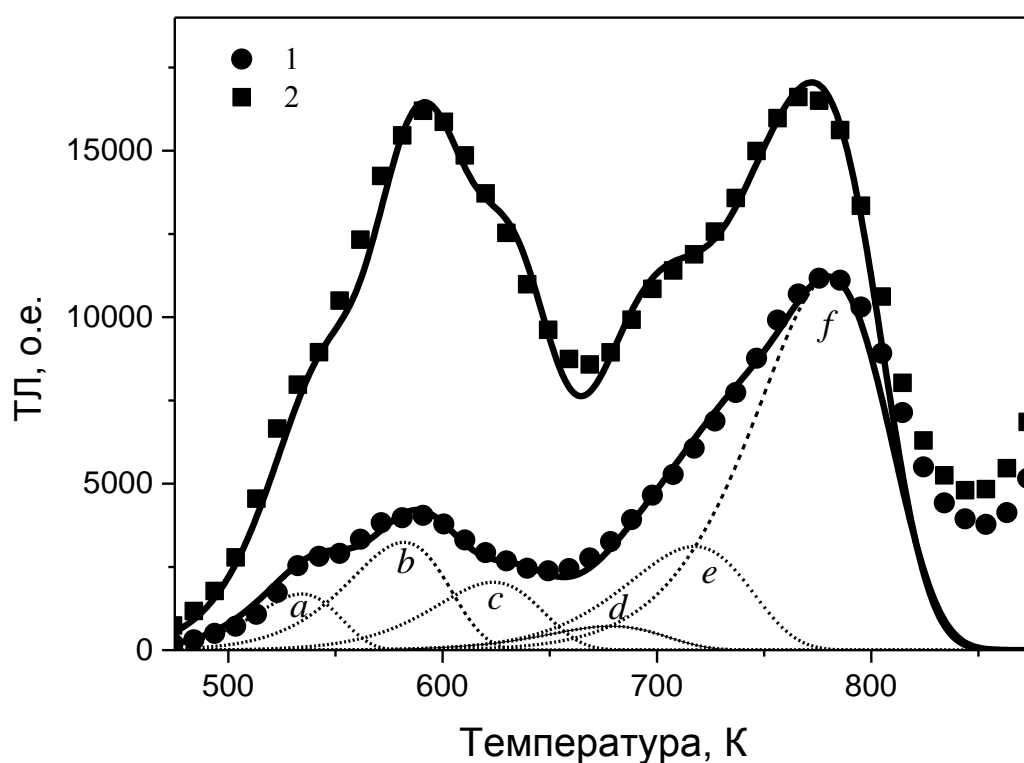


Рисунок 6.12 – ТЛ ультрадисперсной керамики оксида алюминия после облучения импульсным электронным пучком дозой 0,76 (1) и 6,08 кГр (2) (скорость нагрева 0,5 К/с). Символы – эксперимент, сплошные линии – результаты аппроксимации

Энергия активации  $E$  и частотный фактор  $S$  определялись путем разложения экспериментальной ТЛ кривой на элементарные пики с кинетикой первого

порядка, описываемые стандартным уравнением (1.11). Результат разложения ТЛ кривой для дозы 0,76 кГр приведен на Рисунке 6.12. Видно, что ТЛ в диапазоне температур 500 – 850 К содержит шесть элементарных пиков  $a-f$ , кинетические параметры которых приведены в Таблице 6.2. На основе рассчитанных параметров  $E$  и  $S$  была описана кривая ТЛ после облучения дозой 6,08 кГр (Рисунок 6.12, кривая 2 и Таблица 6.2). При этом погрешность аппроксимации экспериментальных ТЛ кривых, оцениваемая с помощью критерия FOM (1.15) [96,97], не превышала 10%. Аппроксимация ТЛ кривой является приемлемой, если значение FOM не превышает 5% [97]. В нашем случае увеличение значения FOM до 10% может быть связано с влиянием на измерение ТЛ теплового излучения нагревательного элемента при  $T > 800$  К.

Таблица 6.2 – Параметры ловушек, ответственных за ТЛ при 500 – 850 К в ультрадисперсной керамике  $Al_2O_3$

Пик	$T_m$ , К	Доза 0,76 кГр		Доза 6,08 кГр	
		$E$ , эВ	$S$ , $c^{-1}$	$E$ , эВ	$S$ , $c^{-1}$
$a$	530	1,20	$5 \cdot 10^9$	1,20	$5 \cdot 10^9$
$b$	580	1,20	$5 \cdot 10^8$	1,20	$5 \cdot 10^8$
$c$	630	1,29	$5 \cdot 10^8$	1,29	$5 \cdot 10^8$
$d$	680	1,38	$3 \cdot 10^8$	1,40	$3 \cdot 10^8$
$e$	715	1,48	$4 \cdot 10^8$	1,52	$6 \cdot 10^8$
$f$	780	1,63	$5 \cdot 10^8$	1,59	$3 \cdot 10^8$

Дозовые зависимости интенсивности ТЛ пиков  $b$  при 580 К и  $f$  при 780 К приведены на Рисунке 6.13. Видно, что для пика  $b$  ТЛ отклик изменяется сублинейно и пропорционально  $D^{0.7}$  до 6 кГр. Для пика  $f$  изменение интенсивности ТЛ при росте дозы существенно меньше, чем для пика  $b$ . Поэтому пик  $f$  не пригоден для дозиметрических измерений.

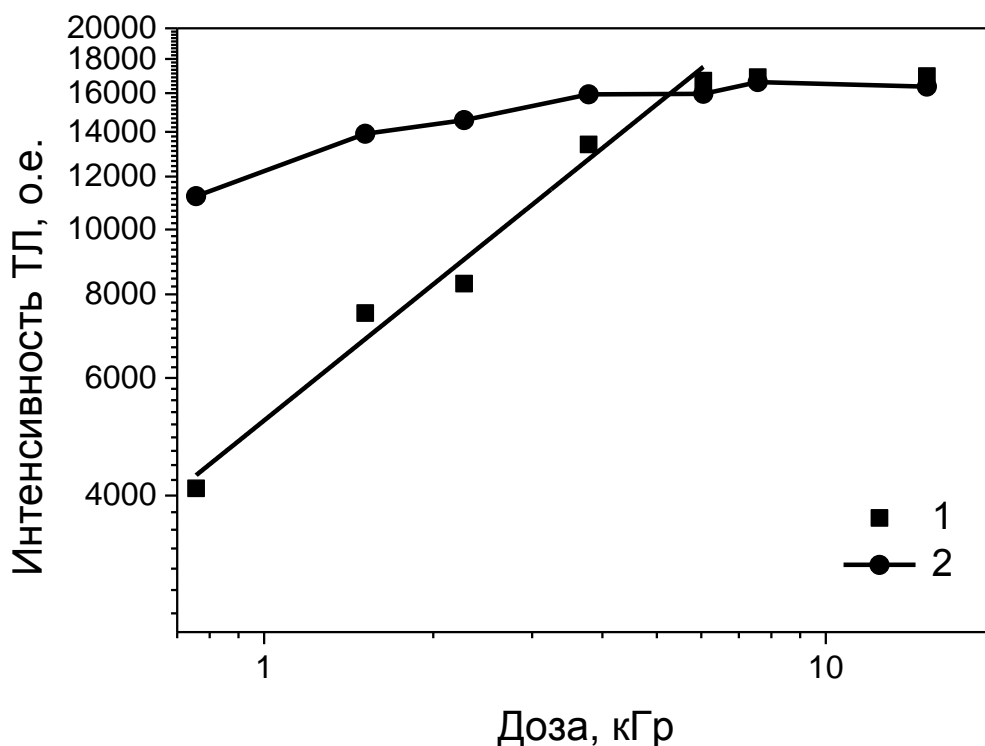


Рисунок 6.13 – Дозовые зависимости ТЛ ультрадисперсного оксида алюминия, облученного импульсным электронным пучком: 1 – пик *b* при 580 К; 2 – пик *f* при 780 К

Полученные результаты показывают, что измерение ТЛ при 580 К (пик *b*) исследуемых ультрадисперсных детекторов позволяет регистрировать дозы пучка электронов до 6 кГр. Применение монокристаллических детекторов при таких дозах встречает трудности, связанные с низкой интенсивностью ТЛ и нелинейностью начальных участков дозовых зависимостей, особенно для пика при 700 К (Рисунок 6.11). Более низкий диапазон регистрируемых доз ультрадисперсных детекторов по сравнению с монокристаллическими может быть обусловлен присутствием большого числа ловушек, существующих на многочисленных границах наночастиц. В этом случае существенно усложняются процессы конкуренции в захвате носителей заряда, что приводит к существенной нелинейности дозовых зависимостей. Следует отметить, что в настоящей работе не предпринимались попытки оптимизации структуры ТЛ кривых и повышения

интенсивности ТЛ ультрадисперсных образцов. Можно ожидать, что варьированием размера зерна и примесного состава можно добиться увеличения диапазона регистрируемых доз ультрадисперсных детекторов на основе оксида алюминия.

Разброс показаний ТЛ отклика одного ультрадисперсного детектора, рассчитанный по данным десяти измерений интенсивности ТЛ пика  $b$  для дозы 3,8 кГр составил 6,7%, что сравнимо со случайной погрешностью дозы облучения. Остаточный ТЛ сигнал, измеренный путем повторного нагрева образца, не превышал 1%.

Важнейшей характеристикой ТЛ детектора является фединг. Этот параметр для ультрадисперсных детекторов ранее не исследовался. Для предварительной оценки фединга было измерено изотермическое затухание ТЛ при повышенных температурах (600 и 640 К) (Рисунок 6.14). Полученные экспериментальные кривые хорошо аппроксимировались суперпозицией экспоненциальных функций, описывающих затухание ТЛ первого порядка кинетики [8]:

$$I(t) = \sum_i I_{0i} \exp(-S_i \exp\left\{-\frac{E_i}{kT}\right\}t) \quad (6.1)$$

Параметры  $E_i$  и  $S_i$  соответствовали пикам  $a-f$  (Таблица 6.2). Уравнение (6.1) использовалось для прогноза фединга  $F$  исследуемых образцов за три месяца при различных температурах. Расчет производился по формуле:

$$F = \frac{I(0) - I(t)}{I(0)} \times 100\% \quad (6.2)$$

Расчеты показали, что фединг исследуемых детекторов не превышает 1% при  $T=20$  °С и 10% при  $T=100$  °С. Последний результат свидетельствует о возможности применения ультрадисперсного  $Al_2O_3$  для дозиметрии при повышенных температурах.

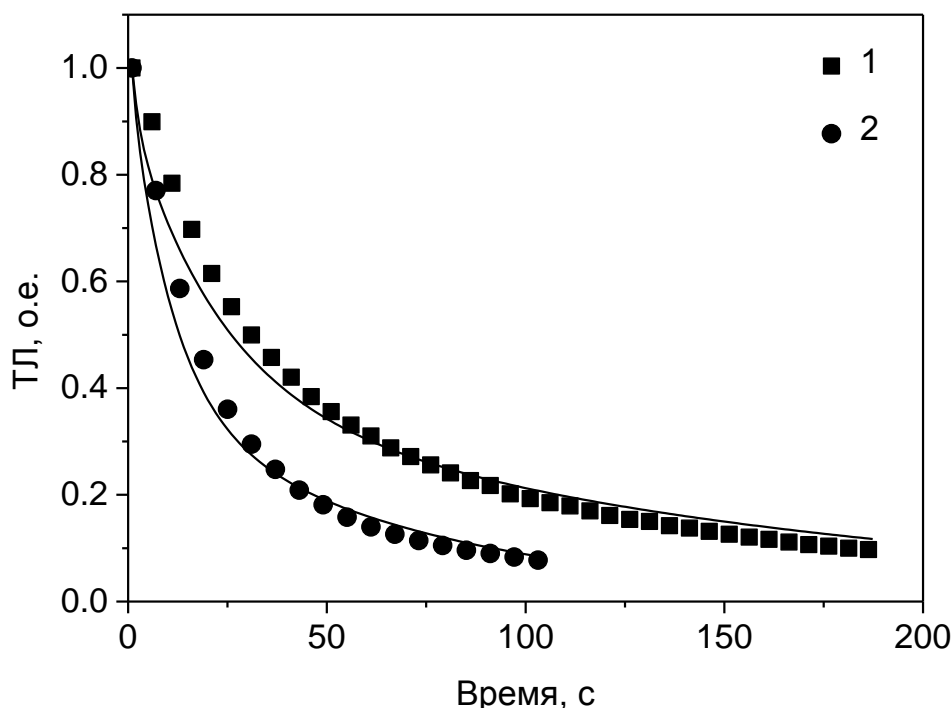
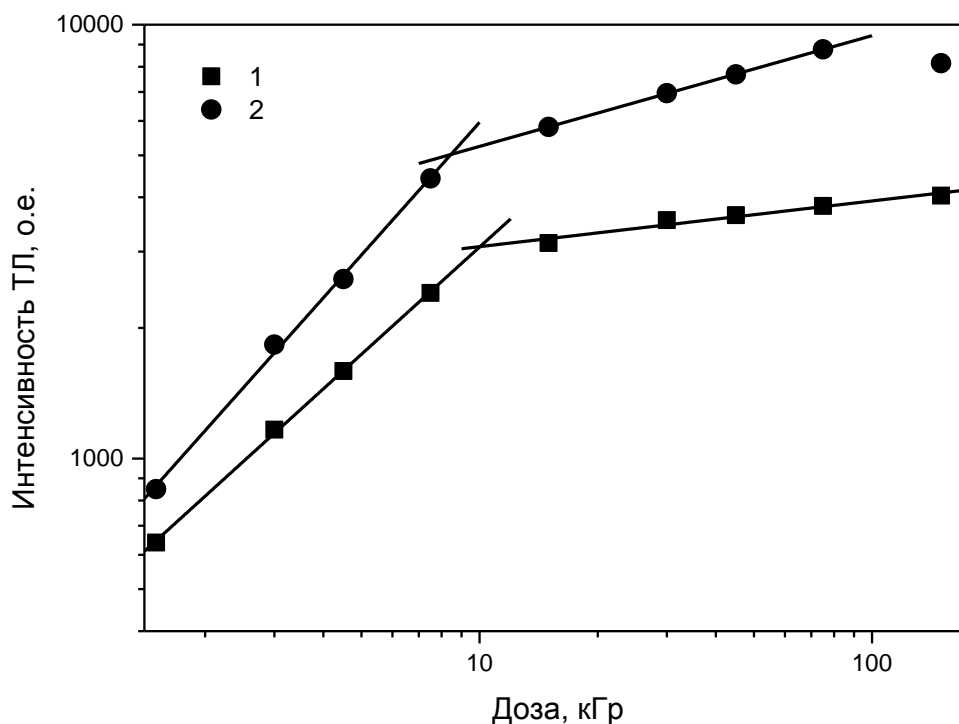


Рисунок 6.14 – Кривые изотермического затухания ТЛ ультрадисперсного оксида алюминия при  $T=600$  К (1) и  $640$  К (2). Символы – эксперимент, сплошные линии – результаты аппроксимации

Нами также были изучены дозовые характеристики ТЛ других материалов, исследуемых в настоящей работе, при высокодозном облучении импульсным электронным пучком. На Рисунке 6.15 приведены дозовые зависимости интенсивности ТЛ пиков наноструктурных компактов оксида циркония. Данные рисунка показывают, что при  $D=1,5 - 8$  кГр зависимости носят характер, близкий к линейному (коэффициент нелинейности составил  $0,82$  для пика  $A$  и  $1,01$  для пика  $B$ ). При дальнейшем увеличении дозы зависимости становятся сильно сублинейными с коэффициентами  $0,10$  и  $0,25$  и имеют тенденцию к насыщению.



1 – пик *A* при 390 К; 2 – пик *B* при 485 К

Рисунок 6.15 – Дозовые зависимости ТЛ наноструктурного оксида циркония, облученного импульсным электронным пучком

В работе также оценивалась возможность использования для высокодозной дозиметрии ультрадисперсных керамик на основе MgO. Для этого были изучены дозовые зависимости интенсивности максимума ТЛ в пике при 380 К после возбуждения электронным пучком. Обнаружено, что исходные компакты, не прошедшие восстановительную термообработку, наряду с низкой ТЛ чувствительностью, имеют сильно нелинейную дозовую характеристику, что определяет их непригодность для практического применения в ТЛ дозиметрии. Дозовая зависимость ТЛ образцов, термообработанных при 1400 °С, приведена на Рисунке 6.16. На ней можно выделить два сублинейных участка. В диапазоне  $D=1,5 - 8$  кГр интенсивность ТЛ пропорциональна  $D^{0,70}$ , при  $D=8-80$  кГр –  $D^{0,45}$ , где  $D$  – поглощенная доза. Изменение наклона кривой вблизи  $D=8$  кГр можно объяснить заполнением до насыщения одной из глубоких ловушек,



присутствующих в исследуемом материале. При  $D > 80$  кГр наступает насыщение дозовой зависимости. Полученные результаты показывают потенциальную возможность использования термообработанных в восстановительной среде ультрадисперсных компактов оксида магния для дозиметрии высоких доз импульсного электронного излучения в диапазоне 1,5 – 80 кГр.

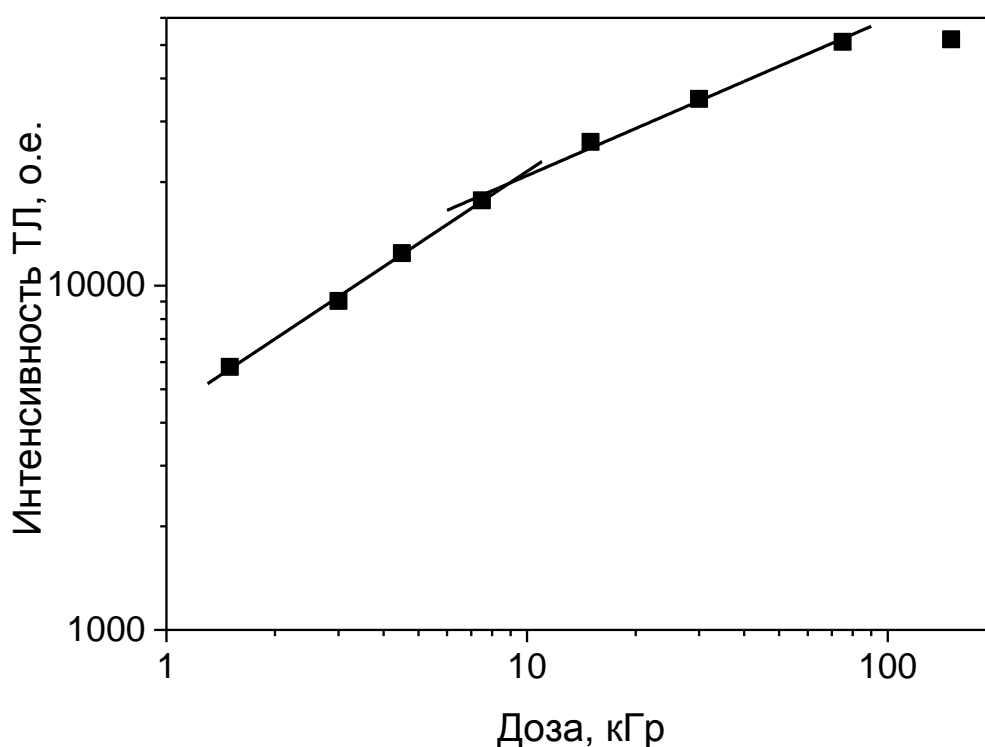


Рисунок 6.16 – Дозовая зависимость интенсивности ТЛ пика 380 К оксида магния, термообработанного при 1400 °С, после возбуждения импульсным электронным пучком

Поскольку пики ТЛ в  $ZrO_2$  и  $MgO$  имеют достаточно низкие температуры максимума, то представляла практический интерес оценка их фединга. Экспериментальное определение этого параметра является достаточно трудоемкой задачей, поэтому фединг исследуемых образцов  $ZrO_2$  приближенно оценивался расчетным способом по формулам (6.1) и (6.2). В качестве величин  $E$  и  $S$  использовались параметры, определенные в настоящей работе методом анализа кривых изотермического затухания ТЛ (Таблица 4.2, раздел 4.7.2). Расчет

проводился отдельно для каждого ТЛ пика. Результаты расчета показали, что фединг исследуемых детекторов за одни сутки при  $T=20$  °С составляет около 50% для пика *A* и менее 0,1% для пика *B*. Таким образом, полученные результаты показывают, что пик *B* в  $ZrO_2$  является более предпочтительным при использовании в высокодозной дозиметрии электронных пучков, поскольку он характеризуется большей чувствительностью к излучению и меньшей величиной фединга.

Для MgO расчет кинетических параметров ТЛ в настоящей работе не проводился, однако, информация о фединге этого материала имеется в литературе. Так, согласно работе [17], фединг ТЛ пика при 87 °С в образцах MgO, облученных УФ-излучением, составляет 20% за 200 часов. Эта величина является неприемлемой для индивидуального контроля персонала, однако вполне допустима в дозиметрии электронных пучков, используемых в радиационных технологиях, в силу малого промежутка времени экспозиции детектора.

Таким образом, полученные результаты анализа дозиметрических свойств исследуемых в работе материалов доказывают принципиальную возможность их применения для высокодозной ТЛ дозиметрии импульсных электронных пучков.

#### **6.4 Модификация дозиметрических свойств ТЛ детекторов на основе АДК оксида алюминия [505]**

В процессе эксплуатации детекторов ТЛД-500К на основе анион-дефектных монокристаллов оксида алюминия выявился ряд недостатков.

Главным недостатком является зависимость их чувствительности, оцениваемой по светосумме ТЛ пика при 450 К, от скорости нагрева. Данная зависимость является источником возможных ошибок при измерениях, производимых с помощью дозиметрических систем, имеющих разные или нестабильные скорости нагрева.

Второй недостаток заключается в том, что детекторы имеют диапазон измерения эквивалентных доз рентгеновского и гамма-излучений, ограниченный линейным участком дозовой зависимости выхода ТЛ, в интервале 0,01 – 200 мЗв. Верхний предел измеряемой дозы обусловлен появлением сверхлинейного участка на дозовой зависимости, связанного с возрастанием чувствительности детекторов за счет заполнения при больших дозах облучения конкурирующих глубоких центров захвата, не принимающих участие в формировании дозиметрического ТЛ сигнала.

Еще одним нежелательным эффектом является тот факт, что детекторы могут отличаться по чувствительности в десятки и сотни раз. Это создает серьезную проблему при формировании по заказам потребителей партий детекторов, разброс чувствительности в которых не должен превышать 5%. Это приводит к необходимости определять индивидуальную чувствительность каждого детектора, что связано с большими материальными и временными затратами.

В литературе описаны способы повышения чувствительности к излучению рабочих сред ТЛ детекторов без изменения их химического состава [8,15]. Некоторые из них приводят к одновременному улучшению линейности дозовой характеристики. Физической основой способов является увеличение числа активных люминесцентных центров или блокирование конкурирующего процесса захвата носителей энергетически более глубокими ловушками за счет предварительного их заполнения. Практическая реализация способов заключается в обосновании оптимальных режимов радиационно-термической обработки материалов детекторов. Так, чувствительность термолуминофора на основе  $Mg_2SiO_4:Tb$  увеличивалась в 4 раза в результате облучения гамма-излучением дозой  $10^5$  Р и последующего отжига в течение 1 часа при 300 °С [506]. Чувствительность природного  $\alpha$ -кварца увеличивалась в 10 раз после облучения дозой 1000 Р бета-излучения и последующего отжига при 500 °С [17]. Предварительное облучение  $CaF_2:Dy$  и последующий двухчасовой отжиг при 600 °С приводил к устранению нелинейности дозовой характеристики [8].

Разработанные для LiF:Mg,Ti оптимальные режимы радиационно-термической обработки, заключающиеся в облучении материала гамма излучением дозой  $10^3$  Гр с последующей термообработкой при 300 °С в течение 1 часа, позволили повысить ТЛ чувствительность пика 5 и одновременно снизить сверхлинейность дозовой характеристики [17].

Общим для всех приведенных выше способов обработки детекторов является применение больших доз жесткого ионизирующего излучения. Однако, ни для одного из известных способов не описано влияние радиационно-термической обработки на зависимость выхода ТЛ от скорости нагрева детекторов при считывании, не анализировалось влияние предварительной обработки на разброс чувствительности детекторов в партии.

Разработанный нами способ термооптической обработки анион-дефектного оксида алюминия с целью улучшения дозиметрических характеристик детекторов на его основе, защищенный патентом РФ [505], заключается в следующем. При температуре 300 – 350 °С детектор облучают УФ-излучением в полосе оптического поглощения F-центров (200-220 нм) до насыщения выхода ТЛ пика при 430-450 °С, обусловленного глубокой ловушкой типа II. В результате применения описанного способа, как показывают результаты Глав 3 и 4 настоящей работы, возрастают ТЛ чувствительность детекторов, снижается степень зависимости выхода ТЛ от скорости нагрева, повышается линейность дозовой зависимости, растут точность, надежность и достоверность проводимых измерений. Применение способа исключает дополнительную лучевую нагрузку на персонал и окружающую среду, поскольку для модификации свойств материала отпадает необходимость использования жесткого ионизирующего излучения. Кроме того, как обнаружилось ранее (Глава 3, Рисунок 3.10), применение предлагаемого способа приводит к уменьшению разброса чувствительности детекторов в партии. Меняя время облучения и температуру детектора, а также мощность УФ-излучения, можно регулировать степень заполнения глубокой ловушки вплоть до насыщения

и направленно изменять чувствительность детектора и зависимость выхода ТЛ от скорости нагрева при считывании дозиметрической информации.

Другим обнаруженным дополнительным эффектом применения описанного способа термолучевой обработки ТЛ детектора на основе анион-дефектного оксида алюминия является изменение спектра свечения ТЛ. Смещение спектра свечения в коротковолновую область (Глава 3, раздел 3.2) облегчает устранение теплового фона детекторов и нагревательного элемента при считывании, в целом оказывая положительное влияние на точность измерения дозиметрической информации. При этом свечение ТЛ одновременно остается в области максимальной чувствительности большинства фотоприемников, применяемых в ТЛ дозиметрии.

## **6.5 Оптимизация эксплуатации детекторов ТЛД-500К**

### **6.5.1 Повторное измерение дозиметрического ТЛ сигнала [507]**

Одной из особенностей ТЛ дозиметрии является то, что процесс считывания информации является «разрушающим», не допускающим ее восстановления или повторной оценки в случае отказа регистрирующей аппаратуры или появления необходимости повторного измерения дозы. Из литературы [97,508-510] известны способы повторного считывания ТЛ с одного и того же детектора. Физической основой этих способов является оптически стимулированное переселение зарядов из глубоких ловушек на основную дозиметрическую. При этом предполагается, что глубокие ловушки заполняются при облучении материала детектора, но существенно меньше, чем основные. Следствием такого переселения является возможность повторного считывания дозиметрической информации путем регистрации сигнала ФТТЛ. При повторном считывании величина сигнала ФТТЛ оказывается пропорциональной дозе первичного облучения детектора.

Следует заметить, что ни один из описанных в литературе способов повторного измерения ТЛ не связывает влияние скоростей нагрева детекторов при

первом и повторном измерениях ТЛ с величиной выхода ФТТЛ и, следовательно, чувствительностью детектора при повторном считывании. Результаты исследований особенностей ФТТЛ в детекторах на основе АДК оксида алюминия (Глава 4, раздел 4.4) позволили по-новому подойти к решению обсуждаемой проблемы.

Разработанный нами способ повторного считывания дозиметрической информации с помощью детекторов на основе анион-дефектного оксида алюминия, защищенный патентом РФ [507], заключается в следующем. Первое измерение ТЛ облученных детекторов производится с высокой скоростью нагрева (8 – 30 К/с). Как было показано в Главе 4, с ростом скорости нагрева увеличивается эффективность заполнения глубоких ловушек за счет опустошения основных. Применение максимально возможной скорости нагрева при первом считывании ТЛ является принципиальным отличием предлагаемого способа от известных ранее. После первого считывания ТЛ детекторы облучаются световым потоком, и происходит оптически стимулированное переселение носителей из глубоких ловушек на основные дозиметрические. Далее осуществляется повторное считывание ТЛ (ФТТЛ) с низкой скоростью нагрева (0,4 – 1,0 К/с), при которой наблюдается более высокий выход ТЛ.

Для доказательства работоспособности предложенного способа была исследована зависимость выхода ФТТЛ, измеренного при повторном считывании детектора, от дозы облучения бета-источником, измеренной по данным ТЛ. Результаты представлены на Рисунке 6.17. Видно, что выход ФТТЛ растет с увеличением дозы в диапазоне 0,15 – 1 Гр. Кривая Рисунка 6.17, хотя и носит существенно нелинейный характер, может являться калибровочной кривой, с помощью которой реально провести оценку накопленной дозы.

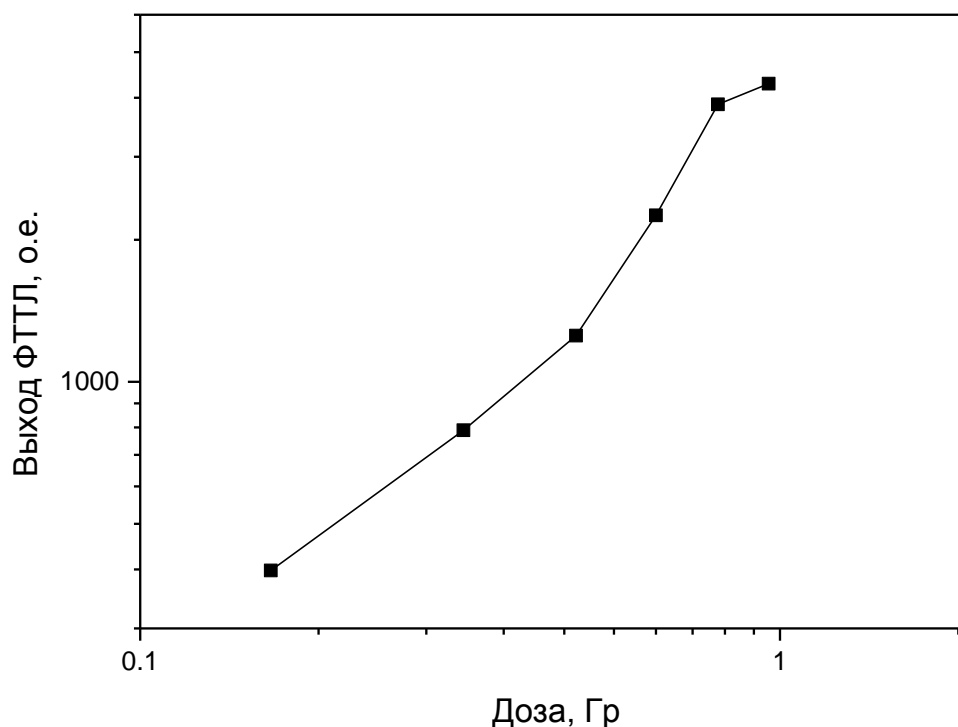


Рисунок 6.17 – Дозовая зависимость выхода ФТТЛ при повторном считывании детектора

Таким образом, новизна предложенного способа оценки дозы связана с особенностями заполнения электронных глубоких ловушек в процессе первого измерения ТЛ в дозиметрическом пике. Степень этого заполнения и выход ФТТЛ при повторном считывании пропорциональны начальной дозе облучения детектора ионизирующим излучением и зависят от скорости нагрева детекторов при первом считывании. Помимо возможности повторных измерений доз с помощью ФТТЛ при отказе регистрирующей аппаратуры в аварийных ситуациях, предлагаемый способ будет полезным при переоценке доз текущего радиационного контроля персонала за длительные сроки наблюдения, например, кварталные или годовые.

### **6.5.2 Способ термолучевой подготовки к экспозициям ТЛ детекторов ионизирующих излучений на основе оксида алюминия [511]**

Как показывает длительный опыт эксплуатации детекторов ТЛД-500К на основе монокристаллов оксида алюминия, при их эксплуатации (с ростом числа циклов облучение–нагрев) ТЛ чувствительность к излучению изменяется неконтролируемым образом, что приводит к существенному росту погрешности измерений. Ранее в настоящей диссертационной работе было установлено, что такое изменение ТЛ чувствительности связано с постепенным заполнением глубоких ловушек при облучении или нагреве образца (Глава 3, раздел 3.2.1). Таким образом, для уменьшения погрешности измерений в практической дозиметрии с использованием детекторов на основе исследуемых кристаллов необходимо опустошать глубокие центры захвата. Для этой цели в настоящей работе был предложен и защищен патентом РФ [511] способ термолучевой подготовки к экспозициям исследуемых детекторов.

Аналогичные закономерности протекания эффектов сенситизации/десенситизации при заполнении глубоких ловушек наблюдаются и у других люминофоров, используемых в ТЛ дозиметрии, в частности, изготовленных из фтористого лития (ДТГ-4), фтористого кальция (ТЛД-400) и бората магния (ТЛД-580). Описанные в литературе способы подготовки детекторов к повторным измерениям, направленные на устранение изменений их ТЛ чувствительности, основаны на термическом опустошении глубоких ловушек. Практическая реализация этих способов заключается в применении специальных температурно-временных режимов обработки. Например, время отжига детекторов ТЛД-400 должно составлять  $(30 \pm 5)$  минут при температуре  $(670 \pm 5)$  К, ТЛД-580 –  $(60 \pm 5)$  минут при  $(740 \pm 5)$  К [512,513].

Существующий метод температурно-временной обработки твердотельного детектора ионизирующих излучений на основе оксида алюминия (ТЛД-500К) (15 – 20 минут при  $(1070 \pm 30)$  К [277]), пригоден только для ТЛД систем



устаревшего типа, работающих с отдельными детекторами. Однако он становится совершенно неприемлемым для большинства современных автоматизированных ТЛД систем, использующих в составе своих дозиметров несколько детекторов, запаянных в политетрафторэтиленовую пленку (тефлон, фторопласт), температурная устойчивость которой не превышает 620 К. Выше этой температуры наблюдается плавление пленки и разрушение конструкции дозиметра. Таким образом, известный метод не позволяет устранить или снизить перечисленные выше факторы, отрицательно влияющие на служебные свойства детекторов, обусловленные заполнением глубоких ловушек в процессе их эксплуатации.

В Главе 4, раздел 4.4 методом ФТТЛ была показана принципиальная возможность запасаения носителей заряда на глубоких ловушках в процессе эксплуатации детекторов, а также освобождения этих зарядов при помощи оптической стимуляции, подобно тому, как это происходит при высокотемпературном нагреве. Данные эффекты легли в основу предложенного способа термолучевой подготовки к экспозициям ТЛ детекторов ионизирующих излучений на основе оксида алюминия. Новизна способа состоит в том, что, наряду с термообработкой, в нем используется оптическое облучение материала детектора.

Сущность способа заключается в следующем. Зафиксированные в ТЛ-карточке детекторы, запаянные в полупрозрачную политетрафторэтиленовую пленку, перед эксплуатацией облучаются при комнатной температуре оптическим излучением в спектральном диапазоне, соответствующем ионизации и опустошению одновременно дозиметрической и глубокой ловушек (420 – 570 нм). Освобожденные при этом заряды из глубокой ловушки переселяются на основную дозиметрическую и более мелкие ловушки, при этом одновременно идет и процесс опустошения основной ловушки. Однако одна только лучевая обработка детекторов не обеспечивает полного опустошения дозиметрических центров. Для этого проводится последующая температурно-временная обработка, для чего детекторы нагревают до температуры 570 – 600 К и выдерживают при этой

температуре несколько минут. В итоге обеспечивается готовность детекторов (дозиметров) к дальнейшей эксплуатации.

Таким образом, в результате применения предложенного способа подготовки детекторов к экспозиции сохраняется стабильность их ТЛ чувствительности в процессе эксплуатации, а также снижается их светочувствительность. При этом повышается точность, надежность и достоверность дозиметрических измерений.

### **6.5.3 Способ измерения дозы, накопленной при повышенной температуре окружающей среды [514]**

Из литературных источников известны две группы способов измерения доз ионизирующей радиации с помощью твердотельных детекторов, экспонированных при повышенных (свыше 300 °С) температурах окружающей среды. Первая из них основана на регистрации высокотемпературных пиков ТЛ, обусловленных присутствием глубоких ловушек в материале детектора [133,515-518]. Так, в работе [515] для дозиметрии использовались высокотемпературные пики ТЛ при 250 и 400 °С детекторов на основе  $Al_2O_3:Mg,Y$ , экспонированных при температуре окружающей среды 100 °С. В работах [516,517] регистрировался пик ТЛ при 400 °С детекторов на основе  $CaSO_4:Ce$ ,  $CaF_2:Mn$  и легированных церием стекол, облученных при температуре окружающей среды около 300 °С. Общим недостатком этой группы способов является необходимость нагрева детекторов для измерения ТЛ до высоких температур (иногда свыше 500 °С), для чего требуется нестандартная аппаратура. Кроме того, нагрев до высоких температур отрицательно сказывается на стабильности технических характеристик детекторов и снижает временной ресурс их эксплуатации.

Вторая группа способов измерения доз ионизирующей радиации с помощью твердотельных детекторов, экспонированных при повышенной температуре окружающей среды, основана на явлении ФТТЛ [147,519]. Для реализации способов этой группы, как и предыдущей, используют детекторы, имеющие

глубокие ловушки, ответственные за ТЛ пики при 400 – 700 °С. При облучении детекторов при температуре окружающей среды около 300°С носителями заряда заполняются только эти ловушки, а более мелкие, включая дозиметрические, остаются незаполненными. Оптическая стимуляция облученного при высокой температуре детектора приводит к переселению зарядов из глубоких ловушек на дозиметрические. По данным последующего измерения ТЛ основного пика определяют дозу высокотемпературного облучения. Применение этой группы способов имеет ряд преимуществ перед предыдущей. Так, здесь не требуется высокотемпературный нагрев детекторов, измерения ТЛ проводятся на стандартной выпускаемой промышленностью аппаратуре и по общепринятой методике. Например, дозиметрический ТЛ пик детектора на основе  $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ , облученного при комнатной температуре, расположен при 240 °С. В высокотемпературной области наблюдается еще один пик ТЛ при 500 – 650 °С, обусловленный глубокими ловушками. Именно с них и производят оптически стимулированное переселение зарядов в ловушки, обуславливающие пик ТЛ при 240 °С [519].

Из приведенных выше примеров следует, что все известные способы дозиметрии при повышенной температуре окружающей среды основаны на применении эффектов ТЛ или ФТТЛ. Однако ни один из них не связывает возможность решения поставленной технической задачи с помощью применения ОСЛ, позволяющей устранить недостатки метода ТЛ, связанные с нагревом детекторов, в том числе такие принципиальные, как зависимость выхода ТЛ от скорости нагрева детекторов при считывании.

Новизна предлагаемого в настоящей диссертационной работе способа измерения дозы ионизирующего излучения при повышенной температуре окружающей среды отличается тем, что облученный при высокой температуре детектор дополнительно облучают при комнатной температуре фиксированной низкой дозой от источника ионизирующего излучения, после чего измеряют сигнал ОСЛ и по его величине судят о накопленной дозе при повышенной температуре.

Физической основой метода является обнаруженная зависимость выхода ОСЛ исследуемых образцов от состояния заселенности глубоких ловушек. По мере их заполнения при высоких температурах окружающей среды (выше температуры основного дозиметрического пика) растет выход ОСЛ, возбуждаемой и измеряемой при комнатной температуре (Глава 3, раздел 3.5). Таким образом, устанавливается пропорциональная связь между выходом ОСЛ, возбуждаемой постоянной тестовой дозой, и дозой, накопленной на этапе облучения детекторов при высокой температуре.

На Рисунке 6.18 приведена положенная в основу предлагаемого метода зависимость выхода ОСЛ, возбужденной при комнатной температуре постоянной тестовой дозой излучения бета-источника (5 мГр), от дозы того же источника, полученной детектором при высокотемпературном облучении (300 °С). Видно, что выход ОСЛ сублинейно растет с увеличением дозы в диапазоне 100 – 1600 мГр и пропорционален  $D^{0,66}$ .

Предложенный в настоящей работе способ может быть использован для повышения надежности, точности и достоверности проводимых с его помощью внутриреакторных дозиметрических измерений, решении задач, связанных с терморadiационной стойкостью материалов ядерно-энергетического комплекса, для оценки радиационной обстановки при космических исследованиях.

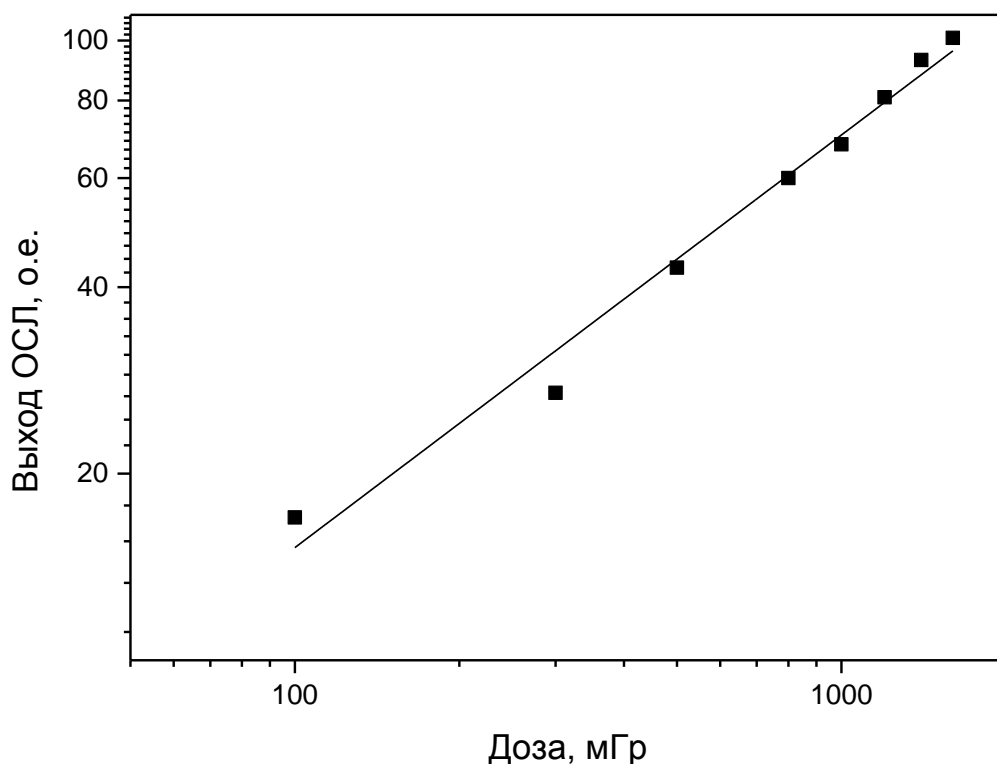


Рисунок 6.18 – Зависимость выхода ОСЛ дозиметрических ловушек от дозы бета-излучения, накопленной при повышенной температуре окружающей среды (300 °C)

## 6.6 Дозиметрия нейтронов и смешанных полей [520-522]

Попытки применения ТЛ детекторов для дозиметрии нейтронов, известны достаточно давно [523]. Принципиальной трудностью регистрации нейтронов является то, что передача энергии от нейтрона веществу детектора является двухстадийным процессом. Первая стадия включает образование заряженных частиц или квантов излучения непосредственно в регистрирующей среде или в материале, контактирующем с ней. На второй стадии эти вторичные излучения теряют свою энергию во взаимодействиях с электронной и ядерной подсистемами материала детектора, переводя его в ТЛ активное состояние. При этом поперечные сечения взаимодействия используемых ядерных реакций в значительной степени

зависят от энергии нейтронов. Поскольку, как правило, нейтронные излучения сопровождаются гамма-излучением, для разделения вкладов каждого типа излучения в общий ТЛ сигнал используют два детектора, один из которых чувствителен к  $n+\gamma$  излучению, другой только к его гамма-составляющей. Понятно, что регистрация нейтронных излучений не является такой простой и не может быть такой же точной, как регистрация рентгеновского и гамма-излучений.

Для регистрации тепловых нейтронов наилучшие результаты были достигнуты путем введения в матрицу вещества нейтронно-нечувствительного детектора ионизирующих излучений LiF:Mg,Ti химического элемента  ${}^6\text{Li}$  (95,6 %), обладающего высоким значением поперечного сечения взаимодействия с тепловыми нейтронами (945 барн для  ${}^6\text{Li}$  и 0,033 барн для  ${}^7\text{Li}$ ). Взаимодействие нейтрона с  ${}^6\text{Li}$  сопровождается вылетом альфа-частицы (2,07 МэВ) и тритона (2,74 МэВ) в результате ядерной реакции  ${}^6\text{Li}(n,\alpha){}^3\text{H}$ . Именно эти заряженные частицы и вносят основной вклад в возбуждение ТЛ при облучении детектора тепловыми нейтронами.

Другой способ регистрации нейтронов не предусматривает модификации материала ТЛ детектора. Чувствительность его к рентгеновскому и гамма-излучению остается неизменной, а регистрация нейтронов осуществляется по дополнительному гамма-излучению, образуемому по реакции  $(n,\gamma)$  в веществе конвертера, устанавливаемого перед детектором.

В настоящей работе была разработана методика регистрации тепловых нейтронов в смешанных  $n+\gamma$  полях и конструкция опытного образца нейтронного дозиметра с использованием детекторов ТЛД-500К на основе анион-дефектного оксида алюминия. Постановка и метод решения такой задачи во многом определялась тем, что материал детекторов практически нечувствителен к тепловым нейтронам [524], а ТЛ свойства этих детекторов уже оптимизированы для регистрации фотонных излучений. Поэтому был выбран вариант регистрации нейтронов с помощью преобразования нейтронного потока в гамма-излучение кадмиевым конвертером, устанавливаемым перед детектором. Передача энергии от

нейтрона к детектору осуществляется за счет образования гамма-излучения в соответствии с ядерной реакцией  $^{113}\text{Cd}(n,\gamma)^{114}\text{Cd}$ , имеющей сечение захвата тепловых нейтронов кадмием, равное 7200 барн. В большинстве экспериментов использовались детекторы с повышенной чувствительностью к фотонному излучению, модифицированные путем облучения УФ-излучением, заполняющим глубокие ловушки.

В качестве базового для создания опытного образца дозиметра нейтронов использовался блок детектирования термолюминесцентной дозиметрической системы «Сапфир-001», разработанной на кафедре ФМПК в Уральском федеральном университете (Екатеринбург, Россия) [525]. Дозиметры состоят из двух элементов – ТЛ карточки и кассеты. Схематичное изображение ТЛ карточки, расположенной внутри кассеты, предназначенной для регистрации нейтронов, приведено на Рисунке 6.19. В ее состав входит две пары детекторов (нижняя и верхняя относительно положения в ячейке). Один из детекторов в каждой паре при помещении ТЛ-карточки в кассету конструктивно оказывается размещенным за фильтром, выполненным из  $^{113}\text{Cd}$ .

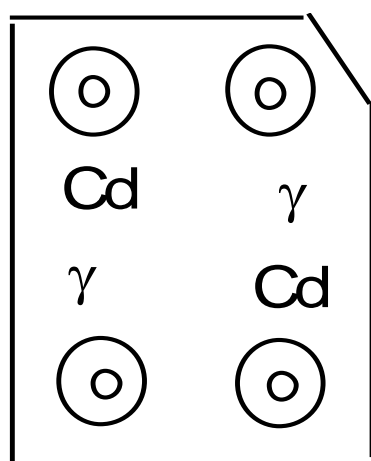


Рисунок 6.19 – Схематическое изображение ТЛ-карточки. Символы у детекторов соответствуют их функциональному назначению: Cd – регистрация смешанного  $n+\gamma$ -излучения,  $\gamma$  – регистрация фотонной компоненты смешанного излучения

Основной задачей исследований являлась разработка оптимальной конструкции нейтронного дозиметра на базе кассеты «Сапфир-001», в частности, выбор толщины и конфигурации кадмиевого фильтра. Для проведения экспериментов дозиметры облучались в нейтронном поле поверочной установки УКПН-1 с использованием нейтронного источника 1-го разряда типа ИБН-8-7 № 029 (Pu- $\alpha$ -Be) и нейтронного источника 2 разряда типа NCF 2.011.9 № 9-7/11 ( $^{252}\text{Cf}$ ) в Уральском центре метрологии и стандартизации (г. Среднеуральск). Источники устанавливались в коллиматоре диаметром 500 мм, высотой 500 мм для получения нейтронного поля в виде параллельного пучка. Для увеличения доли тепловых нейтронов использовался замедлитель, который представлял собой вкладыш из полиэтилена высокого давления с 5%-й добавкой бора. Дозиметры располагались на расстоянии 0,965 м от геометрического центра источника. Поскольку установка УКПН-1 аттестована только по полю быстрых и промежуточных нейтронов, для оценки плотности потока тепловых нейтронов и эквивалентной дозы проводились контрольные измерения радиометром МКС-01Р с блоком детектирования тепловых нейтронов. Были получены следующие значения плотности потока тепловых нейтронов: для Pu-Be-источника –  $9,7 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}\text{м}^{-2}$ , для источника  $^{252}\text{Cf}$  –  $1,63 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}\text{м}^{-2}$ . Эквивалентная доза тепловых нейтронов определялась расчетным способом исходя из значения флюенса нейтронов и переходного коэффициента ( $7,6 \cdot 10^{-12} \text{ Зв} \cdot \text{см}^2/\text{част}$  для поля в виде параллельного пучка) [526]. Полученные значения мощности дозы тепловых нейтронов в месте расположения дозиметра составили 2,7 мкЗв/час (Pu-Be) и 0,44 мкЗв/час ( $^{252}\text{Cf}$ ).

Испытывалось несколько вариантов конструкции дозиметра: 1) кадмиевый фильтр только перед детектором; 2) кадмиевый фильтр спереди и сзади детектора; 3) дополнительно к кадмиевому фильтру вместо фильтра из полиэтилена полость в крышке кассеты заполнялась парафином толщиной 0,5 см для замедления нейтронов. Кроме того, варьировалась толщина кадмиевого фильтра в диапазоне от 0,027 до 0,6 мм.



Результаты сравнения эффективности регистрации нейтронов с помощью разных конструкций дозиметров представлены в Таблице 6.3 (доза тепловых нейтронов 8,4 мкЗв). В этой таблице величина  $\Delta$  характеризует чувствительность дозиметра к нейтронам и определяется по формуле:

$$\Delta = \frac{S_2 - S_1}{S_1} \cdot 100\%, \quad (6.3)$$

где  $S_1$  –показания детектора без Cd-фильтра,  $S_2$  –показания детектора под Cd-фильтром.

Таблица 6.3 – Эффективность регистрации нейтронов дозиметрами разных конструкций

Тип конструкции	Показания детекторов гамма-излучения ( $S_1$ ), о.е.	Показания детекторов за кадмиевым фильтром ( $S_2$ ), о.е.	Показание дозиметра ( $S_2-S_1$ ), о.е.	$\Delta$ , %
Cd 0,027 мм с двух сторон	761	987	226	30
Cd 0,027 мм + парафин	581	808	227	39
Cd 0,3 мм	545	733	188	34
Cd 0,3 мм с двух сторон	591	970	379	64
Cd 0,6 мм с двух сторон	675	1081	406	60

Как видно из Таблицы 6.3, максимальной величиной  $\Delta$  обладает вариант конструкции дозиметра, в котором два детектора расположены за фильтрами из меди и полистирола для регистрации сопутствующего гамма-излучения, а два

других – за такими же фильтрами с добавлением фильтра из кадмия круглой формы диаметром 1 см и толщиной 0,3 мм с обеих сторон детектора.

Результаты исследования дозовой зависимости показаний дозиметров оптимальной конструкции представлены в Таблице 6.4. Значение  $\Delta$  в исследуемом диапазоне доз составило величину более 40 %. Разброс показаний дозиметра при облучении одинаковой дозой объясняется тем, что в этих предварительных исследованиях индивидуальная калибровка чувствительности детекторов к гамма излучению не производилась.

Таблица 6.4 – Нейтронная дозовая зависимость

Поток тепловых нейтронов, $10^5 \text{ м}^{-2}$	Доза тепловых нейтронов, мкЗв	Показания детекторов гамма-излучения ( $S_1$ ), о.е.	Показания детекторов за кадмиевым фильтром ( $S_2$ ), о.е.	Показание дозиметра ( $S_2-S_1$ ), о.е.	$\Delta$ , %
10,6 ( $^{252}\text{Cf}$ )	4,2	3005	4365	1360	45
21,00 (Pu-Be)	8,4	7768	11325	3557	45
		6208	9939	3731	60
41,90 (Pu-Be)	16,8	15987	24909	8922	56
		14936	27019	12083	81
		14990	23341	6351	56
62,9 (Pu-Be)	25,2	23588	36849	13261	56
		19134	40754	21620	113
		21040	37833	16793	80

Таким образом, представленные в работе экспериментальные результаты доказывают принципиальную возможность регистрации нейтронов методом ТЛ

дозиметрии на базе детекторов ТЛД-500К на основе анион-дефектного оксида алюминия. Разработана оптимальная конструкция датчика для регистрации тепловых нейтронов с достаточно высокой чувствительностью (минимально обнаруживаемая доза составляет величину порядка единиц мкЗв), не уступающей полученной в литературе для детекторов из этого же материала [527-531]. Так, минимальная детектируемая доза нейтронов при использовании в качестве детекторов АДК оксида алюминия с конвертером из гадолиния ( $^{157}\text{Gd}$ ) составила 6,5 мкЗв [531]. Разработанная методика регистрации нейтронов и конструкция дозиметра защищены патентом РФ на полезную модель [520].

## 6.7 Выводы

1. Изучены закономерности влияния на сверхлинейность дозовой зависимости выхода ТЛ АДК оксида алюминия различных факторов. Установлено, что степень сверхлинейности падает с увеличением шага изменения дозы, ростом заполнения глубоких ловушек и ТЛ чувствительности материала. Результаты интерпретированы в рамках модели конкурирующих электронных ловушек с учетом температурной зависимости вероятности захвата на глубокие центры.

2. Предложена кинетическая модель для объяснения эффекта сублинейности дозовых зависимостей ТЛ широкозонных диэлектриков, основанная на конкурирующем взаимодействии активной электронной и дырочной глубокой ловушки на стадиях облучения и термостимуляции. Компьютерные расчеты показали, что в зависимости от параметров модели интенсивность ТЛ может быть пропорциональна  $D^{0,40-0,62}$ . Показано, что необходимым условием применимости модели является высокая начальная концентрации ионизованных центров свечения в исследуемом материале.

3. Исследованы дозовые характеристики ТЛ детекторов ТЛД-500К на основе АДК оксида алюминия, ультрадисперсных анион-дефектных керамик  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO}$ , а также наноструктурного  $\text{ZrO}_2$  при облучении высокодозным сильноточным

электронным пучком. Установлены диапазоны регистрируемых доз, произведена расчетная оценка фединга с помощью кинетических параметров ТЛ. Полученные результаты показывают, что исследуемые в работе широкозонные оксидные диэлектрики с разным размером зерна принципиально пригодны для регистрации сильноточных импульсных электронных пучков в диапазоне доз 1 – 100 кГр.

4. На основе полученных результатов предложен и защищен патентом РФ способ термооптической обработки ТЛ детекторов ТЛД-500К на основе анион-дефектного оксида алюминия, заключающийся в их облучении УФ-излучением при повышенной температуре, приводящем к заполнению глубоких ловушек. Данная обработка приводит к росту чувствительности детекторов, уменьшению степени ее зависимости от скорости нагрева, расширению диапазона регистрируемых доз за счет устранения эффекта сверхлинейности дозовых характеристик, уменьшению разброса чувствительности детекторов в партии.

5. Предложены и защищены патентами РФ способы повторного измерения дозы детекторами ТЛД-500К, термолучевой подготовки к экспозициям этих детекторов, а также измерения с их помощью дозы, накопленной при повышенной температуре окружающей среды. Новизна этих способов основана на механизмах и закономерностях конкурирующего влияния глубоких ловушек, установленных в настоящей работе.

6. Предложена и защищена патентом РФ методика регистрации тепловых нейтронов с использованием детекторов ТЛД-500К. В основу метода детектирования положено преобразование нейтронного излучения в гамма-излучение, возникающее при захвате нейтрона ядрами кадмия. Разработана оптимальная конструкция датчика с достаточно высокой чувствительностью.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате экспериментальных и теоретических исследований, проведенных в настоящей диссертационной работе, установлены общие закономерности изменения люминесцентных свойств анион-дефектных широкозонных оксидов ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) в условиях конкурирующего взаимодействия различных дефектных центров. Совокупность полученных результатов, обобщений и выводов диссертационной работы можно квалифицировать как научное достижение в области физики конденсированного состояния вещества, связанное с установлением закономерностей протекания процессов переноса заряда в широкозонных анион-дефектных оксидных диэлектриках в условиях конкурирующего влияния глубоких центров захвата. Разработанные кинетические модели и механизмы вносят существенный вклад в понимание причинно-следственной связи люминесцентных свойств анион-дефектных оксидов с особенностями транспорта носителей заряда между различными локализованными дефектными состояниями. Полученные результаты являются базой для разработки научных основ целенаправленного управления ТЛ свойствами оксидных материалов и создают научные предпосылки для их направленной модификации и расширения функциональных возможностей.

Основные результаты диссертационной работы состоят в следующем:

I. Идентифицировано четыре типа глубоких ловушек в анион-дефектном оксиде алюминия с ТЛ в диапазонах: 550 – 600 К (тип I), 620 – 800 К (тип II), 825 – 840 К (тип III), 880 – 900 К (тип IV). Определена электронная природа глубоких центров захвата типа II и IV и дырочная – ловушек типа III. Доказано присутствие в исследуемом материале очень глубоких дырочных ловушек типа V (при  $T > 1050$  К).

II. Найдены общие закономерности изменения выхода люминесценции анион-дефектного оксида алюминия и магния при вариации заселенности глубоких центров захвата. Обоснована связь изменения ТЛ и ОСЛ основных ловушек с

конкурирующим влиянием глубоких центров различной природы и энергетической глубины. Получены экспериментальные доказательства универсальности механизмов конкурирующего взаимодействия ловушек различных типов в широкозонных оксидных диэлектриках.

III. Получены прямые экспериментальные доказательства температурной зависимости эффективности конкуренции в захвате носителей заряда между основными и глубокими ловушками на стадии термостимуляции облученных кристаллов анион-дефектного оксида алюминия. Установлена определяющая роль этого процесса в формировании эффекта температурного тушения люминесценции, зависимости выхода ТЛ, ФТТЛ, степени сенситизации и сверхлинейности от скорости нагрева образцов. Показано, что рост эффективности конкурирующего взаимодействия с температурой является общей закономерностью для ловушек различной энергетической глубины.

IV. Показано, что температурное тушение люминесценции в оксидах алюминия и циркония является внешним и не описывается классическим внутрицентровым механизмом Мотта-Зейтца. Установлено, что причиной температурного тушения является процесс термической ионизации возбужденных состояний F-центров, обуславливающий температурную зависимость вероятности захвата на глубокие ловушки. Предложенная кинетическая модель, учитывающая этот процесс, объясняет целый комплекс экспериментально наблюдаемых закономерностей люминесценции в анион-дефектных кристаллах оксида алюминия.

V. Установлена дырочная природа центров захвата, ответственных за уширение основного ТЛ пика анион-дефектных кристаллов оксида алюминия в высокотемпературную область. Адекватность представления основного пика как суперпозиции вкладов электронной и дырочной ловушек доказана путем компьютерного моделирования эффектов изменения ТЛ чувствительности материала к излучению. На примере титана и кремния показана роль примесных

ионов в формировании дырочных центров захвата, ответственных за уширение основного ТЛ пика.

VI. Предложена обобщенная зонная модель ТЛ в основном пике анион-дефектных кристаллов оксида алюминия, учитывающая конкурирующие процессы переноса заряда между различными локализованными состояниями, связанными с присутствием электронных и дырочных глубоких ловушек. Модель позволяет интерпретировать основные экспериментально наблюдаемые эффекты, в том числе температурное тушение ТЛ, изменение выхода ТЛ при заполнении и опустошении глубоких ловушек, сверхлинейность дозовой зависимости и влияние на нее различных факторов, вариацию энергетической структуры ловушек основного пика и ее роль в эффектах ТЛ сенситизации.

В диссертации также получен ряд частных выводов.

1. Установлена роль фотоконверсии  $F \rightarrow F^+$ -центров в сенситизации ТЛ анион-дефектного оксида алюминия. Показано, что она является одной из основных причин выравнивания ТЛ чувствительности кристаллов к излучению после заполнения глубоких ловушек УФ-излучением. При этом глубокие центры захвата типа II и IV заполняются электронами, освободившимися при ионизации F-центров.

2. Обнаружено, что степень заполнения глубоких центров определяет параметры ОСЛ анион-дефектных кристаллов оксида алюминия. Наряду с конкурирующим механизмом, влияние глубоких ловушек на выход ОСЛ, по сравнению с ТЛ, обусловлено оптическим освобождением из глубоких центров носителей заряда, которые дают вклад в ОСЛ исследуемых кристаллов и увеличивают ее выход.

3. В ультрадисперсных анион-дефектных керамиках оксида магния обнаружен туннельный механизм рекомбинации носителей заряда, освободившихся из глубоких ловушек. Экспериментальным подтверждением данного механизма является гиперболический закон затухания ТЛ глубоких центров, а также отсутствие зависимости скорости затухания от температуры.

4. Установлено, что степень сверхлинейности дозовых зависимостей выхода ТЛ анион-дефектных кристаллов оксида алюминия растет с увеличением скорости нагрева, уменьшением шага изменения дозы и исчезает при заполнении электронных глубоких ловушек и повышении исходной концентрации ионизованных центров свечения. Доказано, что основным механизмом, ответственным за сверхлинейность, является конкурирующее влияние глубоких электронных ловушек преимущественно на стадии термостимуляции. Полученные закономерности интерпретированы в рамках кинетической модели, учитывающей температурную зависимость вероятности захвата на глубокие электронные центры.

5. Предложен и теоретически обоснован механизм сублинейности дозовых зависимостей ТЛ широкозонных оксидов, основой которого является конкурирующее взаимодействие электронной и дырочной ловушек на стадии термостимуляции. Необходимым условием применимости модели является высокая начальная концентрация ионизованных центров свечения. Модель может использоваться для объяснения сублинейных дозовых зависимостей ТЛ облученных анион-дефектных кристаллов оксида алюминия.

6. На основе установленных в работе закономерностей влияния глубоких ловушек на люминесцентные свойства анион-дефектных кристаллов оксида алюминия предложены и защищены патентами РФ способы улучшения дозиметрических характеристик, оптимизации эксплуатации и расширения функциональных возможностей детекторов ионизирующих излучений ТЛД-500К на основе данного материала.



В заключении автор считает своим долгом выразить глубокую благодарность научному консультанту д.т.н. В.С. Кортову за неоценимую поддержку на всех стадиях выполнения настоящей диссертационной работы. Диссертант также особо благодарит д.ф.-м.н. И.И. Мильмана за ценные обсуждения полученных результатов и установленных закономерностей влияния глубоких ловушек на люминесцентные свойства анион-дефектных монокристаллов оксида алюминия.

Автор признателен за помощь в синтезе образцов, проведении экспериментальных исследований на разных этапах сотрудникам, аспирантам и студентам кафедры ФМПК Е.В. Моисейкину, С.В. Звонареву, А.С. Вохминцеву, Ю.Г. Устьянцеву, Э.З. Садыковой, К.А. Петровых, М.Г. Казанцевой, А.Н. Кирякову, А.В. Дьячкову, А.А. Носаль, С. Кондрашову, Л. Половниковой, К. Шерстобитовой, Д.Л. Савушкину, Л.О. Одуевой, М.О. Петрову.

## СПИСОК ОСНОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

- АДК – анион-дефектный кристалл
- ВЗ – валентная зона
- ЗП – зона проводимости
- ИКЛ – импульсная катодолюминесценция
- КТВ – кривая термовысвечивания
- ОП – оптическое поглощение
- ОСЛ – оптически стимулированная люминесценция
- ПЗС – прибор с зарядовой связью
- РЛ – радиолюминесценция
- СПД – светосостав постоянного действия
- СЭМ – сканирующий электронный микроскоп
- ТЛ – термолюминесценция
- ТЛД – термолюминесцентная дозиметрия
- ТСП – термостимулированная проводимость
- УРФУ – Уральский федеральный университет
- УФ – ультрафиолет
- ФЛ – фотолюминесценция
- ФМПК – Физические методы и приборы контроля качества
- ФТВ – фракционное термовысвечивание
- ФТСЛ – фототермостимулированная люминесценция
- ФТТЛ – фототрансферная термолюминесценция
- ФЭУ – фотоэлектронный умножитель
- ЩГК – щелочно-галоидные кристаллы
- FOM - «figure of merit»

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глесстон С. Теория абсолютных скоростей реакций / С. Глесстон, К. Лейдлер, Г. Эйринг. – М.: ИЛ, 1948. – 584 с.
2. Модели процессов в широкощелевых твердых телах с дефектами / Ю.Р. Закис, Л.Н. Канторович, Е.А. Котомин, В.Н. Кузовков, И.А. Тале, А.Л. Шлюгер. – Рига: Зинатне, 1991. – 382 с.
3. Фок М.В. Введение в кинетику люминесценции кристаллофосфоров / М.В. Фок. – М.: Наука, 1964. – 284 с.
4. Антонов-Романовский В.В. Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров / В.В. Антонов-Романовский. – М.: Наука, 1966. – 324 с.
5. Randall J.T. Phosphorescence and electron traps: I. The study of trap distributions / J.T. Randall, M.H.F. Wilkins // Proc. R. Soc. London A. – 1945. – V. 184. – P. 366-389.
6. Randall J.T. Phosphorescence and electron traps: II. The interpretation of long-period phosphorescence / J.T. Randall, M.H.F. Wilkins // Proc. R. Soc. London A. – 1945. – V. 184. – P. 390-407.
7. Bos A.J.J. Theory of thermoluminescence / A.J.J. Bos // Radiation Measurements. – 2007. – V. 41. – P. S45-S56.
8. Chen R. Theory of thermoluminescence and related phenomena / R. Chen, S.W.S. McKeever. – Singapore: World Scientific, 1997. – 559 p.
9. Chen R. Thermally and optically stimulated luminescence: A simulation approach / R. Chen, V. Pagonis. – Chichester: Wiley, 2011. – 419 p.
10. Chen R. The role of simulation in the study of thermoluminescence (TL) / R. Chen, V. Pagonis // Radiation Measurements. – 2014. – V. 71. – P. 8-14.
11. Furetta C. Review. Models in thermoluminescence / C. Furetta, G. Kitis // J. of Materials Science. – 2004. – V. 39. – P. 2277-2294.
12. Furetta C. Operational thermoluminescence dosimetry / C. Furetta, P.-S. Weng. – Singapore: World Scientific, 1998. – 252 p.

13. Furetta C. Handbook of thermoluminescence / C. Furetta. – Singapore: World Scientific, 2003. – 461 p.
14. Furetta C. Question and answers on thermoluminescence (TL) and optically stimulated luminescence (OSL) / C. Furetta. – Singapore: World Scientific, 2008. – 144 p.
15. McKeever S.W.S. Thermoluminescence of solids / S.W.S. McKeever. – Cambridge: Cambridge University Press, 1985. – 376 p.
16. McKeever S.W.S. Luminescence models / S.W.S. McKeever, R. Chen // Radiation Measurements. – 1997. – V. 27. – No. 5/6. – P. 625-661.
17. McKeever S.W.S. Thermoluminescence dosimetry materials: properties and uses / S.W.S. McKeever, M. Moscovitch, P.D. Townsend. – Ashford: Nuclear technology publishing, 1995. – 204 p.
18. Pagonis V. Numerical and practical exercises in thermoluminescence / V. Pagonis, G. Kitis, C. Furetta. – New York: Springer, 2006. – 208 p.
19. Modeling of X-ray excited luminescence intensity dependence on the nanoparticle size / V. Vistovsky, Ya. Chornodolsky, A. Gloskovskii, S. Syrotyuk, T. Malyi, M. Chylii, P. Zhmurin, A. Gektin, A. Vasil'ev, A. Voloshinovskii [Электронный ресурс] / 2015. Режим доступа: <http://dx.doi.org/10.1016/j.radmeas.2015.12.010>.
20. New features of hot intraband luminescence for fast timing / S.I. Omelkov, V. Nagirnyi, A.N. Vasil'ev, M. Kirm [Электронный ресурс] / 2016. Режим доступа: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.03.039>.
21. Thermoluminescence kinetics for multipeak glow curves produced by the release of electrons and holes / R.K. Bull, S.W.S. McKeever, R. Chen, V.K. Mathur, J.F. Rhodes, M.D. Brown // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1986. – V. 19. – P. 1321-1334.
22. Levy P.W. Thermoluminescence kinetics in materials exposed to the low dose applicable to dating and dosimetry / P.W. Levy // Nucl. Tracks Radiat. Meas. – 1985. – V. 10. – P. 547-556.
23. Interactive kinetics in thermoluminescence (TL) and its effect on glow curves

and their growth as a function of dose / C.M. Sunta, R.N. Kulkarni, E.M. Yoshimura, A.W. Mol, T.M. Pitors, E. Okuno // *Phys. Stat. Sol. (b)*. – 1994. – V. 186. – P. 199-208.

24. Адирович Э.И. Некоторые вопросы теории люминесценции кристаллов / Э.И. Адирович. – М.,Л.: ГИТТЛ, 1951. – 350 с.

25. Антонов-Романовский В.В. О вспышечном и тушащем действии возбуждающего света на кристаллофосфоры / В.В. Антонов-Романовский // *Известия АН СССР. Серия «Физическая»*. – 1951. – Т. 15. – № 5. – С. 637-650.

26. Lushchik Ch.B. The investigation of trapping centers in crystals by the method of thermal bleaching / Ch.B. Lushchik // *Sov. Phys. JETP*. – 1956. – V. 3. – № 3. – P. 390-395.

27. Кюри Д. Люминесценция кристаллов / Д. Кюри. – М.: Изд.-во иностранной литературы, 1961. – 200 с.

28. Парфианович И.А. Люминесценция кристаллов / И.А. Парфианович, В.Н. Саломатов // Иркутск: Иркутский государственный университет, 1988. – 248 с.

29. Jain M. Dose response, thermal stability and optical bleaching of the 310 °C isothermal TL signal in quartz / M. Jain, G.A.T. Duller, A.G. Wintle // *Radiation Measurements*. – 2007. – V. 42. – P. 1285-1293.

30. Kinetic trapping parameters in LiF:Mg,Cu,P via «prompt» and «residual» isothermal decay / S. Mahajna, D. Yossian, Y.S. Horowitz, A. Horowitz // *Radiation Protection Dosimetry*. – 1993. – V. 47. – P. 73-77.

31. On the validity of the general order kinetics for analyzing phosphorescence curves / F. Ortega, J. Marcazzo, M. Santiago, F. Spano, E. Caselli // *Radiation Measurements*. – 2013. – V. 59. – P. 1-7.

32. Prompt isothermal decay of thermoluminescence in MgB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Dy,Na and LiB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Cu,In dosimeters / G. Kitis, G.S. Polymeris, I.K. Sfampa, M. Prokic, N. Meriç, V. Pagonis // *Radiation Measurements*. – 2016. – V. 84. – P. 15-25.

33. Computerized analysis of glow curves from thermally activated processes / J.E. Hoogenboom, W. de Vries, J.B. Dielhof, A.J.J. Bos // *J. Appl. Phys.* – 1988. – V. 64.

– P. 3193-3200.

34. Arnold W. Energy storage in chloroplasts / W. Arnold, H. Sherwood // *J. Phys. Chem.* – 1959. – V. 63. – P. 2-4.

35. Short M.A. New methods for determining the thermal activation energies of light sensitive traps / M.A. Short, M.-Y.W. Tso // *Radiation Measurements.* – 1994. – V. 23. – P. 335-338.

36. Kitis G. Glow-curve deconvolution analysis of TL glow-curve from constant temperature hot gas TLD readers / G. Kitis, E. Carinou, P. Askounis // *Radiation Measurements.* – 2012. – V. 47. – P. 258-265.

37. Development of the peak fitting and peak shape methods to analyze the thermoluminescence glow-curves generated with exponential heating function / A.M. Sadek, H.M. Eissa, A.M. Basha, G. Kitis // *Nuclear Instruments and Method in Physics Research B.* – 2014. – V. 330. – P. 103-107.

38. Gobrecht H. Spectroscopy of traps by fractional glow technique / H. Gobrecht, D. Hoffman // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1966. – V. 27. – P. 509-522.

39. Tale I.A. Trap spectroscopy by the fractional glow technique / I.A. Tale // *Phys. Stat. Sol. (a).* – 1981. – V. 66. – P. 65-75.

40. Тале И.А. Термоактивационная спектроскопия люминесцирующих твердых тел / И.А. Тале // *Известия АН СССР. Серия «Физическая».* – 1981. – Т. 45. – № 2. – С. 246-252.

41. I.A. Weinstein. Evolutionary approach in the simulation of thermoluminescence kinetics / I.A. Weinstein, E.A. Popko // *Radiation Measurements.* – 2007. – V. 42. – P. 735-738.

42. Halperin A. Evaluation of thermal activation energies from glow curves / A. Halperin, A.A. Braner // *Phys. Rev.* – 1960. – V. 117. – P. 408-415.

43. Dussel G.A. Theory of TSC in a previously photoexcited crystal / G.A. Dussel, R.H. Bube // *Phys. Rev.* – 1967. – V. 155. – P. 764-769.

44. Kelly P.J. Phenomenological theory of TL / P.J. Kelly, P. Braunlich // *Phys. Rev. B.* – 1970. – V. 1. – P. 1587-1595.

45. Chen R. On the analysis of the quasi-equilibrium assumptions in the theory of thermoluminescence (TL) / R. Chen, V. Pagonis // *Journal of Luminescence*. – 2013. – V. 143. – P. 734-740.

46. Lewandowski A.C. Generalized description of thermally stimulated processes without the quasiequilibrium approximation / A.C. Lewandowski, S.W.S. McKeever // *Phys. Rev. B*. – 1991. – V. 43. – P. 8163-8178.

47. Lewandowski A.C. Analytical description of thermally stimulated luminescence and conductivity without the quasiequilibrium approximation / A.C. Lewandowski, B.G. Markey, S.W.S. McKeever // *Phys. Rev. B*. – 1994. – V. 49. – P. 8029-8047.

48. Effects of simultaneous release of trapped carriers and pair production on fading in thermoluminescent materials during storage in radiation fields / J.M. Gomez-Ros, A. Delgado, C. Furetta, A Scacco // *Radiation Measurements*. – 1996. – V. 26. – P. 243-251.

49. The quasi-equilibrium approximation and its validity for the thermoluminescence of inorganic phosphors / C.M. Sunta, W.F. Feria Ayta, R.N. Kulkarni, J.F.D. Chubaci, S. Watanabe // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 1999. – V. 32. – P. 717-725.

50. Dependence of quasi-equilibrium on heating rate and its use in the study of thermoluminescent materials / C.M. Sunta, W.F. Feria Ayta, J.F.D. Chubaci, S. Watanabe // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2001. – V. 34. – P. 3285-3295.

51. On the quasi-equilibrium problem in thermally stimulated luminescence and conductivity / C.M. Sunta, W.F. Feria Ayta, J.F.D. Chubaci, S. Watanabe // *Radiation Protection Dosimetry*. – 2002. – V. 100. – Nos. 1-4. – P. 83-86.

52. Test for quasi-equilibrium in thermally stimulated luminescence and conductivity / C.M. Sunta, W.F. Feria Ayta, J.F.D. Chubaci, S. Watanabe // *Radiation Measurements*. – 2002. – V. 35. – P. 595-602.

53. Garlick G.F.J. The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors / G.F.J. Garlick, A.F. Gibson // *Proc. Phys. Soc.* – 1948. – V. 60. –

P. 574-589.

54. May C.E. Thermoluminescence kinetics of alpha irradiated alkali halides / C.E. May, J.A. Partridge // *J. Chem. Phys.* – 1964. – V. 40. – P. 1401-1415.

55. McKeever S.W.S. Fundamental processes in the production of thermally stimulated luminescence / S.W.S. McKeever, B.G. Markey, A.C. Lewandowski // *Nucl. Tracks Radiat. Meas.* – 1993. – V. 21. – P. 57-64.

56. McKeever S.W.S. A new look at thermoluminescence kinetics / S.W.S. McKeever, A.C. Lewandowski, B.G. Markey // *Radiation Protection Dosimetry.* – 1993. – V. 47. – P. 9-16.

57. Гурвич А.М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров / А.М. Гурвич. – М.: Высшая школа, 1982. – 376 с.

58. Мотт Н.Ф. Электронные процессы в ионных кристаллах / Н.Ф. Мотт, Р.В. Герни. – М.: Изд-во иностранной литературы. – 1950. – 304 с.

59. Haynes J.R. Temporary traps in silicon and germanium / J.R. Haynes, J.A. Hornbeck // *Phys. Rev.* – 1953. – V. 90. – P. 152-153.

60. Taylor G.C. The analysis of thermoluminescent glow peaks in LiF (TLD- 100) / G.C. Taylor, E.J. Lilley // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 1978. – V. 11. – P. 567-581.

61. Gorbics S.G. Temperature stability of CaF<sub>2</sub>:Mn and LiF (TLD-100) thermoluminescent dosimeters / S.G. Gorbics, F.H. Attix, J.A. Pfaff // *Int. J. Appl. Radiat.* – 1967. – V. 18. – P. 625-630.

62. Hoogenstraaten W. Some properties of zinc sulfide activated with copper and cobalt / W. Hoogenstraaten, H.A. Klasens // *J. Electrochem. Soc.* – 1953. – V. 100. – P. 366-375.

63. Hickmott T.W. Thermoluminescence and color centers in rf-sputtered SiO<sub>2</sub> films / T.W. Hickmott // *J. Appl. Phys.* – 1972. – V. 43. – P. 2339-2351.

64. Chen R. Interpretation of very high activation energies and frequency factors in TL as being due to competition between centres / R. Chen, A. Hag-Yahya // *Radiation Protection Dosimetry.* – 1996. – V. 65. – P. 17-20.

65. Limitation of peak fitting and peak shape methods for determination of



activation energy of thermoluminescence glow peaks / C.M. Sunta, W.F. Ferial Ayta, T.M. Pisters, S. Watanabe // *Radiation Measurements*. – 1999. – V. 30. – P. 197-201.

66. Mandowski A. Topology-dependent thermoluminescence kinetics / A. Mandowski // *Radiation Protection Dosimetry*. – 2006. – V. 119. – P. 23-28.

67. Braunlich P. Comment on the initial-rise method for determining trap depths / P. Braunlich // *J. Appl. Phys.* – 1967. – V. 38. – № 6. – P. 2516-2519.

68. Chen R. Calculation of glow curves' activation energies by numerical initial rise methods / R. Chen, G.A. Haber // *Chem. Phys. Lett.* – 1968. – V. 2. – P. 483-485.

69. Pagonis V. Thermoluminescence from a distribution of trapping levels in UV irradiated calcite / V. Pagonis, E. Allman, A. Wooten Jr // *Radiation Measurements*. – 1996. – V. 26. – P. 265-280.

70. Thermal activation energies in NaCl and KCl crystals / A. Halperin, A.A. Braner, A. Ben-Zvi, N. Kristianpoller // *Phys. Rev.* – 1960. – V. 117. – P. 416-422.

71. The analysis of dosimetric thermoluminescent glow peak of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C after different dose levels by  $\beta$ -irradiation / A.N. Yazici, S. Solak, Z. Ozturk, M. Topaksu, Z. Yegingil // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2003. – V. 36. – P. 181-191.

72. Synthesis and thermoluminescence characterization of MgB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Gd,Li / O. Annalakshmi, M.T. Jose, U. Madhusoodanan, B. Venkatraman, G. Amarendra // *Radiation Measurement*. – 2013. – V. 59. – P. 15-22.

73. Dosimetric and kinetic characteristics of watch glass sample / C. Aydas, U.R. Yüce, B. Engin, G.S. Polymeris // *Radiation Measurements*. – 2016. – V. 85. – P. 78-87.

74. Singh S.J. A critical appraisal of methods of various heating rates for the determination of the activation energy of a thermoluminescence peak / S.J. Singh, P.S. Mazumdar, R.K. Gartia // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 1990. – V. 23. – P. 562-566.

75. Li S.-H. Parameters of OSL traps determined with various linear heating rates / S.-H. Li, M.-Y. W. Tso, N.W.L. Wong // *Radiation Measurements*. – 1997. – V. 27. – P. 43-47.

76. The thermoluminescence activation energy and frequency factor of the main

glow of  $\text{CaSO}_4:\text{Tm}$  phosphor determined by heating rate method including very slow rates of heating / K. Shinsho, Y. Suzuki, Y. Yamamoto, A. Urushiyama // *J. Appl. Phys.* – 2005. – V. 97. – P. 123523.

77. Chen R. On the calculation of activation energies and frequency factors from glow curves / R. Chen // *J. Appl. Phys.* – 1969. – V. 40. – P. 570-585.

78. Ogundare F.O. Evaluation of kinetic parameters of traps in thermoluminescence phosphors / F.O. Ogundare, F.A. Balogun, L.A. Hussain // *Radiation Measurements.* – 2006. – V. 41. – P. 892-896.

79. Thermoluminescence characteristics of the main glow peak in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  exposed to low environmental-like radiation doses / F.O. Ogundare, S.A. Ogundele, M.L. Chithambo, M.K. Fasasi // *Journal of Luminescence.* – 2013. – V. 139. – P. 143-148.

80. Comparative study of thermoluminescence behavior of  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  phosphor synthesized by solid state reaction and combustion method with different exposure / R.K. Tamrakar, D.P. Bisen, K. Upadhyay, I.P. Sahu // *Radiation Measurements.* – 2016. – V. 84. – P. 41-54.

81. Chithambo M.L. Kinetic analysis of high temperature secondary thermoluminescence glow peaks in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  / M.L. Chithambo, C. Seneza, F.O. Ogundare // *Radiation Measurements.* – 2014. – V. 66. – P. 21-30.

82. Determination of thermoluminescence kinetic parameters of thulium doped lithium calcium borate / M.T. Jose, S.R. Anishia, O. Annalakshmi, V. Ramasamy // *Radiation Measurements.* – 2011. – V. 46. – P. 1026-1032.

83. Kinetics of isolated peak 5 in TLD-100 following 165 °C post-irradiation annealing / D. Yossian, S. Gimplin, S. Mahajna, Y.S. Horowitz // *Radiation Measurements.* – 1995. – V. 24. – P. 387-393.

84. Multilevel based analysis of the thermoluminescence of  $\text{CaSO}_4:\text{RE}$  (RE=Tm, Dy, Tb, and Sm) / K. Shinsho, Y. Suzuki, K. Harada, Y. Yamamoto, A. Urushiyama // *J. Appl. Phys.* – 2006. – V. 99. – P. 043506.

85. Isothermal decay method for analysis of thermoluminescence: a new approach

/ C. Furetta, J. Marcazzo, M. Santiago, E. Caselli // *Radiat. Effects and Defects in Solids*. – 2007. – V. 162. – No. 6. – P. 385-391.

86. Sakurai T. J. New method for numerical analysis of thermoluminescence glow curves / T. Sakurai // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 1995. – V. 28. – P. 2139-2143.

87. Puchalska M. GlowFit – a new tool for thermoluminescence glow-curve deconvolution / M. Puchalska, P. Bilski // *Radiation Measurements*. – 2006. – V. 41. – P. 659-664.

88. The analysis of thermoluminescence glow curves / S. Basun, G.F. Imbusch, D.D. Jia, W.M. Yen // *Journal of Luminescence*. – 2003. – V. 104. – P. 283-294.

89. Chung K.S. A computer program for the deconvolution of the thermoluminescence glow curves by employing the interactive trap model / K.S. Chung, J.I. Lee, J.L. Kim // *Radiation Measurements*. – 2012. – V. 47. – P. 766-769.

90. K.B. Kim. Analytical investigations of thermoluminescence glow curve on quartz for luminescence dating / K.B. Kim, D.G. Hong // *Radiation Measurements*. – 2015. – V. 81. – P. 232-236.

91. Kitis G. General semi-analytical expressions for TL, OSL and other luminescence stimulation modes derived from the OTOR model using the Lambert W-function / G. Kitis, N.D. Vlachos // *Radiation Measurements*. – 2013. – V. 48. – P. 47-54.

92. Gartia R.K. Evaluation of trapping parameter of quartz by deconvolution of the glow curves / R.K. Gartia, L. Lovedy Singh // *Radiation Measurements*. – 2011. – V. 46. – P. 664-668.

93. Мильман И.И. Температурное тушение в люминесценции анионодефектных кристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  / И.И. Мильман, В.С. Кортов, В.И. Кирпа // *Физика твердого тела*. – 1995. – Т. 37. – № 4. – С. 1149-1159.

94. Reconstruction of thermally quenched glow curves in quartz / B. Subedi, G.S. Polymeris, N.C. Tsirliganis, V. Pagonis, G. Kitis // *Radiation Measurements*. – 2012. – V. 47. – P. 250-257.

95. A novel fitting method for evaluating the thermal quenching parameters of TL

with an application to undoped CVD diamond / V. Chernov, G. Chernov, R. Melendrez, M. Pedroza-Montero, M. Barboza-Flores // *Phys. Stat. Sol. A.* – 2012. – V. 209. – № 9. – P. 1779-1785.

96. Garo Balian H. Figure-of-Merit (FOM), an improved criterion over the normalized chi-Squared test for assessing goodness-of-fit of gamma-ray spectral peaks / H. Garo Balian, N.W. Eddy // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research.* – 1977. – V. 145. – P. 389-395.

97. Horowitz Y.S. Computerized glow curve deconvolution: application to thermoluminescence dosimetry / Y.S. Horowitz, D. Yossian // *Radiation Protection Dosimetry.* – 1995. – V. 60. – No. 1. – P. 1-102.

98. Bemski G. Recombination properties of gold in silicon / G. Bemski // *Phys. Rev.* – 1958. – V. 111. – P. 1515-1518.

99. Lax M. Cascade capture of electrons in solids / M. Lax // *Phys. Rev.* – 1960. – V. 119. – P. 1502-1523.

100. Hornyak W.F. Single level isothermal TL-decay (with energy level distribution and retrapping) / W.F. Hornyak, A.D. Franklin // *Nucl. Tracks Radiat. Meas.* – 1988. – V. 14. – P. 81-89.

101. Hornyak W.F. Thermoluminescence and phosphorescence with a continuous distribution of activation energies / W.F. Hornyak, R. Chen // *Journal of Luminescence.* – 1989. – V. 44. – P. 73-81.

102. Zahedifar M. Thermoluminescence general-order glow curve deconvolution function with continuous distribution of activation energies / M. Zahedifar, L. Karimi, M.J. Kavianinia // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A.* – 2006. – V. 564. – P. 515-520.

103. Visocekas R. Tunneling in afterglow, its coexistence and interweaving, with thermally stimulated luminescence / R. Visocekas // *Radiation Protection Dosimetry.* – 2002. – V. 100. – Nos. 1-4. – P. 45-54.

104. Visocekas R. Thermal quenching of far-red  $\text{Fe}^{3+}$  thermoluminescence of volcanic K-feldspars / R. Visocekas, C. Barthou, P. Blanc // *Radiation Measurements.* –

2014. – V. 61. – P. 52-73.

105. Uzun E. Electron immigration from shallow traps to deep traps by tunnel mechanism on Seydisehir aluminas / E. Uzun, Y. Yasar, A.N. Yazici // *Journal of Luminescence*. – 2011. – V. 131. – P. 2625-2629.

106. Dobrowolska A. Electron tunneling phenomena in  $\text{YPO}_4$ : Ce, Ln (Ln=Er, Ho, Nd, Dy) / A. Dobrowolska, A.J.J. Bos, P. Dorenbos // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2014. – V. 47. – P. 335301.

107. Further investigation of tunneling recombination processes in random distribution of defects / V. Pagonis, H. Phan, D. Ruth, G. Kitis // *Radiation Measurements*. – 2013. – V. 58. – P. 66-74.

108. Li B. The relationship between thermal activation energy, infrared stimulated luminescence and anomalous fading of K-feldspars / B. Li // *Radiation Measurements*. – 2010. – V. 45. – P. 757-763.

109. Jain M. Stimulated luminescence emission from localized recombination in randomly distributed defects / M. Jain, B. Guralnik, M.T. Andersen // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2012. – V. 24. – P. 385402.

110. Mandowski A. Thermoluminescence and trap assemblies – results of Monte Carlo calculations / A. Mandowski, J. Swiatek // *Radiation Measurements*. – 1998. – V. 29. – P. 415-419.

111. Mandowski A. The theory of thermoluminescence with an arbitrary spatial distribution of traps / A. Mandowski // *Radiation Protection Dosimetry*. – 2002. – V. 100. – Nos. 1-4. – P. 115-118.

112. Mandowski A. Semi-localized transitions model – general formulation and classical limits / A. Mandowski // *Radiation Measurements*. – 2008. – V. 43. – P. 199-202.

113. Mandowski A. Explanation of anomalous heating rate dependence of thermoluminescence in  $\text{YPO}_4$ : $\text{Ce}^{3+}$ , $\text{Sm}^{3+}$  based on the semi-localized transition (SLT) model / A. Mandowski, A.J.J. Bos // *Radiation Measurements*. – 2011. – V. 46. – P. 1376-1379.

114. Anomalous heating rate effect in thermoluminescence intensity using a simplified semi-localized transition (SLT) model / V. Pagonis, L. Blohm, M. Brengle, G. Mayonado, P. Woglam // *Radiation Measurements*. – 2013. – V. 51-52. – P. 40-47.
115. Mandowski A. One-dimensional thermoluminescence kinetics / A. Mandowski // *Radiation Measurements*. – 2001. – V. 33. – P. 745-749.
116. Mandowski A. How to detect trap cluster systems? / A. Mandowski // *Radiation Measurements*. – 2008. – V. 43. – P. 167-170.
117. Orzechowski J. Dose-rate effect in the model of semi-localized transitions (SLT) / J. Orzechowski, A. Mandowski // *Radiation Measurements*. – 2010. – V. 45. – P. 295-299.
118. Bailey R.M. Towards a general kinetic model for optically and thermally stimulated luminescence of quartz / R.M. Bailey // *Radiation Measurements*. – 2001. – V. 33. – P. 17-45.
119. Simulations of the predose technique for retrospective dosimetry and authenticity testing / V. Pagonis, E. Balsamo, C. Barnold, K. Duling, S. McCole // *Radiation Measurements*. – 2008. – V. 43. – P. 1343-1353.
120. Chen R. Mixed first and second order kinetics in thermally stimulated processes / R. Chen, N. Kristianpoller, Z. Davidson // *Journal of Luminescence*. – 1981. – V. 23. – P. 293-303.
121. Trap parameters of dosimetric glow peaks of the  $\text{CaF}_2:\text{Tm}$  compounds (TLD-300) / P. Molina, F. Ortega, J. Marcazzó, M. Santiago, F. Spano, E. Caselli // *Radiation Measurements*. – 2015. – V. 82. – P. 83-87.
122. General order and mixed order fits of thermoluminescence glow curves – a comparison / C.M. Sunta, W.E. Feria Ayta, J.F.D. Chubaci, S. Watanabe // *Radiation Measurements*. – 2002. – V. 35. – P. 47-57.
123. Zahedifar M. Effect of population of trapping states on kinetic parameters of  $\text{LiF}:\text{Mg,Cu,P}$  (GR-200) using mixed and general order of kinetics / M. Zahedifar, M.J. Kavianiinia, M. Ahmadi // *Radiation Measurements*. – 2007. – V. 42. – P. 815-818.
124. Vejnovic Z. Thermoluminescence glow curve deconvolution function for the

mixed-order kinetics / Z. Vejnovic, M.B. Pavlovic, M. Davidovic // *Radiation Measurements*. – 2008. – V. 43. – P. 1325-1330.

125. Portal G. Very deep traps in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$  / G. Portal, S. Lorrain, G. Valladas // *Nuclear Instruments and Methods*. – 1980. – V. 175. – P. 12-14.

126. Mehta S.K. Gamma dosimetry with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  thermoluminescent phosphor / S.K. Mehta, S. Sengupta // *Phys. Med. Biol.* – 1976. – V. 21. – No. 6. – P. 955-964.

127. Mehta S.K. Annealing characteristics and nature of traps in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  thermoluminescent phosphor / S.K. Mehta, S. Sengupta // *Phys. Med. Biol.* – 1977. – V. 22. – No. 5. – P. 863-872.

128. Milman I.I. An interactive process in the mechanism of thermally stimulated luminescence of dosimetric  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  crystals / I.I. Milman, V.S. Kortov, S.V. Nikiforov // *Radiation Measurements*. – 1998. – V. 29. – Nos. 3-4. – P. 401-410.

129. Мильман И.И. Интерактивный процесс в механизме термостимулированной люминесценции аниондефектных кристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  / И.И. Мильман, В.С. Кортов, С.В. Никифоров // *Физика твердого тела*. – 1998. – Т. 40. – Вып. 2. – С. 229-234.

130. Никифоров С.В. Особенности термостимулированной люминесценции аниондефектных монокристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ : дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / С.В. Никифоров; Уральский государственный технический университет. – Екатеринбург, 1998. – 151 с.

131. Мильман И.И. Термостимулированные процессы в облученных широкозонных оксидах с нарушенной стехиометрией: дис. ... д-ра физ.-мат. наук : 01.04.10 / И.И. Мильман; Уральский государственный технический университет. – Екатеринбург, 1999. – 426 с.

132. Influence of the irradiation temperature on the dosimetric and high temperature TL peaks of  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  / G. Molnar, M. Benabdesselam, J. Borossay, P. Iacconi, D. Lapraz, M. Akselrod // *Radiation Protection Dosimetry*. – 2002. – V. 100. – Nos. 1-4. – P. 139-142.

133. Lo D. Superlinear dose dependence of high temperature thermoluminescence

peaks in  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  / D. Lo, J.L. Lawless, R. Chen // *Radiation Protection Dosimetry*. – 2006. – V. 119. – Nos. 1-4. – P. 71-74.

134. Thermally stimulated luminescence and exoelectron emission mechanism of the 430 K (D') dosimetric peak of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  / G. Molnar, E. Papin, P. Grosseau, B. Guilhot, J. Borossay, M. Benabdesselam, P. Iacconi, D. Lapraz // *Radiation Protection Dosimetry*. – 1999. – V. 84. – Nos. 1-4. – P. 253-256.

135. Dependence of long-lived defect creation on excitation density in MgO single crystals / A. Lushchik, T. Karner, Ch. Lushchik, E. Vasil'chenko, S. Dolgov, V. Issahanyan, P. Liblik // *Phys. Stat. Sol. (c)*. – 2007. – V. 4. – No. 3. – P. 1084-1087.

136. Some aspects of radiation resistance of wide-gap metal oxides / A. Lushchik, E. Feldbach, S. Galajev, T. Karner, P. Liblik, Ch. Lushchik, A. Maaros, V. Nagirnyi, E. Vasil'chenko // *Radiation Measurements*. – 2007. – V. 42. – P. 792-797.

137. Botter-Jensen L. *Optically stimulated luminescence Dosimetry* / L. Botter-Jensen, S.W.S. McKeever, A.G. Wintle. – Amsterdam: Elsevier Science, 2003. – 355 p.

138. Bulur E. Photo-transferred luminescence from BeO ceramics / E. Bulur // *Radiation Measurements*. – 2007. – V. 42. – P. 334-340.

139. Santos A.J.J. Phototransferred thermoluminescence of quartz / A.J.J. Santos, J.F. de Lima, M.E.G. Valerio // *Radiation Measurements*. – 2001. – V. 33. – P. 427-430.

140. Osvay M. Comparative PITL and PTTL investigations on TL detectors / M. Osvay, M. Ranogajec-Komor, F. Golder // *Radiation Protection Dosimetry*. – 1990. – V. 33. – P. 135-138.

141. Kutomi Y. Characteristics of TL and PTTL glow curves of gamma irradiated pure  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  single crystals / Y. Kutomi, M.H. Kharita, S.A. Durrani // *Radiation Measurements*. – 1995. – V. 24. – P. 407-410.

142. A comparative study of glow curves in photo-transferred and pre-dose sensitized thermoluminescence (PTTL and TL) in  $\text{LiF}:\text{Mg},\text{Ti}$  / T.M. Pipers, E.M. Yoshimura, C.M. Sunta, E. Okuno, N.K. Umisedo, M.P. Diaz // *Radiation Effects and Defects in Solids*. – 1995. – V. 136. – P. 301-306.

143. Sono D.A. Phototransferred thermoluminescence for use in UVB dosimetry /



D.A. Sono, S.W.S. McKeever // *Radiation Protection Dosimetry*. – 2002. – V. 100. – Nos. 1-4. – P. 309-312.

144. Bertucci M. Photo-transferred thermoluminescence from deep traps in quartz / M. Bertucci, I. Veronese, M.C. Cantone // *Radiation Measurements*. – 2011. – V. 46. – P. 588-590.

145. Akselrod M.S. Deep traps in highly sensitive  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C TLD crystals / M.S. Akselrod, E.A. Gorelova // *Nuclear Tracks Radiation Measurements*. – 1993. – V. 21. – No. 1. – P. 143-146.

146. Colyott L.E. Phototransferred thermoluminescence in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C / L.E. Colyott, M.S. Akselrod, S.W.S. McKeever // *Radiation Protection Dosimetry*. – 1996. – V. 65. – Nos. 1-4. – P. 263-266.

147. Bulur E. Phototransferred thermoluminescence from  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C using blue light emitting diodes / E. Bulur, H.Y. Goksu // *Radiation Measurements*. – 1999. – V. 30. – P. 203-206.

148. The wavelength dependence of light-induced fading of thermoluminescence from  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C / F.D. Walker, L.E. Colyott, N. Agersnap Larsen, S.W.S. McKeever // *Radiation Measurements*. – 1996. – V. 26. – P. 711-718.

149. Oster L. A study of photostimulated thermoluminescence in C-doped alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystals / L. Oster, D. Weiss, N. Kristianpoller // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 1994. – V. 27. – No. 8. – P. 1732-1736.

150. Izak-Biran T. Light-induced TL and light-induced fading of TL in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C / T. Izak-Biran, M. Moscovitch // *Radiation Measurements*. – 1996. – V. 26. – P. 259-264.

151. McKeever S.W.S. Models for optical bleaching of thermoluminescence in sediments / S.W.S. McKeever // *Radiation Measurements*. – 1994. – V. 23. – P. 267-275.

152. Alexander C.S. The time and wavelength response of phototransferred thermoluminescence in natural and synthetic quartz / C.S. Alexander, M.F. Morris, S.W.S. McKeever // *Radiation Measurements*. – 1997. – V. 27. – P. 153-159.

153. Lucovsky G. On the photoionization of deep impurity centers in

semiconductors / G. Lucovsky // Solid State Communications. – 1964. – V. 3. – P. 299-302.

154. McKeever S.W.S. Optically stimulated luminescence dosimetry / S.W.S. McKeever // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2001. – V. 184. – P. 29-54.

155. Thermally assisted OSL from deep traps in  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  / G.S. Polymeris, S. Raptis, D. Afouxenidis, N.C. Tsirliganis, G. Kitis // Radiation Measurements. – 2010. – V. 45. – P. 519-522.

156. Method of measuring thermal assistance energy associated with OSL traps in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  phosphor / D.R. Mishra, Anuj Soni, N.S. Rawat, M.S. Kulkarni, B.C. Bhatt, D.N. Sharma // Radiation Measurements. – 2011. – V. 46. – P. 635-642.

157. Characterization of deep energy level defects in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  using thermally assisted OSL / A. Soni, D.R. Mishra, B.C. Bhatt, S.K. Gupta, N.S. Rawat, M.S. Kulkarni, D.N. Sharma // Radiation Measurements. – 2012. – V. 47. – P. 111-120.

158. Polymeris G.S. Thermally assisted photo transfer OSL from deep traps in  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  grains exhibiting different TL peak shapes / G.S. Polymeris, G. Kitis // Appl. Radiat. Isotopes. – 2012. – V. 70. – P. 2478-2487.

159. Thermal assistance in TA-OSL signals of feldspar and polymineral samples; comparison with the case of pure quartz / G.S. Polymeris, E. Sahiner, N. Meriç, G. Kitis // Radiation Measurements. – 2015. – V. 81. – P. 270-274.

160. Optically stimulated luminescence (OSL) and thermally assisted OSL in  $\text{Eu}^{2+}$ -doped  $\text{BaSO}_4$  phosphor / B.C. Bhatt, Anuj Soni, G.S. Polymeris, D.K. Koul, D.K. Patel, S.K. Gupta, D.R. Mishra, M.S. Kulkarni // Radiation Measurements. – 2014. – V. 64. – P. 35-43.

161. Investigating the thermally transferred optically stimulated luminescence source trap in fired geological quartz / D.K. Koul, P.G. Patil, E.O. Oniya, G.S. Polymeris // Radiation Measurements. – 2014. – V. 62. – P. 60-70.

162. Horowitz Y.S. Mathematical modelling of TL supralinearity for heavy charged particles / Y.S. Horowitz // Radiation Protection Dosimetry. – 1990. – V. 33. –

Nos. 1-4. – P. 75-81.

163. Chen R. Characterization of nonlinearities in the dose dependence of thermoluminescence / R. Chen, S.W.S. McKeever // *Radiation Measurements*. – 1994. – V. 23. – № 4. – P. 667-673.

164. Mahajna S. The unified interaction model applied to the gamma induced supralinearity and sensitization of peak 5 in LiF:Mg,Ti (TLD-100) / S. Mahajna, Y.S. Horowitz // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 1997. – V. 30. – P. 2603-2619.

165. Supralinearity and sensitization of thermoluminescence. II: Interactive trap system model applied to LiF:Mg,Ti / C.M. Sunta, E. Okuno, J.F. Lima, E.M. Yoshimura // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 1994. – V. 27. – P. 2636-2643.

166. Lakshmanan A.R. Mechanism of nonlinearity in the response characteristics of thermoluminescent dosimeters / A.R. Lakshmanan, R.C. Bhatt, S.J. Supe // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 1981. – V. 14. – P. 1683-1706.

167. Thermoluminescence properties of carbon doped Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (YAG) crystal / Y. Xin-Bo, J. Xu, H.-J. Li, Q.-Y. Bi, L.-B. Su, Y. Cheng, Q. Tang // *J. Appl. Phys.* – 2009. – V. 106. – P. 033105.

168. Kafadar V.E. The effect of heating rate on the dose response characteristics of TLD-200, TLD-300 and TLD-400 / V.E. Kafadar, A. Necmeddin Yazici, R. Guler Yildirim // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. – 2009. – V. 267. – P. 3337-3346.

169. Polymeris G. The effects of annealing and irradiation on the sensitivity and superlinearity properties of the 110 °C thermoluminescence peak of quartz / G. Polymeris, G. Kitis, V. Pagonis // *Radiation Measurements*. – 2006. – V. 41. – P. 554-564.

170. Ichikawa Y. Thermoluminescence of natural quartz irradiated by gamma rays / Y. Ichikawa // *Japanese J. Appl. Phys.* – 1968. – V. 7. – No. 3. – P. 220-226.

171. The effects of deep traps population on the thermoluminescence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C / E.G. Yuhikara, 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.

172. Chen R. Intrinsic superlinear dose dependence of thermoluminescence and

optically stimulated luminescence at high excitation dose rates / R. Chen, J.L. Lawless, V. Pagonis // *Radiation Measurements*. – 2014. – V. 71. – P. 220-225.

173. Horowitz Y.S. Track structure approach to the calculation of peak 5a to peak 5 (TLD-100) relative intensities following heavy charged particle irradiation / Y.S. Horowitz, D. Satinger, O. Avila // *Radiation Protection Dosimetry*. – 2006. – V. 119. – Nos. 1-4. – P. 45-48.

174. Horowitz Y.S. Theory of heavy charged particle response (efficiency and superlinearity) in TL materials / Y.S. Horowitz, O. Avila, M. Rodriguez-Villafuerte // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. – 2001. – V. 184. – P. 85-112.

175. Lawless J.L. Sublinear dose dependence of thermoluminescence and optically stimulated luminescence prior to the approach to saturation level / J.L. Lawless, R. Chen, V. Pagonis // *Radiation Measurements*. – 2009. – V. 44. – P. 606-610.

176. Chen R. Nonlinear dose dependence of TL and LM-OSL within the one trap-one center model / R. Chen, V. Pagonis, J.L. Lawless // *Radiation Measurements*. – 2010. – V. 45. – P. 277-280.

177. Bailiff I.K. The pre-dose technique / I.K. Bailiff // *Radiation Measurements*. – 1994. – V. 23. – Nos. 2/3. – P. 471-479.

178. Chen R. Theoretical account of the sensitization and de-sensitization in quartz / R. Chen, G. Fogel, N. Kristianpoller // *Radiation Measurements*. – 1994. – V. 23. – No. 2/3. – P. 277-279.

179. Chen R. Processes of sensitization of thermoluminescence in insulators / R. Chen, P.L. Leung // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 1998. – V. 31. – P. 2628-2635.

180. Effect of high gamma doses on the sensitization of natural quartz used for thermoluminescence dosimetry / H.J. Khoury, P.L. Guzzo, S.B. Brito, C.A. Hazin // *Radiation Effects and Defects in Solids*. – 2007. – V. 162. – No. 2. – P. 101-107.

181. Sensitization of thermally stimulated exoelectron emission and thermoluminescence of BeO discs / K.B.S. Murthy, C.M. Sunta, D.T. Khatri, S.D. Soman // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 1978. – V. 11. – P. 561-565.

182. Sunta C.M. Supralinearity and sensitization factors in thermoluminescence /

C.M. Sunta, E.M. Yoshimura, E. Okuno // *Radiation Measurements*. – 1994. – V. 23. – P. 655-666.

183. Sunta C.M. Sensitization and supralinearity of  $\text{CaF}_2$ : Natural thermoluminescent phosphor. Interpretation based on partially interactive traps / C.M. Sunta, E.M. Yoshimura, E. Okuno // *Phys. Stat. Solidi (a)*. – 1994. – V. 142. – P. 253-264.

184. Srivastava J.K. Reversible and irreversible effects of  $\gamma$  and  $\alpha$  radiation damage on thermoluminescence of  $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$  / J.K. Srivastava, S.J. Supe, R.C. Bhatt // *Phys. Stat. Sol. (a)*. – 1991. – V. 124. – P. 401-416.

185. A TL model based on deep traps competition / J. Faïn, S. Sanzelle, D. Miallier, M. Montret, Th. Pilleyre // *Radiation Measurements*. – 1994. – V. 23. – P. 287-291.

186. Deep-trap model for thermoluminescence: emptying stage calculation and comparison with experimental data / J. Fain, S. Sanzelle, Th. Pilleyre, D. Miallier, M. Montret // *Radiation Measurements*. – 1999. – V. 30. – P. 487-495.

187. Thermally stimulated luminescence and conductivity – theoretical models and their applicability to experimental results / C.M. Sunta, R.N. Kulkarni, W.E.F. Ayta, J.F.D. Chubaci, S. Watanabe // *Radiation Effects and Defects in Solids*. – 1998. – V. 146. – P. 261-276.

188. Lakshmanan A.R. Gamma radiation induced sensitization and photo-transfer in  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Tb}$  TLD phosphor / A.R. Lakshmanan, K.G. Vohra // *Nuclear Instruments and Methods*. – 1979. – V. 159. – P. 585-592.

189. Suntharalingam N. Thermoluminescent response of lithium fluoride to radiations with different LET / N. Suntharalingam, J.R. Cameron // *Phys. Med. Biol.* – 1969. – V. 14. – P. 397-410.

190. Bowman S.G.E. Superlinear filling of traps in crystals due to competition during irradiation / S.G.E. Bowman, R. Chen // *Journal of Luminescence*. – 1979. – V. 18/19. – P. 345-348.

191. Kristianpoller N. Dose dependence of thermoluminescence peaks / N. Kristianpoller, R. Chen, M. Israeli // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 1974. – V. 7. – P. 1063-

1072.

192. Rodine E.T. Electronic defect structure of single-crystal ThO<sub>2</sub> by thermoluminescence / E.T. Rodine, P.L. Land // *Phys. Rev. B.* – 1971. – V. 4. – P. 2701-2727.

193. Sunta C.M. Supralinearity and sensitization of thermoluminescence. I: A theoretical treatment based on an interactive trap system / C.M. Sunta, E.M. Yoshimura, E. Okuno // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 1994. – V. 27. – P. 852-860.

194. Localized transitions in the thermoluminescence of LiF:Mg,Ti: potential for nanoscale dosimetry / Y.S. Horowitz, L. Oster, S. Biderman, Y. Einav // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2003. – V. 36. – P. 446-459.

195. Chen R. Superlinearity in thermoluminescence. Revisited / R. Chen, G. Fogel // *Radiation Protection Dosimetry.* – 1993. – V. 47. – No. ¼. – P. 23-26.

196. Chen R. A new look at the models of the superlinear dose dependence of thermoluminescence / R. Chen, G. Fogel, C.K. Lee // *Radiation Protection Dosimetry.* – 1996. – V. 65. – No. 1-4. – P. 63-68.

197. Chen R. Sensitization of thermoluminescence in synthetic quartz — heat treatment and radiation effects / R. Chen, M. Abu-Rayya, N. Kristianpoller // *Journal of Luminescence.* – 1991. – V. 48. – P. 833-837.

198. Lakshmanan A.R. On the role of Z centres and competing nonluminescent centres in the sensitisation and supralinearity mechanism of LiF TLD-100 phosphor / A.R. Lakshmanan, B. Chandra, R.C. Bhatt // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 1982. – V. 15. – P. 1501-1517.

199. Effect of the interaction among traps on the shape of thermoluminescence glow curves / J. Marcazzó, M. Santiago, F. Spano, M. Lester, F. Ortega, P. Molina, E. Caselli // *Journal of Luminescence.* – 2007. – V. 126. – P. 245-250.

200. Analysis of the main thermoluminescent peak of the glow curve of K<sub>2</sub>YF<sub>5</sub>:Pr<sup>3+</sup> crystals employing a model of interactive traps / J. Marcazzó, P. Molina, F. Ortega, M. Santiago, F. Spano, N. Khaidukov, E. Caselli // *Radiation Measurements.* – 2008. – V. 43. – P. 208-212.

201. Analysis of the main dosimetric peak of  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  compounds with a model of interacting traps / F. Ortega, J. Marcazzó, P. Molina, M. Santiago, M. Lester, J. Henniger, E. Caselli // *Applied Radiat. Isotopes*. – 2013. – V. 78. – P. 33-37.
202. Kadari A. Modeling of the thermoluminescence mechanisms in  $\text{ZrO}_2$  / A. Kadari, D. Kadri // *Appl. Radiat. Isotopes*. – 2013. – V. 82. – P. 49-54.
203. Kadari A. Numerical model for thermoluminescence of  $\text{MgO}$  / A. Kadari, D. Kadri // *Physica B*. – 2010. – V. 405. – P. 4713-4717.
204. Ewles J. Studies on the concept of large activator centers in crystal phosphors: I. Dependence of luminescent efficiency on concentration of activator. Size of luminescent centers / J. Ewles, N. Lee // *J. Electrochem. Soc.* – 1953. – V. 100. – P. 392-398.
205. Van Uitert L.G. Factors influencing the luminescent emission states of the rare earths / L.G. Van Uitert // *J. Electrochem. Soc.* – 1960. – V. 107. – P. 803-806.
206. Chen R. A model for explaining the concentration quenching of thermoluminescence / R. Chen, J.L. Lawless, V. Pagonis // *Radiation Measurements*. – 2011. – V. 46. – P. 1380-1384.
207. Chen R. Nonlinear dose dependence and dose-rate dependence of optically stimulated luminescence and thermoluminescence / R. Chen, P.L. Leung // *Radiation Measurements*. – 2001. – V. 33. – P. 475-481.
208. Chen R. A model for dose-rate dependence of thermoluminescence intensity / R. Chen, P.L. Leung // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2000. – V. 33. – P. 846-850.
209. Valladas G. On the dose-rate dependence of the thermoluminescence response of quartz / G. Valladas, J. Ferreira // *Nuclear Instruments and Methods*. – 1980. – V. 175. – P. 216-218.
210. Chen R. Apparent anomalous fading of thermoluminescence associated with competition with radiationless transitions / R. Chen, P.L. Leung, M.J. Stokes // *Radiation Measurements*. – 2000. – V. 32. – P. 505-511.
211. Pohlit W. Zur Thermolumineszenz in Lithium fluorid / W. Pohlit // *Biophysik*. – 1969. – V. 5. – No. 4. – P. 341-356.

212. Lee C.K. Non-linearity of pre-dose response and its effects on TL dating / C.K. Lee, H.K. Wong, Y.L. Leung // *Radiation Measurements*. – 2009. – V. 44. – P. 215-222.
213. A model for non-monotonic dose dependence of thermoluminescence (TL) / J.L. Lawless, R. Chen, D. Lo, V. Pagonis // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2005. – V. 17. – P. 737-753.
214. Chen R. Non-monotonic dose dependence of thermoluminescence / R. Chen, D. Lo, J.L. Lawless // *Radiation Protection Dosimetry*. – 2006. – V. 119. – No. 1-4. – P. 33-36.
215. Woda C. Non-monotonic dose dependence of the Ge- and Ti-centres in quartz / C. Woda, G.A. Wagner // *Radiation Measurements*. – 2007. – V. 42. – P. 1441-1452.
216. Pagonis V. Superlinear dose response of thermoluminescence (TL) and optically stimulated luminescence (OSL) signals in luminescence materials: An analytical approach / V. Pagonis, R. Chen, J.L. Lawless // *Journal of Luminescence*. – 2012. – V. 132. – P. 1446-1455.
217. Effect of high-dose irradiation on the optically stimulated luminescence of  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  / E.G. Yukihiro, V.H. Whitley, S.W.S. McKeever, A.E. Akselrod, M.S. Akselrod // *Radiation Measurements*. – 2004. – V. 38. – P. 317-330.
218. Pagonis V. A quantitative kinetic model for  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ : TL response to ionizing radiation / V. Pagonis, R. Chen, J.L. Lawless // *Radiation Measurements*. – 2007. – V. 42. – P. 198-204.
219. Pagonis V. A quantitative kinetic model for  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ : TL response to UV-illumination / V. Pagonis, R. Chen, J.L. Lawless // *Radiation Measurements*. – 2008. – V. 43. – P. 175-179.
220. Radioluminescence in  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  – analytical and numerical simulation results / V. Pagonis, J. Lawless, R. Chen, C. Andersen // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2009. – V. 42. – P. 175107.
221. Summers G.P. Thermoluminescence in single crystal  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  / G.P. Summers // *Radiation Protection Dosimetry*. – 1984. – V. 8. – P. 69-80.



222. Carrasco J. Theoretical study of bulk and surface oxygen and aluminum vacancies in  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  / J. Carrasco, J.R.B. Gomes, F. Illas // *Phys. Rev. B.* – 2004. – V. 69. – P. 064116.
223. Мотт Н.Ф. Переходы металл-изолятор / Н.Ф. Мотт. – М.: Наука, 1979. – 343 с.
224. Lee K.H. Luminescence of the F center in sapphire / K.H. Lee, J.H. Crawford // *Phys. Rev. B.* – 1979. – V. 19. – No. 6. – P. 3217-3221.
225. Lee K.H. Electron centers in single crystal  $\text{Al}_2\text{O}_3$  / K.H. Lee, J.H. Crawford // *Phys. Rev. B.* – 1977. – V. 15. – No. 8. – P. 4065-4070.
226. Evans B.D. Optical properties of the  $\text{F}^+$  center in crystalline  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  / B.D. Evans, M. Stepelbrock // *Phys. Rev. B.* – 1978. – V. 18. – № 12. – P. 7089-7098.
227. Evans B.D. A review of 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.
228. Popov A.I. Basic properties of the F-type centers in halides, oxides and perovskites / A.I. Popov, E.A. Kotomin, J. Maier // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.* – 2010. – V. 268. – P. 3084-3089.
229. Levy P.W. Annealing of the defects and colour centres in unirradiated and in reactor irradiated  $\text{Al}_2\text{O}_3$  / P.W. Levy // *Discussions of the Faraday Society.* – 1961. – No. 31. – P. 118-129.
230. Bunch J.M. Damage of single-crystals  $\text{Al}_2\text{O}_3$  by 14 MeV neutrons / J.M. Bunch, F.W. Clinard Jr. // *Journal of American Ceramic Society.* – 1974. – V. 57. – № 6. – P. 279-280.
231. Turner T.J. Nature of the 6,1 eV band in neutron-irradiated  $\text{Al}_2\text{O}_3$  single crystals / T.J. Turner, J.H. Crawford Jr. // *Phys. Rev. B.* – 1976. – V. 13. – No. 4. – P. 1735-1740.
232. Crawford J.H., Jr. A Review of neutron radiation damage on corundum crystals / J.H. Crawford, Jr. // *Journal of Nuclear Materials.* – 1982. – V. 108/109. – P. 644-654.

233. Las W.C. TL mechanisms and luminescence characteristics in MgO / W.C. Las, T.G. Stoebe // *Radiation Protection Dosimetry*. – 1984. – V. 8. – No. 1/2. – P. 45-67.

234. Thermoluminescence centres created selectively in MgO crystals by fast neutrons / S. Dolgov, T. Karner, A. Lushchik, A. Maaros, N. Mironova-Ulmane, S. Nakonechnyi // *Radiation Protection Dosimetry*. – 2002. – V. 100. – No. 1-4. – P. 127-130.

235. Thermally stimulated luminescence of MgO ceramic and single crystal samples irradiated in reactor / V. Kvachadze, G. Dekanozishvili, T. Kalabegishvili, V. Vylet, M. Galustashvili, Z. Akhvlediani, N. Keratishvili, D. Zardiashvili // *Radiation Effects and Defects in Solids*. – 2007. – V. 162. – P. 17-24.

236. TL and OSL studies on neutron irradiated pure  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals / M.S. Kulkarni, N.S. Rawat, S.V. Thakare, K.C. Jagadeesan, D.R. Mishra, K.P. Muthe, B.C. Bhatt, S.K. Gupta, D.N. Sharma // *Radiation Measurements*. – 2011. – V. 46. – P. 1704-1707.

237. Механизмы преобразования и разрушения центров окраски в монокристаллах  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / В.И. Барышников, Т.А. Колесникова, Е.Ф. Мартынович, Л.И. Щепина // *Физика твердого тела*. – 1991. – Т. 33. – Вып. 8. – С. 2432-2435.

238. Барышников В.И. Природа примесных и собственных центров окраски монокристаллов лейкосапфира / В.М. Барышников, Т.А. Колесникова, Е.Ф. Мартынович // *Физика твердого тела*. – 1993. – Т. 35. – Вып. 3. – С. 844-846.

239. Pells G.P. Radiation damage of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the HVEM. 1. Temperature dependence of the displacement threshold / G.P. Pells, D.C. Philips // *Journal of Nuclear Materials*. – 1979. – V. 80. – P. 207-211.

240. Stathopoulos A.Y. Damage in the cation sublattice of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> irradiated in an HVEM / A.Y. Stathopoulos, G.P. Pells // *Phil. Mag.* – 1983. – V. 47. – No. 3. – P. 381-394.

241. Compton W.D. Radiations effects in fused silica and  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> /

W.D. Compton, G.W. Arnold Jr. // Discussion of the Faraday Society. – 1961. – № 31. – P. 130-139.

242. Arnold G.W. Atomic displacement and ionization effects on the optical absorption and structural properties of ion-implanted  $\text{Al}_2\text{O}_3$  / G.W. Arnold, G.B. Krefft, C.B. Norris // Appl. Phys. Letter. – 1974. – V. 25. – № 10. – P. 540-542.

243. Образование центров окраски в монокристаллах лейкосапфира, облученного ионами аргона / Э.Ф. Чайковский, З.Б. Батуричева, М.И. Шахнович, А.А. Таран // Журнал прикладной спектроскопии. – 1982. – Т. 27. – № 5. – С. 860-862.

244. Electronic excitations and defect creation in wide-gap  $\text{MgO}$  and  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  crystals irradiated with swift heavy ions / A. Lushchik, T. Karner, Ch. Lushchik, K. Schwartz, F. Savikhin, E. Shablonin, A. Shugai, E. Vasil'chenko // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2012. – V. 286. – P. 200-208.

245. Color center formation in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  induced by high energy heavy ions / Y. Song, Q. Liu, Y. Sun, J. Liu, Z. Zhu // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2007. – V. 254. – P. 268-272.

246. 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. – P. 362-364.

247. Шварц К.К. Диэлектрические материалы: радиационные процессы и радиационная стойкость / К.К. Шварц, Ю.А. Экманис. – Рига: Зинатне, 1989. – 187 с.

248. Эварестов Р.А. Молекулярные модели точечных дефектов в широкощелевых твердых телах / Р.А. Эварестов, Е.А. Котомин, А.Н. Ермошкин. – Рига: Зинатне, 1983. – 287 с.

249. Hughes A.E. Color centers in simple oxides / A.E. Hughes, B. Henderson // In book «Points Defects in Solids». Ed. by J.H. Crawford, Jr., L.M. Slifkin. – New York-London: Plenum Press, 1972. – V. 1. – P. 381-490.

250. Henderson B. Defects in the alkaline earth oxides with applications to

radiation damage and catalysis / B. Henderson, J.E. Wertz. – London: Taylor & Francis, 1977. – 159 p.

251. Henderson B. On the nature, characterization and applications of point defects in insulators / B. Henderson // *Radiation Effects*. – 1982. – V. 64. – P. 35-47.

252. Tench A.J. Radiation damage in oxides: defect formation in MgO / A.J. Tench, M.J. Duck // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1973. – V. 6. – P. 1137-1148.

253. Tench A.J. Radiation damage in oxides: defect formation in CaO and SrO / A.J. Tench, M.J. Duck // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1975. – V. 8. – No. 3. – P. 257-270.

254. Wilks R.S. Radiation damage in BeO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO / R.S. Wilks // *Journal of Nuclear Materials*. – 1968. – V. 26. – No. 2. – P. 137-173.

255. Crawford J.H., Jr. Defects and defect processes in ionic oxides: where do we stand today? / J.H. Crawford, Jr. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. – 1984. – V. 1. – P. 159-165.

256. Cheng L.J. Defect Creation in Electronic Materials / L.J. Cheng, J.W. Corbett // *Proceedings of the IEEE*. – 1974. – V. 62. – № 9. – P. 1208-1214.

257. Clinard F.W. Neutron irradiation damage in MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ceramics / F.W. Clinard, G.F. Hurley, L.W. Hobbs // *Journal of Nuclear Materials*. – 1982. – V. 108/109. – P. 655-670.

258. Sibley W.A. Radiation damage process in insulating materials / W.A. Sibley // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. – 1984. – V. 1. – P. 419-426.

259. Lee K.H. Additive coloration of sapphire / K.H. Lee, J.H. Crawford // *Appl. Phys. Lett.* – 1978. – V. 33. – No. 4. – P. 273-275.

260. Валбис Я.А. Дефекты решетки и люминесценция монокристаллов  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. I. Аддитивно окрашенные кристаллы / Я.А. Валбис, М.Е. Спрингис // *Известия АН Латвийской ССР. Серия физических и технических наук*. – 1977. – № 5. – С. 51-57.

261. Валбис Я.А. Дефекты решетки и люминесценция монокристаллов  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. II. О природе люминесценции аддитивно окрашенных кристаллов /

Я.А. Валбис, П.А. Кулис, М.Е. Спрингис // Известия АН Латвийской ССР. Серия физических и технических наук. – 1979. – № 6. – С. 22-28.

262. Photoconversion of F-type centers in thermochemically reduced MgO single crystals / R. Gonzalez, M.A. Monge, J.E. Munoz Santiuste, R. Pareja, Y. Chen, E. Kotomin, M.M. Kukla, A.I. Popov // Phys. Rev. B. – 1999. – V. 59. – No. 7. – P. 4786-4790.

263. Photoluminescence properties of additively coloured MgO: I. Effects of uniaxial stress and ODMR / P. Edel, B. Henderson, Y. Merle d' Aubigne, R. Romestain, L.A. Kappers // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1979. – V. 12. – P. 5245-5253.

264. Экзоэлектронная эмиссия анионодефектной двуокиси циркония / В.С. Кортов, Ю.М. Полежаев, А.И. Гаприндашвили, А.Л. Шаляпин // Неорганические материалы. – 1975. – Т. 11. – № 2. – С. 257-260.

265. Melt processing of alumina in graphite ambient for dosimetric applications / K.P. Muthe, M.S. Kulkarni, N.S. Rawat, D.R. Mishra, B.C. Bhatt, Ajay Singh, S.K. Gupta // Journal of Luminescence. – 2008. – V. 128. – P. 445-450.

266. Characterization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals grown by the laser-heated pedestal growth technique for potential use in radiation dosimetry / D. Bloom, D.R. Evans, S.A. Holmstrom, J.C. Polf, S.W.S. McKeever, V. Whitley // Radiation Measurements. – 2003. – V. 37. – P. 141-149.

267. An alternative method of preparation of dosimetric grade  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C by vacuum-assisted post-growth thermal impurification technique / M.S. Kulkarni, D.R. Mishra, K.P. Muthe, Ajay Singh, M. Roy, S.K. Gupta, S. Kannan // Radiation Measurements. – 2005. – V. 39. – P. 277-282.

268. Chen Y. Defect cluster centers in MgO / Y. Chen, R.T. Williams, W.A. Sibley // Phys. Rev. – 1969. – V. 182. – P. 960-964.

269. Sibley W.A. A study of the effect of deformation on the ESR, luminescence, and absorption of MgO single crystals / W.A. Sibley, J.L. Kolopus, W.C. Mallard // Phys. Stat. Sol. (b). – 1969. – V. 31. – P. 223-231.

270. Способ получения профилированных монокристаллов оксида алюминия

для термолюминесцентной дозиметрии: А. с. 1340365 СССР: МКИ GOIT I/II. / Л.М. Затуловский, Д.Я. Кравецкий, М.С. Аксельрод, В.С. Кортов, И.И. Мильман, В.И. Готлиб, В.Р. Бичев, К.К. Шварц (СССР). – № 4073772/31-25; заявл. 19.06.86; опубл. 23.09.1987, Бюл. № 35. – 5 с.

271. Способ обработки вещества твердотельного детектора ионизирующих излучений на основе оксида алюминия: А. с. 1347729 СССР: МКИ GOIT I/II. / В.С. Кортов, И.И. Мильман, А.И. Сюрдо, М.С. Аксельрод, Ю.Д. Афонин (СССР). – № 4042240/18-25; заявл. 24.03.86; опубл. 23.09.1987, Бюл. № 35. – 6 с.

272. Вещество для твердотельного дозиметра: А. с. 1072461 СССР: МКИ GOIT I/II. / М.С. Аксельрод, В.С. Кортов, И.И. Мильман, А.И. Мунчаев, А.П. Чиркин (СССР). – № 3472355/18-25; заявл. 19.07.82; опубл. 15.12.84, Бюл. № 46. – 5 с.

273. Способ термической обработки вещества твердотельного детектора ионизирующих излучений на основе оксида алюминия: А. с. 993728 СССР: МКИ GOIT I/II. / М.С. Аксельрод, А.Ф. Зацепин, В.С. Кортов, И.И. Мильман (СССР). – № 3314844/18-25; заявл. 03.06.81; опубл. 15.12.84, Бюл. № 46. – 6 с.

274. Профилированные легированные углеродом монокристаллы окиси алюминия для термолюминесцентных дозиметрических детекторов / М.С. Аксельрод, В.С. Кортов, И.И. Мильман, Е.А. Горелова, А.А. Борисов, Л.М. Затуловский, Д.Я. Кравецкий, И.Е. Березина, Н.К. Лебедев // Известия АН СССР. Серия «Физическая». – 1988. – Т. 52. – № 10. – С. 1981-1984.

275. Highly sensitive thermoluminescence anion defective  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C single crystals detectors / M.S. Akselrod, V.S. Kortov, D.J. Kravetsky, V.I. Gotlib // Radiation Protection Dosimetry. – 1990. – V. 32. – P. 15-20.

276. Akselrod M.S. Preparation and properties of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C / M.S. Akselrod, V.S. Kortov, E.A. Gorelova // Radiation Protection Dosimetry. – 1993. – V. 47. – No. ¼. – P. 159-164.

277. Детектор термолюминесцентный дозиметрический ТЛД-500К. Технические условия ТУ 2655-006-02069208-95. – Введ. 1995-12-01. –

Екатеринбург, 1995. – 30 с.

278. Akselrod M.S. Thermoluminescent and exoemission properties of new high-sensitivity TLD  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ :C crystals / M.S. Akselrod, V.S. Kortov // Radiation Protection Dosimetry. – 1990. – V. 33. – No. ¼. – P. 123-126.

279. Hole-induced exoelectron emission and luminescence of corundum doped with Mg / V.S. Kortov, T.S. Bessonova, M.S. Alselrod, I.I. Milman // Phys. Stat. Sol. (a). – 1985. – V. 87. – No. 2. – P. 629-639.

280. Kortov V.S. Some new data on thermoluminescent properties of dosimetric  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  crystals / V.S. Kortov, I.I. Milman // Radiation Protection Dosimetry. – 1996. – V. 65. – P. 179-184.

281. Кортков В.С. Термостимулированная люминесценция дозиметрических кристаллов  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  / В.С. Кортков, И.И. Мильман // Известия вузов. Серия «Физика». – 1996. – Т.39. – № 11. – С. 145-161.

282. Автоматизированная система контроля чувствительности термолюминесцентных детекторов / М.С. Аксельрод, А.П. Гурьяшин, А.К. Кильметов, Г.Б. Черлов, А.С. Шеин, Л.В. Крылаткова, Л.М. Нусинзон, О.С. Трапезников // IX юбилейная научно-практическая конференция Уральского политехнического института им. С.М. Кирова (Тезисы докладов секций физико-технического факультета). – 1990. – С. 34-35.

283. Kotov Yu.A. Electric explosion of wires as a method for preparation of nanopowders / Yu. A. Kotov // J. Nanoparticle Research. – 2003. – V. 5. – P. 539-550.

284. Banin V.E. Principles of pulsed compaction of ceramic nano-sized powders / V.E. Banin, S. Paranin, A. Nozdrin // Key Engineering Materials. – 1997. – V. 132-136. – P. 400-403.

285. Износостойкость керамик с тонкой структурой на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , допированного магнием, титаном и цирконием / В.Б. Брагин, В.В. Иванов, О.Ф. Иванова, С.Ю. Ивин, А.С. Кайгородов, С.И. Киряков, Ю.А. Котов, А.И. Медведев, А.М. Мурзакаев, П.Ф. Нешков, В.С. Постников, В.Р. Хрустов, А.К. Штольц // Перспективные материалы. – 2004. – № 6. – С. 48-56.

286. Rao C.N.R. Science and technology of nanomaterials: current status and future prospects / C.N.R. Rao, A.K. Cheetham // *J. Mater. Chem.* – 2001. – V. 11. – P. 2887-2894.
287. Суздалев И.П. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И.П. Суздалев. – М.: КомКнига, 2006. – 592 с.
288. Zhang J.Z. Optical properties and spectroscopy of nanomaterials / J.Z. Zhang. – Singapore: World Scientific, 2009. – 383 p.
289. Smothers W.J. Sintering and grain growth of alumina / W.J. Smothers, H.J. Reynolds // *J. of American Ceramic Society.* – 1954. – V. 37. – No. 12. – P. 588-595.
290. Fabrication of Mg- and Ti-doped submicron-grained alpha-alumina-based ceramics / V.V. Ivanov, S.Yu. Ivin, A.I. Medvedev, S.N. Paranin, V.R. Khrustov, A.K. Shtol'tz // *Inorganic Materials.* – 2001. – V. 37. – No. 2. – P. 194-201.
291. Блюменталь У.Б. Химия циркония / У.Б. Блюменталь. – М.: Изд. иностр. лит., 1963. – 342 с.
292. Nanocrystalline tetragonal zirconium oxide stabilization at low temperatures by using rare earth ions:  $\text{Sm}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  / W. Cordova-Martinez, E. de la Rosa-Cruz, L.A. Diaz-Torres, P. Salas, A. Montoya, M. Avendano, R.A. Rodriguez, O. Barbosa-Garcia // *Optical Materials.* – 2002. – V. 20. – P. 263-271.
293. Ganduglia-Pirovano M.V. Oxygen vacancies in transition metal and rare earth oxides: Current state of understanding and remaining challenges / M.V. Ganduglia-Pirovano, A. Hofmann, J. Sauer // *Surface Science Reports.* – 2007. – V. 62. – P. 219-270.
294. Соединения переменного состава / Под ред. Б.Ф. Ормонта. – Л.: Химия, 1969. – 519 с.
295. McCullough J.D. The crystal structure of baddelleyite / J.D. McCullough, K.N. Trueblood // *Acta Crystallographica.* – 1959. – V. 12. – P. 507-511.
296. Минералы. Справочник. Том 2. Выпуск II. Простые окислы / Под ред. Ф.В. Чухрова, Э.М. Бонштедт-Куплетской. – М.: Наука, 1965. – 344 с.



297. Vollath D. Plasma synthesis of nanopowders / D. Vollath // *J. Nanopart. Res.* – 2008. – V. 10. – P. 39-57.

298. Лазарев В.Б. Химические и физические свойства простых оксидов металлов / В.Б. Лазарев, В.Р. Соболев, И.С. Шаплыгин. – М.: Наука, 1983. – 239 с.

299. Hazen R.M. Effects of temperature and pressure on the cell dimension and X-ray temperature factors of periclase / R.M. Hazen // *American Mineralogist.* – 1976. – V. 61. – P. 266-271.

300. Formation of anion-vacancy clusters and nanocavities in thermochemically reduced MgO single crystals / M.A. Monge, A.I. Popov, C. Ballesteros, R. Gonzalez, Y. Chen, E.A. Kotomin // *Phys. Rev. B.* – 2000. – V. 62. – No. 14. – P. 9299-9304.

301. Hall W.H. The diffraction pattern of cold worked metals: I. The nature of extinction / W.H. Hall, G.K. Williamson // *Proc. Phys. Soc. London. Sect. B.* – 1951. – V. 64. – Part 11. – No. 383 B. – P. 937-946.

302. Ремпель А.А. Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов / А.А. Ремпель // *Успехи химии.* – 2007. – Т. 76. – Вып. 5. – С. 474-500.

303. Автоматизированная экспериментальная установка для исследования релаксационных процессов в твердых телах методом термолюминесценции / С.В. Никифоров, А.К. Кильметов, И.И. Мильман, В.С. Кортов / *Урал. гос. техн. ун-т.* – Екатеринбург, 1996. – 16 с. – Деп. в ВИНТИ 1996, № 2054.

304. Контроль качества детекторов излучений для радиационной дефектоскопии / И.И. Мильман, С.В. Никифоров, В.С. Кортов, А.К. Кильметов // *Дефектоскопия.* – 1996. – № 11. – С. 64-70.

305. Botter-Jensen L. Luminescence techniques: instrumentation and methods / L. Botter-Jensen // *Radiation Measurements.* – 1997. – V. 27. – P. 749-768.

306. Оптически-индуцированные эффекты в термолюминесценции дозиметрических кристаллов анион-дефектного корунда / В.С. Кортов, И.И. Мильман, Е.В. Моисейкин, С.В. Никифоров // *Журнал прикладной спектроскопии.* – 2004. – Т. 71. – № 2. – С. 227-230.

307. Automated system for red/blue thermoluminescence and optically stimulated luminescence measurement / T. Hashimoto, T. Nakagawa, D.-G. Hong, M. Takano // *J. of Nuclear Science and Technology*. – 2002. – V. 39. – No. 1. – P. 108-109.

308. Устройство для измерения дозиметрического сигнала оптически стимулированной люминесценции: Пат. 2310889 Рос. Федерация: МПК G01T1/10 / Мильман И.И., Никифоров С.В., Моисейкин Е.В., Ревков И.Г.; патентообладатель ГОУ ВПО Уральский государственный технический университет – УПИ. – № 2006128685/28; заявл. 07.08.2006; опубл.: 20.11.2007, Бюл. № 32.

309. Parameters of the electron beams generated by the RADAN-220 and RADAN-EXPERT accelerators / V.N. Afanas'ev, V.B. Bychkov, V.D. Lartsev, V.P. Pudov, V.I. Solomonov, S.A. Shunailov, V.V. Generalova, A.A. Gromov // *Instruments and Experimental Techniques*. – 2005. – V. 48. – P. 641-645.

310. Zinkle S.J. Defect production in ceramics / S.J. Zinkle, C. Kinoshita // *Journal of Nuclear Materials*. – 1997. – V. 251. – P. 200-217.

311. Martin J.E. Physics for radiation protection / J.E. Martin. – Chichester: Wiley, 2013. – 659 p.

312. Соломонов В.И. Импульсная катодолюминесценция конденсированных сред: дис....д-ра физ.-мат. наук: 01.04.05 / В.И. Соломонов; Институт электрофизики УрО РАН. – Екатеринбург, 1996. – 267 с.

313. Соломонов В.И. О механизме возбуждения и структуре полос импульсной катодолюминесценции примесных ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  в минералах / В.И. Соломонов, С.Г. Михайлов, А.М. Дейкун // *Оптика и спектроскопия*. – 1996. – Т. 80. – № 3. – С. 447-458.

314. A high-temperature accessory for measurements of the spectral characteristics of thermoluminescence / A.S. Vokhmintsev, M.G. Minin, D.V. Chaykin, I.A. Weinstein // *Instruments and Experimental Techniques*. – 2014. – V. 57. – P. 369-373.

315. Spectrally resolved thermoluminescence measurements in fluorescence spectrometer / A.S. Vokhmintsev, M.G. Minin, A.M.A. Henaish, I.A. Weinstein // *Measurement*. – 2015. – V. 66. – P. 90–94.

316. Stashans A. Calculation of the ground and excited states of F-type centers in corundum crystals / A. Stashans, E. Kotomin, J.-L. Calais. // *Phys. Rev. B.* – 1994. – V. 49. – No. 21. – P. 14854-14858.

317. Calculation of the geometry and optical properties of  $F_{Mg}$  centers and dimers ( $F_2$ -type) centers in corundum crystals / E.A. Kotomin, A. Stashans, L.N. Kantorovich, A.I. Lifshitz, A.I. Popov, I.A. Tale, J.-L. Calais // *Phys. Rev. B.* – 1995. – V. 51. – No. 14. – P. 8770-8778.

318. Photoluminescence character of Xe ion irradiated sapphire / S. Yin, E. Xie, C. Zhang, Z. Wang, L. Zhou, Y. Ma, C. Yao, H. Zang, C. Liu, Y. Sheng, J. Gou // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.* – 2008. – V. 266. – P. 2998-3001.

319. Pogatshnik G.S. A model of lattice defects in sapphire / G.S. Pogatshnik, Y. Chen, B.D. Evans // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* – 1987. – Vol. 34. – No. 6. – P. 1709-1712.

320. La S.Y. The  $F^+$ -center in reactor-irradiated aluminium oxide / S.Y. La, R.H. Bartram, R.T. Cox // *J. Phys. Chem. Sol.* – 1973. – V. 34. – No. 6. – P. 1079-1086.

321. Вайнштейн И.А. Температурное поведение полосы 6,05 eV в спектрах оптического поглощения кислород-дефицитного корунда / И.А. Вайнштейн, В.С. Кортвов // *Физика твердого тела.* – 2000. – Т. 42. – Вып. 7. – С. 1223-1229.

322. Weinstein I.A. The shape and the temperature dependence of the main band in UV absorption spectra of TLD-500 dosimetric crystals / I.A. Weinstein, V.S. Kortov // *Radiation Measurements.* – 2001. – V. 33. – P. 763-767.

323. Oxygen vacancy in  $Al_2O_3$ : Photoluminescence study and first-principle simulation / V.A. Pustovarov, T.V. Perevalov, V.A. Gritsenko, T.P. Smirnova, A.P. Yelisseyev // *Thin Solid Films.* – 2011. – V. 519. – P. 6319-6322.

324. Oxygen deficiency defects in amorphous  $Al_2O_3$  / T.V. Perevalov, O.E. Tereshenko, V.A. Gritsenko, V.A. Pustovarov, A.P. Yelisseyev, C. Park, J.H. Han, C. Lee // *J. Appl. Phys.* – 2010. – V. 108. – P. 013501.

325. Бессонова Т.С. О природе и механизме синего свечения кристаллов корунда: новая точка зрения / Т.С. Бессонова, А.С. Забара // *Проблемы ядерной*

физики и космических лучей: Республ. межвед. науч.-тех. сб. – Харьков: Вища школа, 1987. – Вып. 28. – С. 58-63.

326. Choi S. Electronic states of F-type centres in oxide crystals: a new picture / S. Choi, T. Takeuchi // *Phys. Rev. Lett.* – 1983. – V. 50. – P. 1474-1477.

327. Сюрдо А.И. Радиационно-оптические и эмиссионные свойства широкозонных анионодефектных оксидов с пониженной симметрией: дис....д-ра физ.-мат. наук : 01.04.07 / А.И. Сюрдо; Урал. федер. ун-т им. первого Президента России Б. Н. Ельцина. – Екатеринбург, 2007. – 405 с.

328. Surdo A.I. Luminescence of F and F<sup>+</sup>- centers in corundum upon excitation in the interval from 4 to 40 eV / A.I. Surdo, V.S. Kortov, V.A. Pustovarov // *Radiation measurements.* – 2001. – V. 33. – No. 5. – P. 587-591.

329. Transformation of the excitation energy in anion-defective corundum / A.I. Surdo, V.S. Kortov, V.A. Pustovarov, V.Yu. Yakovlev // *Radiation Protection Dosimetry.* – 2002. – V. 100. – Nos. 1-4. – P. 171-174.

330. 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. – Nos. 4-6. – P. 667-671.

331. Luminescence in anion-defective  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystals over the nano-, micro- and millisecond intervals / A.I. Surdo, V.A. Pustovarov, V.S. Kortov, A.S. Kishka, E.I. Zinin // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A.* – 2005. – V. 543. – No. 1. – P. 234-238.

332. UV luminescence of F-centers in aluminum oxide / A.I. Surdo, V.S. Kortov, V.A. Pustovarov, V.Yu. Yakovlev // *Phys. Stat. Sol. (c).* – 2005. – V. 2. – No. 1. – P. 527-530.

333. Relaxation processes in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystals with F<sup>+</sup>- and F-centers during pulse excitation by electrons and synchrotron radiation / A.I. Surdo, V.S. Kortov, V.A. Pustovarov, V.Yu. Yakovlev // *Известия Вузов. Серия «Физика».* – 2006. – № 10. – С. 103-106.

334. Соловьев С.В. Термо-фотоиндуцированное преобразование центров

люминесценции в анион-дефектных кристаллах  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  / С.В. Соловьев, И.И. Мильман, А.И. Сюрдо // Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54. – Вып. 4. – С. 683-690.

335. Effect of neutron irradiation and subsequent annealing on the optical characteristics of sapphire / M.F. Zhang, H.L. Zhang, J.C. Han, H.X. Guo, C.H. Xu, G.B. Ying, H.T. Shen, N.N. Song // Physica. – 2011. – No. 406. – P. 494-497.

336. Itou M. Reversible photoinduced interconversion of color centers in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  prepared under vacuum / M. Itou, A. Fujiwara, T. Uchino // J. Phys. Chem. – 2009. – Vol. 113. – P. 20949-20957.

337. Optical properties of complex anion vacancy centres and photo-excited electronic processes in anion defective  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  // I.A. Tale, T.M. Pitters, M. Barboza-Flores, R. Perez-Salas, R. Aceves, M. Springis // Radiation Protection Dosimetry. – 1996. – V. 65. – Nos. 1-4. – P. 235-238.

338. Сюрдо А.И. Генерация агрегатных F-центров при облучении корунда быстрыми электронами / А.И. Сюрдо, В.С. Кортков, И.И. Мильман // Письма в ЖТФ. – 1985. – Т. 11. – № 15. – С. 943-947.

339. Kortov V.S. Radiation-induced transformations of luminescence centers in anion-defective alumina crystals under high-dose irradiations / V.S. Kortov, V.A. Pustovarov, T.V. Shtang // Nuclear Instruments and Method in Physics Research B. – 2015. – V. 353. – P. 42-45.

340. Kortov V.S. Photoluminescence of anion-defective alumina single crystals exposed to high-dose gamma-radiation / V.S. Kortov, V.A. Pustovarov, T.V. Shtang // Journal of Luminescence. – 2016. – V. 169. – P. 24-28.

341. Uenaka Y. Photoexcitation, trapping, and recombination processes of the F-type centers in lasing MgO microcrystals / Y. Uenaka, T. Uchino // Phys. Rev. B. – 2011. – V. 83. – P. 195108.

342. Портнягин А.С. Нестационарные процессы и эффекты электрического поля в люминесценции кристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ : дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / А.С. Портнягин; Уральский политехнический институт имени С.М. Кирова. –

Свердловск, 1989. – 197 с.

343. Моисейкин Е.В. Интерактивное взаимодействие ловушек в кристаллах анион-дефектного оксида алюминия: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Е.В. Моисейкин; Урал. федер. ун-т им. первого Президента России Б. Н. Ельцина. – Екатеринбург, 2011. – 126 с.

344. Бессонова Т.С. Радиационные процессы в кристаллах корунда / Т.С. Бессонова // Проблемы ядерной физики и космических лучей: Республ. межвед. науч.-тех. сб. – Харьков: Вища школа, 1982. – Вып. 16. – С. 3-16.

345. Thermoluminescence study of aluminum oxide doped with terbium and thulium / V.S.M. Barros, W.M. de Azevedo, H.J. Khoury, M.E.A. Andrade, P. Linhares Filho // Radiation Measurements. – 2010. – V. 45. – P. 435-437.

346. Влияние примесей на радиационно-оптические процессы в рубине / Т.С. Бессонова, М.П. Станиславский, В.Я. Хаимов-Мальков, А.И. Собко // Журнал прикладной спектроскопии. – 1979. – Т. 30. – Вып.5. – С. 829-835.

347. Оптические эффекты в рубине и лейкосапфире при электронном облучении / Т.С. Бессонова, М.П. Станиславский, В.И. Туманов, В.Я. Хаимов-Мальков // Известия АН СССР. Серия «Физическая». – 1974. – Т. 38. – № 6. – С. 1201-1204.

348. Радиолюминесценция лейкосапфира и рубина при электронном возбуждении / Т.С. Бессонова, М.П. Станиславский, В.И. Туманов, В.Я. Хаимов-Мальков // Оптика и спектроскопия. – 1974. – Т. 37. – Вып. 2. – С. 279-284.

349. О закономерностях вхождения хрома в кристаллы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  / В.Т. Грицына, Т.А. Базилевская, Е.Р. Добровинская, Л.А. Литвинов, В.В. Пищик // Журнал прикладной спектроскопии. – 1981. – Т. 35. – Вып. 4. – С. 742-744.

350. Тушение термолюминесценции фотовозбужденных кристаллов  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$  / В.Т. Грицына, Т.И. Войценья, Е.Р. Добровинская, А.В. Сикора // Украинский физический журнал. – 1980. – Т. 25. – № 5. – С. 714-718.

351. Anomalous R-line behaviour in nanocrystalline  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$  / S.V. Bulyarskii, A.E. Kozhevin, S.N. Mikov, V.V. Prihodko // Phys. Stat. Sol. (a). – 2000. – V. 180. –

P. 555-560.

352. Yoshimura E.M. Correlation of optically stimulated luminescence and thermoluminescence of  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe,Mg,Cr}$  crystals / E.M. Yoshimura // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 2007. – V. 580. – P. 606-609.

353. Luminescent vacuum ultraviolet spectroscopy of  $\text{Cr}^{3+}$  ions in nanostructured aluminum oxide / V.A. Pustovarov, V.S. Kortov, S.V. Zvonarev, A.I. Medvedev // Journal of Luminescence. – 2012. – V. 132. – P. 2868-2873.

354. Москвин Н.А. Центры окраски и люминесценции в кристаллах корунда с титаном / Н.А. Москвин, В.А. Сандуленко, Е.А. Сидорова // Журнал прикладной спектроскопии. – 1980. – Т. 32. – Вып. 6. – С. 1017-1022.

355. Белых И.Г. Электролюминесценция монокристаллов корунда с титаном / И.Г. Белых // Журнал прикладной спектроскопии. – 1992. – Т. 57. – № 1-2. – С. 167-168.

356. Mehta S.K. Luminescence and colour centres in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Si,Ti}$  / S.K. Mehta, S. Sengupta // Nuclear Instruments and Methods. – 1979. – V. 164. – P. 349-354.

357. Бессонова Т.С. Влияние термических обработок и облучения на спектры поглощения Ti- и Si-корунда / Т.С. Бессонова, М.П. Станиславский, В.Я. Хаимов-Мальков // Оптика и спектроскопия. – 1976. – Т. 41. – Вып. 1. – С. 152-154.

358. Термостимулированная люминесценция и поглощение  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$  / С.Ф. Квятковский, В.С. Коневский, Е.В. Кривоносов, Л.А. Литвинов // Журнал прикладной спектроскопии. – 1989. – Т. 51. – № 1. – С. 90-94.

359. Ultraviolet laser excited luminescence of Ti-sapphire / L.E. Bausa, I. Vergara, F. Jaque, J. Garcia Sole // J. Phys.: Condens. Matter. – 1990. – V. 2. – P. 9919-9925.

360. Thermal effects on the optical spectra of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$  / R.C. Powell, G.E. Venikouas, X. Lin, J.K. Tyminski // J. Chem. Phys. – 1986. – V. 84. – No. 2. – P. 662-665.

361. Surdo A.I. Luminescence of anion-defective corundum with titanium impurity / A.I. Surdo, V.S. Kortov, F.F. Sharafutdinov // Radiation Protection Dosimetry. – 1999. – V. 84. – Nos. 1-4. – P. 261-263.

362. Role of  $Ti^{4+}$  in the luminescence process of  $Al_2O_3:Si,Ti$  / P.S. Page, B.S. Dhabekar, B.C. Bhatt, A.R. Dhoble, S.V. Godbole // *Journal of Luminescence*. – 2010. – V. 130. – P. 882-887.

363. Studies of concentration dependences in the luminescence of Ti-doped  $Al_2O_3$  / V.B. Mikhailik, P.C.F. di Stefano, S. Henry, H. Kraus, A. Lynch, V. Tsybul'skiy, M.A. Verdier // *J. of Appl. Phys.* – 2011. – V. 109. – P. 053116.

364. Photoluminescence and thermoluminescence of titanium ions in sapphire crystals / G. Molnar, M. Benabdesselam, J. Borossay, D. Lapraz, P. Iacconi, V.S. Kortov, A.I. Surdo // *Radiation Measurements*. – 2001. – V. 33. – P. 663-667.

365. Thermally stimulated luminescence and fluorescence of  $\alpha-Al_2O_3:Cr^{3+}$  samples (ruby) / D. Lapraz, P. Iacconi, D. Daviller, B. Guilhot // *Phys. Stat. Sol. (a)*. – 1991. – V. 126. – P. 521-531.

366. Low-temperature spectroscopic and scintillation characterisation of Ti-doped  $Al_2O_3$  / V.B. Mikhailik, H. Kraus, M. Balcerzyk, W. Czarnacki, M. Moszynski, M.S. Mykhaylyk, D. Wahl // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*. – 2005. – V. 546. – P. 523-534.

367. Evans B.D. Optical properties of lattice defects in  $\alpha-Al_2O_3$  / B.D. Evans, G.J. Pogatshnik, Y. Chen // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. – 1994. – V. 91. – P. 258-262.

368. Akselrod M.S. Fluorescent nuclear track detector technology – a new way to do passive solid state dosimetry / M.S. Akselrod, C.J. Sykora // *Radiation Measurements*. – 2011. – V. 46. – P. 1671-1679.

369. Akselrod M.S. Confocal fluorescent imaging of tracks from heavy charged particles utilizing new  $Al_2O_3:C,Mg$  crystals / M.S. Akselrod, R.C. Yoder, G.M. Akselrod // *Radiation Protection Dosimetry*. – 2006. – V. 119. – No. 1-4. – P. 357-362.

370. Akselrod M.S. New  $Al_2O_3:C,Mg$  crystals for radiophotoluminescent dosimetry and optical imaging / M.S. Akselrod, A.E. Akselrod // *Radiation Protection Dosimetry*. – 2006. – V. 119. – No. 1-4. – P. 218-221.

371. Thermoluminescence, optically stimulated luminescence and



radioluminescence properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C,Mg}$  / M.G. Rodriguez, G. Denis, M.S. Akselrod, T.H. Underwood, E.G. Yukihara // *Radiation Measurements*. – 2011. – V. 46. – P. 1469-1473.

372. UV-light induced luminescence processes in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bulk and nanosize powders / L. Trinkler, B. Berzina, D. Jakimovica, J. Grabis, I. Steins // *Optical Materials*. – 2010. – V. 32. – P. 789-795.

373. Highly sensitive thermoluminescent carbon doped nanoporous aluminium oxide detectors / W.M. de Azevedo, G.B. de Oliveira, E.F. da Silva Jr, H.J. Khoury, E.F. Oliveira de Jesus // *Radiation Protection Dosimetry*. – 2006. – V. 119. – No. 1-4. – P. 201-205.

374. Luminescence and thermoluminescence induced by gamma and UV-irradiation in pure and rare earth doped zirconium oxide / E. de la Rosa-Cruz, L.A. Diaz-Torres, P. Salas, D. Mendoza, J.M. Hernandez, V.M. Castano // *Optical Materials*. – 2002. – V. 19. – P. 195-199.

375. Thermoluminescence and optical characteristics of  $\text{ZrO}_2$  powder as a TL dosimeter / T. Rivera Montalvo, L. Olvera Tenorio, J. Azorin Nieto, A. Campero Celis, C. Velazquez Ordonez, R. Sosa Fonseca // *Radiation Effects and Defects in Solids*. – 2004. – V. 159. – P. 645-649.

376. The unusual variations of photoluminescence and afterglow properties in monoclinic  $\text{ZrO}_2$  by annealing / Z. Wang, J. Zhang, G. Zheng, Y. Liu, Y. Zhao // *Journal of Luminescence*. – 2012. – V. 132. – P. 2817-2821.

377. Intrinsic defect related luminescence in  $\text{ZrO}_2$  / K. Smits, L. Grigorjeva, D. Millers, A. Sarakovskis, J. Grabis, W. Lojkowski // *Journal of Luminescence*. – 2011. – V. 131. – P. 2058-2062.

378. Thermoluminescence and photoluminescence of  $\text{ZrO}_2$  nanoparticles / N. Salah, S.S. Habib, Z.H. Khan, F. Djouider // *Radiat. Phys. and Chem.* – 2011. – V. 80. – P. 923-928.

379. The origin of 2,7 eV blue luminescence band in zirconium oxide / T.V. Perevalov, D.V. Gulyaev, V.S. Aliev, K.S. Zhuravlev, V.A. Gritsenko,

A.P. Yelisseyev // *J. Appl. Phys.* – 2014. – V. 116. – P. 244109.

380. Identification of  $F^+$  centers in hafnia and zirconia nanopowders / E. Aleksanyan, M. Kirm, E. Feldbach, V. Harutyunyan [Электронный ресурс] / 2016. Режим доступа: <http://dx.doi.org/10.1016/j.radmeas.2016.01.001>.

381. Beta radiation induced thermoluminescence in pure  $ZrO_2$  prepared by sol–gel / V. Chernov, A. Belykh, R. Melendrez, M. Barboza-Flores // *J. of Non-Crystalline Solids.* – 2006. – V. 352. – P. 2543-2547.

382. Hsieh W.C. Thermoluminescence in  $ZrO_2$  with impurity of ZnO induced by UV radiation / W.C. Hsieh, C.S. Su // *Appl. Phys. A.* – 1994. – V. 58. – P. 459-465.

383. Photo-, thermo- and optically stimulated luminescence of monoclinic zirconia / V. Kiisk, L. Puust, K. Utt, A. Maaros, H. Mandar, E. Viviani, F. Piccinelli, R. Saar, U. Joost, I. Sildos // *Journal of Luminescence.* – 2016. – V. 174. – P. 49-55.

384. Petrik N.G. Laser-stimulated luminescence of yttria-stabilized cubic zirconia crystals / N.G. Petrik, D.P. Taylor, T.M. Orlando // *J. Appl. Phys.* – 1999. – V. 85. – P. 6770-6776.

385. Long lasting phosphorescent properties of Ti doped  $ZrO_2$  / Y. Cong, B. Li, B.F. Lei, W.L. Li // *Journal of Luminescence.* – 2007. – V. 126. – P. 822-826.

386. Effect of oxygen vacancy on phase transition and photoluminescence properties of nanocrystalline zirconia synthesized by the one-pot reaction / Y. Cong, B. Li, S.M. Yue, D. Fan // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – V. 113. – P. 13974-13978.

387. Luminescence of F and  $F^+$  centers in magnesium oxide / G.H. Rosenblatt, M.W. Rowe, G.P. Williams Jr., R.T. Williams // *Phys. Rev. B.* – 1989. – V. 39. – P. 10309-10318.

388. Kappers L.A.  $F^-$  and F-centers in magnesium oxide / L.A. Kappers, R.L. Kroes, E.B. Hensley // *Phys. Rev. B.* – 1970. – V. 1. – No. 10. – P. 4151-4157.

389. Comparative study of the luminescence properties of macro- and nanocrystalline MgO using synchrotron radiation / A.I. Popov, L. Shirmane, V. Pankratov, A. Lushchik, A. Kotlov, V.E. Serga, L.D. Kulikova, G. Chikvaidze, J. Zimmermann // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.* – 2013. –

V. 310. – P. 23-26.

390. Chen Y. Luminescence of the F<sup>+</sup>-center in MgO / Y. Chen, J.L. Kolopus, W.A. Sibley // *Phys. Rev.* – 1969. – V. 186. – P. 865-870.

391. Point defects in magnesium oxide / J.E. Wertz, G.S. Saville, L. Hall, P. Auzins // *Proc. Brit. Ceramics Soc.* – 1964. – No. 1. – P. 59-70.

392. Henderson B. Dose dependence of F-center production by fast neutrons in magnesium oxide / B. Henderson, R.D. King // *Phil. Mag.* – 1966. – V. 13. – No. 126. – P. 1149-1156.

393. O'Connell D.O. Uniaxial stress and polarisation studies of F<sub>2</sub> centre luminescence in MgO / D.O. O'Connell, B. Henderson, J.M. Bolton // *Solid State Communications.* – 1981. – V. 38. – P. 283-285.

394. Bolton J.M. Photoluminescence of F<sub>2</sub><sup>2+</sup> centres in additively coloured magnesium oxide / J.M. Bolton, B. Henderson, D.O. O'Connell // *Solid State Communications.* – 1981. – V. 38. – P. 287-290.

395. Excitation of different chromium centres by synchrotron radiation in MgO:Cr single crystals / E. Shablonin, A.I. Popov, A. Lushchik, A. Kotlov, S. Dolgov // *Physica B.* – 2015. – V. 477. – P. 133-136.

396. Chander H. Development of nanophosphors – a review / H. Chander // *Material Science and Engineering R.* – 2005. – V. 49. – P. 113-155.

397. Kortov V.S. Nanophosphors and outlooks for their use in ionizing radiation detection / V.S. Kortov // *Radiation Measurements.* – 2010. – V.45. – P. 512-515.

398. Pradhan A.S. Thermal quenching and two peak method – influence of heating rates in TLDs / A.S. Pradhan // *Radiation Protection Dosimetry.* – 1996. – V. 65. – Nos. 1-4. – P. 73-78.

399. Kortov V.S. The effect of deep traps on the main features of thermoluminescence in dosimetric  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystals / V.S. Kortov, I.I. Milman, S.V. Nikiforov // *Radiation Protection Dosimetry.* – 1999. – V. 84. – Nos. 1-4. – P. 35-38.

400. Кортов В.С. Природа аномалий термолюминесцентных свойств

дозиметрических кристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  / В.С. Кортков, И.И. Мильман, С.В. Никифоров // Известия Вузов. Серия «Физика». – 2000. – № 3. – С. 55-65.

401. Specific features of luminescence of radiation-colored  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  single crystals / V.S. Kortov, S.V. Nikiforov, I.I. Milman, E.V. Moiseykin // Radiation Measurements. – 2004. – V. 38. – Nos. 4-6. – P. 451-454.

402. Роль глубоких ловушек в люминесценции анион-дефектных кристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  / И.И. Мильман, Е.В. Моисейкин, С.В. Никифоров, С.В. Соловьев, И.Г. Ревков, Е.Н. Литовченко // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50. – Вып. 11. – С. 1991-1995.

403. Люминесцентные и дозиметрические свойства наноструктурной керамики на основе оксида алюминия / В.С. Кортков, С.В. Никифоров, Е.В. Моисейкин, А.С. Вохминцев, А.Г. Симанов // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55. – Вып. 10. – С. 1973-1978.

404. Соловьев С.В. Люминесценция анион-дефектных кристаллов корунда в интервале температур 300-900 К: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / С.В. Соловьев; Урал. федер. ун-т им. первого Президента России Б. Н. Ельцина. – Екатеринбург, 2012. – 137 с.

405. Soloviev S.V. Calculation of kinetic parameters high-temperature TL peaks of anion-defective corundum / S.V. Soloviev, I.I. Milman, A.I. Surdo. // Известия Вузов. Серия «Физика». – 2012. – № 1/3. – С. 215-218.

406. Термолюминесценция анион-дефектных монокристаллов оксида алюминия после высокодозного облучения наносекундными импульсами электронов / С.В. Никифоров, В.С. Кортков, С.В. Звонарев, Е.В. Моисейкин // Журнал технической физики. – 2014. – Т. 84. – Вып. 2. – С. 92-97.

407. Basic thermoluminescent and dosimetric properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  irradiated by pulse intensive electron beam / S.V. Nikiforov, V.S. Kortov, S.V. Zvonarev, E.V. Moiseykin, M.G. Kazantseva // Radiation Measurements. – 2014. – V. 71. – P. 74-77.

408. Nikiforov S.V. Dosimetric response for crystalline and nanostructured aluminium oxide to a high-current pulse electron beam / S.V. Nikiforov, V.S. Kortov // *Radiation Protection Dosimetry*. – 2014. – V. 162. – Nos. 1-2. – P. 92-95.

409. Akselrod A.E. Correlation between OSL and distribution of TL traps in  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  / A.E. Akselrod, M.S. Akselrod // *Radiation Protection Dosimetry* – 2002. – V. 100. – P. 217-220.

410. Корттов В.С. Особенности кинетики термостимулированной люминесценции кристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  с дефектами / В.С. Корттов, И.И. Мильман, С.В. Никифоров // *Физика твердого тела*. – 1997. – Т. 39. – Вып. 9. – С. 1538-1543.

411. Biswas R.H. Effect of optical bleaching on the dosimetric TL peak in  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  for blue and UV emissions / R.H. Biswas, B.C. Bhatt, A.K. Singhvi // *Radiation Measurements*. – 2013. – V. 59. – P. 37-43.

412. Фототрансферная термолюминесценция в анион-дефектных кристаллах  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  / В.С. Корттов, И.И. Мильман, С.В. Никифоров, Е.В. Моисейкин, М.М. Овчинников // *Физика твердого тела*. – 2004. – Вып. 12. – С. 2143-2147.

413. Pashchenko L.P. Thermoluminescence  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  detectors (TLD-500K): Some results of a long-term testing / L.P. Pashchenko, M. Barboza-Flores // *Radiation Measurements*. – 1995. – V. 24. – P. 427-429.

414. Kortov V.S. Thermoluminescent and dosimetric properties of anion-defective  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  single crystals with filled deep traps / V.S. Kortov, I.I. Milman, S.V. Nikiforov // *Radiation Protection Dosimetry*. – 2002. – V. 100. – Nos. 1-4. – P. 75-78.

415. Механизм люминесценции F-центров в анион-дефектных монокристаллах оксида алюминия / В.С. Корттов, И.И. Мильман, С.В. Никифоров, В.Е. Пеленев // *Физика твердого тела*. – 2003. – Т. 45. – Вып. 7. – С. 1202-1208.

416. Weinstein I.A.  $\text{F} \rightarrow \text{F}^+$ -centers transformations in mechanisms of sensitization of TLD-500 / I.A. Weinstein, V.E. Pelenev // *Radiation Measurements*. – 2004. – V. 38. – P. 421-425.

417. Weinstein I.A. The effect of thermally stimulated photoconversion of oxygen centres on the sensitivity of TLD-500 dosimetric crystals / I.A. Weinstein, V.E. Pelenev,

V.S. Kortov // *Radiation Protection Dosimetry*. – 2002. – V. 100. – Nos. 1-4. – P. 159-162.

418. Specific features of 3,8-eV emission in TL spectra of oxygen-deficient corundum / I. A. Weinstein, V.E. Pelenev, V.S. Kortov, Orozbek uulu Askar // *Phys. Stat. Sol. (c)*. – 2005. – V. 2. – No. 1. – P. 523-526.

419. Influence of thermobeam processing on thermoluminescence and optically stimulated luminescence properties of the solid-state detector of ionizing radiation on the basis of anion-defective corundum / E.N. Litovchenko, S.V. Soloviev, I.I. Milman, E.V. Moiseikin, A.I. Surdo // *Известия высших учебных заведений. Серия «Физика»*. – 2012. – Т. 55. – № 11/3. – С. 105-109.

420. Власов М.И. Радиационно-оптические, люминесцентные и дозиметрические свойства анионодефицитного оксида алюминия в макро- и наноструктурированном состоянии: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / М.И. Власов; Урал. федер. ун-т им. первого Президента России Б. Н. Ельцина. – Екатеринбург, 2016. – 182 с.

421. Chen R. The strongly superlinear dose dependence of thermoluminescence in synthetic quartz / R. Chen, X.H. Yang, S.W.S. McKeever // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 1988. – V. 21. – P. 1452-1457.

422. Salah N. Thermoluminescence of nanocrystalline LiF:Mg,Cu,P / N. Salah, P.D. Sahare, A.A. Rupasov // *Journal of Luminescence*. – 2007. – V. 124. – P. 357-364.

423. Nanoparticles of BaSO<sub>4</sub>:Eu for heavy-dose measurements / N. Salah, S.S. Habib, Z.H. Khan, S. Al-Hamedi, S.P. Lochab // *Journal of Luminescence*. – 2009. – V. 129. – P. 192-196.

424. Thermoluminescence and photoluminescence study of nanocrystalline Ba<sub>0.97</sub>Ca<sub>0.03</sub>SO<sub>4</sub>:Eu / S.P. Lochab, P.D. Sahare, R.S. Chauhan, Numan Salah, Ranju Ranjan, A. Pandey // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2007. – V. 40. – P. 1343-1350.

425. Kitis G. A simple method to correct for the temperature lag in TL glow-curve measurements / G. Kitis, J.W.N. Tuyn // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 1998. – V. 31. – P. 2065-2073.

426. Kitis G. Confirmation of the influence of thermal quenching on the initial rise method in  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  / G. Kitis // *Phys. Stat. Sol. (a)*. – 2002. – V. 191. – P. 621-627.

427. Agersnap Larsen N. Thermally stimulated conductivity and thermoluminescence from  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  / N. Agersnap Larsen, L. Better-Jensen, S.W.S. McKeever // *Radiation Protection Dosimetry*. – 1999. – V. 84. – Nos. 1-4. – P. 87-90.

428. Whitley V.H. Linear modulation optically stimulated luminescence and thermoluminescence techniques in  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  / V.H. Whitley, S.W.S. McKeever // *Radiation Protection Dosimetry*. – 2002. – V. 100. – Nos. 1-4. – P. 61-66.

429. Features of thermoluminescence in anion-defective alumina single crystals after highdose irradiation / V.S. Kortov, S.V. Zvonarev, V.A. Pustovarov, A.I. Slesarev // *Radiation Measurements*. – 2014. – V. 61. – P. 74-77.

430. Nikiforov S.V. Effect of deep traps on sensitivity of TLD-500 thermoluminescent detectors / S.V. Nikiforov, V.S. Kortov // *Radiation Measurements*. – 2010. – V. 45. – P. 527-529.

431. Characterisation of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  for use in thermally and optically stimulated luminescence dosimetry / S.W.S. McKeever, M.S. Akselrod, L.E. Colyott, N. Agersnap Larsen, J.C. Polf, V. Whitley // *Radiation Protection Dosimetry*. – 1999. – V. 84. – P. 163-168.

432. Zimmerman J. The radiation-induced increase of the 100 °C thermoluminescence sensitivity of fired quartz / J. Zimmerman // *J. Phys. C: Solid State Physics*. – 1971. – V. 4. – P. 3265-3276.

433. Kortov V.S. Specific features of the thermoluminescence kinetics of shallow traps in anion-defective single crystals of aluminum oxide / V.S. Kortov, S.V. Nikiforov, E.Z. Sadykova // *Functional Materials*. – 2005. – No. 2. – P. 282-286.

434. Кортюв В.С. Конкурирующие процессы с участием мелких ловушек в анион-дефектном оксиде алюминия / В.С. Кортюв, С.В. Никифоров, Э.З. Садькова // *Известия вузов. Серия «Физика»*. – 2006. – № 2. – С. 89-91.

435. Luminescent properties of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  crystal with intense low temperature TL

peak / D.R. Mishra, M.S. Kulkarni, K.P. Muthe, C. Thinakaran, M. Roy, S.K. Kulshreshtha, S. Kannan, B.C. Bhatt, S.K. Gupta, D.N. Sharma // *Radiation Measurements*. – 2007. – V. 42. – P. 170-176.

436. Никифоров С.В. Кинетическая модель термолюминесценции F-центров в анион-дефектных монокристаллах оксида алюминия / С.В. Никифоров, В.С. Кортов, К.В. Шерстобитова // *Известия Вузов. Серия «Физика»*. – 2009. – № 8/2. – С. 136-139.

437. Sadykova E.Z. Interaction of traps in anion-defective aluminum oxide / E.Z. Sadykova, S.V. Nikiforov, V.S. Kortov // *Известия Вузов. Серия «Физика»*. – 2006. – № 10. Приложение. – С. 115-118.

438. 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.

439. Optically stimulated luminescence of  $Al_2O_3$  / M.S. Akselrod, A.C. Lucas, J.C. Polf, S.W.S. McKeever // *Radiation Measurements*. – 1998. – V. 29. – P. 391-399.

440. 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 [Электронный ресурс] / 2016. Режим доступа: <http://dx.doi.org/10.1016/j.radmeas.2016.01.017>

441. Nikiforov S.V. Luminescent and dosimetric properties of ultrafine magnesium oxide ceramics after high dose irradiation / S.V. Nikiforov, V.S. Kortov, M.O. Petrov // *Radiation Measurements*. – 2016. – V. 90. – P. 252-256.

442. Luthra J.M. A thermoluminescence study of defect centres in MgO / J.M. Luthra, A. Sathyamoorthy, N.M. Gupta // *Journal of Luminescence*. – 1977. – V. 15. – P. 395-404.

443. Combined TSL-ESR MgO detectors for ionising and UV radiations / V.S. Kortov, I.I. Milman, A.V. Monakhov, A.I. Slesarev // *Radiation Protection Dosimetry*. – 1993. – V. 47. – Nos. ¼. – P. 273-276.



444. Las W.C. Thermoluminescent mechanisms involving transition metal ion impurities and V-type centres in MgO crystals exposed to ultraviolet radiation / W.C. Las, T.G. Stoebe // *J. Mater. Sci.* – 1982. – V. 17. – P. 2585-2593.

445. The influence of heating rate on the response and trapping parameters of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C / G. Kitis, J.G. Papadopoulos, S. Charalambous, J.W.N. Tuyn // *Radiation Protection Dosimetry.* – 1994. – V. 55. – No. 3. – P. 183-190.

446. Some features of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dosimetric thermoluminescent crystals / V.S. Kortov, I.I. Milman, V.I. Kirpa, J. Lesz // *Radiation Protection Dosimetry.* – 1994. – V. 55. – No. 4. – P.279-283.

447. On the thermoluminescence mechanism of non-doped corundum monocrystals with defect structure / T.I. Gimadova, T.S. Bessonova, I.A. Tale, L.A. Avvakumova, S.V. Bodyachevsky // *Radiation Protection Dosimetry.* – 1990. – V. 33. – Nos. 1/4. – P. 47-50.

448. Топография свойств кристаллов корунда с дефектной структурой / Т.С. Бессонова, Л.А. Аввакумова, Т.И. Гимадова, И.А. Тале // *Журнал прикладной спектроскопии.* – 1991. – Т. 54. – № 2. – С. 258-262.

449. Особенности термолюминесценции монокристаллов корунда с дефектной структурой / Т.С. Бессонова, Т.И. Гимадова, И.А. Тале, Л.А. Аввакумова, Л.А. Литвинов // *Журнал прикладной спектроскопии.* – 1991. – Т. 54. – № 3. – С. 433-437.

450. Thermal quenching of TL in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dosimetric crystals / V.S. Kortov, I.I. Milman, V.I. Kirpa, J. Lesz // *Radiation Protection Dosimetry.* – 1996. – V. 65. – Nos. 1-4. – P. 255-258.

451. Thermal quenching of F-center luminescence in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C / M.S. Akselrod, N. Agersnap Larsen, V. Whitley, S.W.S. McKeever // *J. Appl. Phys.* – 1998. – V. 84. – No. 6. – P. 3364-3373.

452. Thermal quenching of F centre luminescence in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C / M.S. Akselrod, N. Agersnap Larsen, V. Whitley, S. W. S. McKeever // *Radiation Protection Dosimetry.* – 1999. – V. 84. – Nos. 1-4. – P. 39-42.

453. Туннельная миграция дырок в рубине / Т.С. Бессонова, И.А. Тале, П.А. Кулис, Е.М. Акуленок // V Всесоюзное совещание по радиационной физике и химии ионных кристаллов. Тез. Докладов. – Рига, 1983. – С. 345-346.

454. Концентрационная зависимость радиационно-оптических эффектов в рубине / Т.С. Бессонова, М.П. Станиславский, А.И. Собко, В.Я. Хаимов-Мальков // Журнал прикладной спектроскопии. – 1977. – Т. 27. – Вып. 2. – С. 238-243.

455. Архангельский Г.Е. Центры окраски в кристаллах рубина / Г.Е. Архангельский, З.Л. Моргенштерн, В.Б. Неуструев // Известия АН СССР. Серия «Физическая». – 1968. – Т. 32. – № 2. – С. 2-5.

456. Interaction between trapping centers in corundum anion-defective single crystals / S.V. Nikiforov, V.S. Kortov, I.I. Milman, E.V. Moiseikin // Functional Materials. – 2003. – V. 10. – No. 1. – P. 156-160.

457. Влияние скорости нагрева на термолюминесценцию анион-дефектного оксида алюминия после высокодозного облучения / С.В. Никифоров, В.С. Кортов, Б.А. Маккамбаев, Т.А. Аминов // Письма в ЖТФ. – 2016. – Т. 42. – Вып. 9. – С. 1-5.

458. Monte-Carlo method for determining the quenching function from variable heating rate measurements / A. Mandowski, A.J.J. Bos, E. Mandowska, J. Orzechowski // Radiation Measurements. – 2010. – V. 45. – P. 284-287.

459. Deep-trap competition model for TL in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C: heating stage / V.S. Kortov, I.I. Milman, E.V. Moiseikin, S.V. Nikiforov, M.M. Ovchinnikov // Radiation Protection Dosimetry. – 2006. – V. 119. – P. 41-44.

460. The role of deep traps in the luminescence mechanism of anion-defective single crystals of aluminum oxide / V.S. Kortov, I.I. Milman, S.V. Nikiforov, E.V. Moiseikin // Phys. Stat. Sol. (c). – 2005. – V. 2. – P. 515-518.

461. Механизм формирования нелинейности дозового выхода термостимулированной люминесценции анион-дефектных кристаллов  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / В.С. Кортов, И.И. Мильман, С.В. Никифоров, Е.В. Моисейкин // Физика твердого тела. – 2006. – Вып. 3. – С. 421-426.

462. Nonlinear dose dependence of TLD-500 detectors resulting from interactive interference of traps / V.S. Kortov, I.I. Milman, S.V. Nikiforov, E.V. Moiseikin, S.V. Kondrashov // *Radiation Measurements*. – 2007. – V. 42. – P. 590-593.

463. Никифоров С.В. Моделирование сверхлинейности дозовых характеристик термолюминесценции анион-дефектного оксида алюминия / С.В. Никифоров, В.С. Кортов, М.Г. Казанцева // *Физика твердого тела*. – 2014. – Т. 56. – Вып. 3. – С. 536-541.

464. Horowitz Y.S. The dependence of the dose response supralinearity of peak 5 in TLD-100 on recombination temperature / Y.S. Horowitz, D. Satinger, L. Oster // *Radiation Protection Dosimetry*. – 1999. – V. 84. – P. 99-102.

465. Kafadar V.E. The effect of heating rate on the dose dependence and thermoluminescence characteristics of  $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$  (TLD-900) / V.E. Kafadar, K.F. Majeed // *Thermochimica Acta*. – 2014. – V. 590. – P. 266–269.

466. Nikiforov S.V. Thermal and optical ionization of F-centers in the luminescence mechanism of anion-defective corundum crystals / S.V. Nikiforov, I.I. Milman, V.S. Kortov // *Radiation Measurements*. – 2001. – V. 33. – P. 547-551.

467. Welch L.S. Photoionisation of the F centre in calcium oxide / L.S. Welch, A.E. Hughes, G.P. Summers // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1980. – V. 13. – P. 1791-1804.

468. Swank R.K. Lifetime of the excited F center / R.K. Swank, F.C. Brown // *Phys. Rev.* – 1963. – V. 130. – P. 34-41.

469. Influence of the irradiation temperature on TL sensitivity of  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  / G. Molnar, M. Benabdesselam, J. Borossay, D. Lapraz, P. Iacconi, M. Akselrod // *Radiation Measurements*. – 2001. – V. 33. – P. 619-623.

470. Influence of thermal quenching on the thermostimulated processes in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Role of F and  $\text{F}^+$  centres / S. Vinceller, G. Molnar, A. Berkane-Krachai, P. Iacconi // *Radiation Protection Dosimetry*. – 2002. – V. 100. – Nos. 1-4. – P. 79-82.

471. Simulations of time-resolved photoluminescence experiments in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  / V. Pagonis, R. Chen, J.W. Maddrey, B. Sapp // *Journal of Luminescence*. – 2011. –

V. 131. – P. 1086-1094.

472. Luminescent properties of monoclinic zirconium oxide / S.V. Nikiforov, V.S. Kortov, M.G. Kazantseva, K.A. Petrovykh // *Journal of Luminescence*. – 2015. – V. 166. – P. 111-116.

473. Emeline A.V. Relaxation dynamics of processes in colloidal zirconia nanosols. Dependence on excitation energy and temperature / A.V. Emeline, N. Serpone // *Chem. Phys. Letters*. – 2001. – V. 345. – P. 105-110.

474. Salah N. Nanocrystalline materials for the dosimetry of heavy charged particles: A review / N. Salah // *Radiat. Phys. and Chem.* – 2011. – V. 80. – P. 1-10.

475. High temperature thermoluminescence induced on UV-irradiated tetragonal ZrO<sub>2</sub> prepared by sol-gel / P. Salas, E. de la Rosa-Cruz, D. Mendoza-Anaya, P. Gonzalez, R. Rodriguez, V.M. Castano // *Materials Letters*. – 2000. – V. 45. – P. 241-245.

476. Monoclinic ZrO<sub>2</sub> as a broad spectral response thermoluminescence UV dosimeter / P. Salas, E. de la Rosa-Cruz, L.A. Diaz-Torres, V.M. Castano, R. Melendrez, M. Barboza-Flores // *Radiation Measurements*. – 2003. – V. 37. – P. 187-190.

477. Influence of heating rate on thermoluminescence of zirconium oxide UV irradiated / T. Rivera Montalvo, C. Furetta, G. Kitis, J. Azorin, R.M. Vite // *Radiation Effects and Defects in Solids*. – 2004. – V. 159. – P. 217-222.

478. Chithambo M.L. A method for kinetic analysis and study of thermal quenching in thermoluminescence based on use of the area under an isothermal decay curve / M.L. Chithambo // *Journal of Luminescence*. – 2014. – V. 151. – P. 235-243.

479. Ogundare F.O. Heating rate effects on the thermoluminescence of fluorite // F.O. Ogundare, F.A. Balogun, L.A. Hussain // *Radiation Measurements*. – 2005. – V. 40. – P. 60-64.

480. Reconstruction of the thermally quenched glow-curve of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C / G.I. Dallas, D. Afouxenidis, E.C. Stefanaki, N.F. Tsagas, G.S. Polymeris, N.C. Tsirliganis, G. Kitis // *Phys. Stat. Sol. A*. – 2008. – V. 205. – No. 7. – P. 1672-1679.

481. Sample dependent correlation between TL and LM-OSL in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C / G.I. Dallas, G.S. Polymeris, E.C. Stefanaki, D. Afouxenidis, N.C. Tsirliganis, G. Kitis //

Radiation Measurements. – 2008. – V. 43. – P. 335-340.

482. О роли дырочных центров захвата в интерактивном механизме взаимодействия ловушек в анион-дефектных монокристаллах оксида алюминия / С.В. Никифоров, В.С. Кортов, А.А. Носаль, Е.В. Моисейкин // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53. – Вып. 10. – С. 2032-2037.

483. Nikiforov S.V. General interactive trap system model for thermoluminescence of  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  single crystals / S.V. Nikiforov, V.S. Kortov // Известия вузов. Серия «Физика». – 2012. – Т. 55. – № 11/3. – С. 128-131.

484. Chen R. Duplicitous thermoluminescence peak associated with a thermal release of electrons and holes from trapping states / R. Chen, V. Pagonis, J.L. Lawless // Radiation Measurements. – 2008. – V. 43. – P. 162-166.

485. Lawless J.L. On the theoretical basis for the duplicitous thermoluminescence peak / J.L. Lawless, R. Chen, V. Pagonis // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2009. – V. 42. – P. 155409.

486. Luminescent properties of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  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. – 2004. – V. 38. – Nos. 4-6. – P. 443-446.

487. Lucas A.C. High dose TL response of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  single crystals / A.C. Lucas, B.K. Lucas // Radiation Protection Dosimetry. – 1999. – V. 85. – Nos. 1/4. – P. 455-458.

488. TL, OSL and PL studies in  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Si},\text{Ti}$  phosphor / B.C. Bhatt, P.S. Page, N.S. Rawat, B.S. Dhabekar, D.R. Mishra, M.S. Kulkarni // Radiation Measurements. – 2008. – V. 43. – P. 327-331.

489. Zahedifar M. Thermoluminescence kinetics analysis of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  at different dose levels and populations of trapping states and a model for its dose response / M. Zahedifar, L. Eshraghi, E. Sadeghi // Radiation Measurements. – 2012. – V. 47. – P. 957-964.

490. The temperature dependence of optically stimulated luminescence from  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  / B.G. Markey, S.W.S. McKeever, M.S. Akselrod, L. Better-Jensen // Radiation Protection Dosimetry. – 1996. – V. 65. – P. 185-189.

491. Thermal dependence of time-resolved blue light stimulated luminescence in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  / V. Pagonis, C. Ankjaergaard, M. Jain, R. Chen // *Journal of Luminescence*. – 2013. – V. 136. – P. 270-277.

492. McKeever S.W.S. Pulsed optically stimulated luminescence dosimetry using  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  / S.W.S. McKeever, M.S. Akselrod, B.G. Markey // *Radiation Protection Dosimetry*. – 1996. – V. 65. – P. 267-272.

493. Akselrod M.S. A radiation dosimetry method using pulsed optically stimulated luminescence / M.S. Akselrod, S.W.S. McKeever // *Radiation Protection Dosimetry*. – 1999. – V. 81. – P. 167-176.

494. Yukihiro E.G. Optically stimulated luminescence. Fundamental and applications / E.G. Yukihiro, S.W.S. McKeever. – Chichester: Wiley, 2011. – 362 p.

495. Никифоров С.В. Моделирование сублинейной дозовой зависимости термолюминесценции с учетом конкурирующего взаимодействия центров захвата / С.В. Никифоров, В.С. Кортов // *Физика твердого тела*. – 2014. – Т. 56. – Вып. 10. – С. 1999-2003.

496. Response of TL lithium fluoride detectors (MTS) to high gamma radiation doses / H.J. Khoury, B. Obryk, V.S. Barros, P.L. Guzzo, C.G. Ferreira, P. Bilski, P. Olko // *Radiation Measurements*. – 2011. – V. 46. – P. 1878-1881.

497. Response of various types of lithium fluoride MCP detectors to high and ultra-high thermal neutron doses / B. Obryk, M. Glaser, I. Mandić, P. Bilski, P. Olko, A. Sas-Bieniarz // *Radiation Measurements*. – 2011. – V. 46. – P. 1882-1885.

498. High-dose high-temperature emission of  $\text{LiF:Mg,Cu,P}$ : Thermally and radiation induced loss & recovery of its sensitivity / B. Obryk, K. Skowrońska, A. Sas-Bieniarz, L. Stolarczyk, P. Bilski // *Radiation Measurements*. – 2013. – V. 56. – P. 171-178.

499. On  $\text{LiF:Mg,Cu,P}$  and  $\text{LiF:Mg,Ti}$  phosphors high & ultra-high dose features / B. Obryk, H.J. Khoury, V.S. de Barros, P.L. Guzzo, P. Bilski // *Radiation Measurements*. – 2014. – V. 71. – P. 25-30.

500. Microdosimetric analysis of response of  $\text{LiF:Mg,Cu,P}$  (MCP-N) TL detectors

for alpha-particles and ultra-high doses of gamma-rays / P. Olko, P. Bilski, W. Gieszczyk, L. Grzanka, B. Obryk // *Radiation Measurements*. – 2012. – V. 46. – P. 1349-1352.

501. Bilski P. Behaviour of LiF:Mg,Cu,P and LiF:Mg,Ti thermoluminescent detectors for electron doses up to 1 MGy / P. Bilski, B. Obryk, Z. Stuglik // *Radiation Measurements*. – 2010. – V. 45. – P. 576-578.

502. Banhart F. Irradiation effects in carbon nanostructures / F. Banhart // *Rep. Prog. Phys.* – 1999. – V. 62. – P. 1181-1221.

503. Nanophosphor aluminum oxide: Luminescence response of a potential dosimetric material / M.W. Blair, L.G. Jacobsohn, S.C. Tornga, O. Ugurlu, B.L. Bennett, E.G. Yukihiro, R.E. Muenchausen // *Journal of Luminescence*. – 2010. – V. 130. – P. 825-831.

504. Yazici N.A. The thermoluminescence properties of copper doped ZnS nanophosphor // N.A. Yazici, M. Oztas, M. Bediri // *Optical Materials*. – 2007. – V. 29. – P. 1091-1096.

505. Способ обработки вещества твердотельного детектора ионизирующих излучений на основе оксида алюминия: Пат. 2229145 Рос. Федерация: МПК G01T1/11 / Кортков В.С., Мильман И.И., Никифоров С.В., патентообладатель ГОУ ВПО Уральский государственный технический университет-УПИ. – № 2003103250/282003103250/28; заявл. 03.02.2003; опубл.: 20.05.2004, Бюл. № 6.

506. Lakshmanan A.R. Photon energy dependence of sensitized TLD phosphors / A.R. Lakshmanan, R.C. Bhatt // *Nuclear Instruments and Methods*. – 1980. – V. 171. – P. 259-263.

507. Способ повторного измерения дозиметрического термолюминесцентного сигнала в твердотельных детекторах ионизирующих излучений: Пат. 2275655 Рос. Федерация: МПК G01T1/11 / Кортков В.С., Мильман И.И., Никифоров С.В., Моисейкин Е.В., патентообладатель ГОУ ВПО Уральский государственный технический университет-УПИ. – № 2004118329/28; заявл. 16.06.2004; опубл.: 27.04.2006, Бюл. № 12.

508. Mukherjee B. Re-estimation of low level ray doses detected by lithium

fluoride thermoluminescence dosimeters / B. Mukherjee, K.E. Duftschmid // Radiation Protection Dosimetry. – 1986. – V. 14. – P. 41-45.

509. Muciz J. PTTL dose re-estimation applied to quality control in TLD-100 based personnel dosimetry / J. Muciz, V. Correcher, A. Delgado // Radiation Protection Dosimetry. – 1999. – V. 85. – Nos. 1-4. – P. 63-66.

510. Ben-Shachar B. The reassessment of high doses for different LET irradiations / B. Ben-Shachar, M. Weinstein, U. German // Radiation Protection Dosimetry. – 1999. – V. 85. – No. 1-4. – P. 171-173.

511. Способ термолучевой подготовки к экспозициям термолюминесцентных детекторов ионизирующих излучений на основе оксида алюминия: Пат. 2288485 Рос. Федерация: МПК G01T1/11 / Кортков В.С., Мильман И.И., Никифоров С.В., Моисейкин Е.В., патентообладатель ГОУ ВПО Уральский государственный технический университет-УПИ. – № 2005122795/28; заявл. 18.07.2005; опубл.: 27.11.2006, Бюл. № 33.

512. Комплект дозиметров термолюминесцентных КДТ-021М1. Техническое описание и инструкция по эксплуатации. ЖШ 1. 287. 909. ТО.

513. Установка дозиметрическая термолюминесцентная ДВГ-02Т. Руководство по эксплуатации ПИГУ.4362-002-08627804-98 РЭ.

514. Способ измерения дозы в твердотельных детекторах ионизирующих излучений на основе оксида алюминия, накопленной при повышенной температуре окружающей среды: Пат. 2346296 Рос. Федерация: МПК G01T1/11 / Мильман И.И., Никифоров С.В., Моисейкин Е.В., Ревков И.Г., Литовченко Е.Н.; патентообладатель ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина». – № 2007127083/28; заявл. 16.07.2007; опубл.: 10.02.2009, Бюл. № 4.

515. Osvay M. Application of TL dosemeters for dose distribution measurements at high temperatures in nuclear reactors / M. Osvay, S. Deme // Radiation Protection Dosimetry. – 2006. – V. 119. – Nos. 1-4. – P. 271-275.

516. On the luminescence properties of CaSO<sub>4</sub>:Ce / D. Lapraz, H. Prevost,



P. Iacconi, C. Guigues, M. Benabdesselam, D. Briand // *Radiation Protection Dosimetry*. – 2002. – V. 100. – P. 365-368.

517. Thermoluminescence dosimetry at high temperature and high doses / J. Barthe, C. Hickman, R. Heindl, G. Portal // *Radiation Protection Dosimetry*. – 1993. – V. 47. – No. 1-4. – P. 567-569.

518. Sahare P.D.  $K_2Ca_2(SO_4)_3$  for thermoluminescence dosimetry of high-temperature environment / P.D. Sahare, S.V. Moharil, B.D. Bhasin // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 1989. – V. 22. – P. 971-974.

519. Goyet D. Application of the  $CaSO_4:Dy$  phototransfer phenomenon to high temperature dosimetry / D. Goyet, D. Lapraz, P. Iacconi // *Radiation Protection Dosimetry*. – 1996. – V. 65. – Nos. 1-4. – P. 317-320.

520. Термолюминесцентный дозиметр для контроля поглощенной дозы в смешанных полях излучений: Пат. 111688 Рос. Федерация: МПК G01T1/11 / Кортков В.С., Никифоров С.В., Горелова Е.А., патентообладатель ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина». – № 2011123822/28; заявл. 10.06.2011; опубл.: 20.12.2011, Бюл. № 35.

521. Milman I.I. Dosimetry of mixed gamma-neutron fields using TLD-500K detectors based on anion-defective corundum / I.I. Milman, S.V. Nikiforov, V.S. Kortov // *Radiation Measurements*. – 2001. – V. 33. – P. 561-564.

522. Nikiforov S.V. Thermoluminescent doseimeters based on TLD-500 detectors for control of neutron fields / S.V. Nikiforov, V.S. Kortov, I.I. Milman // *Radiation Protection Dosimetry*. – 2002. – V. 101. – Nos. 1-4. – P. 125-128.

523. Applied thermoluminescent dosimetry / Ed. by M. Oberhofer, A. Scharmann. – Ispra, 1979 – 414 p.

524. G.A. Klemic. The neutron response of  $Al_2O_3:C$ ,  $^7LiF:Mg,Cu,P$  and  $^7LiF:Mg,Ti$  TLDs / G.A. Klemic, N. Azziz, S.A. Marino // *Radiation Protection Dosimetry*. – 1996. – V. 65. – P. 221-226.

525. Термолюминесцентная дозиметрическая система «Сапфир-001» /

В.С. Кортков, М.С. Аксельрод, А.К. Кильметов, С.В. Никифоров, Е.А. Горелова, И.И. Мильман, А.В. Ревенко // Дефектоскопия. – 1996. – № 9. – С. 93-95.

526. Нормы радиационной безопасности НРБ-99/2009: Санитарные правила и нормативы СанПиН 2.6.1.2523-09; введ. 2009-07-07. – М.: Минздрав России, 2009. – 84 с.

527. Measurement of thermal neutrons in mixed (n, $\gamma$ ) field using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> TLDs / N. Azziz, G. Klemic, R. Fried, J. Azorin // Nuclear Science Journal. – 1994. – V. 31. – P. 59-64.

528. Investigation of neutron converters for production of optically stimulated luminescence (OSL) neutron dosimeters using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C / J.C.R. Mittani, A.A.R. da Silva, F. Vanhavere, M.S. Akselrod, E.G. Yukihiro // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2007. – V. 260. – P. 663-671.

529. Studies on new neutron-sensitive dosimeters using an optically stimulated luminescence technique / M.S. Kulkarni, M. Luszik-Bhadra, R. Behrens, K.P. Muthe, N.S. Rawat, S.K. Gupta, D.N. Sharma // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2011. – V. 269. – P. 1465-1470.

530. A cost effective, highly sensitive, passive neutron fluence monitor for nuclear contraband detection / B. Mukherjee, J. Lambert, R. Hentschel, J. Farr // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 2011. – V. 652. – P. 408-411.

531. An ultra-sensitive fast neutron area monitor using gadolinium covered aluminium oxide dosimeter (TLD-500) chips / B. Mukherjee, J. Lambert, R. Hentschel, E. Negodin, J. Farr // Radiation Measurements. – 2011. – V. 46. – P. 1698-1700.