На правах рукописи

Huz

НИКИФОРОВ Сергей Владимирович

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

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание ученой степени доктора физико-математических наук

Екатеринбург – 2016

Работа выполнена на кафедре «Физические методы и приборы контроля качества» ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный консультант:	доктор технических наук, профессор Кортов Всеволод Семенович			
Официальные оппоненты:	Лущик Александр Чеславович, доктор физико-математических наук, Институт физики Тартуского университета, профессор физики твердого тела и заведующий лабораторией физики ионных кристаллов;			
	Васильев Андрей Николаевич, доктор физико-математических наук, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», заведующий отделом физических проблем квантовой электроники Научно-исследовательского института ядерной физики имени Д.В. Скобельцына;			
	Лисицын Виктор Михайлович, доктор физико-математических наук, профессор, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», профессор кафедры лазерной и световой техники Института физики высоких технологий			
Ведущая организация:	Иркутский филиал федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт лазерной физики Сибирского отделения Российской акалемии наук			

Защита состоится « 25 » ноября 2016 г. в 15 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д.212.285.02 на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, аудитория И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?d=51&rid=259323

Автореферат разослан «____» ____ 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

Aufter

Ищенко Алексей Владимирович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 (Al₂O₃, MgO, ZrO₂ 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.

Среди литературных данных, посвященных анализу роли глубоких центров захвата в формировании люминесцентных свойств широкозонных оксидов, следует отметить модель ТЛ анион-дефектных кристаллов оксида алюминия [1]. В ее основу положена конкуренция в захвате носителей заряда между ТЛ-активными и глубокими электронными ловушками, математически описанная температурной зависимостью коэффициента захвата носителей на глубокие центры. Модель позволила обосновать связь ряда эффектов, наблюдаемых в исследуемом материале, с присутствием глубоких ловушек. К ним относятся температурное тушение люминесценции, зависимость выхода ТЛ от скорости нагрева, падение величины средней энергии активации при фракционном термовысвечивании. Однако существует и другая точка зрения, основанная на внутрицентровой природе тушения люминесценции в α -Al₂O₃ [2]. Поэтому требуется получение доказательств новых экспериментальных существования температурной зависимости конкурирующего взаимодействия ловушек, расширяющих возможности модели для объяснения наблюдаемых эффектов в широкозонных оксидах. Кроме того, нуждается в дополнительном обосновании физический смысл температурной зависимости вероятности захвата носителей на глубокие ловушки.

Следует также отметить, что большинство рассматриваемых в литературе моделей ТЛ описывают центры захвата и свечения одиночными энергетическими уровнями в запрещенной зоне. Известно, что центры люминесценции в реальных материалах характеризуются сложной структурой, в частности, наличием локального уровня, соответствующего возбужденному состоянию. Процессы ионизации возбужденных состояний центров свечения в условиях конкурирующего влияния глубоких ловушек не изучались. Не исследованы также конкурирующие процессы переноса заряда в ситуации, когда основной пик ТЛ обусловлен суперпозицией вкладов ловушек, близких по энергетической глубине, но способных захватывать носители разного знака (электроны или дырки).

Таким образом, необходимость решения задачи установления механизмов и закономерностей протекания конкурирующих процессов переноса заряда в широкозонных оксидах с глубокими ловушками определяет актуальность проведения систематических

4

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 позволят 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 (ZrO₂ и MgO).

Метолы 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 (ОСЛ) и фототрансферной термолюминесценции (ФТТЛ). В качестве вспомогательных в работе используются методы оптической и люминесцентной спектроскопии: оптическое поглощение (ОП), фотолюминесценция (ФЛ), импульсная (ИКЛ). 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 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 аниондефектного 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, обусловливающих 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

7

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 обусловливает 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 аниондефектных 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 причинноследственной 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 Al₂O₃ 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 результатов исследования роли 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 α-Al₂O₃ 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,

9

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 37 статьях 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследований, отражена научная новизна и практическая значимость результатов, представлены положения, выносимые на защиту.

Первая глава «Процессы переноса заряда в условиях конкуренции между различными типами локализованных состояний. Аналитический обзор» представляет собой аналитический литературный обзор, посвященный известным моделям ТЛ, учитывающим перенос заряда в условиях конкурирующего взаимодействия между локализованными состояниями в рамках подхода, основанного на анализе кинетики люминесценции. Проведено также обобщение основных закономерностей влияния глубоких центров на люминесцентные свойства широкозонных материалов на основе экспериментальных и расчетных данных.

В конце главы сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

Во второй главе «Объекты и методы исследования» обоснован выбор методов и объектов исследований. Дано описание физико-химических свойств и кристаллической структуры исследуемых объектов, а также способов изготовления образцов. В работе исследовались следующие объекты:

- монокристаллы оксида алюминия, окрашенные термохимически при выращивании методом Степанова в восстановительных условиях в присутствии графита для обеспечения высокой концентрации кислородных вакансий. По данным ОП концентрация F- и F⁺-центров составила $(1-5) \cdot 10^{17}$ см⁻³ и $(5-10) \cdot 10^{15}$ см⁻³, соответственно;

- радиационно окрашенные монокристаллы α-Al₂O₃. Окрашивание проводилось облучением быстрыми электронами с энергией 9 МэВ;

- ультрадисперсные анион-дефектные керамики оксида алюминия. Наноструктурный оксид алюминия был получен в виде компактов на основе нанопорошка, содержащего смесь γ- и δ-фаз Al₂O₃, с помощью магнитоимпульсного прессования. Последующая термообработка в вакууме при 1200 °C в восстановительных условиях позволила синтезировать анион-дефектные керамики α-фазы оксида алюминия. По данным сканирующей электронной микроскопии (CЭM), средний размер кристаллов в синтезированных керамиках составил около 180 нм;

- образцы моноклинного диоксида циркония. Они изготавливались в виде компактов из нанопорошков методом холодного одноосного прессования. По данным СЭМ средний размер частиц в компактах ZrO₂ (около 50 нм) был близок к исходным нанопорошкам и менялся незначительно при их компактировании;

- ультрадисперсные анион-дефектные керамики оксида магния. Они синтезировались из прессованных нанопорошков при высокой температуре (1100 – 1400 °C) в вакууме в присутствии углерода для повышения выхода люминесценции за счет термохимического окрашивания. При этом средний размер зерна в полученных керамиках, отожженных при максимальной температуре, по данным измерений уширения дифракционных рефлексов, составил величину около 150 нм.

Далее в главе кратко рассмотрено используемое оборудование. Подробно описаны экспериментальные комплексы для регистрации ТЛ и ОСЛ. Указаны источники ионизирующих излучений для возбуждения ТЛ, ОСЛ и заполнения глубоких центров: нефильтрованное УФ-излучение ртутной лампы, сильноточный импульсный электронный пучок с энергией 130 кэВ (1,5 кГр/импульс), бета-излучение 90 Sr/ 90 Y (8 мГр/мин.), рентгеновское излучение (U = 45 кВ, Rh-анод). Кратко рассмотрены также основные расчетные методы, приведено описание разработанного программного обеспечения для моделирования кинетических процессов переноса заряда в изучаемых объектах.

Отдельный раздел второй главы посвящен результатам аттестации исследуемых образцов методами люминесцентной и оптической спектроскопии с целью идентификации активных центров, созданных собственными и примесными дефектами. Подтверждено определяющее влияние центров F-типа, связанных с кислородными вакансиями в разных зарядовых состояниях, на спектрально-люминесцентные свойства изучаемых образцов.

В третьей главе «Механизмы сенситизации и десенситизации люминесценции в оксидных диэлектриках» приводятся результаты изучения влияния степени заселенности глубоких центров на выход люминесценции широкозонных оксидов. Для решения указанной выше задачи необходимо было предварительно классифицировать глубокие ловушки в исследуемых материалах и связать их с конкретными пиками высокотемпературной ТЛ.

На Рисунке 1 приведены кривые термовысвечивания (КТВ) монокристаллов α -Al₂O₃ с кислородными вакансиями различного происхождения, облученных УФ-излучением при 600 К. Ввиду низкой термической стабильности кислородных вакансий в радиационно окрашенных образцах максимальная температура их нагрева была ограничена на уровне 825 К. Видно, что возбуждение кристаллов обоих типов приводит к появлению ТЛ пиков при 600 – 800 К. В термохимически окрашенных кристаллах наблюдается также пик ТЛ при 820 – 950 К. Идентичность природы ловушек, ответственных за ТЛ при 600 – 800 К, в термохимически и радиационно окрашенных образцах подтверждена разложением КТВ на элементарные пики, описываемые уравнением кинетики ТЛ общего порядка. Результаты расчета показали, что ТЛ при 600 – 800 К характеризуется идентичными параметрами кинетики в анион-дефектных кристаллах оксида алюминия независимо от происхождения кислородных вакансий. Высказано предположение о вакансионной или вакансионно-примесной природе глубоких ловушек, ответственных за ТЛ при 600 де 7. Высказано предположение о вакансионной или вакансионно-примесной природе глубоких ловушек, ответственных за ТЛ при 600 де 7.

Наиболее полную информацию о присутствующих в исследуемых образцах глубоких центров захвата дает изучение ТЛ, возбуждаемой при комнатной температуре высокой дозой импульсного электронного пучка (Рисунок 2). Видно, что на КТВ наблюдается основной

12

дозиметрический пик при 450 К, а также максимум вблизи 570 К, предположительно связанный с ионами хрома. На кривой ТЛ имеется также слабый сигнал ТЛ при 620 – 750 К, близкий по температурному положению к диапазону высвечивания ТЛ после УФ-облучения (Рисунок 1). Видно также, что на кривой ТЛ появляется новый пик при 830 К, который наблюдается и в случае возбуждения анион-дефектных кристаллов оксида алюминия рентгеновским излучением.



Рисунок 1 – ТЛ термохимически (1) и радиационно (2) окрашенных монокристаллов α-Al₂O₃ после облучения УФ-излучением при 600 К. Скорость нагрева 2 К/с



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

Таким образом, по данным измерения высокотемпературной ТЛ в анион-дефектном оксиде алюминия можно классифицировать следующие типы глубоких центров захвата, соответствующих различным диапазонам высвечивания ТЛ: 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, обусловливающей неэлементарность соответствующей им кривой ТЛ и вариацию температурного положения ее максимума при различных видах возбуждения.

Рассмотрены также механизмы переноса заряда с участием обнаруженных глубоких ловушек, вызывающие появление эффектов изменения ТЛ чувствительности исследуемых образцов (сенситизации и десенситизации). Чувствительность исследуемых образцов аниондефектных кристаллов оксида алюминия к излучению оценивалась по интенсивности ТЛ в пике при 450 К после облучения достаточно малой и одинаковой (тестовой) дозой бета-источника (32 мГр). Исследовались образцы с узким пиком ТЛ (полуширина менее 40 К при скорости нагрева 2 К/с).

Исследована ТЛ сенситизация/десенситизация при последовательном заполнении и ступенчатом опустошении глубоких ловушек путем варьирования температуры облучения или отжига (Рисунки 3 и 4). Видно, что кривые изменения ТЛ чувствительности имеют сложный характер с чередующимися участками спада и роста. Так, при опустошении глубоких ловушек типа II (пики A, C и D) и IV (пик B) интенсивность ТЛ основного пика падает, а при

освобождении ловушек типа III (пик E) – возрастает. Наблюдается также небольшой рост интенсивности ТЛ в диапазоне 1023 – 1173 К. При ступенчатом заполнении глубоких центров наблюдаются противоположные эффекты изменения выхода ТЛ.





Рисунок 3 – Зависимость интенсивности ТЛ основного пика анион-дефектных кристаллов Al₂O₃ от температуры заполнения глубоких ловушек УФ-излучением (1) и ступенчатого отжига (2). 3 – кривая ТЛ

Рисунок 4 – Зависимость интенсивности ТЛ основного пика анион-дефектных кристаллов Al₂O₃ от температуры отжига (1) и кривая ТЛ (2) образцов с глубокими ловушками, заполненными импульсным электронным пучком

При объяснении эффектов изменения ТЛ чувствительности исследуемых образцов необходимо учесть, что, согласно литературным данным [3], узкий основной пик ТЛ при 450 К обусловлен преимущественно электронными ловушками. В этом случае падение чувствительности при отжиге может быть связано с влиянием глубоких электронных центров захвата. 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 $F^+ + e = F^* = F + hv$ (410 нм). Напротив, рост интенсивности ТЛ пика при 450 К при отжиге может быть вызван опустошением глубоких дырочных ловушек. Во время облучения образца или измерения ТЛ основного пика дырки, локализованные 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.

Учитывая полученные экспериментальные результаты, можно сделать предположение об электронной природе глубоких центров захвата типа II и IV, опустошающихся при 620 – 800 и 850 – 950 К, и дырочной природе ловушек типа III, соответствующих пику ТЛ при 825 – 840 К. В пользу электронной природы глубоких ловушек типа II и IV свидетельствуют результаты измерения ОП анион-дефектных кристаллов Al₂O₃ с различным состоянием заселенности

глубоких ловушек. Результаты представлены на Рисунке 5. Видно, что при заполнении глубоких ловушек уменьшается интенсивность полосы ОП при 205 нм, связанной с F-центрами, и увеличиваются интенсивности полос при 230 и 259 нм, обусловленных F⁺-центрами. После



Рисунок 5 – Спектры ОП анион-дефектных кристаллов Al₂O₃ при различных состояниях глубоких ловушек: 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

высокотемпературной термообработки при 1220 К интенсивности полос возвращаются к исходному уровню. Полученные своему результаты показывают, что заполнение глубоких ловушек УФ-излучением происходит фотоионизации счет **F**-центров за И F^+ сопровождается ростом концентрации центров. В этом случае свободные электроны, образующиеся при оптической ионизации Fцентров, могут захватываться глубокими ловушками типа II и IV.

Дырочная природа глубоких ловушек типа III подтверждается в работе [4], где был проведен анализ изменения концентраций F- и

F⁺-центров при изохронном отжиге исследуемых кристаллов по данным ОП. Наконец, наличие участка роста ТЛ чувствительности при температурах отжига свыше 1050 К (Рисунки 3 и 4) может означать присутствие еще более глубокой дырочной ловушки типа V.

Для доказательства универсальности конкурирующего механизма взаимодействия ловушек в широкозонных оксидах были изучены эффекты сенситизации/десенситизации ТЛ мелких ловушек, обусловливающих пик ТЛ при 350 К в анион-дефектных кристаллах Al₂O₃. Возможность зарядового обмена между мелкой, основной и глубокой электронной ловушкой типа II доказана наблюдением пика ФТТЛ при 350 К, что обосновывает электронную природу мелких центров. Установлено влияние заселенности глубокой ловушки типа V на десенситизацию ТЛ пика при 350 К, подтверждающее дырочную природу очень глубоких ловушек.

В заключительном разделе третьей главы описаны результаты исследования особенностей ТЛ, связанных с глубокими ловушками, в анион-дефектной ультрадисперсной керамике оксида магния. На КТВ данного материала наблюдался основной пик при 380 К, а также ТЛ глубоких центров при 450 – 670 К. Показано, что ТЛ глубоких ловушек обусловлена туннелированием носителей заряда между ловушками и центрами рекомбинации. Экспериментальным подтверждением данного механизма является отсутствие зависимости кинетики

изотермического затухания ТЛ от температуры, а также гиперболический закон изменения интенсивности ТЛ со временем.



Рисунок 6 – Зависимость интенсивности ТЛ пика при 380 К ультрадисперсной керамики MgO от температуры ступенчатого отжига (1). 2 – КТВ глубоких центров

ΤЛ Для исследования эффекта сенситизации была реализована методика ступенчатого опустошения глубоких ловушек, предварительно заполненных импульсным электронным пучком. На Рисунке 6 приведена зависимость интенсивности ТЛ пика при 380 К от температуры ступенчатого отжига (кривая 1). 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=730 К ТЛ чувствительность возвращается к своему исходному значению до заполнения глубоких ловушек. Можно предположить, что данный эффект обусловлен конкурирующим влиянием глубоких ловушек, захватывающих носители того же знака, что и основные, опустошаемые при 380 К. На основе анализа спектра ТЛ основного пика и литературных данных высказано предположение о дырочной природе основных и глубоких центров, ответственных за обсуждаемые ТЛ пики в MgO.

В четвертой главе «Температурная зависимость конкурирующего взаимодействия ловушек в широкозонных оксидах» рассмотрены и обоснованы различные механизмы процессов переноса заряда в широкозонных оксидных диэлектриках в условиях температурной зависимости конкурирующего влияния глубоких центров. Для получения новых экспериментальных доказательств существования этой зависимости в анион-дефектном оксиде алюминия были исследованы ТЛ свойства, связанные с тушением люминесценции, в радиационно окрашенных монокристаллах α-Al₂O₃, а также в ультрадисперсной его модификации.

На Рисунке 7 приведены экспериментально измеренные зависимости светосуммы 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. На Рисунке 8 приведены результаты этих же исследований для ультрадисперсной керамики. Видно, что во всех образцах, различающихся происхождением кислородных вакансий и размером частиц, общей закономерностью является уменьшение светосуммы с ростом скорости нагрева, которое свидетельствует о существовании в них процесса температурного тушения люминесценции в диапазоне температур основного ТЛ пика (400 – 500 К). При этом относительная величина падения светосуммы уменьшается при заполнении глубоких ловушек. Полученные результаты являются доказательством наличия внешнего температурного тушения люминесценции в анион-дефектном оксиде алюминия, обусловленном конкурирующим температурно-зависимым захватом носителей заряда на глубокие центры.





Рисунок 7 – 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 УФизлучением при 600 К

Рисунок 8 – Зависимости светосуммы основного пика ТЛ от скорости нагрева для ультрадисперсной керамики оксида алюминия до (1) и после (2) заполнения глубоких ловушек УФ-излучением при 600 К

Температурное тушение люминесценции в полосе свечения 480 нм в интервале 300 - 400 К было обнаружено также в наноструктурном моноклинном оксиде циркония. Путем аппроксимации кривой тушения ФЛ функцией Мотта-Зейтца были определены энергия активации тушения W=0,61 эВ и константа $C=1,2\cdot10^9$. КТВ наноструктурного ZrO₂ после облучения электронным пучком и нагрева со скоростью 2 К/с содержит два пика: *А* при 390 К и *В* при 485 К, в спектре которых присутствует полоса при 480 нм, совпадающая с полосой ФЛ. Кинетические параметры ТЛ этих пиков (энергия активации *E*, частотный фактор *S* и порядок кинетики *b*) определялись тремя различными методами и составили: E=0,90 эВ, $S=4\cdot10^{10}$ с⁻¹, b=1 для пика *A*; E=1,10 эВ, $S=8\cdot10^9$ с⁻¹, b=1 для пика *B*.

Полученные значения кинетических параметров были использованы для расчета зависимостей светосуммы от скорости нагрева пиков ТЛ *A* и *B* при помощи стандартного уравнения первого порядка кинетики, дополненного множителем Мотта-Зейтца для учета температурного тушения. Результаты расчета в сравнении с экспериментальными зависимостями представлены на Рисунке 9. Видно, что расчетные зависимости выхода ТЛ от скорости нагрева

(кривые 3 и 4) существенно отличаются от экспериментальных (кривые 1 и 2). 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 нами для пиков при 450 и 570 К в анион-дефектных кристаллах оксида алюминия. Можно предположить, что, как и в случае Al₂O₃, механизм тушения люминесценции в моноклинном ZrO₂ является сложным и не описывается классической теорией внутрицентрового тушения Мотта-Зейтца.

Методом ФТТЛ для анион-дефектных монокристаллов оксида алюминия были получены прямые экспериментальные доказательства существования процесса переноса заряда с основных ловушек на глубокие на стадии термостимуляции. В рамках рассматриваемых модельных представлений заполнение глубоких ловушек возрастает при увеличении скорости предварительного нагрева образцов при считывании ТЛ основного пика. При последующей оптической стимуляции сходным образом должен увеличиваться и выход ФТТЛ в пике при 450 К. Зависимость выхода ФТТЛ (λ_{ex} =470 нм) от скорости предварительного нагрева образца приведена на Рисунке 10 (кривая 1). Для сравнения здесь же приведена аналогичная зависимость для выхода ТЛ в основном пике (кривая 2).





Рисунок 9 – Зависимости светосуммы ТЛ пиков А (1, 3) и В (2, 4) от скорости нагрева в моноклинном ZrO₂. 1, 2 – эксперимент; 3, 4 – расчет

Рисунок 10 – Зависимость выхода ФТТЛ (1) и ТЛ (2) в пике при 450 К от скорости нагрева аниондефектных кристаллов Al₂O₃

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 10 доказывают существование процесса температурно-зависимого захвата носителей на глубокую ловушку в процессе термостимуляции. Еще одним экспериментальным подтверждением этого процесса является рост выхода ФТТЛ при увеличении числа циклов «облучение - измерение ТЛ основного пика».

Существование температурной зависимости вероятности заполнения глубоких ловушек на стадии термостимуляции позволяет предсказать появление нового эффекта в исследуемых кристаллах – существования связи между степенью сверхлинейности и сенситизации со скоростью нагрева образцов. При больших скоростях нагрева глубокие ловушки заполняются более эффективно. Это приводит к насыщению их заселенности при меньших дозах, что обусловливает более раннее появление сверхлинейности. Относительное увеличение выхода ТЛ, вызванное заполнением глубоких ловушек, при этом принимает большее значение, что проявляется в увеличении степени выраженности эффекта сверхлинейности и сенситизации с ростом скорости нагрева.

На Рисунке 11 приведены дозовые зависимости ТЛ исследуемых кристаллов, облученных бета-излучением, при скоростях нагрева 0,5, 2 и 6 К/с. Видно, что они содержат сверхлинейные области. Из данных Рисунка 11 можно определить пороговые дозы, начиная с которых наблюдается сверхлинейность: $D_{0.5} = 320$ мГр, $D_2=256$ мГр и $D_6=192$ мГр, где индекс соответствует скорости нагрева. При этом выполняется соотношение $D_6 < D_2 < D_{0.5}$. Видно также, что нелинейность дозовой зависимости ТЛ возрастает с ростом скорости нагрева кристаллов.

Теоретическое обоснование этого эффекта осуществлялось путем расчета дозовых зависимостей выхода ТЛ при различных скоростях нагрева в рамках модели конкурирующих электронных ловушек, модифицированной температурной зависимостью коэффициента захвата на глубокие ловушки. Результаты расчета дозовых зависимостей выхода ТЛ при разных скоростях нагрева приведены на Рисунке 12. Видно, что выполняется соотношение $D_6 < D_2 < D_{0.5}$, что согласуется с ранее полученными экспериментальными данными (Рисунок 11).





Рисунок 11 – Дозовые зависимости выхода ТЛ анион-дефектных кристаллов Al₂O₃, измеренные при трех скоростях нагрева: 1 – 0,5 K/c; 2 – 2 K/c и 3 – 6 K/c

Рисунок 12 – Дозовые зависимости выхода ТЛ, рассчитанные при разных скоростях нагрева: 1 – 0,5 К/с; 2 – 2 К/с; 3 – 6 К/с

В ходе этих экспериментов было обнаружено, что появление сверхлинейного участка дозовой зависимости сопровождается сенситизацией ТЛ образца. При этом относительное изменение выхода ТЛ увеличивается при возрастании скорости нагрева, как это наблюдалось ранее для степени сверхлинейности. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о взаимосвязи эффектов ТЛ сенситизации и сверхлинейности и о возрастании степени проявления этих эффектов с ростом скорости нагрева, что подтверждает определяющую роль конкуренции на стадии термостимуляции в формировании этих эффектов.

Недостатком ранее рассмотренной кинетической модели конкурирующих ловушек является отсутствие рассмотрения энергетической структуры конкретных дефектов. Кроме того, в этой модели температурная зависимость вероятности захвата на глубокие ловушки не имела физического смысла. Преодоление этих недостатков требовало расширения модельных представлений, описывающих процессы переноса заряда в исследуемых кристаллах.

С учетом полученных результатов была рассмотрена модель люминесценции аниондефектных кристаллов оксида алюминия, в которой физической причиной температурной зависимости вероятности захвата на глубокие ловушки является процесс термической ионизации



Рисунок 13 – Экспериментальная зависимость выхода ТЛ в основном пике при 450 К в анион-дефектных кристаллах Al₂O₃ от температуры облучения УФ- (1) и бетаизлучением (2)

возбужденных состояний F-центров. Существование было этого процесса экспериментально подтверждено сравнительным исследованием зависимостей выхода ТЛ в пике при 450 К от температуры облучения аниондефектных кристаллов оксида алюминия УФ- и бета-излучением. Как видно из рисунка 13, выход ТЛ увеличивается с ростом температуры возбуждения УФ-излучением при T = 300 - 425 К и не зависит от температуры возбуждения при использовании бета-излучения.

Аналогичный результат был получен и для анион-дефектной ультрадисперсной керамики α-Al₂O₃. 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.

Зонная схема модели приведена на Рисунке 14. 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. Остальные уровни характеризуют различные состояния F-центра.

Термической ионизации возбужденного состояния (³*P*) соответствует переход *P*_F, вероятность которого возрастает экспоненциально при нагреве образца согласно выражению $P_{\rm F}=C\times\exp(-W/kT)$, где *W* - энергия ионизации возбужденного состояния (энергия активации тушения), *C* – константа, имеющая смысл частотного фактора. В модели также учитывается тот факт, что в результате ионизации F-центра образуется F⁺-центр, который при захвате электрона (переход γ), может снова превращаться в возбужденный F-центр. Свободные электроны, образованные при ионизации F-центров, могут захватываться затем на основные или глубокие ловушки.



Рисунок 14 – Зонная схема модели конкурирующих электронных ловушек, учитывающая процесс термической ионизации возбужденных состояний F-центров. Показаны переходы на стадиях возбуждения и стимуляции ТЛ. Положение уровней указано без учета масштаба

Математическое описание модели представлено следующей системой уравнений:

$$\frac{dn}{dt} = -P_N n + \alpha (N - n)n_c, \tag{1}$$

$$\frac{dm_1}{dt} = \delta_1 (M_1 - m_1) n_c, \qquad (2)$$

$$\frac{dm_2}{dt} = \delta_2 (M_2 - m_2) n_c, \tag{3}$$

$$\frac{dn_c}{dt} = f_2 + P_N n - \delta_1 (M_1 - m_1) n_c - \delta_2 (M_2 - m_2) n_c - \gamma n_{F^+} n_c + P_F n_{3_P} - \alpha (N - n) n_c + w_1 n_{1_P},$$
(4)

$$\frac{dn_{F^+}}{dt} = P_F n_{3_P} - \gamma n_{F^+} n_c + w_1 n_{1_P},$$
⁽⁵⁾

$$\frac{dn_{3_p}}{dt} = w_2 n_{1_p} - P_F n_{3_p} - w_3 n_{3_p}, \tag{6}$$

$$\frac{dn_{1_{P}}}{dt} = f_1 + \gamma n_{F^+} n_c - w_1 n_{1_{P}} - w_2 n_{1_{P}},\tag{7}$$

$$I_L = w_3 n_{3_P}.$$
 (8)

Выполненные расчеты показали, что модель объясняет рост степени заполнения основных и глубоких ловушек с увеличением температуры при фотовозбуждении в полосе поглощения Fцентров (f_1) и отсутствие этой зависимости при возбуждении в области межзонных переходов (f_2), что соответствует случаю бета-возбуждения. Расчеты температурных зависимостей интенсивности стационарной радиолюминесценции для различных состояний заселенности глубоких ловушек показали, что эффективность температурного тушения падает при заполнении глубоких ловушек (Рисунок 15), что наблюдалось ранее экспериментально [1]. Дополнительно было проверено расчетами, что модель объясняет температурную зависимость времени жизни Fцентра в возбужденном состоянии, влияние заселенности глубоких центров на зависимость светосуммы основного ТЛ пика от скорости нагрева и отсутствие зависимости от скорости нагрева выхода термостимулированной проводимости.



Рисунок 15 – Кривые тушения радиолюминесценции в полосе свечения F-центров в анион-дефектных кристаллах Al₂O₃ для различных состояний глубоких ловушек.

А – эксперимент [1]: 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)

На основе близости значений энергии ионизации возбужденного состояния F⁺-центра и энергии активации температурного тушения люминесценции, рассчитанной по кривым изотермического затухания ТЛ, высказано предположение о существовании процесса термической ионизации центров F-типа в оксиде циркония. Данный процесс может являться причиной температурного тушения люминесценции в данном материале.

Пятая глава «Роль дырочных ловушек в механизме конкурирующих процессов переноса заряда» посвящена экспериментальному исследованию и компьютерному моделированию конкурирующих процессов в захвате носителей заряда с участием глубоких ловушек в образцах анион-дефектных кристаллов оксида алюминия, характеризующихся различной формой КТВ основного пика, обусловленного не только электронными, но и дырочными центрами захвата носителей заряда.

Было изучено влияние заполнения глубоких ловушек на ТЛ чувствительность образцов с узким (полуширина менее 40 К) и широким (более 50 К) основным пиком к тестовой дозе бетаизлучения (8 мГр). Ловушки заполнялись УФ-излучением последовательно, начиная с самых глубоких, при уменьшении температуры возбуждения в диапазоне 1123 – 773 К с шагом 50 К. Полученные результаты представлены на Рисунке 16. Видно, что для образцов с узким ТЛ пиком



Рисунок 16 – Зависимость интенсивности ТЛ пика при 450 К от температуры облучения УФ-излучением для образцов анион-дефектных кристаллов Al₂O₃ с узким (1) и широким (2) основным пиком. Горизонтальная линия соответствует исходному значению чувствительности

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 к излучению кристаллов при уменьшении температуры возбуждения.

Поскольку узкий основной пик обусловлен электронной ловушкой [3], и наблюдаются различия в ТЛ десенситизации образцов с узкими и широкими

ТЛ пиками, можно предположить, что за уширение ТЛ пика в высокотемпературную область могут быть ответственны дырочные центры захвата. В пользу дырочной природы ловушек, обусловливающих высокотемпературную часть основного пика, свидетельствуют литературные данные [5] и наши результаты измерения ТЛ основного пика в полосах свечения F- (410 нм) и F⁺- центров (330 нм). На Рисунке 17 приведены зависимости отношения интенсивностей ТЛ в указанных полосах в зависимости от температуры 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 TЛ(F)/TЛ(F⁺). Новым важным результатом настоящей работы является зависимость степени проявления этого эффекта от формы пика. Из Рисунка 17 видно, что величина падения отношения интенсивностей полос ТЛ F- и F⁺-центров больше для образцов с широкими пиками, чем с узкими.

Полученные результаты можно интерпретировать следующим образом. Уменьшение соотношения ТЛ(F)/ТЛ(F⁺) в пределах пика при 450 К свидетельствует о росте интенсивности свечения F⁺-центров в его спадающей высокотемпературной части. Данный факт может указывать на то, что ТЛ этой части пика обусловлена, в основном, дырочными ловушками. При



Рисунок 17 – Зависимость отношения интенсивностей ТЛ в полосах свечения F- и F⁺центров от температуры в пределах основного пика для образцов Al₂O₃ с узкими (1) и широкими (2) пиками. 3 и 4 – ТЛ образцов с узким и широким пиком, соответственно

этом ΤЛ возникает согласно реакции: $F + h^+ = F^{+*} = F^+ + h \nu$ (330 нм). Поскольку в ΤЛ образцах широкими пиками с F⁺-центров интенсивность свечения изменяется сильнее относительно F-центров, то и вклад дырочных ловушек в ТЛ пика при 450 К (особенно в высокотемпературную его часть) будет наибольшим в образцах с уширенными ТЛ пиками, что согласуется с выводами, сделанными ранее на основе изучения эффекта десенситизации.

Проведено моделирование эффектов изменения ТЛ чувствительности в образцах с узкими и широкими пиками в рамках кинетической модели, в которой 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). В качестве центра свечения выступает F-центр. При последовательном захвате дырки и электрона происходит трансформация центров по схеме $F \rightarrow F^+ \rightarrow F^* \rightarrow F^+ hv$ с испусканием люминесценции при 410 нм. Таким образом, в предложенной модели ТЛ дырочных основных 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 рамках данной модели были рассчитаны зависимости ТЛ чувствительности кристаллов к излучению от степени заполнения дырочных и электронных глубоких ловушек для образцов с узкими и широкими ТЛ пиками. Результаты показывают, что при заполнении дырочных глубоких ловушек ТЛ чувствительность кристаллов существенно уменьшается только для образцов с узким пиком. Заполнение глубоких электронных ловушек приводит к росту ТЛ чувствительности для всех исследуемых образцов, что согласуется с экспериментальными данными (Рисунок 16).

В работе также получены результаты, свидетельствующие об определяющей роли примесных ионов, в частности, титана и кремния, в формировании дырочных ловушек, вызывающих уширение основного ТЛ пика в анион-дефектных кристаллах оксида алюминия. Итогом обобщения изложенных выше экспериментальных и теоретических результатов является кинетическая модель, описывающая процессы переноса заряда в анион-дефектных кристаллах оксида алюминия при формировании ТЛ основного пика при 450 К в доминирующей полосе свечения F-центров. Энергетическая зонная схема модели представлена на Рисунке 18. Модель учитывает термическую ионизацию возбужденных состояний F-центров (переход P_F), существование которой доказано ранее экспериментально и теоретически. Этот процесс является непосредственной причиной роста эффективности заполнения глубоких электронных ловушек с температурой. В рамках модели учитывается конверсия $F \rightarrow F^+$ -центров при захвате дырок F-центрами (переход B_F) или их ионизации (переходы W_1 и P_F). Обратная конверсия возникает при захвате электрона F^+ -центром (переход A_{F+}).



Рисунок 18 – Обобщенная модель ТЛ основного пика в полосе свечения F-центров анион-дефектного оксида алюминия. Показаны переходы на стадии термостимуляции. Положение уровней указано без учета масштаба

На схеме также присутствует ряд уровней, характеризующих электронные (обозначены буквами *i*) и дырочные (буквы *J*) центры захвата. Рядом с уровнями обозначена приблизительная температура максимума ТЛ при опустошении соответствующих ловушек. Модель позволяет интерпретировать целый комплекс экспериментально наблюдаемых эффектов в аниондефектном оксиде алюминия: температурное тушение люминесценции, обусловленное термической ионизацией возбужденных состояний F-центров, и связанные с ним явления; ТЛ сенситизацию/десенситизацию при заполнении электронных и дырочных глубоких ловушек; сверхлинейность дозовой зависимости выхода ТЛ и влияние на нее скорости нагрева, сложную энергетическую структуру ловушек основного пика, описываемого суперпозицией электронной и дырочной составляющих (уровни 2 и 6), и ее роль в эффектах изменения ТЛ чувствительности.

Основные параметры модели, используемые в расчетах, представлены в Таблице 1. Следует отметить, что значения коэффициентов переходов, за исключением величин A₂ и B₆, описывающих повторный захват на основные ловушки, близки к диапазону, характерному для нейтральных центров. В некоторых случаях в таблице указан диапазон параметров, поскольку их значения варьировались при расчетах различных эффектов, связанных с глубокими ловушками в исследуемом материале.

Уровни	Концентрация, см-3	Е, эВ	<i>S</i> , c ⁻¹	$A, cm^{3}c^{-1}$	$B, \mathrm{cm}^3\mathrm{c}^{-1}$
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	-	-	-	3.10-12	$10^{-13} - 10^{-12}$
8	-	-	-	$3 \cdot 10^{-12}$	$10^{-13} - 10^{-12}$
F -центр	10 ¹⁷	-	-	-	10-12
F ⁺ -центр	$10^{14} - 10^{15}$	-	-	$5 \cdot 10^{-13} - 10^{-11}$	-

Таблица 1 – Численные значения параметров обобщенной модели

Шестая глава «Применение результатов исследований в люминесцентной дозиметрии ионизирующих излучений» посвящена применению результатов исследования роли глубоких ловушек в механизме люминесценции изучаемых объектов в люминесцентной дозиметрии ионизирующих излучений.

В первом разделе анализировалась роль различных факторов (шага изменения дозы, заселенности глубоких ловушек, концентрации центров рекомбинации) в формировании эффекта сверхлинейности дозовой зависимости ТЛ отклика анион-дефектных кристаллов оксида алюминия. Такое исследование представляет практический интерес с точки зрения оптимизации эксплуатации ТЛ детекторов на основе данного материала. Было обнаружено экспериментально и подтверждено расчетами в рамках модели конкурирующих электронных ловушек, что степень сверхлинейности падает с увеличением шага изменения дозы, ростом заполнения глубоких ловушек и ТЛ чувствительности материала, пропорциональной концентрации ионизованных центров свечения.

Предложен механизм сублинейности ($I=D^k$, k<1), дозовых характеристик ТЛ, основанный на конкурирующем взаимодействии электронной и дырочной ловушек на стадии термостимуляции. Модель содержала основную электронную (N), глубокую дырочную (M) ловушки, а также центр рекомбинации (H) согласно [6]. Особенностью предложенной в

настоящей диссертационной работе модели являлось ненулевое и достаточно большое начальное заполнение уровня $H(h_0=10^{14} \text{ cm}^{-3})$. Эта величина практически не изменялась в дальнейшем при облучении и нагреве. При таком подходе вероятность захвата на центры рекомбинации дырок из валентной зоны 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 процессы, связанные с безызлучательной рекомбинацией электронов из зоны проводимости на дырочных глубоких ловушках. Этот факт позволяет обосновать возможность сублинейного поведения дозовых зависимостей.

В диссертации также обсуждается возможность применения сублинейных дозовых характеристик анион-дефектных кристаллов оксида алюминия, а также ультрадисперсных анион-дефектных керамик Al_2O_3 и MgO и наноструктурных компактов ZrO_2 , для высокодозной дозиметрии (1 – 100 кГр) импульсных электронных пучков. Для низкоразмерных ZrO_2 и Al_2O_3 была проведена оценка фединга на основе рассчитанных кинетических параметров ТЛ.

В завершении главы приведено описание разработок, защищенных 6-ю патентами РФ, связанных с модификацией свойств, оптимизацией эксплуатации и расширением функциональных возможностей детекторов ТЛД-500К на основе анион-дефектных кристаллов оксида алюминия.

В заключении диссертационной работы сформулировано научное достижение в области физики конденсированного состояния вещества, а также приведены основные результаты и выводы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате экспериментальных и теоретических исследований, проведенных в работе, установлены общие настоящей диссертационной закономерности изменения люминесцентных свойств анион-дефектных широкозонных оксидов (Al₂O₃, MgO, ZrO₂) 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. 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 образцов 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 центров F-типа, обусловливающий 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 аниондефектных 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.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

Статьи в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК:

1. 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. – Вып. 9. – С. 1-7 (0,31 п.л./0,08 п.л.).

2. 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 (0,31 п.л./0,11 п.л.).

3. Luminescent properties of monoclinic zirconium oxide / S.V. Nikiforov, V.S. Kortov, M.G. Kazantseva, K.A. Petrovykh // Journal of Luminescence. – 2015. – V. 166. – Р. 111-116 (0,36 п.л./0,09 п.л.).

4. **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 (0,31 п.л./0,16 п.л.).

5. **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 (0,36 п.л./0,12 п.л.).

6. Термолюминесценция анион-дефектных монокристаллов оксида алюминия после высокодозного облучения наносекундными импульсами электронов / **С.В. Никифоров**, В.С. Кортов, С.В. Звонарев, Е.В. Моисейкин // Журнал технической физики. – 2014. – Т. 84. – Вып. 2. – С. 92-97 (0,36 п.л./0,09 п.л.).

7. Nikiforov S.V. Dosimetric response for crystalline and nanostructured aluminium oxide to a high-current pulse electron beam / S.V. Nikiforov, V.S. Kortov // Radiat. Prot. Dosim. – 2014. – V. 162. – Nos. 1-2. – Р. 92-95 (0,25 п.л./0,13 п.л.).

8. Basic thermoluminescent and dosimetric properties of Al₂O₃: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 (0,25 п.л./0,07 п.л.).

9. Люминесцентные и дозиметрические свойства наноструктурной керамики на основе оксида алюминия / В.С. Кортов, С.В. Никифоров, Е.В. Моисейкин, А.С. Вохминцев, А.Г. Симанов // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55. – Вып. 10. – С. 1973-1978 (0,36 п.л./0,07 п.л.).

10. Nikiforov S.V. General interactive trap system model for thermoluminescence of Al₂O₃:C single crystals / S.V. Nikiforov, V.S. Kortov // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2012. – Т. 55. – № 11/3. – С. 128-131 (0,25 п.л./0,13 п.л.).

11. 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 (0,36 п.л./0,09 п.л.).

12. **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. – Р. 527-529 (0,19 п.л./0,10 п.л.).

13. Никифоров С.В. Кинетическая модель термолюминесценции F-центров в аниондефектных монокристаллах оксида алюминия / С.В. Никифоров, В.С. Кортов, К.В. Шерстобитова // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2009. – № 8/2. – С. 136-139 (0,25 п.л./0,09 п.л.).

14. Особенности люминесцентных свойств наноструктурного оксида алюминия / В.С. Кортов, А.Е. Ермаков, А.Ф. Зацепин, М.А. Уймин, **С.В. Никифоров**, А.А. Мысик, В.С. Гавико // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50. – Вып. 5. – С. 916-920 (0,31 п.л./0,06 п.л.).

15. Luminescence properties of nanostructured alumina ceramic / V.S. Kortov, A.E. Ermakov, A.F. Zatsepin, **S.V. Nikiforov** // Radiation Measurements. – 2008. – V. 43. – Р. 341-344 (0,25 п.л./0,07 п.л.).

16. Роль глубоких ловушек в люминесценции анион-дефектных кристаллов α-Al₂O₃: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 (0,31 п.л./0,06 п.л.).

17. 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. – Р. 590-593 (0,25 п.л./0,05 п.л.).

18. Deep-trap competition model for TL in α -Al₂O₃:C: heating stage / V.S. Kortov, I.I. Milman, E.V. Moiseykin, **S.V. Nikiforov**, M.M. Ovchinnikov // Radiat. Prot. Dosim. – 2006. – V. 119. – P. 41-44 (0,25 п.л./0,05 п.л.).

19. Механизм формирования нелинейности дозового выхода термостимулированной люминесценции анион-дефектных кристаллов α-Al₂O₃ / В.С. Кортов, И.И. Мильман, С.В. Никифоров, Е.В. Моисейкин // Физика твердого тела. – 2006. – Вып. 3. – С. 421-426 (0,36 п.л./0,09 п.л.).

20. Кортов В.С. Конкурирующие процессы с участием мелких ловушек в аниондефектном оксиде алюминия / В.С. Кортов, **С.В. Никифоров**, Э.З. Садыкова // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2006. – № 2. – С. 89-91 (0,19 п.л./0,07 п.л.).

21. 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. Moiseykin // Phys. Stat. Sol. (c). – 2005. – V. 2. – P. 515-518 (0,25 п.л./0,07 п.л.).

22. 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 (0,19 п.л./0,07 п.л.).

23. Kortov V.S. Specific features of the thermoluminescence kinetics of shallow traps in aniondefective single crystals of aluminum oxide / V.S. Kortov, S.V. **Nikiforov**, E.Z. Sadykova // Functional Materials. -2005. $-N_{2}$ 2. -P. 282-286 (0,31 п.л./0,11 п.л.).

24. Фототрансферная термолюминесценция в анион–дефектных кристаллах α-Al₂O₃ / В.С. Кортов, И.И. Мильман, **С.В. Никифоров**, Е.В. Моисейкин, М.М. Овчинников // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46. – Вып. 12. – С. 2143-2147 (0,31 п.л./0,07 п.л.).

25. 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 (0,25 п.л./0,07 п.л.).

26. Specific features of luminescence of radiation-colored α-Al₂O₃ 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 (0,25 п.л./0,07 п.л.). 27. Luminescent properties of α-Al₂O₃ 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 (0,25 п.л./0,05 п.л.).

28. Механизм люминесценции F-центров в анион-дефектных монокристаллах оксида алюминия / В.С. Кортов, И.И. Мильман, **С.В. Никифоров**, В.Е. Пеленев // Физика твердого тела. – 2003. – Т. 45. – Вып. 7. – С. 1202-1208 (0,42 п.л./0,11 п.л.).

29. 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 (0,31 п.л./0,08 п.л.).

30. Kortov V.S. Thermoluminescent and dosimetric properties of anion-defective α -Al₂O₃ single crystals with filled deep traps / V.S. Kortov, I.I. Milman, **S.V. Nikiforov** // Radiat. Prot. Dosim. – 2002. – V. 100. – Nos. 1-4. – P. 75-78 (0,25 п.л./0,09 п.л.).

31. Nikiforov S.V. Thermoluminescent dosemeters based on TLD-500 detectors for control of neutron fields / S.V. Nikiforov, V.S. Kortov, I.I. Milman // Radiat. Prot. Dosim. – 2002. – V. 101. – Nos. 1-4. – Р. 125-128 (0,25 п.л./0,09 п.л.).

32. 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 (0,31 п.л./0,11 п.л.).

33. 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 (0,25 п.л./0,09 п.л.).

34. Кортов В.С. Природа аномалий термолюминесцентных свойств дозиметрических кристаллов α-Al₂O₃ / В.С. Кортов, И.И. Мильман, С.В. Никифоров // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2000. – № 3. – С. 55-65 (0,66 п.л./0,22 п.л.).

35. Kortov V.S. The effect of deep traps on the main features of thermoluminescence in dosimetric α -Al₂O₃ crystals / V.S. Kortov, I.I. Milman, **S.V. Nikiforov** // Radiat. Prot. Dosim. – 1999. – V. 84. – Nos. 1-4. – P. 35-38 (0,25 п.л./0,09 п.л.).

Патенты:

36. Термолюминесцентный дозиметр для контроля поглощенной дозы в смешанных полях излучений: Пат. 111688 Рос. Федерация: МПК G01T1/11 / Кортов 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.

37. 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.

38. 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.

39. Способ повторного измерения дозиметрического термолюминесцентного сигнала в твердотельных детекторах ионизирующих излучений: Пат. 2275655 Рос. Федерация: МПК G01T1/11 / Кортов 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.

40. Способ термолучевой подготовки к экспозициям термолюминесцентных детекторов ионизирующих излучений на основе оксида алюминия: Пат. 2288485 Рос. Федерация: МПК G01T1/11 / Кортов 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.

41. Способ обработки вещества твердотельного детектора ионизирующих излучений на основе оксида алюминия: Пат. 2229145 Рос. Федерация: МПК G01T1/11 / Кортов 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.

Другие публикации:

42. The peculiarities of charge carriers trapping processes and mechanisms in anion-defective α-Al₂O₃ single crystals / V.S. Kortov, I.I. Milman, **S.V. Nikiforov**, E.V. Moiseikin, E.Z. Sadykova // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2006. – № 10. Приложение. – С. 45-48 (0,25 п.л./0,05 п.л.).

43. Sadykova E.Z. Interaction of traps in anion-defective aluminum oxide / E.Z. Sadykova, S.V. Nikiforov, V.S. Kortov // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2006. – № 10. Приложение. – С. 115-118 (0,25 п.л./0,09 п.л.).

Цитируемая литература

1. 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.

2. Thermal quenching of F-center luminescence in Al₂O₃:C / M.S. Akselrod, N. Agersnap Larsen, V. Whitley, S.W.S. McKeever // J. Appl. Phys. – 1998. – V. 84. – P. 3364-3373.

3. Akselrod A.E. Correlation between OSL and distribution of TL traps in Al_2O_3 :C / A.E. Akselrod, M.S. Akselrod // Radiat. Prot. Dosim. – 2002. – V. 100. – P. 217-220.

4. The effects of deep traps population on the thermoluminescence of Al_2O_3 :C / E.G. Yukihara, 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.

5. Polymeris G.S. Thermally assisted photo transfer OSL from deep traps in Al_2O_3 :C grains exhibiting different TL peak shapes / G.S. Polymeris, G. Kitis // Appl. Radiat. Isotopes. – 2012. – V. 70. – P. 2478-2487.

6. Chen R. A new look at the models of the superlinear dose dependence of thermoluminescence / R. Chen, G. Fogel, C.K. Lee // Radiat. Prot. Dosim. – 1996. – V. 65. – Nos. 1-4. – P. 63-68.