

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники
(ТУСУР)

На правах рукописи



Жук Клавдия Владимировна

**ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ ОТКЛИК
ЛАЗЕРНО-СТРУКТУРИРОВАННОГО ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО
И МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО α -Al₂O₃**

Специальность 2.2.6 Оптические и оптико-электронные приборы и комплексы

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Смирнов Серафим Всеволодович

Томск – 2023

Оглавление

Введение	4
ГЛАВА 1. ДЕТЕКТОРЫ НА ОСНОВЕ Al_2O_3 В ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ ДОЗИМЕТРИИ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ (ОБЗОР)	11
1.1 Термолюминесцентные детекторы ионизирующего излучения	11
1.2 Термостимулированная люминесценция и фотолюминесценция	17
1.3 Оксид алюминия: структура и свойства	38
1.3.1 Сапфир	41
1.3.2 Алумооксидная керамика	43
1.4 Методы повышения термостимулированного отклика	46
1.4.1 Ионное легирование	46
1.4.2 Электронно-лучевая обработка	51
1.4.3 Лазерная обработка	52
1.5 Дефектообразование в Al_2O_3 при лазерной обработке	55
1.6 Выводы и постановка задач исследования	56
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ АНАЛИЗА И ИССЛЕДОВАНИЙ	57
2.1 Исследуемые образцы	57
2.2 Оборудование для лазерной обработки материалов	59
2.3 Методы и оборудование для исследования оптических свойств и структуры термолюминесцентных материалов	63
2.3.1 Оптическая спектроскопия	63
2.3.2 Рентгенофазовый анализ	65
2.3.3 Фото- и катодолюминесценция	66
2.3.4 Термолюминесценция	67
2.4 Выводы по главе	68
ГЛАВА 3. МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ $\alpha-Al_2O_3$	69

3.1 Анализ механизма люминесценции F-центров.....	69
3.2 Модификация поверхности поликристаллического α -Al ₂ O ₃ лазерным излучением длиной волны 1,06 мкм	70
3.3 Исследование оптических свойств поликристаллического α -Al ₂ O ₃ после модификации лазерным излучением длиной волны 1,06 мкм	74
3.4 Модификация поверхности моно- и поликристаллического α -Al ₂ O ₃ лазерным излучением длиной волны 10,6 мкм	76
3.5 Исследование оптических свойств поликристаллического α -Al ₂ O ₃ после модификации лазерным излучением длиной волны 10,6 мкм	79
3.6 Выводы по главе.....	82
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО ОТКЛИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ ДОЗИМЕТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ	83
4.1 Разработка макета установки для исследования термолюминесценции α -Al ₂ O ₃	83
4.2 Исследование термолюминесценции моно- и поликристаллического α -Al ₂ O ₃	87
4.3 Выводы по главе.....	93
Заключение	94
Список сокращений и условных обозначений.....	96
Список использованных источников	97
Приложение А (Обязательное) Акт внедрения.....	107
Приложение Б (Справочное) Акт о проведении индивидуального испытания экспериментальных образцов дозиметрического материала	108
Приложение В (Справочное) Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.....	109

Введение

Актуальность темы исследования

На сегодняшний день в мире наблюдается активное развитие ядерной энергетики и широкое внедрение источников ионизирующих излучений практически во все сферы человеческой деятельности, что наряду с несомненной практической пользой создает потенциальную угрозу радиационной опасности и, как следствие, вызывает необходимость обнаружения и измерения такого рода излучений в целях сохранения безопасности человека и окружающей среды [1]. Эта задача решается посредством дозиметрии, которая представляет собой совокупность методов измерения и/или расчета дозы ионизирующего излучения. Для обнаружения и регистрации ионизирующих излучений используются термолюминесцентные твердотельные дозиметры ультрафиолетового и ионизирующего излучения на основе анион-дефектных монокристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, такие как ТЛД-500, которые находят широкое применение для индивидуальной дозиметрии персонала АЭС, медицинских учреждений и лабораторных исследований, а также для радиационного мониторинга окружающей среды, контроля загрязнений воды и т.д. Детекторы ТЛД-500 представляют собой полупрозрачные таблетки на основе оксида алюминия и предназначены для использования в качестве первичного преобразователя в приборах термолюминесцентной дозиметрии для измерения поглощенной (эквивалентной) дозы гамма- и рентгеновского излучения. Накопленная энергия при нагревании детектора освобождается в виде светового излучения, которое регистрируется электронным устройством [2].

В качестве чувствительного вещества детектора термолюминесцентных дозиметров (ТЛД) используются твердые полупроводниковые и диэлектрические материалы. Широко распространенным диэлектрическим материалом для изготовления ТЛД является оксид алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), который обладает достаточно удачным сочетанием физико-химических свойств, таких как высокая твердость и прочность, оптическая прозрачность от УФ до ИК диапазона, высокие

значения химической стойкости к агрессивным средам, но, кроме того, данный материал имеет такие важные для изготовления ТЛД свойства, как высокая температура пика люминесценции, спектральный диапазон люминесценции (400 – 500 нм) и возможность его многократного использования после восстановительного отжига.

Основным недостатком детекторов типа ТЛД-500 является их низкая чувствительность. И весьма актуальной на сегодняшний день является задача повышения выхода термолюминесценции дозиметра ввиду постоянного расширения сферы применения человечеством радиационных технологий и усиление контроля за радиационной ситуацией объектов и экологией окружающей среды. Интегральный выход термолюминесценции обусловлен высокой концентрацией кислородных вакансий и F-центров в структуре дозиметрического материала, которую можно получить с помощью электрофизических методов, таких как электронная обработка, ионная, плазменная и др. В данной работе с целью создания высокой концентрации кислородных вакансий и F-центров в структуре дозиметрических материалов на основе моно- и поликристаллического оксида алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) проводится лазерная обработка их поверхности, которая по сравнению с другими электрофизическими методами обработки обладает такими преимуществами, как высокая скорость обработки, большая глубина проникновения луча в материал, отсутствие необходимости создания специальной атмосферы, а также относительная дешевизна. Результатом лазерной обработки поверхности дозиметрических материалов является ее модификация, способствующая изменению структуры приповерхностного слоя и, как следствие, образованию дефектов, вызывающих изменение некоторых свойств материала, исследование которых вызывает большой интерес.

Степень разработанности темы

Вопросу исследования явления термолюминесценции ионных кристаллов посвящены работы Рэндалла Д.Т. и Уилкинса М.Х.Ф [3, 4].

Методы радиационных измерений с использованием твердотельных дозиметров ионизирующих излучений, и повышение их чувствительности

рассмотрены в работах Никифорова С.В., Кортюва В.С., Мильмана С.В., Алукер Н.Л. и других [5-7].

Процессы модификации поверхности кристаллических материалов электрофизическими методами, а также процессы дефектообразования при электронной, ионной и лазерной обработке, рассматриваются в работах Бункина Ф.В., Введенкова А.А., Смирнова С.В. и других [8-11].

В этих работах также было показано, что модификация поверхности твердотельных дозиметрических материалов может привести к существенному увеличению их термолюминесцентного отклика. Таким образом анализ литературных источников позволил определить актуальность диссертационной работы.

Объект исследования: термолюминесцентные дозиметрические материалы на основе моно- и поликристаллического оксида алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Предмет исследования: физические явления, способствующие повышению термолюминесцентного отклика дозиметрических материалов на основе моно- и поликристаллического оксида алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) при обработке их поверхности лазерным излучением.

Целью работы является разработка методов повышения термолюминесцентного отклика материалов на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ путем лазерной обработки их поверхности и создание методов контроля процессов дефектообразования в них.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи:**

1. Разработка методов модификации и выбор режимов модификации поверхности образцов моно- и поликристаллического оксида алюминия с целью создания анионной дефектности.

2. Разработка макетов экспериментальных установок для исследования термо- и фотолюминесценции образцов моно- и поликристаллического оксида алюминия, модифицированных лазерным излучением.

3. Исследование структуры и оптических свойств образцов моно- и поликристаллического оксида алюминия, модифицированных лазерным излучением, с целью определения оптимальных режимов лазерной обработки.

4. Определение дозиметрических характеристик исследуемых образцов при воздействии ультрафиолетового и рентгеновского излучения.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. впервые показано, что лазерная обработка поверхности дозиметрического материала на основе оксида алюминия излучением CO₂-лазера длиной волны 10,6 мкм приводит к частичной потере кислорода и образованию анион-дефектной структуры в приповерхностном слое материала;

2. впервые показано, что модификация поверхности дозиметрического материала на основе оксида алюминия излучением CO₂-лазера длиной волны 10,6 мкм является более эффективной для создания анионной дефектности в его структуре, чем модификация лазерным излучением длиной волны 1,06 мкм ввиду более высокой поглощающей способности оксида алюминия в диапазоне длин волн от 10 мкм;

3. разработан макет установки для регистрации термолюминесцентного отклика образцов моно- и поликристаллического оксида алюминия в диапазоне длин волн 400 – 500 нм, диапазоне температур 300 – 500 К и скорости нагрева образцов 1 – 3 °С/с.

Практическая значимость результатов работы

Результаты диссертации использованы при выполнении научного проекта «Теоретические и экспериментальные исследования сверхширокополосных оптоэлектронных устройств волоконно-оптических систем передачи информации и радиофотоники на основе фотонных интегральных схем собственной разработки», выполняемого при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках соглашения № 1075-03-2020-237/1 от 05.03.2020, внутренний номер проекта FEWM-2020-0040.

Материалы диссертационной работы также внедрены в образовательный процесс кафедры Физической электроники Томского государственного

университета систем управления и радиоэлектроники и используются при подготовке бакалавров по направлению 11.03.04 «Электроника и наноэлектроника».

Методология и методы исследования

При проведении исследований были использованы теоретические методы исследования, такие как изучение, анализ нормативной, справочной и научной литературы; эмпирические методы исследования – эксперимент, заключающийся в модификации поверхности моно- и поликристаллического оксида алюминия; измерение, заключающееся в определении дозиметрических характеристик исследуемых образцов.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Обработка поверхности дозиметрических материалов на основе оксида алюминия излучением CO_2 лазера с длиной волны 10,6 мкм, мощностью 20 – 40 Вт, со скоростью сканирования 20 – 200 см/с и шагом сканирования 50 мкм приводит к частичной потере кислорода и образованию анион-дефектной структуры толщиной 50 – 100 мкм.

2. Разработанный макет экспериментальной установки, содержащей нагреватель на основе трубчатой галогеновой лампы позволяет получить скорости нагрева исследуемого образца дозиметрического материала от 1 до 3 °С/с с однородностью распределения температуры по поверхности образца с погрешностью ± 3 °С, а фотоприёмное устройство на основе ФЭУ-148 позволяет регистрировать его термолюминесцентный отклик в диапазоне длин волн 400 – 500 нм и диапазоне температур 300 – 500 К.

3. Модификация поверхности образцов дозиметрических материалов на основе оксида алюминия излучением CO_2 лазера с длиной волны излучения 10,6 мкм позволяет повысить эффективность термолюминесцентного отклика образцов из поликристаллического оксида алюминия в 3 раза и монокристаллического – в 25 раз.

Личный вклад автора

Личный вклад автора диссертационной работы состоит в определении цели и направлений научных исследований, в подготовке экспериментального оборудования, проведении экспериментов, в обработке и анализе полученных данных. Формулировки основных положений и выводов проводились совместно с научным руководителем доктором технических наук, профессором С.В. Смирновым. Соавторы, принимавшие участие в отдельных направлениях исследований, указаны в списке основных публикаций по теме диссертационной работы.

Достоверность научных результатов

Достоверность научных результатов подтверждается согласованностью с теоретическими и экспериментальными данными, опубликованными в научно-технической литературе, а также применением современных методов научных исследований, большим объемом экспериментальных данных, полученных с помощью современного оборудования.

Апробация результатов работы

Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на международных и всероссийских конференциях, среди них: Международная научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Научная сессия ТУСУР», г. Томск, 2020 г., 2022 г.; XV Международная конференция «Прикладная оптика – 2022», г. Санкт-Петербург, 2022 г.; XXX Всероссийская межвузовская научно-техническая конференции студентов и аспирантов «Микроэлектроника и информатика – 2023», г. Зеленоград, 2023 г.; 17-ая Международная научно-техническая конференция «Оптические методы исследования потоков 2023», г. Москва, 2023 г.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 14 научных работ, в том числе 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, 2 статьи в журналах, индексируемых Scopus (Q2), 8 статей в сборниках Всероссийских и Международных конференций, получено 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованных источников и трех приложений. Работа изложена на 109 страницах машинописного текста, содержит 31 рисунок, 10 таблиц. Список использованных источников включает 107 наименований.

ГЛАВА 1. ДЕТЕКТОРЫ НА ОСНОВЕ Al_2O_3 В ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ ДОЗИМЕТРИИ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ (ОБЗОР)

1.1 Термолюминесцентные детекторы ионизирующего излучения

На сегодняшний день в мире наблюдается быстрое развитие и внедрение источников ионизирующих излучений во многие сферы человеческой деятельности. Они представляют собой материалы или устройства, которые испускают поток частиц или электромагнитное излучение с энергией, достаточной для ионизации атомов и молекул. Источники ионизирующего излучения (ИИ) могут быть естественными, например, радиоактивные материалы в природе, или искусственными, например, ядерные реакторы, медицинское рентгеновское оборудование, источники радиоизотопов и т.д. [1]. Свое применение источники ИИ находят в таких областях человеческой деятельности, как:

- медицина (диагностика и лечение);
- научные исследования (оборудование для исследования структуры и свойств материалов, исследования в области радиационной биологии и медицины, исследования в области ядерной физики и физики элементарных частиц и т.д.);
- в химической промышленности (стерилизация, полимеризация, модификация свойств полимеров и других химических веществ, радиационное отверждение, рентгенофлуоресцентный анализ и т.д.);
- в металлургии (неразрушающий контроль качества сварных изделий, определение состава материалов и сплавов, измерение толщины листа при прокатке, использование радиоактивных изотопов для маркировки металлических деталей или процесса затвердевания сплавов и т.д.);
- в сельском хозяйстве (облучение почвы с целью уничтожения вредителей и патогенных организмов, мутагенез растений, увеличение срока хранения, селекция и маркировка генетически модифицированных организмов и т.д.);
- в радиационной дефектоскопии и томографии (контроль качества и обнаружение дефектов в различных материалах, а также определение формы и

плотности предметов, перевозимых в багаже пассажиров или в контейнерах на таможенном контроле и т.д.);

- радиоизотопные источники энергии малой мощности для получения электроэнергии в отдаленных и труднодоступных местах и т.д.

Вместе с неоспоримыми практическими преимуществами использования источников ИИ во многих областях деятельности человека, оно также создает и потенциальную угрозу радиационной опасности [1, 6, 12] и в целях сохранения безопасности человека и окружающей среды существует необходимость обнаружения и измерения такого рода излучений [1]. Эта задача решается с помощью дозиметрии – самостоятельного раздела прикладной ядерной физики, занимающегося изучением измерения и оценки дозы ИИ, которую получает организм или объект в результате воздействия радиации [12]. Процессы и изменения, происходящие при этом в материале, подвергшемся воздействию ИИ, называют радиационно-индуцированными эффектами. Существуют также специальные дозиметрические величины, помогающие оценивать дозу ИИ, важнейшей из которых является величина «поглощенная доза». Численное значение этого параметра напрямую связано с выходом радиационно-индуцированных эффектов. Помимо поглощенной дозы также к дозиметрии относят такие параметры как экспозиционная доза, эффективная доза, флюенс, керма [13] и другие.

Таким образом, дозиметрия предполагает проведение регулярных замеров мощности дозы радиационного фона и тем самым позволяет производить мониторинг радиационной безопасности человека и окружающей среды, а также осуществлять радиационный контроль при устранении последствий радиационных аварий и экологических катастроф, при утилизации ядерных отходов и т.д. [6].

Выявление, регистрация и контроль ИИ могут осуществляться с применением различных методов, которые базируются, в свою очередь, на возникновении разного рода физико-химических эффектов, возникающих при взаимодействии излучения с веществом. Одним из широко используемых методов является метод твердотельной дозиметрии, в котором используются твердые

материалы (полупроводники и диэлектрики) в качестве чувствительного вещества детектора [6]. При воздействии на эти материалы ИИ наблюдаются различные физические эффекты, представленные на схеме (рисунок 1.1), которые используются для измерения дозы радиации. На основе этих эффектов и строится твердотельная дозиметрия.

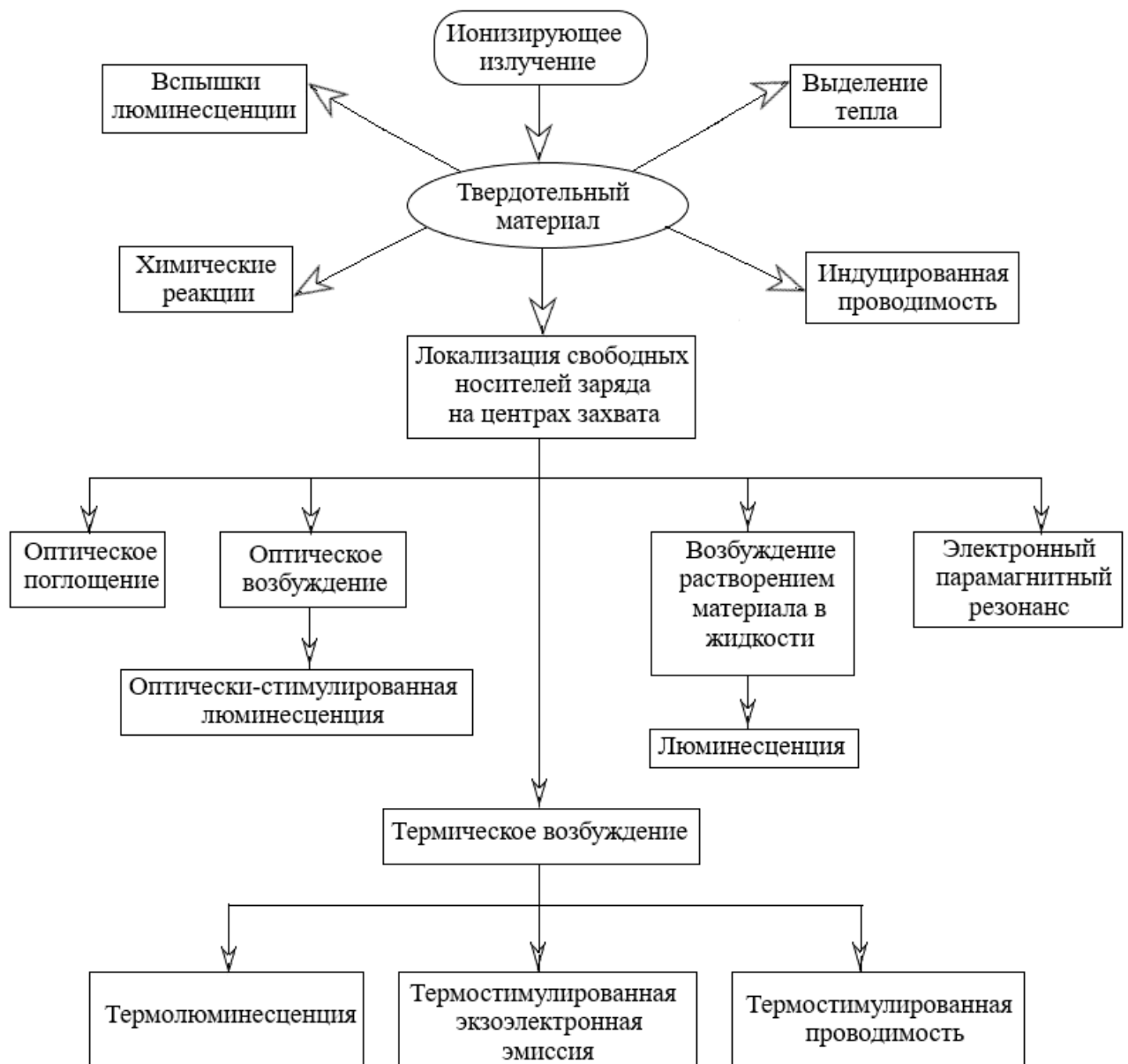


Рисунок 1.1 – Виды физических процессов в твердых материалах, подвергшихся воздействию ИИ и их допустимые применения в дозиметрии [6]

Детекторы ионизирующего излучения можно разделить на два основных вида, в зависимости от решаемых с их помощью задач: работающие в реальном

времени и запоминающие [6, 7, 14]. Для измерения поля ионизирующего излучения непосредственно в момент его воздействия применяются детекторы, работающие в реальном времени. Такие детекторы работают на основе таких радиационных эффектов, как индуцированная проводимость (полупроводниковый детектор), радиационные эффекты и выделение тепла. В свою очередь запоминающие детекторы имеют способность сохранять информацию о радиационном воздействии в течение долгого времени после прекращения действия излучения. Такой эффект возможен благодаря тому, что на центрах захвата могут локализовываться свободные носители заряда под действием излучения, что приводит к изменению их энергетического состояния [6, 15].

Запоминающие детекторы работают на основе таких типов радиационных эффектов как оптическое поглощение и электронный парамагнитный резонанс. При этом, в случае, когда дополнительная энергия в виде термической или оптической стимуляции передается центрам захвата, то они таким образом могут быть возвращены в исходное состояние. При этом изменения интенсивности люминесценции, экзоэлектронной эмиссии и электрической проводимости могут позволить оценить поглощенную дозу. Существуют различные методы дозиметрии, выделяемые на основе используемых явлений и методов стимуляции, таких как термолюминесценция (ТЛ), термостимулированная проводимость, термостимулированная электронная эмиссия (ТСЭЭ), оптически стимулированная люминесценция (ОСЛ) и люминесценция. При измерениях очень высоких или очень низких поглощенных доз и мощностей поглощенных доз, импульсных излучений [6] и т.д. наиболее подходящими являются запоминающие твердотельные детекторы, поскольку они способны решать задачи, когда применение работающих в реальном времени детекторов затруднено или невозможно [12, 15, 16].

Рассмотрим подробнее запоминающие твердотельные детекторы, работающие на основе явлений термо- и оптически стимулированной люминесценции, называемые термолюминесцентными детекторами.

Термолюминесцентным детектором называется определенное количество термолюминесцентного (ТЛ) вещества или определенное количество ТЛ-вещества, соединенного с другим веществом. На основе термолюминесцентных детекторов (ТЛД) изготавливаются термолюминесцентные дозиметры – в общем смысле, приборы для обнаружения и определения дозы ИИ [17]. Они состоят из одного или нескольких ТЛ-детекторов, размещенных в корпусе прибора. Такие приборы могут быть размещены на теле человека или в контролируемой зоне для проведения оценки соответствующей эквивалентной дозы в точке его расположения и на некотором расстоянии вокруг нее [15, 17].

Термолюминесцентная дозиметрия – метод, основанный на способности так называемых термолюминофоров, веществ, способных изменять яркость своего свечения в зависимости от температуры, под действием ИИ накапливать в течение времени экспозиции энергию внешнего радиационного излучения и далее, при нагревании, испускать световое излучение, при этом количество испускаемых квантов пропорционально поглощенной дозе ионизирующего излучения [18-20]. Способность к поглощению и хранению энергии ИИ, которая при последующем воздействии дополнительной энергии может проявляться в виде эмиссии фотонов, присуща, в частности, диэлектрическим материалам с широкой запрещенной зоной. При облучении таких материалов ионизирующим излучением наблюдается генерация электронов и дырок в их кристаллической структуре, в которой также присутствуют и дефекты (вакансии и примеси). Дефекты кристаллической структуры образуют в запрещенной зоне энергетические уровни, способные захватывать сгенерированные носители зарядов. Электронные ловушечные центры могут эмитировать электроны в зону проводимости [5, 7]. При этом дефекты широкозонных диэлектриков условно можно разделить на ловушечные и рекомбинационные центры. Ловушечные центры могут захватывать электронно-дырочные пары, являющиеся заряженными носителями и испускать их обратно в валентную зону или зону проводимости. Рекомбинационные центры способны захватывать электроны из зоны проводимости. Следствием рекомбинации электронов на дырочных центрах является эмиссия световых фотонов, то есть

наблюдается люминесценция [13]. Эти процессы и обуславливают способность широкозонных диэлектриков к поглощению и хранению энергии ИИ [13, 21].

Как уже отмечалось ранее, важнейшим дозиметрическим параметром является поглощенная доза. Считается, что этот параметр напрямую связан с количеством дефектов в структуре материала. Точечные дефекты в кристаллах могут появиться в процессе их выращивания, при наличии различных примесей, а также в результате внешних воздействий. К примеру, в процессе облучения ИИ на дефектах образуются заполненные электронные ловушки и дырки, время жизни которых достаточно велико. Таким образом, количество дефектов в структуре кристалла может быть использовано для определения поглощенной дозы излучения [13].

Люминесцентный метод дозиметрии осуществляется в два этапа:

- облучение материала ионизирующим излучением;
- определение параметров светового излучения, появляющегося под воздействием внешней энергии [21, 22].

Параметры светового излучения, которые требуется определить, функционально связаны с дозой ИИ.

Основные закономерности люминесцентной дозиметрии обычно выражаются через зонную теорию твердого тела в рамках двухуровневой кинетической модели. Согласно зонной структуре твердого тела энергия ИИ, которая поглощена в детекторе, пробуждает заряды (электроны и дырки) и провоцирует переход системы из стабильного состояния в метастабильное (рисунок 1.2, а).

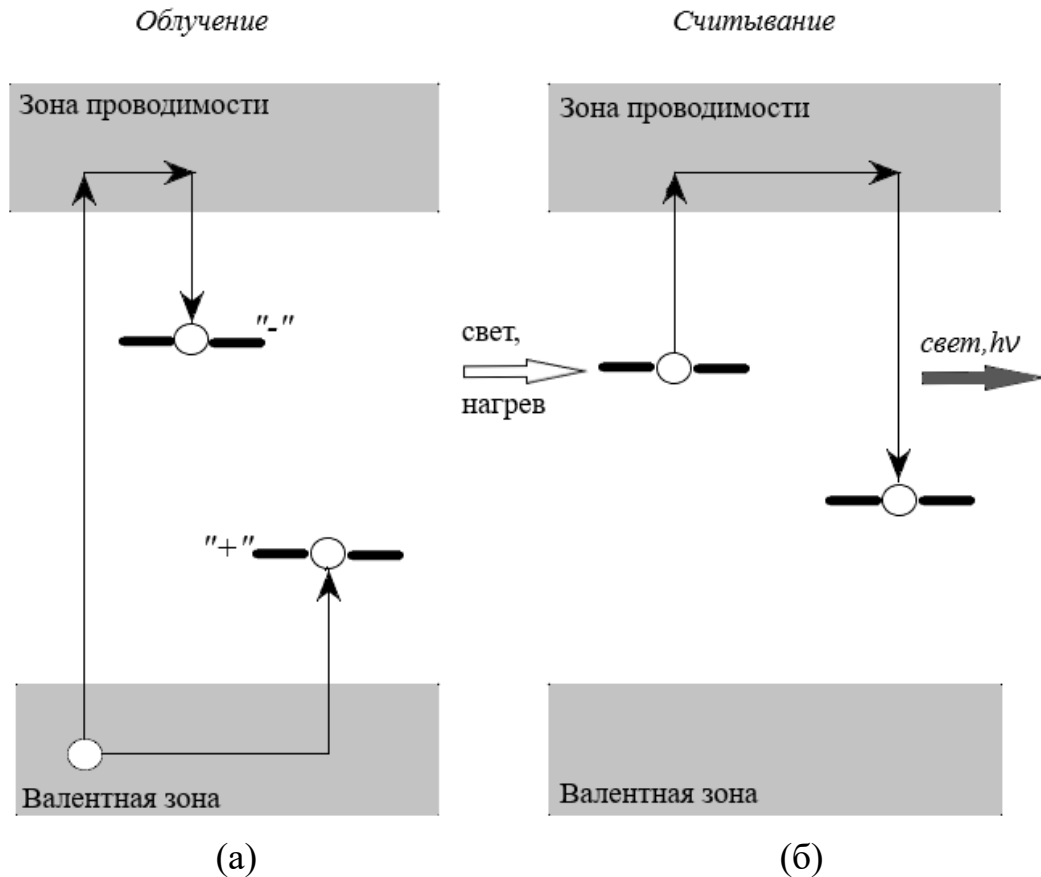


Рисунок 1.2 – Модель кинетики зарядов в твердотельном люминесцентном детекторе: а – облучение, б – стимулирование люминесценции [13]

Это происходит после воздействия ИИ на термолюминофоры, когда захваченные ловушками электроны эмитируют в зону проводимости под энергетическим воздействием, после чего происходит исчезновение электронно-дырочных пар, вызывая излучение света (люминесценцию) и система при этом возвращается в стабильное состояние [13, 21-24].

1.2 Термостимулированная люминесценция и фотолюминесценция

Люминесценцией называется явление, при котором вещество излучает свет, не подвергаясь сильному нагреву, то есть излучение не является тепловым [4, 22]. Люминесценцию подразделяют на несколько видов по разным критериям – главным образом по механизму возбуждения и по времени затухания. Одним из видов является фотолюминесценция – излучение света, вызванное воздействием на материал световых лучей видимой или ультрафиолетовой области спектра. Оно

вызывает возбуждение электронов в состояния с более высокой энергией, откуда возможен радиационный распад. Время затухания обычно составляет порядка нескольких наносекунд, а в некоторых случаях и больше [22, 25]. В случаях с относительно быстрым затуханием ($10^{-11} - 10^{-6}$ с) используют термин флуоресценция, а более длительное свечение называется фосфоресценцией. ЭлектрOLUMИнесценцией называется явление излучения света, вызванное электрическим воздействием, например, прохождение электрического тока через p-n-переход в полупроводниковом устройстве (например, светодиоде) вызывает генерацию электронно-дырочных пары, которые рекомбинируя провоцируют свечение. Свечение, вызванное воздействием частиц, являющихся продуктами радиоактивного распада (α -, β -, γ -лучи), называется радиolumИнесценцией. ТрибolumИнесценция может возникать при механической обработке материала, например, при его разрушении или полировке. ХемиolumИнесценцией называется свечение, возникающее во время химических реакций, при этом за счет люминесценции происходит распад продуктов реакции. ХемиolumИнесценцию, происходящую в живых организмах, называют биolumИнесценцией. ТермolumИнесценция – это тип свечения материала, возникающего при повышенных температурах, это может быть нагрев вещества, облучение ионизирующим или ультрафиолетовым излучением. Также этот вид люминесценции называют термостимулированной люминесценцией (ТСЛ) [26].

Среди твердых тел свойством люминесценции обладают полупроводники и диэлектрики, а в металлах энергия электронного возбуждения быстро переходит в тепло, и люминесценция не возникает. Люминесценция может возникать в чистых и совершенных кристаллах (собственная люминесценция), может быть связана с собственными дефектами (например, F-центрами в ионных кристаллах) или с дефектами, вызванными примесями. Примеси и дефекты могут изначально присутствовать в кристалле, например, появляясь в процессе его выращивания, а могут быть введены намерено в научных или прикладных целях. Энергия, воздействующая на кристалл для возбуждения люминесценции (рентгеновские лучи, ИИ, частицы высокой энергии и т.д.) также может приводить к появлению

дефектов. Механизмы, происходящие при этом в кристалле, обычно описывают с помощью моделей, строящихся на зонной теории твердых тел [4, 22].

Далее рассмотрим подробнее термостимулированную люминесценцию и фотолюминесценцию, а также механизмы, происходящие в материале при этих явлениях.

Процесс фотолюминесценции (ФЛ), как отмечалось выше, происходит при облучении материалов, способных к люминесценции, излучением оптического диапазона частот (видимого и ультрафиолетового), в результате чего электроны переходят на более высокие энергетические уровни, излучая свет. Процессы термостимулированной люминесценции и фотолюминесценции – это два разных процесса, однако они могут быть тесно связаны друг с другом. Связь между фото- и термолюминесценцией заключается в том, что оба процесса происходят в результате переходов электронов на более высокие энергетические уровни с последующим излучением света при возвращении на более низкие энергетические уровни [25-28].

Кристалл при воздействии на него ионизирующего излучения накапливает в себе его энергию, которая при последующем тепловом возбуждении высвобождается в качестве видимого света. При этом носители заряда (электроны и дырки) при высокой скорости освобождаются из ловушек и рекомбинируя с носителями заряда противоположного знака, преобразуются в энергию квантов света. Это излучение и называется термостимулированной люминесценцией (ТСЛ) или термолюминесценцией (ТЛ). Доза радиации, поглощенная кристаллом, измеряется по излучаемому свету и ее можно оценить, если известна интенсивность ТСЛ на единичную дозу облучения [19, 29].

Теоретическое обоснование ТСЛ было дано в работах [3, 4]. Наблюдение Робертом Бойлем «свечения неизвестной природы» в процессе нагревания алмаза в темноте послужило толчком к открытию термолюминесценции в 1663 году. Большая часть ранних работ по этой теме ограничивалась природными минералами и стеклами, но позднее [18], когда методы выращивания кристаллов стали широко распространены, интерес ученых сместился к кристаллам, полученным

искусственным путем. Хотя и раньше по ТСЛ в контексте физики твердого тела было представлено большое количество научных работ, впервые было предложено использовать это явления для измерения доз ионизирующего излучения только в 1953 году. Явление ТСЛ охватывает широкий спектр областей наук и человеческой деятельности, в которых оно находит свое применение: это археология, биология и биохимия, радиационная физика, судебная медицина, космические науки, спектроскопический анализ и т.д., но основной областью применения считается дозиметрия [18, 21, 30].

Физический принцип работы термолюминесцентных дозиметров основан на том, что необходимо чтобы в процессе облучения материала ТЛД энергия возбуждающего излучения была достаточна для образования электронно-дырочных пар в кристаллической структуре материала, то есть в зоне проводимости образуются зонные электроны, а в валентной зоне – дырки [15, 29]. Процедура измерения поглощенной дозиметром дозы излучения термолюминесцентным методом сводится к тому, что предварительно облученный материал детектора нагревается и в процессе нагрева измеряется интенсивность люминесценции. Кривая, которая выражает зависимость интенсивности люминесценции от температуры люминесцирующего материала при нагреве с постоянной скоростью, называется кривой термовысвечивания (КТВ) [19, 22–24]. Типичный вид КТВ представлен на рисунке 1.3.

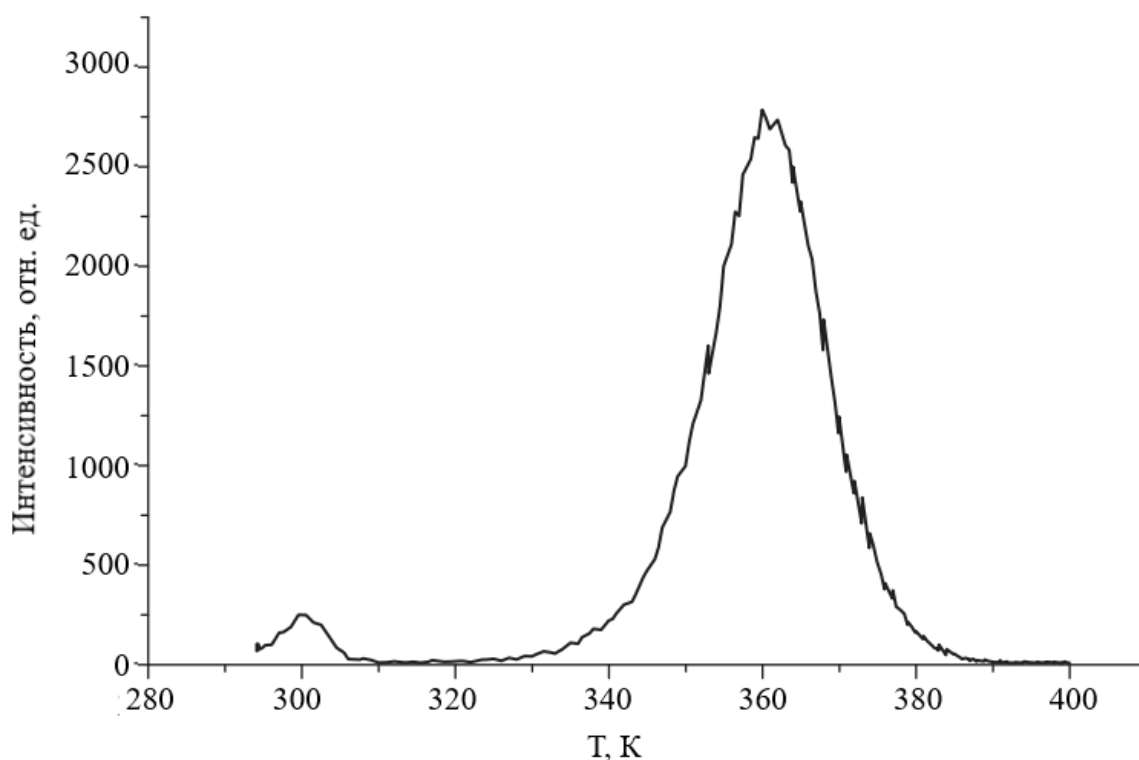


Рисунок 1.3 – Типичный вид кривой термовысвечивания кристалла-диэлектрика, облученного рентгеновским излучением [19]

Хотя в большинстве случаев КТВ состоит из ряда перекрывающихся пиков, стоит начать рассмотрение с одного пика, чтобы понять основные процессы, происходящие в кристалле. Одним из первых, кто провел анализ кривых термовысвечивания был Урбах (1930 г.), он эмпирически установил, что энергия активации (E , эВ) и максимум пика КТВ (T_m , К) связаны друг с другом согласно выражению [18]:

$$E = T_m / 500. \quad (1.1)$$

Эта информация позднее была использована и другими авторами для исследования различных материалов [18, 25–27].

Первое описание пиков термолюминесценции основывалось на зонной модели, представленной на рисунке 1.4, в нем появление пика люминесценции объясняется тепловым высвобождением электронов из ловушек и их последующей рекомбинацией с дырками, захваченными центрами рекомбинации. Основные положения этой теории заключаются в следующем:

- прямых переходов от ловушки к центру рекомбинации не происходит;
- количество ловушек значительно меньше количества центров люминесценции;
- время жизни центров рекомбинации в зоне проводимости мало [18].



Рисунок 1.4 – Процессы термолюминесценции:

1 – термическое возбуждение, 2 – электронная миграция, 3 – люминесценция [18]

Скорость высвобождения электронных ловушек определяется выражением [18, 19]:

$$\frac{dn}{dt} = -n(N_c S v) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) + A n_c (N - n), \quad (1.2)$$

где n – количество электронов, захваченных в ловушках,

N_c – плотность состояний в зоне проводимости,

S – сечение захвата электронов в зоне проводимости,

v – скорость электронов;

E – энергия активации;

k – постоянная Больцмана;

T – температура;

A – коэффициент, определяющий вероятность возврата электронов из зоны проводимости на ловушки,

N – общая концентрация электронных ловушек,

n_c – концентрация свободных электронов в зоне проводимости [30]. Второе слагаемое данного уравнения допускает возможность обратного процесса [18].

Если концентрация ловушек мала по сравнению с концентрацией центров рекомбинации, то можно предположить, что повторный захват электронов незначителен. Кроме того, время жизни τ центров рекомбинации очень мало, а концентрация электронов в зоне проводимости остается постоянной [30]. Потеря происходит из-за центров рекомбинации или уровней захвата согласно выражению [16, 27]:

$$\frac{dn_c}{dt} = -\frac{n_c}{\tau} + \frac{dn}{dt}. \quad (1.3)$$

Значение $\frac{dn_c}{dt}$ оказывается ничтожно малым тогда, когда время жизни τ мало [16, 20].

При повышении температуры нагрева кристалла от начального ее значения T_0 с постоянной скоростью β , связь температуры T и времени нагрева t описывают выражением [16, 27]

$$T = T_0 + \beta t. \quad (1.4)$$

Тогда выражение (1.3) можно преобразовать к виду

$$\frac{n_c}{\tau} = \beta \frac{dn}{dT}. \quad (1.5)$$

Именно перемещение электронов из зоны проводимости на более глубокие уровни вызывает процесс люминесценции, поэтому $\frac{n_c}{\tau}$ пропорционально интенсивности люминесценции I . В случае, когда вероятность возврата электронов из зоны проводимости на ловушки равна нулю ($A=0$), то из уравнения (1.2) получаем [18, 31, 32]

$$\frac{dn}{dt} = -n(N_c S v) \exp\left(\frac{E}{kT}\right), \quad (1.6)$$

или

$$\frac{dn}{dt} = -n S \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (1.7)$$

где $S = M_c S \nu$ и называется частотным фактором (с^{-1}).

Проинтегрировав выражение (1.7) получим [18]

$$\int \frac{dn}{n} = - \int_{T_0}^T \frac{S}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT + C \text{ или } \log n = - \int_{T_0}^T \frac{S}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT + C,$$

где C – константа.

При $T=T_0$ и $n=n_0$, будем иметь $C=\log n_0$. Тогда приведенное выше уравнение можно записать в виде [18, 22]

$$n = n_0 \exp\left[- \int_{T_0}^T \frac{S}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dt\right] \quad (1.8)$$

Интенсивность люминесценции может быть выражена:

$$I = -\eta \frac{dn}{dt} = \eta S n \exp\left(\frac{-E}{kT}\right), \quad (1.9)$$

или

$$I = \eta n_0 S \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left[- \int_{T_0}^T \frac{S}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT\right], \quad (1.10)$$

где η – вероятность излучательной рекомбинации.

Из уравнения (1.10) следует, что интенсивность возрастает по мере увеличения T и достигает максимума для определенного значения T_m , а затем падает при дальнейшем увеличении температуры.

Приняв, что $\frac{d}{dT}(\log I) = 0$ при $T=T_m$, получим [18]

$$\left[\frac{d}{dT}(\log I)\right]_{T=T_m} = 0$$

$$\frac{d}{dT} \left[\log n_0 S c - \frac{E}{kT} - \int_{T_0}^T \frac{S}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT \right]_{T=T_m} = 0,$$

или

$$\frac{E}{kT_m^2} - \frac{S}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{kT_m}\right) = 0,$$

или

$$\frac{\beta E}{kT_m^2} = S \exp\left(-\frac{E}{kT_m}\right). \quad (1.11)$$

Отсутствие n_0 в уравнении (1.11) является доказательством характеристики первого порядка, заключающейся в том, что T_m не зависит от n_0 [18]. Тогда выражение (1.11) можно записать в виде:

$$\beta = \left(\frac{Sk}{E}\right) T_m^2 \exp\left(-\frac{E}{kT_m}\right). \quad (1.12)$$

Температура максимума пика КТВ T_m с изменением скорости нагрева β должна меняться так, чтобы это равенство сохранялось. Множитель $T_m^2 \exp\left(-\frac{E}{kT_m}\right)$ монотонно увеличивается с ростом T_m , поэтому увеличение скорости нагрева β приведет к увеличению T_m .

Используя выражение (1.11) получим выражение для максимальной интенсивности люминесценции:

$$I_m = \eta S n_0 \exp\left(\frac{-E}{kT_m}\right) \exp\left[-\int_{T_0}^{T_m} \frac{E}{kT_m^2} dt\right],$$

или

$$I_m = \eta S n_0 \exp\left(\frac{-E}{kT_m}\right). \quad (1.13)$$

Ученые Рэндалл и Уилкинс получили следующее выражение для определения глубины залегания ловушек [3, 18]:

$$E = 25kT_m \quad (1.14)$$

где T_m – температура максимума пика КТВ, k – постоянная Больцмана.

На основе вышесказанного Рэндаллом и Уилкинсом были сформулированы положения [3, 18]:

- при постоянной скорости нагрева β температура пика КТВ T_m смещается в сторону более высоких температур по мере увеличения E или уменьшения S . Однако площадь под КТВ пропорциональна числу захваченных на ловушки электронов и, в свою очередь, пропорционально поглощенной дозе [18, 29];

- для некоторой ловушки при постоянных значениях E и S , температура максимума пика КТВ T_m смещается в сторону более высоких температур по мере увеличения скорости нагрева β ;

- температура T^* , при которой вероятность высвобождения электрона составляет порядка 1 с^{-1} , несколько выше температуры T_m , при которой возникает максимум интенсивности свечения. Соответственно, существует скорость нагрева β^* , для которой T^* и T_m совпадут, а глубина ловушки при этом будет равна [18]

$$E = \beta^* k (\log s)^2. \quad (1.15)$$

Если температура T образца постоянна и не меняется со временем, то решение уравнения (1.9) определяется выражением [18, 33]

$$I(T) = I_0 \exp \left[-S \exp \left(\frac{-E}{kT} \right) t \right]. \quad (1.16)$$

Приведенное выше уравнение показывает, что при постоянной температуре интенсивность ТСЛ падает экспоненциально со временем [18]. График зависимости интенсивности ТСЛ от времени при постоянной температуре называют изотермическим экспоненциальным уменьшением послесвечения. При этом в кристалле могут присутствовать различные типы ловушек, вносящих свой вклад [29].

Чаще всего рассматривается линейная функция нагрева, являющаяся по сути наилучшим экспериментально допустимым приближением, однако следует рассмотреть возможность применения нелинейных функций нагрева, тогда выражение (1.9) можно преобразовать к виду [18, 33]:

$$I(t) = \eta n_0 S \exp \left(\frac{-E}{kT} \right) \exp \left\{ -S \int_{t_0}^t \left(\frac{-E}{kT(t)} \right) dt \right\}, \quad (1.17)$$

где $T(t)$ – функция нагрева. Предполагая, что функция нагрева монотонно увеличивается, т.е. $\frac{dT}{dt} = 0$, получим [18]

$$I(T) = \eta n_0 S \exp \left(\frac{-E}{kT} \right) \exp \left[-S \int_{T_0}^T \left(\frac{dT}{dt} \right)^{-1} \exp \left(\frac{-E}{kT} \right) dT \right]. \quad (1.18)$$

Повторяя процедуру обнуления производной функции, описывающей пик КТВ, обобщенное условие максимума определяется следующим образом [18, 28]

$$\beta_m \left[\frac{E}{kT_m^2} \right] = S \exp \left[-\frac{E}{kT_m} \right], \quad (1.19)$$

где $\beta_m = \left(\frac{dT}{dt} \right)_{T_m}$ – мгновенная скорость нагрева при максимуме интенсивности свечения [18]. Таким образом, можно использовать различные методы для определения скорости нагрева, включая линейные функции нагрева, даже если они не являются математически более оптимальными. При этом эти различные методы скорости нагрева, полученные из условия максимума, могут использоваться так же, как и с нелинейной функцией нагрева, при условии, что в соответствующем выражении вместо β_m используется β [18, 27, 28].

Ученые Гарлик и Гибсон модифицировали уравнение (1.7), приняв во внимание повторный захват носителей заряда. Рэндал и Улкинс предположили, что все носители заряда, высвободившиеся из ловушек при нагреве, рекомбинируют. Гибсон и Гарлик сделали иные предположения, что свободный электрон имеет одинаковую вероятность попасть в центр рекомбинации или снова захватиться. Если N – общее количество ловушек, из которых n заняты в момент времени t , то вероятность того, что освободившийся электрон попадает в центр рекомбинации, равна n/N [18]. Они вывели кинетическое уравнение вида

$$I = -\eta \frac{dn}{dt} = \eta \left(\frac{S}{N}\right) n^2 \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \quad (1.20)$$

или

$$I = S' n^2 \exp\left(\frac{-E}{kT}\right), \quad (1.21)$$

где $S' = S/N$ – константа, имеющая размерность $\text{м}^3/\text{с}$.

Решая уравнение (1.20), можно получить [18]

$$\begin{aligned} -\frac{dn}{dt} &= S' n^2 \exp\left(\frac{-E}{kT}\right); \\ -\frac{dn}{n^2} \int_0^t S' \exp\left(\frac{-E}{kT}\right); \\ \int \frac{-dn}{n^2} &= \int_0^t S' \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) dt + C_1; \\ \frac{1}{n} &= \int_0^t S' \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) dt + C_1 \end{aligned} \quad (1.22)$$

где C_1 – константа интегрирования.

Применив снова линейную функцию $T=T_0+\beta t$ и изменив переменную в уравнении (1.22) при $dt=1/\beta dT$, получим [18, 31-33]

$$\begin{aligned} \frac{1}{n} &= \int_{T_0}^T \frac{S'}{\beta} \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) dt + \frac{1}{n_0}; \\ \frac{1}{n} &= \frac{1}{n_0} \left[\left(\frac{n_0 S'}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) dT + 1 \right]; \\ n &= n_0 \left[1 + \left(\frac{n_0 S'}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) dT \right]^{-1}. \end{aligned} \quad (1.23)$$

Подставив это значение n в уравнение (1.21), можно получить [18]

$$I(T) = \eta n_0^2 S' \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \left[1 + \left(\frac{n_0 S'}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) dT \right]^{-2} \quad (1.24)$$

Можно заметить, что множитель, отвечающий в температурной зависимости за рост интенсивности до точки максимума, равен $\exp\left(\frac{-E}{kT}\right)$. При более высоких температурах доминирует вторая убывающая функция, так что функция произведения убывает. Поэтому где-то между этими двумя областями КТВ достигает максимума. Условие максимума находится путем установки производной $\log I(T)$ равной нулю при $T=T_m$ и тогда получаем [18, 33]

$$\left[\frac{d \log I(T)}{dT}\right] = 0;$$

$$\frac{E}{kT_m^2} - \frac{2\left(\frac{n_0 S'}{\beta}\right) \exp\left(\frac{-E}{kT_m}\right)}{\left[1 + \left(\frac{n_0 S'}{\beta}\right) \int_{T_0}^{T_m} \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) dT\right]} = 0;$$

$$1 + \left(\frac{n_0 S'}{\beta}\right) \int_{T_0}^{T_m} \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) dT = \left[\frac{2kT_m^2 n_0 S'}{\beta E}\right] \exp\left(\frac{-E}{kT_m}\right). \quad (1.25)$$

Очевидно, что в отличие от случая кинетики первого порядка в уравнении (1.24) появляется n_0 , и в этой связи следует предположить, что T_m будет зависеть от n_0 , а именно, что увеличение n_0 приводит к уменьшению T_m [18].

Прочие условия зависимости КТВ от начальной концентрации n_0 имеют также важное значение, когда ТСЛ рассматривается в рамках применимости в дозиметрии. Во многих случаях начальную концентрацию связывают с поглощенной дозой, и тогда важно рассмотреть зависимость различных частей КТВ от n_0 [16]. Во-первых, интересна зависимость общей площади от n_0 . В кинетике первого порядка, поскольку интенсивность в каждой точке умножается на один и тот же коэффициент при изменении n_0 , общая площадь изменяется на одну и ту же величину, так что общая площадь под КТВ пропорциональна n_0 [18]. За исключением некоторых случаев, это очень обобщенное допущение. Его возникновение в пиках второго порядка можно проиллюстрировать путем интегрирования уравнения (1.24) от T_0 до бесконечности, или взять из уравнения (1.20) $I = C \left(\frac{dn}{dt}\right)$ и проинтегрировать (по времени) от нуля до бесконечности. Тогда, получим [18, 29]

$$\int_0^\infty I(t) dt = -\eta \int_0^\infty \left(\frac{dn}{dt}\right) dt = -\eta \int_{n_0}^{n_\infty} dn = \eta(n_0 - n_\infty) \quad (1.26)$$

Как в первом, так и во втором порядке, n_{∞} равно нулю, и поэтому интеграл, представляющий площадь под КТВ, пропорционален n_0 . Площадь под КТВ может быть не пропорциональна n_0 только тогда, когда $n_{\infty}=0$.

При постоянной температуре T решение уравнения (1.25) сводится к [18, 29]

$$I = \frac{I_0}{(1+I_0Pt)^2}, \quad (1.27)$$

где $P = S' \exp\left(\frac{-E}{kT}\right)$. Уравнение (1.27) описывает кинетику второго порядка.

Теперь рассмотрим зависимость I от n_0 для заданной температуры. При начальном повышении температуры, т.е. когда $T < T_m$, уравнение (1.24) сводится к виду

$$I(T) \approx n_0^2 S' \exp\left(\frac{-E}{kT}\right). \quad (1.28)$$

Поскольку второе слагаемое в уравнении (1.24) значительно меньше единицы, то можно предположить, что для заданной в этом диапазоне температуры зависимость I от n_0 имеет линейный характер. Однако, это справедливо только в отсутствии начального диапазона повышения, как уже было показано, когда общая площадь пропорциональна n_0 (и, следовательно, во многих случаях дозе), и на других участках кривых ожидаются другие зависимости, как описано ниже [18]. Используя уравнение (1.25) и приближение $\int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) dT$, можно показать, что два слагаемых в скобках в уравнении (1.24) [18], а именно единица и $\left(\frac{n_0 S'}{\beta}\right) T_0 \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) dT$ примерно равны при температуре $T=T_m$. При более высокой температуре последнее слагаемое значительно увеличивается, а единицей можно пренебречь, и тогда получаем [18, 33, 34]

$$I(T) \cong n_0^2 S' \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \left[\left(\frac{n_0 S'}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \left(\frac{-E}{kT}\right) dT \right]^{-2} \quad (1.29)$$

Следует отметить, что в области высоких температур интенсивность ТСЛ не зависит от n_0 при любой температуре. На рисунке 1.5 показаны рассчитанные КТВ кинетики первого и второго порядка.

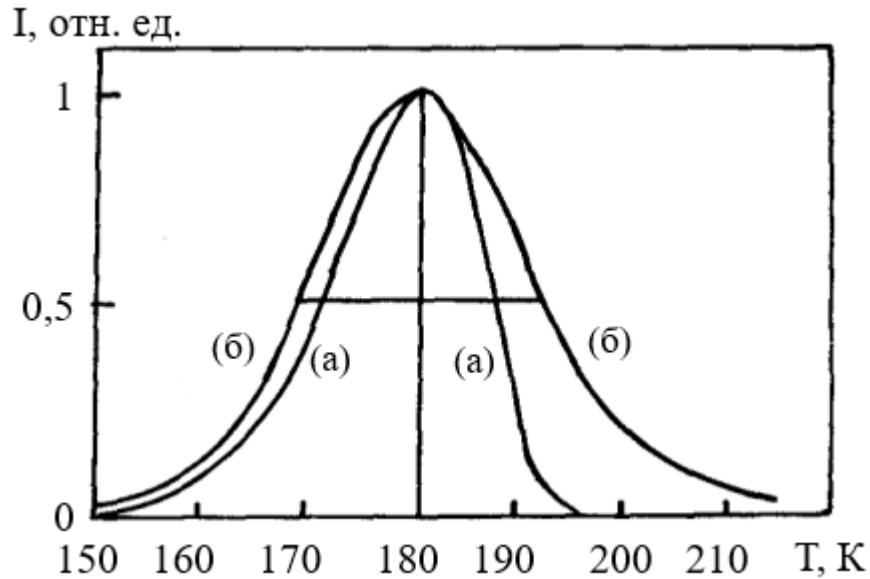


Рисунок 1.5 – Рассчитанные КТВ кинетики первого порядка (а) и второго порядка (б) [18]

Как отмечалось ранее, необходимым условием термолюминесцентного излучения является наличие хотя бы одного состояния захвата и одного типа центра рекомбинации в запрещенной зоне материала. До сих пор рассмотрение кинетики термолюминесценции проводилось с учетом некоторых упрощающих допущений, которые приводят к кинетике первого и второго порядка. Ограничиваясь только одним центром захвата и одним состоянием рекомбинации, отбросим остальные предположения и рассмотрим ТЛ-пик более обобщенно [18]. Участвующие энергетические уровни и переходы показаны на рисунке 1.6. Концентрация ловушек N (м^3), из которых $n(t)$ (м^3) занято электронами в момент времени t (с); эти электроны могут перейти в зону проводимости, преодолевая энергетический барьер E (эВ) со скоростью, пропорциональной $\exp(-E/kT)$, таким образом создавая концентрацию свободных электронов $n_c(t)$ (м^3). Впоследствии их можно повторно «поймать» в ловушку того же типа с вероятностью повторного захвата A_n , получив фотон с энергией $h\nu$, характерной для центра рекомбинации [18, 27, 29].

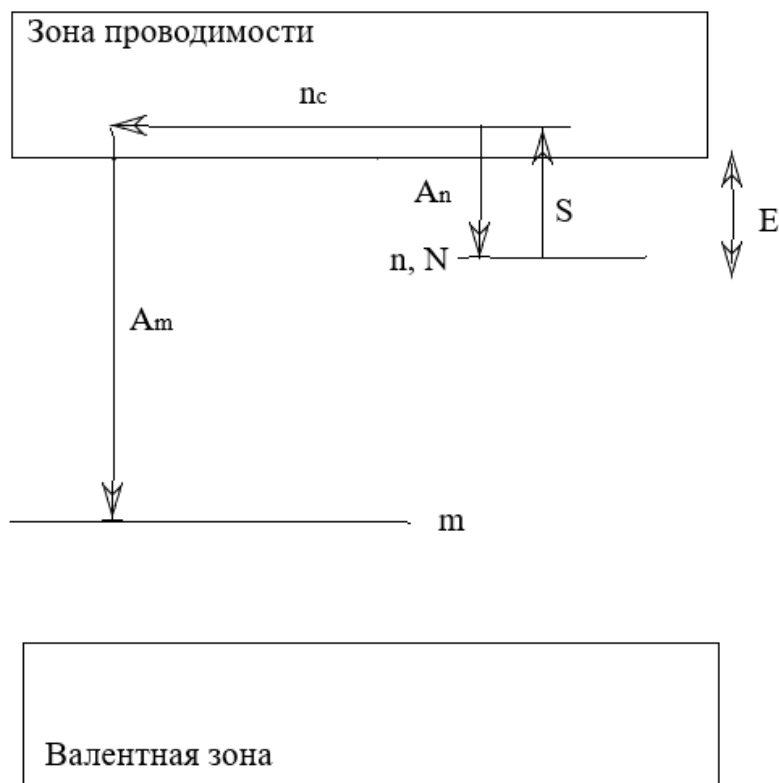


Рисунок 1.6 – Схема энергетических уровней в запрещенной зоне твердого тела, поясняющая кинетику термолюминесценции [18]

Уравнения, описывающие этот процесс, представляют собой систему из трех дифференциальных уравнений. Рекомбинация описывается выражением [18]

$$I(t) = \frac{-dm}{dt} = A_m m n_c, \quad (1.30)$$

где A_m – константа пропорциональности, равная единице

n_c – концентрация свободных электронов. Излучаемый свет пропорционален скорости рекомбинации m . Эта скорость рекомбинации, в свою очередь, пропорциональна как концентрации свободных электронов n_c , так и дырок в центрах m .

Второе уравнение описывает движение электронов, термически поднятых из состояния захвата [18]. Скорость высвобождения электронов равна

$$\frac{dn}{dt} = S n \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) - n_c (N - n) A_n, \quad (1.31)$$

где S – константа вероятности;

n – концентрация захваченных электронов;

$\exp\left(\frac{-E}{kT}\right)$ – функция Больцмана. Фактическая скорость изменения n также связана с фактором повторного захвата. Скорость повторного захвата пропорциональна концентрации свободных электронов n_c и незанятым состояниям захвата $(N-n)$, причем фактором пропорциональности является вероятность рекомбинации A_n ($\text{м}^3/\text{с}$) [18, 29].

Третье уравнение – уравнение зарядовой нейтральности. В простейшем виде это $m=n+n_c$. В более практически применимом случае условие нейтральности читается как $m+c_l=n+n_c$, где c_l – константа (м^{-3}), равная суммарному заряду, удерживаемому ловушками и центрами, неактивными в том же температурном диапазоне. Иными словами, c_l представляет собой концентрацию в неактивных центрах за вычетом концентрации в неактивных ловушках, и может иметь как отрицательное, так и положительное значение [18]. Взяв первую производную по времени, условие зарядовой нейтральности можно записать как [29]

$$\frac{dm}{dt} = \frac{dn}{dt} + \frac{dn_c}{dt}. \quad (1.32)$$

Уравнение, эквивалентное уравнению (1.32), с учетом уравнений (1.30) и (1.31), для ТСЛ выглядит следующим образом:

$$\frac{dn_c}{dt} = Sn \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) - n_c[mA_m - (N - n)A_n].$$

Механизм ТСЛ основан на неравновесной термодинамике и теоретически обосновывает эти кинетические уравнения (1.30) – (1.32). Численное решение этих уравнений сопряжено со сложностями, связанными с быстрым изменением температуры и, соответственно, со временем для данной функции нагрева $T(t)$ [18, 29, 34].

Возможность расчета площади под кривой термовысвечивания при заданных параметрах захвата носителей заряда имеет важное теоретическое значение. Однако, с точки зрения прикладного применения в дозиметрии и датировке, не менее интересной и важной является и обратная задача – определить параметры захвата при наличии экспериментально полученной КТВ. Это имеет важное значение ввиду того, что с этими величинами напрямую связаны как стабильность

ловушек и центров, так и зависимость их заполнения от дозы и мощности излучения [18, 28, 29]. Стоит изначально рассмотреть возможность возникновения из уравнений (1.30) – (1.32) упрощенных схем кинетики первого порядка, второго порядка и других более общих схем [18]. Два упрощающих предположения были впервые выдвинуты Адировичем (1956). Они связаны с соотношением концентраций электронов в зоне проводимости и ловушках и скоростями изменения этих концентраций, а именно [18]

$$\left| \frac{dn_c}{dt} \right| \ll \left| \frac{dn}{dt} \right|, n_c \ll n. \quad (1.33)$$

На первый взгляд эти два состояния связаны друг с другом, но на самом деле это два отдельных отношения, и возникновение одного не обязательно влечет за собой другое. С учетом этих предположений выведено выражение [18]

$$I = -\eta \frac{dm}{dt} = \eta S n \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \frac{A_m m}{A_m m + A_n (N - n)} \quad (1.34)$$

Поскольку это уравнение содержит две неизвестные функции, $n(t)$ и $m(t)$ его невозможно решить без дополнительных предположений [18]. Как уже говорилось выше, существует уравнение первого порядка, когда предполагается сильная рекомбинация. Тогда, если в отношении уравнения (1.34) предположить, что

$$A_m \cdot m \gg A_n \cdot (N - n) \quad (1.35)$$

получаем

$$I = -\eta \frac{dm}{dt} = \eta S n \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \quad (1.36)$$

Используя $|n_c| \ll |n|$ из (1.33), из уравнения (1.32) получаем $\frac{dm}{dt} = \frac{dn}{dt}$, которое преобразует уравнение (1.36) в обычное уравнение первого порядка. Уравнение 1.35 устанавливает связь между функциями, а не параметрами. Поэтому в области низких температур возможно сохранение сильного неравенства, а при повышении температуры и уменьшении значений m и n у, неравенство может «ослабевать» или изменяться. В результате возможен переход от первого порядка к иному порядку в пределах одного и того же пика [18]. Общее решение уравнение Рэндалла и Уликинса:

$$I(t) = \eta S n_0 \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \exp\left\{-S \int_0^t \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) dt\right\}. \quad (1.37)$$

Частный случай линейной функции нагрева выглядит $T = T_0 + \beta t$. В результате получим

$$I(t) = \eta S n_0 \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \exp\left\{-\frac{S}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) dT\right\} \quad (1.38)$$

В некоторых случаях используется гиперболическая функция нагрева

$$T = \frac{T_0}{(1+\beta't)}, \quad (1.39)$$

где β' – константа. При такой функции нагрева интеграл в правой части уравнения (1.37) в этом случае становится элементарным.

Упомянутая ранее кинетика второго порядка является результатом различных предположений, связанных с уравнением (1.34). В некоторых случаях принимается $n(t)=m(t)$, что похоже на параметрическое равенство $n_0=m_0$ при предположении, что $n_c \ll n$. Однако, предположение о равенстве концентраций захваченных электронов и дырок ограничивает, так как предполагается, что есть только одно состояние захвата и один тип центров рекомбинации. Кроме того, считается, что повторный захват доминирует и, таким образом, можно принять [18, 32]

$$A_n(N - n) > A_m \cdot m. \quad (1.40)$$

Далее предположим, что ловушка далека от насыщения, т.е. $n \ll N$, и получим

$$I = -\eta \frac{dn}{dt} = \eta \left(\frac{SA_m}{NA_n}\right) n^2 \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \quad (1.41)$$

В другом случае, в дополнение к равенству концентраций можно предположить, что $A_n=A_m$, что дает

$$I = -\eta \frac{dn}{dt} = \eta \left(\frac{S}{N}\right) n^2 \exp\left(\frac{-E}{kT}\right). \quad (1.42)$$

Решение этого уравнения имеет вид [18]

$$I(t) = \eta n_0^2 S' \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \left[1 + \left(\frac{n_0 S'}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) dT\right]^{-2}, \quad (1.43)$$

где $S'=(S/N)$ функция линейного нагрева.

Необходимо отметить, что описанные выше случаи кинетики первого и второго порядка являются лишь частными случаями. Описываемый уравнениями

(1.31) – (1.38) общий случай при этом к кинетике первого и второго порядка не относится [18].

Даже если предположить, что упрощающие условия (уравнение 1.34) являются общими, полученное уравнение (1.35) учитывает множество промежуточных случаев, не имеющих четко выраженного порядка кинетики. Некоторые исследователи пытаются определить для каждого пика ТСЛ кинетику первого или второго порядка, также были предприняты попытки добавить третий параметр к двум «основным» параметрам – энергии активации E и предэкспоненциальной константе S' (или S). Однако стоит отметить, что добавление третьего параметра является лишь шагом в правильном направлении, так как общий подход должен включать восемь параметров ($E, S, A_m, A_n, N, n_0, m_0, n_{c0}$), а также уравнения (1.31)–(1.33) [18, 34].

Самый известный способ учесть третий параметр – это метод кинетики общего порядка, согласно которому предполагается, что пик свечения определяется выражением [18]

$$I = -\eta \frac{dn}{dt} = \eta S' n^b \exp\left(\frac{-E}{kT}\right), \quad (1.44)$$

где b – порядок кинетики. Как правило, b находится в диапазоне от 1 до 2, но иногда может превышать этот диапазон. Выражение (1.44) учитывает особенность, которую можно заметить, рассматривая рисунок 1.5, а именно, что пик первого порядка асимметричен, тогда как пик второго порядка наоборот почти симметричен [18, 29, 34].

Коэффициент симметрии μ_g можно определить как

$$\mu_g = \frac{\delta}{\omega}, \quad (1.45)$$

где $\delta = T_2 - T_m$, $\omega = T_2 - T_1$, а T_1 и T_2 самая низкая и самая высокая температуры каждой половины КТВ относительно ее максимума соответственно. Показано, что для кинетики первого порядка $\mu_g = 0,42$, а для кинетики второго порядка $\mu_g = 0,52$. Конечно, промежуточные значения коэффициента симметрии μ_g имеют разные значениям найдены и их можно определить приняв $1 < b < 2$ в уравнении (1.44).

Тогда, μ_g постепенно меняется от 0,42 до 0,52, а b увеличивается от 1 до 2 [18]. Решение уравнения (1.44) для линейного нагрева со скоростью нагрева β имеет вид:

$$I(t) = \eta S n_0 \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \left\{ \frac{(b-1)S}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) dT + 1 \right\}^{-b/(b-1)} \quad (1.46)$$

где S определяется формулой

$$S = S' n_0^{b-1} \quad (1.47)$$

Для данной трактовки следует учитывать ряд особенностей. Во-первых, несмотря на то, что уравнение (1.46) довольно точно описывает измеренные пики ТСЛ, следует отметить, что в большинстве случаев это всего лишь эмпирическое представление, а не на основе трех дифференциальных уравнений (1.31) – (1.33), что может иметь большое значение. При допущениях, которые приводят к уравнению (1.44) с $b=1,5$, учитываются только некоторые физические состояния. Вторая особенность уравнения (1.44) связана со значением предэкспоненциального множителя S' . Размерность S' согласно уравнению (1.44) должна быть $m^{3(b-1)}/c$, то есть, размерность меняется с порядком b . Чтобы обойти этот момент в уравнении (1.47) была определена величина S , размерность которой $1/c$. Данный коэффициент является константой для заданного образца и дозы (т.е. при заданном n_0), но при этом в одном и том же образце при изменении дозы он будет меняться. Тем не менее, случай общего порядка применим, поскольку он плавно переходит к первому и второму порядку, когда $b \rightarrow 1$ и $b \rightarrow 2$ соответственно [18, 30-32].

Существуют различные для описания одиночных пиков ТСЛ, которые не относятся ни к первому, ни ко второму порядку. Авторы работы [3, 22] используя полностью эмпирический подход, предложили решение используя метод аппроксимации кривых для анализа пиков свечения в кристаллах CaF_2 , легированных редкоземельными элементами. Авторы работы [22] использовали только одно из допущений, приводящие от уравнения (1.35) к случаю второго порядка, а именно $n=t$, и вывели следующее дифференциальное уравнение относительно n [18]

$$I(t) = -\eta \frac{dn}{dt} = \frac{\eta A_m n^2 \exp\left(\frac{-E}{kT}\right)}{[(A_m - A_n)n + A_n N]} \quad (1.48)$$

Равенство $m=n$ маловероятно, и поскольку обычно имеет место $n_c \ll n$, можно использовать соответствующее соотношение [18]

$$m = n + c_1, \quad (1.49)$$

где c_1 – константа, имеющая положительное или отрицательное значение в заданном температурном диапазоне. Исходя из предположения, что $A_m=A_n$, можно получить

$$I(t) = -\eta \frac{dn}{dt} = \eta \left\{ \frac{S}{(c_1-n_0)} \right\} n(n + c_1) \exp\left(\frac{-E}{kT}\right). \quad (1.50)$$

Также можно предположить наличие сильного повторного захвата A_n ($N - n \gg A_m M$ вместе с $N \gg n$, что означает, что ловушка далека от насыщения и получается [18]

$$I(t) = -\eta \frac{dn}{dt} = \eta \left(\frac{SA_m}{NA_n} \right) n(n + c_1) \exp\left(\frac{-E}{kT}\right). \quad (1.51)$$

Уравнения (1.50) и (1.51) можно принять как

$$I(t) = -\eta \frac{dn}{dt} = \eta S' n(n + c_1) \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \quad (1.52)$$

где S' – константа ($\text{м}^3/\text{с}$). Преимущество этого подхода по сравнению с уравнением кинетики общего порядка (1.44) состоит в том, что можно сделать предположения, которые, приводят к возникновению уравнения (1.52). При этом параметр S' имеет более «правильную» размерность с параметром, зависящим от порядка, в уравнении (1.44). Аналогично в уравнении (1.44) можно описать условия, приводящие к первому и второму порядкам. Очень большие значения c_1 приводят к кинетике второго порядка. Уравнение (1.52) можно записать как [18, 29]

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = S' n^2 \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) + S' c_1 n \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \quad (1.53)$$

что называется кинетикой «смешанного порядка». Это выражается в условиях дифференциального уравнения, а не в виде решения первого и второго порядка, как это было предложено эмпирически и показало, что только при условии нейтральности уравнения (1.49) можно получить

$$I(t) = -\eta \frac{dn}{dt} = \eta S \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) F(n), \quad (1.54)$$

$$\text{где } F(n) = \frac{SA_n n(n+c_1)}{\{A_m(n+c_1)+A_n(N-n)\}} [18]. \quad (1.55)$$

При соответствующих условиях $F(n)$ можно записать в виде степенного ряда следующим образом:

$$F(n) = a_1n + a_2n^2 + a_3n^3 + \dots \quad (1.56)$$

В приведенном выше случае постоянный аддитивный член не включен, поскольку $F(0)=0$. В некоторых случаях только первые члены могут дать приближение, приводящее к уравнению, эквивалентному уравнению (1.52). Недостатком этого метода по сравнению с кинетикой общего порядка является то, что математическая обработка в этом случае несколько сложнее [18, 29, 30-34].

1.3 Оксид алюминия: структура и свойства

Алюминий образует с кислородом устойчивое бинарное соединение (Al_2O_3), представляющее собой кристаллическое вещество белого цвета нерастворимое в воде, которое в природе можно встретить в виде различных минералов: синий сапфир, бесцветный корунд или красный рубин. Для оксида алюминия характерен сложный полиморфизм: в зависимости от условий возможно образование множества модификаций [35], отличающихся друг от друга структурой кристаллической решетки. Наиболее устойчивой и распространенной является α -модификация Al_2O_3 , γ -модификацию получают при термообработке гидроксидов алюминия при температуре порядка 400 °С. Также он может иметь и другие переходные модификации, такие как δ , ϵ , η , θ , κ , χ (таблица 1). Они имеют весьма ограниченные температурные интервалы устойчивости, а также разупорядоченные кристаллические решетки, не успевающие формироваться в ходе нагревания [35].

Таблица 1.1 – Полиморфные модификации оксида алюминия [35-37]

Модификация	Сингония	Структура	a, нм	b, нм	c, нм
α -Al ₂ O ₃	тригональная корунда	R3c	0,4762	0,4762	1,299
γ -Al ₂ O ₃	кубическая шпинели	Fd3m	0,798	0,798	0,798
η -Al ₂ O ₃	кубическая шпинели	Fd3m	0,533	0,533	0,533
δ -Al ₂ O ₃	тетрагональная шпинели	P4(-)m2	0,794	0,794	2,350
θ -Al ₂ O ₃	моноклинная шпинели	C2/m	1,179	0,290	0,562
χ -Al ₂ O ₃	гексагональная	Pna21	5,56	5,56	1,34
κ -Al ₂ O ₃	гексагональная	Pna21	0,971	0,971	1,780

Единственной встречающейся в природе модификацией является α -Al₂O₃ (корунд), кроме того, она считается наиболее стабильной и изученной, а также обладает такими полезными свойствами, как высокие температура плавления, твердость и прочность, износоустойчивость и химическая стойкость [38, 39].

Ромбоэдрическая кристаллическая решетка оксида алюминия α -модификации образована ионами Al³⁺. В решетке α -Al₂O₃ анионы O²⁻ образуют гексагональную плотнейшую упаковку, а катионы Al³⁺ располагаются в октаэдрических пустотах между ионами O²⁻. Из-за соотношения ионных радиусов O²⁻ и Al³⁺ ($r_{O^{2-}}=0,140$ нм и $r_{Al^{3+}}=0,057$ нм), катионы Al³⁺ могут занимать октаэдрические пустоты без существенного искажения решетки [32]. Тип связи в кристаллах α -Al₂O₃ является преимущественно ионным, но также присутствует некоторая доля ковалентной связи, составляющей около 20 % [39, 40].

Кристаллическая структура оксида алюминия изображается в виде групп Al₂O₃ по углам двух ромбоэдров, слагающих элементарную ячейку (рисунок 1.7). Несмотря на кажущуюся сложность, она имеет довольно простую структурную

схему. Ионы кислорода находятся в плотнейшей гексагональной упаковке и располагаются листами перпендикулярно тройной оси, наложенными один на другой. Катионы Al^{3+} располагаются между двумя такими слоями в виде гексагональной сетки, заполняя октаэдрические пустоты между шестью анионами кислорода, три из которых принадлежат одному, а три других, повернутых относительно первых на 180° , – другому слою ионов кислорода. При этом группы каждых трех ионов кислорода образуют общую грань для двух смежных октаэдров в соседних слоях. Характерно, что катионные слои наложены друг на друга таким образом, что в каждой вертикальной колонке из октаэдров, так же, как и в слое, чередуются два заселенных с одним незаселенным, причем пары заселенных октаэдров по вертикали образуют винтовые тройные оси [38-40].

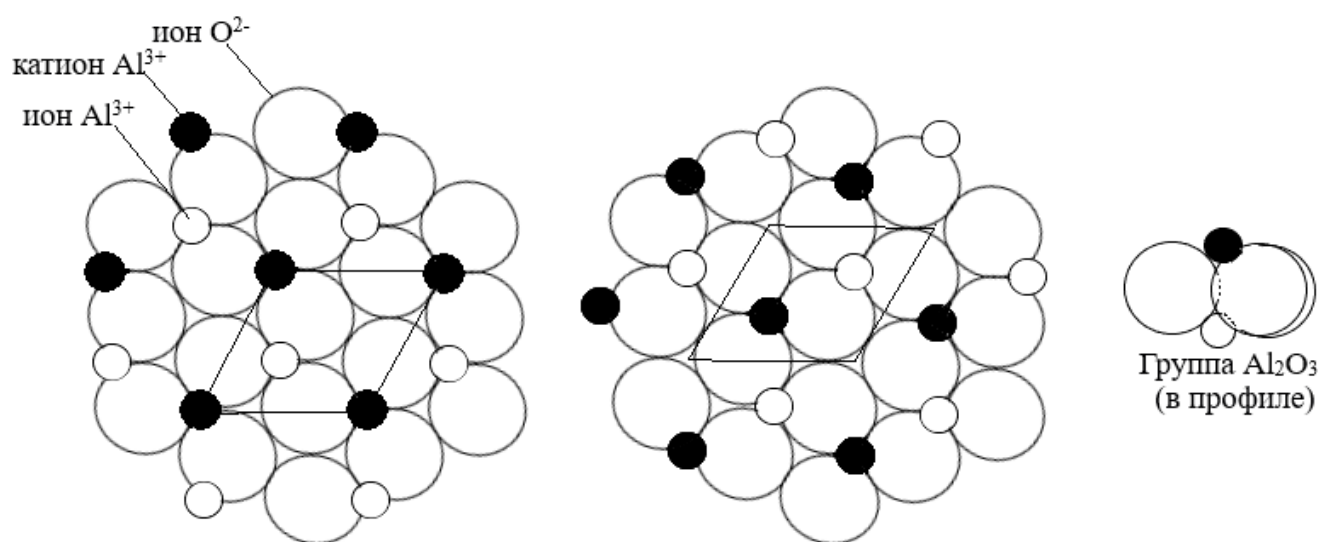


Рисунок 1.7 – Кристаллическая структура α -модификации оксида алюминия [40]

Высокая плотность упаковки ионов O^{2-} и Al^{3+} , относительно большое значение энергии связи ионов и ее тип определяют ряд уникальных физико-химических свойств корунда [32]. Кристаллы α - Al_2O_3 обладают высокой твердостью (второй после алмаза по Моосу) и температурой плавления ($T_{пл} = 2318$ К), химической инертностью, радиационной стойкостью и механической прочностью. В настоящее время на основе α - Al_2O_3 изготавливают биологические импланты, диэлектрические подложки, химическую посуду, огнеупорную керамику и другие виды изделий [32, 40].

1.3.1 Сапфир

Монокристаллы сапфира $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ находят широкое применение в современной индустрии в качестве материала подложек, окон, лазерных и дисперсионных элементов, тиглей и т.п. Сапфировые подложки используют, в частности, при выращивании эпитаксиальных слоев Si (КНС-структуры), GaN, InN, AlN и GaP для интегральных схем, светодиодов, лазерных диодов и высокочастотных транзисторов. Кроме того, монокристаллический сапфир является весьма перспективным материалом для изготовления термолюминесцентных дозиметров [41, 42]. Широкое применение сапфира обусловлено высокой технологичностью и уникальным сочетанием его свойств (таблица 1.2).

Таблица 1.2 – Свойства кристаллов сапфира $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [41, 42]

Свойство	Значение
Температура плавления	2050 °C
Теплопроводность	0,35 Вт·см ⁻¹ К ⁻¹ оси С 0,33 Вт·см ⁻¹ К ⁻¹ ⊥ оси С
Коэффициент теплового расширения	5,31·10 ⁻⁶ К ⁻¹ оси С 4,78·10 ⁻⁶ К ⁻¹ ⊥ оси С
Плотность	3,99 г·см ⁻³
Твердость по Моосу	9
Твердость по Кнупу	2100 кг·мм ⁻²
Диапазон оптической прозрачности	0,14 – 6,5 мкм
Коэффициенты преломления (на $\lambda=0,694$ мкм)	$n_0 = 1,763$ $n_e = 1,755$
Порог лазерного пробоя (объем)	210 Дж·см ⁻²
Удельное сопротивление (при 293 К)	$\geq 5 \cdot 10^{18}$ Ом·см
Диэлектрическая постоянная	$\epsilon_0 = 10,6$ оси С $\epsilon_0 = 8,6$ ⊥ оси С
Растворимость в воде	нет

Монокристаллический сапфир не растворим в воде, не поглощает влагу из воздуха, а также устойчив к воздействию минеральных кислот (до 300 °С), расплавов щелочей и металлов (до 800 °С). Кроме химической стойкости сапфир отличается и высокой радиационной стойкостью. Среди диэлектрических кристаллов сапфир обладает наибольшей твердостью, одним из самых высоких значений теплопроводности, удельного электрического сопротивления и порога объемного лазерного разрушения. Диапазон оптической прозрачности кристаллов сапфира весьма широк и простирается от ультрафиолетового до среднего инфракрасного. Плавление сапфира имеет конгруэнтный характер, упругость насыщенного пара над расплавом невелика, а при охлаждении от температуры плавления соединение не испытывает полиморфных фазовых переходов. Поэтому для получения монокристаллов сапфира могут быть применены наиболее продуктивные ростовые методы: Вернейля, Чохральского, Степанова, Киропулоса-Мусатова, Шмита-Вечники и Багдасарова [41-43].

Поскольку кристаллы сапфира отличаются высокими показателями твердости и химической стойкости, то изготовление изделий на их основе является достаточно сложным процессом и требует специальных технологий, таких как обработка с применением специального оборудования для получения необходимой формы и размера, термическая обработка с целью устранения внутренних напряжений и повышения прозрачности материала, механическая обработка поверхности кристалла абразивными материалами, ориентированная резка кристалла на заготовки, шлифовка и полировка поверхности [41].

В целом, искусственный сапфир представляет собой перспективный материал для широкого спектра применений благодаря своим свойствам. Он может использоваться как для создания защитных покрытий на поверхности материалов, таких как стекло или металл, чтобы защитить их от механических повреждений, что может быть особенно актуально в авиационной и космической промышленности, так и для измерения доз радиации в медицинских и промышленных целях, а также в качестве материала для создания подложек, стекол и прочих долговечных изделий в механике и электронике. Кроме того, согласно

отчетам по исследованию мирового рынка производства искусственных сапфиров, отмечается высокая перспективность данного материала и прогнозируется дальнейший рост этого рынка [44, 45].

1.3.2 Аллюмооксидная керамика

Керамикой называют поликристаллические материалы, изготовленные методом спекания порошковых материалов неорганических соединений (как правило, оксидов металлов). Из всего разнообразия керамических материалов наиболее распространенной является оксидная керамика, при этом важнейшей для электронной техники считается алюмооксидная керамика, которая является самым распространенным видом оксидной керамики [46]. Аллюмооксидной или корундовой керамикой называют поликристаллический керамический материал, состоящий в основном из оксида алюминия. Так как техническая алюмооксидная керамика содержит не только Al_2O_3 , а в ряде случаев и некоторые введенные добавки и сопутствующие сырью примеси, то принято условно называть корундовой керамикой такую, которая содержит более 95 % Al_2O_3 и основной кристаллической фазой которой является корунд [47]. Иногда к ней относят также изделия и с меньшим содержанием корунда, если он является преобладающей кристаллической фазой. Отечественная промышленность выпускает корундовую керамику с содержанием 95-99,7 % $\alpha-Al_2O_3$ под следующими наименованиями: вакуум-плотная, ВК100-1 (поликор), ВК100-2 (КМ), ВК98-1 (сапфирит-16), ВК-95 (ВГ-1У), ВК94-1 (22ХС), ВК94-2 (М-7) [46-48].

Аллюмооксидная керамика сочетает в себе большое количество ценных свойств:

- обладает высокой температурной стойкостью и может выдерживать экстремально высокие температуры без деформации и разрушения;
- является одним из самых твердых материалов, что делает ее устойчивой к царапинам и износу;

- обладает высокой прочностью на сжатие, что делает ее подходящей для использования в условиях высоких нагрузок;
- химически инертна и устойчива к агрессивным средам, таким как кислоты и щелочи;
- обладает высокой электрической изоляцией, что делает ее полезной для изоляции электрических компонентов и проводов;
- имеет низкую токсичность и хорошую биосовместимость, что делает ее безопасной для использования в медицинских имплантатах и других биомедицинских приложениях;
- обладает высокой теплопроводностью, что делает ее полезной для применения в термических приложениях, таких как радиаторы и теплоотводы [48].

Вакуум-плотная алюмооксидная керамика помимо вышеперечисленных свойств характеризуется низкой газопроницаемостью при температурах до 800-1000 °С, низкой упругостью паров и низким газовыделением при температурах до 1600 °С и давлении до 10^{-9} - 10^{-10} мм.рт.ст.

Таблица 1.3 – Свойства типичных видов алюмооксидной керамики, выпускаемых промышленностью [47, 48]

Свойства	Марка керамики					
	ВК100-1	ВК100-2	ВК98-1	ВК94-1	ВК94-2	ВК95-1
Объемная масса, г/см ³ , не менее	3,96	3,88	3,88	3,65	3,6	3,67
Водопоглощение, %, не более	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Предел прочности при статическом изгибе, МПа	280	320	300	320	300	310

Окончание таблицы 1.3

Диэлектрическая проницаемость при частоте 1010 Гц и температуре 200 °С, не более	10	10,1	10,3	10,3	8,6	10,2
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 10 ⁶ /10 ¹⁰ Гц и температуре 200 °С, не более	2/1	2/1	2/1	6/15	6/9	5/10
Удельное электрическое сопротивление при 1000 °С, Ом·см	1014	1014	1014	1013	1013	1013
ТКЛР, $\alpha \cdot 10^{-6}$, К ⁻¹ в интервале температур						
20-200 °С	-	6±0,5	6,3±0,5	6±0,5	5,7±0,5	5,8±0,5
20-500 °С	-	7±0,5	7,5±0,5	7±0,5	6,5±0,5	6,7±0,5
20-900 °С	-	7,9±0,5	8,2±0,5	7,9±0,5	7,4±0,5	7,9±0,5
20-1000 °С	8±0,5	8±0,5	-	-	-	-

Благодаря своим физико-механическим и электрофизическим свойствам алюмооксидная керамика широко применяется в различных областях техники, при этом принято считать, что основной областью применения керамики является изготовление подложек интегральных схем. Однако, на сегодняшний день керамика находит широкое применение в промышленности различного рода и имеет большие возможности оставаться долгое время перспективным материалом благодаря постоянному росту конкурентоспособности с таким материалом как металл. Из нее получают как катализаторы, различные фильтры, так и дозиметры, и биоимпланты. Для производства таких деталей керамика из оксида алюминия

является очень распространенным и довольно дешевым материалом, что также является немаловажным фактором в промышленном производстве [48-50].

1.4 Методы повышения термостимулированного отклика

Известно, что поверхностный слой любого материала имеет некоторые отличия от его внутренних слоев – они могут иметь как различные структурные характеристики, так и отличаться по химическим, механическим, оптическим и т.д. свойствам. В некоторых случаях поверхностный слой оказывает существенное влияние на качество и длительность эксплуатации изделия, а также часто возникает необходимость преднамеренного изменения структуры поверхностного слоя материала с целью получения необходимых свойств и параметров. Для этого могут быть использованы различные методы обработки поверхностей: механические методы, методы физико-химической модификации материала, методы осаждения и т.д. [51].

Для повышения термостимулированного отклика оксида алюминия требуется создание анионной дефектности в его структуре. Для этого чаще всего используют такие методы как ионное легирование, электронно-лучевая или лазерная обработка.

1.4.1 Ионное легирование

Процесс ионизации и ускорения до высоких скоростей атомов элемента, который используется как легирующий, называется ионным легированием. Под действием высокой энергии, считающейся достаточной для проникновения в приповерхностные слои ($E \sim 1 \text{ кэВ} \div \text{МэВ}$), ускоренные атомы встраиваются в решетку легируемого материала. Основной функцией легирующей примеси является изменение электронных свойств легируемого материала, которое происходит тогда, когда ускоренный атом занимает соответствующее положение в

решетке материала после торможения и установления равновесного состояния. Кроме того, на свойства кристалла оказывают влияние и дефекты решетки, которые появляются при торможении ионов. Тип легируемого кристалла и легирующей примеси, энергия ионов и угол вхождения ионного пучка относительно кристаллографической оси влияют на глубину проникновения ионов и их распределение, при этом температура легируемого материала на все эти параметры не влияет [52, 53].

При движении внедряемых ионов в твердотельной подложке происходит их столкновение с атомами легируемого материала. Это приводит к изменению направления движения внедряемых ионов, а также провоцирует некоторые атомы мишени покинуть свое первоначальное положение в узлах кристаллической решетки. Результатом этих перемещений является образование многочисленных вакансий и атомов в междоузлиях вдоль траектории движения внедряемых ионов. Таким образом, возникают целые области, в которых нарушена структура кристаллической решетки вплоть до перехода монокристалла в аморфное состояние [54].

Процесс ионного легирования сопровождается следующими элементарными процессами: распыление, имплантация и дефектообразование (рисунок 1.8).

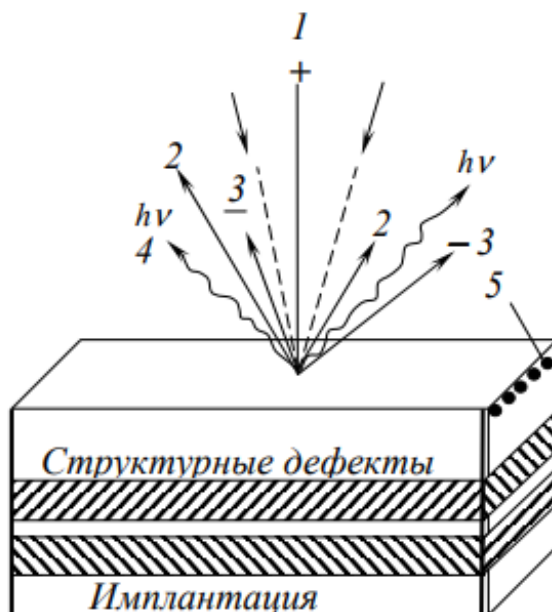


Рисунок 1.8 – Схема элементарных процессов, возникающих в твердом теле в процессе ионного легирования:

1 – первичный пучок ионов; 2 – распыленные частицы; 3 – вторичные электроны;
4 – вторичные фотоны; 5 – адсорбированные атомы [54]

Для повышения термостимулированного отклика наибольший интерес вызывает процесс дефектообразования под влиянием ионной бомбардировки. Рассмотрим этот процесс подробнее.

В процессе ионного легирования неизбежно образование различного рода структурных дефектов и несовершенств в решетке легируемого материала. Вероятность возникновения дефектов тем выше, чем выше энергия и доза внедряемых в материал ионов. Как правило, вблизи поверхности характерно образование одиночных вакансий, а на большом удалении от поверхности мишени наблюдается появление межузельных атомов. Кроме того, образуются комплексы и кластеры вакансий, межузельных атомов и атомов примеси, дислокационные петли, разупорядоченные области, аморфизованные слои [54, 55].

В процессе ионной бомбардировки внедряемый ион передает атому решетки некоторую энергию E_a и в случае, когда эта энергия больше энергии, достаточной для смещения атома из узла в междоузлие, называемой пороговой энергией E_d , то

наблюдается образование дефекта типа Френкеля ($E_a > E_D$). Если же $E_a \gg E_D$, то наблюдается появление каскада атомных смещений.

Величина, определяющее среднее число атомов, смещенных одним первичным ионом с энергией E_a , называется каскадной функцией $\nu(E_a)$ и может быть определена по выражению [55]:

$$\nu(E_a) = \frac{E_a}{2E_D} \quad (1.57)$$

Порядок величины $\nu(E_a)$ составляет 10^2 – 10^4 ат./ион. Процесс смещения атома легирующим ионом может длиться 10^{-13} – 10^{-14} с и после его завершения в кристаллической решетке материала происходит процесс частичной релаксации напряжений вокруг образовавшихся вакансий и межузельных атомов. В это же время большая часть энергии расходуется на колебания атомов и рассеивается в виде тепла, а оставшая часть энергии остается в качестве потенциальной энергии дефекта [54].

Возможность для быстрой передачи кинетической энергии атомом мишени от легирующих ионов в малом объеме возможна тогда, когда энергия E_a меньше $2E_D$. В таком объеме наблюдается повышение температуры и давления, обуславливающее разупорядоченное состояние вещества в течение короткого времени, такое состояние можно сравнить с жидким. В это же время происходит образование так называемого «термического пика» – искаженной разупорядоченной области радиусом в несколько нанометров и с продолжительностью существования порядка 10^{-10} – 10^{-12} с. При этом считается, что периферийная (более глубокая часть) таких областей обогащена межузельными атомами, а центральная часть – вакансиями, причем в такой мере, что находится в аморфном или псевдоаморфном состоянии [55].

Увеличение дозы легирования ионами способствует увеличению количества областей, в которых атомы легируемого материала теряют свою упорядоченность, а при достижении критической дозы, называемой дозой аморфизации Φ_a , образуются аморфные слои. Доза аморфизации зависит от массы легирующих ионов, а также от температуры мишени.

Легированный слой материала, как правило, получается сильно дефектным, что в некоторых случаях вызывает необходимость дополнительной обработки в виде отжига. При столкновении иона легирующего материала с атомом легируемого происходит передача кинетической энергии от первого второму и атом выбивается из узла кристаллической решетки, передвигаясь внутри нее. Такой процесс происходит, когда переданная ионом кинетическая энергия больше энергии связи в материале мишени. Атом, освобожденный из узла кристаллической решетки, в свою очередь, может выбивать другие атомы из узлов, которые выбивают другие, если имеют достаточную для этого энергию. Таким образом, образуется кластер дефектов, имеющий древовидный вид (рисунок 1.8), который состоит как из точечных дефектов, таких как вакансии и атомы в междоузлиях, так и из комплексов точечных дефектов [54, 55].

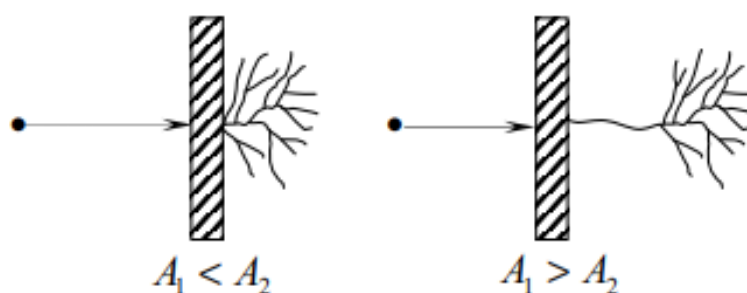


Рисунок 1.9 – Дендритный характер радиационных дефектов
(A_1 – ион, A_2 – атом решетки)

Как уже отмечалось выше, увеличение дозы легирования приводит к увеличению количества областей, в которых атомы мишени теряют свою упорядоченность, при этом число радиационных дефектов и их распределение зависит от атомного номера, массы, энергии, дозы и температуры мишени. Кривые распределения дефектов смещаются по отношению к кривым распределения примеси в сторону меньших глубин. Это объясняется тем, что энергия иона легирующей примеси перед его торможением позволяет ему перемещаться вперед, но не достаточно для создания новых дефектов. Из этого следует, что аморфизация не затрагивает глубинные слои, а происходит только в приповерхностных.

Концентрация дефектов повышается при увеличении массы легирующего иона [52-55].

1.4.2 Электронно-лучевая обработка

Импульсная электронно-лучевая обработка материалов, осуществляемая с помощью электронного луча, представляет собой процесс модификации поверхности материала с использованием ускоренных в электрическом поле электронов. Ранее эта технология применялась в основном для металлических материалов, но с течением времени она была расширена и на диэлектрические материалы. Теперь существуют методы модификации поверхности металлокерамических и керамических материалов с помощью импульсных электронных пучков с энергией до 25 кэВ при давлениях $p = 10^{-2}$ – 10^{-1} Па [56-58].

Импульсная электронно-лучевая модификация материалов осуществляется с помощью потока электронов высоких энергий (до 100 кэВ), которые разгоняются до больших скоростей и сталкиваются с поверхностью обрабатываемого материала. При таком взаимодействии происходит резкое торможение электронов, и их кинетическая энергия превращается в тепловую, что вызывает локальный интенсивный нагрев приповерхностных слоев материала. Степень нагрева зависит от скорости движения электронов, концентрации, времени взаимодействия и физико-химических свойств материала [57].

При электронно-лучевой обработке большая часть энергии падающего луча электронов при его вертикальном падении превращается в тепло, остальная ее часть при рентгеновском и тепловом излучении расходуется с отраженными и вторичными электронами. Толщину слоя h , в котором происходит выделение энергии может быть определена по формуле [56, 57]:

$$h = 2,1 \cdot 10^{-12} \cdot V / \rho, \quad (1.58)$$

где V – ускоряющее напряжение, а ρ – плотность материала. При этом также происходит процесс передачи тепла, в результате которого нагреваются слои обрабатываемого материала, расположенные под поглощающим слоем.

Вследствие этого процесса нагретый приповерхностный слой довольно быстро охлаждается после того, как действие электронного источника прекращается [58, 59].

Электронно-лучевая обработка приводит к изменению структуры материала, так как электроны вызывают изменения в кристаллической структуре обрабатываемого материала, такие как дефекты, дислокации или перестройку кристаллической решетки [59].

К недостаткам электронно-лучевой обработки относят дороговизну оборудования, а также ограничения по размерам обрабатываемой поверхности и глубине проникновения электронного луча в материал, что в некоторых случаях может играть решающую роль [58].

1.4.3 Лазерная обработка

Одним из широко распространенных способов обработки поверхности материалов является лазерная обработка. Использование лазерного излучения для модификации поверхности материалов является перспективным ввиду того, что данная технология позволяет изменять характеристики исходной среды на местном уровне, придавая ей нужную функциональность. Лазерное излучение приводит к образованию неравновесных, нестационарных и неоднородных физических полей в материале (электромагнитные, температурные, поля напряжений и т.д.) [60]. Это может привести к локальному появлению новых фаз или изменению свойств поверхностного слоя материала [60, 61]. Являясь одним из видов электромагнитной энергии, при взаимодействии с веществом лазерное излучение представляет собой не что иное, как взаимодействие с веществом электромагнитной волны со своими специфическими характеристиками, такими как монохроматичность, когерентность и т.д. [61-63].

Когда лазерный луч попадает на поверхность материала, то в этот момент может происходить несколько физических процессов: отражение луча от

поверхности материала, преломление и поглощение луча веществом, рассеивание внутри материала, а также пропускание (рисунок 1.10) [63-65].

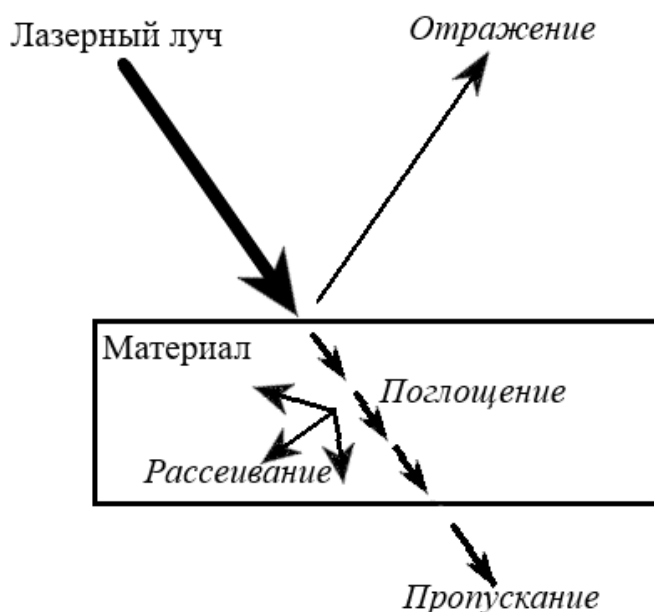


Рисунок 1.10 – Возможные физические процессы, происходящие в материале при его облучении лазерным излучением [63]

Наибольший интерес из этих процессов представляет процесс поглощения, поскольку именно он способствует возникновению еще целой серии возможных физических эффектов: нагреванию и/или плавлению поверхностного слоя материала, испарению некоторого количества вещества с поверхности материала, ионизации испаренного вещества, образованию плазмы, кратерообразованию (рисунок 1.11) [63, 66, 67].

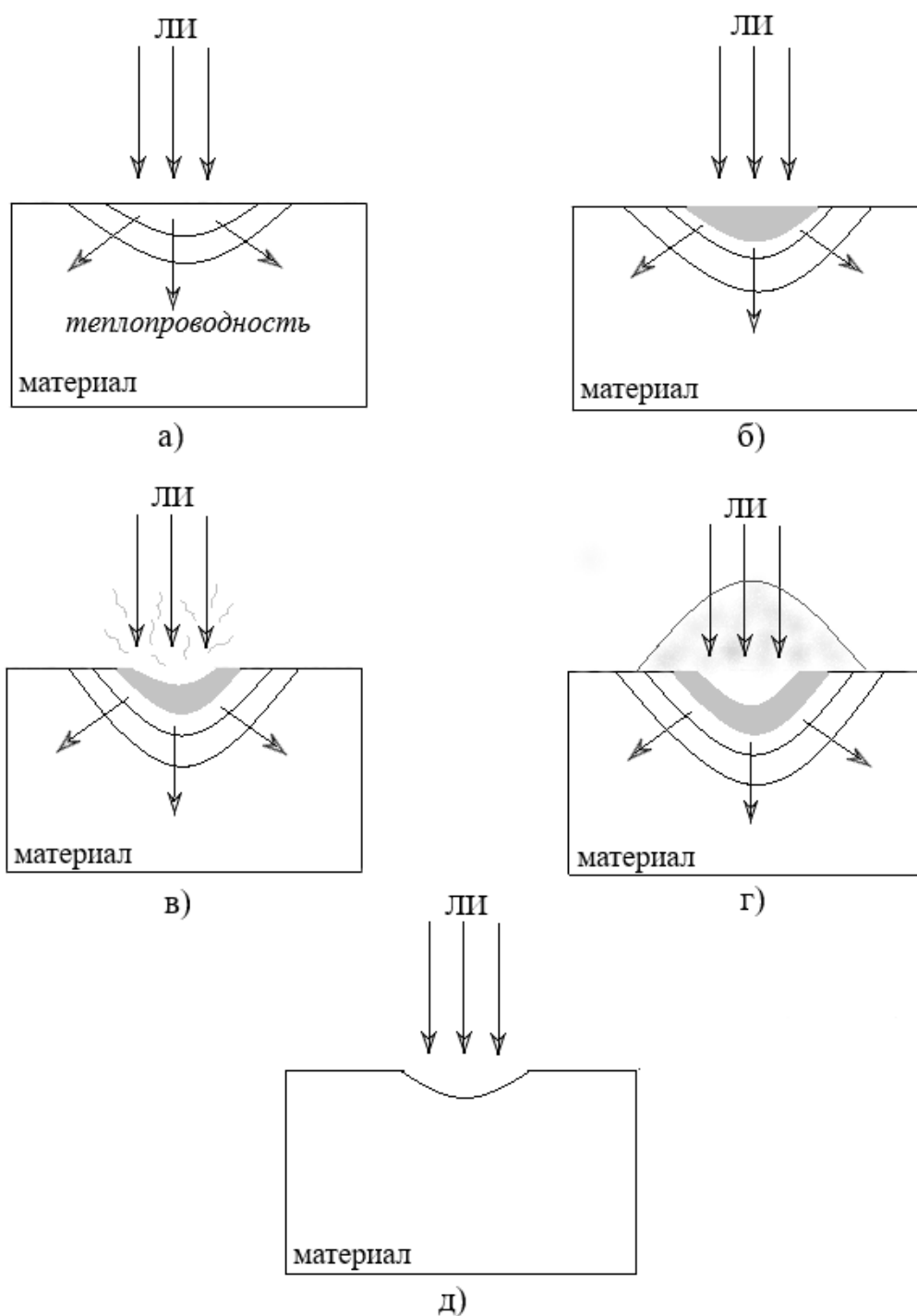


Рисунок 1.11 – Возможные результаты взаимодействия лазерного излучения (ЛИ) с материалом: а – нагрев; б – плавление поверхностного слоя материала; в – испарение; г – образование плазмы; д – кратерообразование [63]

В результате поглощения лазерного излучения поверхностью вещества, на которую оно падает, энергия излучения переходит в молекулы вещества и вызывает их возбуждение. Возбужденные молекулы передают свою энергию другим молекулам вещества, что приводит к локальному повышению температуры,

этот процесс называется распространением тепла или нагревом. При высокой интенсивности лазерного излучения могут произойти процессы ионизации вещества, которые происходят в результате того, что энергия излучения передается свободным электронам. Лазерное излучение также может спровоцировать и появление фотохимических реакций вещества, которые приводят к изменению его состояния или химического состава. В зависимости от свойств вещества и параметров лазерного излучения (длина волны, интенсивность и длительность импульсов) процессы передачи энергии могут происходить по-разному. Например, для некоторых материалов лазерное излучение может привести к испарению или плавлению поверхностного слоя, а для других – к фотохимическим реакциям или оптическому возбуждению [68-70].

Преимуществом лазерной обработки считается ее высокая скорость, которая может быть гораздо выше, чем скорость электронно-лучевой обработки в частности, а также большая глубина проникновения лазерного луча в материал и широкий спектр материалов, к которым лазерная обработка может быть применена.

1.5 Дефектообразование в Al_2O_3 при лазерной обработке

Дефектообразование в оксиде алюминия при воздействии лазерного излучения может происходить по нескольким механизмам. Один из основных механизмов – это термическое возбуждение под действием высокой интенсивности лазерного излучения, что, как отмечалось выше, может привести к плавлению или испарению. В результате таких процессов в структуре оксида алюминия генерируются различного рода дефекты, в том числе кислородные вакансии, оказывающие сильное влияние на его оптические и электрические свойства. Это связано с возможностью ионизации кислородных атомов в оксиде алюминия под действием высокой энергии лазерного излучения. В результате ионизации кислорода могут образовываться анионные дефекты такие как кислородные

вакансии. Кислородные вакансии, захватившие электроны, представляют собой центры оптического поглощения, которые называются центрами окраски. Окраска обусловлена появлением в кристалле особых точечных дефектов, поглощающих свет в видимой области, называемых F- и F⁺-центрами, которые представляют собой кислородные вакансии, захватившие два и один электрон, соответственно [5, 71-75].

Особый интерес анионные дефекты вызывают ввиду того, что создание большой их концентрации в оксидных диэлектриках, таких как Al₂O₃, позволяет получить высокий выход люминесценции, что делает эти материалы перспективными для их применения в твердотельной дозиметрии [5, 74].

1.6 Выводы по главе

На основе анализа научно-технической литературы установлено:

1. Термолюминесцентные твердотельные дозиметры занимают важное место среди современных средств контроля радиационной обстановки и экологического мониторинга.
2. Имеется острая необходимость в повышении их термолюминесцентного отклика и тем самым повышении их дозиметрической чувствительности.
3. Эффективным способом повышения термолюминесцентного отклика является модификация их поверхности с помощью электронных и лазерных воздействий.
4. Наиболее перспективной, на наш взгляд, является обработка с помощью лазерного излучения ИК-диапазона.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ АНАЛИЗА И ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Исследуемые образцы

В качестве объектов для исследований использовались образцы монокристаллического (сапфир) и поликристаллического (алюмооксидная керамика ВК-100-1) α - Al_2O_3 .

Монокристаллический сапфир производства АО «Монокристалл», г. Ставрополь, широко используется в промышленности и характеризуется высокой чистотой материала, низким содержанием примесей Ti, низкой плотностью дислокаций. Основные тепловые, механические и электрические характеристики исследуемых образцов монокристаллического сапфира представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Физико-химические свойства исследуемых образцов монокристаллического сапфира [76, 77]

Наименование	Значение показателя
Химическая формула	Al_2O_3
Метод выращивания	Киропулос
Структура	Гексагональная с элементами ромбоэдрической $a=b= 4,77 \text{ \AA}$; $c=13,04 \text{ \AA}$
Температура плавления	2050 °C
Коэффициент линейного расширения	$6,7 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ параллельно оси C $5,0 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ перпендикулярно оси C
Теплопроводность	46,06 Вт/(м·К) (0°C)
Плотность	3,98 г/см ³
Твердость	По Моосу: 9 По Кнупу: 1900 параллельно оси C, 2200 перпендикулярно оси C

Окончание таблицы 2.1

Предел прочности на разрыв	400 МПа (25°C), 275 МПа (500°C), 345 МПа (1000°C)
Прочность на изгиб	450 - 895 МПа
Напряжение при сжатии	2,0 ГПа
Диэлектрическая проницаемость	9,3 (10^3 - 10^9 Гц, 25°C) перпендикулярно оси С 11,5 (10^3 - 10^9 Гц, 25°C) параллельно оси С
Удельное сопротивление	10^{16} Ом·см (25°C) 10^{11} Ом·см (500°C) 10^6 Ом·см (1000°C)

В качестве образцов поликристаллического оксида алюминия использовалась керамика ВК-100 производства АО «Поликор», г. Кинешма. Основные физико-химические свойства исследуемых образцов представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Физико-химические свойства исследуемых образцов поликристаллической алюмооксидной керамики [78, 79]

Наименование	Значение показателя
Содержание Al_2O_3	не менее 99,7 %
Прозрачность	полупрозрачная
Плотность кажущаяся	не менее 3.96 г/см ³
Предел прочности при центрально-симметричном изгибе	не менее 313,8 МПа
Температурный коэффициент линейного расширения в интервале температур 20-900 °С	$80 \cdot 10^{-7} K^{-1}$
Относительная диэлектрическая проницаемость в диапазоне частот 8-10 ГГц при 20 °С	$9,7 \pm 0,25$

Окончание таблицы 2.2

Тангенс угла диэлектрических потерь в диапазоне частот 9-10 ГГц при 20 °С	не более $1 \cdot 10^{-4}$
Удельное объемное электрическое сопротивление при 150 °С	не менее $2 \cdot 10^{14}$ Ом·см
Шероховатость полированной поверхности Rz	0,1 мкм
Шероховатость шлифованной поверхности Ra	1,6 мкм

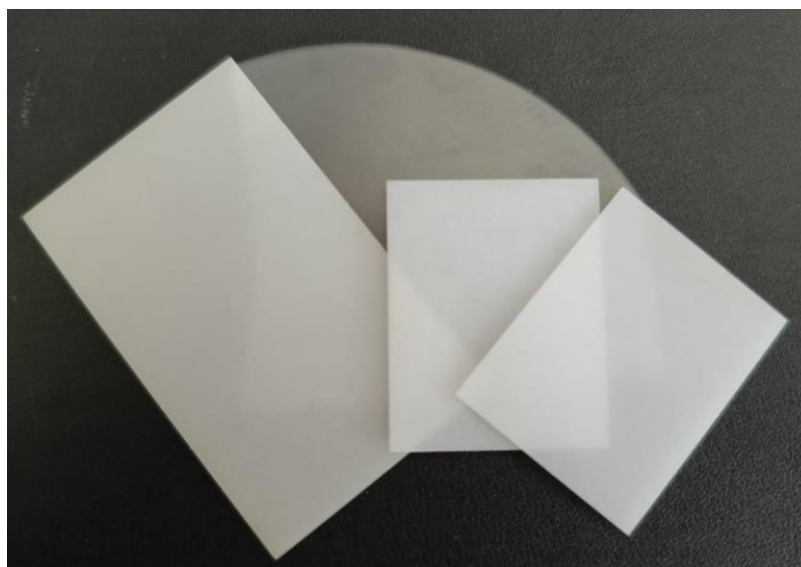


Рисунок 2.1 – Внешний вид исследуемых образцов монокристаллического сапфира и алюмооксидной керамики

Из сапфира и алюмооксидной керамики изготавливались экспериментальные образцы размером 24×30 мм и толщиной 0,5 мм, полированные с одной стороны и шлифованные с другой. Внешний вид исследуемых образцов представлен на рисунке 2.1.

2.2 Оборудование для лазерной обработки материалов

Для лазерной обработки поверхности исследуемых образцов использовалось оборудование, позволяющее осуществлять лазерную обработку поверхности излучением разной длины волны – 1,06 мкм и 10,6 мкм.

Лазерная обработка поверхности исследуемых образцов излучением длиной волны 1,06 мкм осуществлялась с помощью установки ДиоМаркер-Д10 (Лазерный центр, Россия), основные технические характеристики которой представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Основные технические характеристики установки ДиоМаркер-Д10 [80]

Наименование	Значение
Размер рабочей области	50×50 / 100×100 / 160×160 мм (сменные объективы)
Тип лазерного источника	Nd:YAG с диодной накачкой и модуляцией добротности
Мощность лазерного источника	10 Вт
Длина волны лазерного излучения	1,06 мкм
Частота модуляции излучения	регулируемая, от 1 кГц до 100 кГц
Ресурс диода накачки	более 10 000 час
Минимальный символ	0,25 мм
Скорость гравировки	0-400 мм/с
Охлаждение	Автономное воздушное
Обрабатываемые материалы	Металлы и сплавы, окрашенные и покрытые металлические поверхности, резина, пластик, керамика, полупроводники и т.д.
Управление	Через ПК с установленным программным обеспечением "SinMark™" (Windows версия, USB интерфейс)

Для лазерной обработки исследуемых образцов излучением длиной волны 10,6 мкм использовался лазерный станок CERTON 3020 ULTRA

(Certon Laser & CNC, Китай). Технические характеристики лазерного станка представлены в таблице 2.4, а его внешний вид – на рисунке 2.2.

Таблица 2.4 – Основные технические характеристики лазерного станка CERTON 3020 ULTRA [81, 82]

Наименование	Значение
Размер рабочей области X.Y	300×200 мм
Высота рабочей области Z	60 мм
Тип лазерного источника	CO ₂
Мощность лазерного источника	40 Вт
Длина волны лазерного излучения	10,6 мкм
Ресурс работы лазерного источника	3000 часов
Количество лазерных трубок	1 шт
Структура рабочей поверхности	Зажимной стол
Минимальный символ	1×1 мм
Скорость резки	0-200 мм/с
Скорость гравировки	0-400 мм/с
Охлаждение	жидкостное
Рабочая температура охлаждающей жидкости	5 °С – 25 °С
Обрабатываемые материалы	дерево, МДФ и ДСП, картон и бумага, ПЭТ, полистирол, двухслойные пластики, керамика, стекло, АБС, резина, оргстекло, акриловое стекло, кожа, кожзам, джинс, ткань, фетр, мех
Управление	Через ПК с установленным программным обеспечением CorelLaser (Windows версия, USB интерфейс)



Рисунок 2.2 – Внешний вид лазерного станка CERTON 3020 ULTRA

Технологические параметры режимов лазерной обработки поверхности исследуемых образцов представлены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Технологические параметры режимов лазерной обработки поверхности исследуемых образцов

Параметры лазерной обработки	
СО ₂ лазер	лазер на АИГ
длина волны излучения 10,6 мкм	длина волны излучения 1,06 мкм
мощность 24 Вт	мощность 10 Вт
диаметр пятна сфокусированного луча 50 мкм	плотность мощности 10 ⁶ -10 ⁷ Вт/см ²
скорость сканирования 20-200 см/с	скорость сканирования 5-20 см/с
шаг сканирования 50 мкм	шаг сканирования 20-30 мкм

Обработка поверхности исследуемых образцов моно- и поликристаллического оксида алюминия осуществлялась путем линейного

сканирования поверхности лазерным лучом, так чтобы расплавление происходило в пределах полосы сканирования.

2.3 Методы и оборудование для исследования оптических свойств и структуры термолюминесцентных материалов

2.3.1 Оптическая спектроскопия

Важнейшими характеристиками термолюминесцентных материалов являются их оптические характеристики, такие как, показатели преломления и поглощения, как в их рабочем диапазоне длин волн, а также, и в диапазоне длин волн лазерного излучения. Метод оптической спектроскопии основан на измерении спектра поглощения, рассеяния или испускания света в зависимости от его длины волны и позволяет определять химический состав вещества, его структуру и физические свойства. Оптическая спектроскопия может быть применена для анализа различных типов материалов, включая газы, жидкости и твердые тела. Существует несколько основных методов оптической спектроскопии, включая ультрафиолетовую, видимую, инфракрасную, рамановскую и флуоресцентную спектроскопию. Каждый из этих методов использует различные принципы и техники для получения информации о веществе.

В данной работе исследование оптических свойств экспериментальных образцов проводилось с применением методов оптической видимой спектроскопии и инфракрасной Фурье-спектроскопии. Для этого использовались спектрофотометр *Shimadzu UV-2700* (*Shimadzu*, Япония), а также ИК Фурье-спектрометр *Infracum FT-801* (Люмэкс-Сибирь, Россия).

Спектрофотометр *Shimadzu UV-2700* используется в качестве прибора, позволяющего в процессе анализа органических и неорганических веществ измерять коэффициент пропускания и оптической плотности. Принцип действия такого прибора строится на определении отношения интенсивности излучения,

которое проходит через исследуемый образец и референсного луча. Спектрофотометр состоит из аналитического блока и персонального компьютера (рисунок 2.3) и работает в областях спектра от ультрафиолетовой до ближней инфракрасной [83].

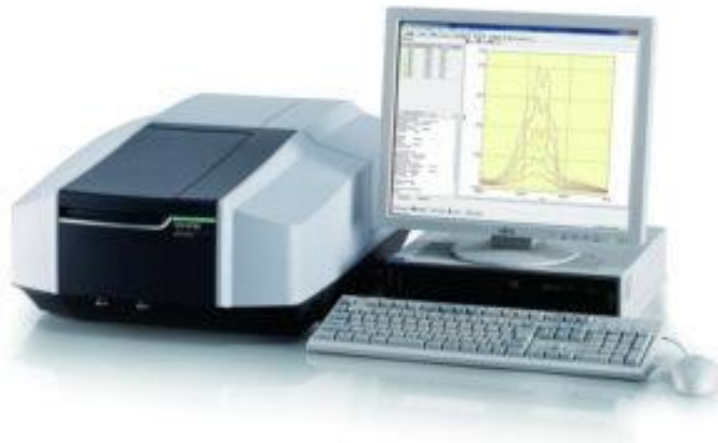


Рисунок 2.3 – Внешний вид спектрофотометра *Shimadzu UV-2700*

Спектрофотометр с двухлучевой оптической системой содержит галогеновую и дейтериевую лампы в качестве источника излучения. Эти лампы автоматически переключаются и позиционируются. Для детектирования используются фотоумножители. *Shimadzu UV-2700* имеют внешнее программное обеспечение, которое управляет всеми режимами и функциями спектрофотометра, а также обрабатывает измерительную информацию. Программное обеспечение не влияет на метрологические характеристики спектрофотометра, оно предназначено только для управления прибором и обработки информации об анализируемых объектах, но не используется для анализа этих объектов спектрофотометром

ИК Фурье-спектрометр *Infracum FT-801* используется для регистрации спектров поглощения твердых, жидких и газообразных веществ в ближней и средней ИК-области. Прибор представляет собой интерферометр, который модулирует световой поток с помощью линейного изменения разности оптического хода. Это позволяет идентифицировать вещества и проводить качественный и количественный анализ смесей с несколькими компонентами.

Спектральный состав излучения определяется с помощью обратного преобразования Фурье [84].

2.3.2 Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ использовался в данной работе для исследования изменений структуры термолюминисцентных материалов до и после лазерной обработки. Рентгенофазовый анализ представляет собой метод исследования структуры кристаллических материалов с помощью рентгеновского излучения и основан на явлении дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решетке вещества. Рассеянные лучи образуют характерные дифракционные картины, которые можно записать или обнаружить с помощью детекторов. Анализ этих картин позволяет определить расстояние между атомами кристаллической решетки и их ориентацию. Данный метод анализа позволяет определить фазовую структуру кристаллических материалов, постоянную решетки, а также размер областей когерентного рассеяния.

В данной работе рентгенофазовый анализ модифицированной лазерным излучением поверхности исследуемых образцов осуществлялся с помощью рентгеновского дифрактометра *Shimadzu XRD-7000* (*Shimadzu*, Япония). Данный дифрактометр позволяет проводить качественный и количественный анализ состояния вещества, программную обработку дифрактограмм. Дифрактометр использует принцип дифракции рентгеновских лучей на атомных плоскостях кристаллической решетки для анализа исследуемого вещества. Пучок рентгеновских лучей направляется на вещество, где происходит отражение от определенных атомных плоскостей и фокусировка на детекторе через приемную щель. Дифракционная картина углового распределения отраженных импульсов регистрируется сцинтилляционным детектором, который подсчитывает количество зарегистрированных отраженных импульсов. Это позволяет определить возникающие Брэгговские отражения от различных кристаллографических плоскостей и провести анализ структуры исследуемого

вещества. Качественный фазовый анализ проводится с использованием базы дифракционных данных «*Powder Diffraction File*». Средний размер кристаллитов D в исследуемых образцах определялся из уравнения Селякова-Шеррера [85, 86]:

$$D = K\lambda / \beta \cos\theta_{hkl}$$

Рентгеновский дифрактометр позволяет провести оценку изменения поверхности исследуемых образцов в результате их лазерной модификации.

2.3.3 Фото- и катодолюминесценция

Генерацию дефектов в термолюминесцентных материалах при модификации их поверхности лазерным излучением исследовали методом фото- и катодолюминесценции. Для получения спектров фотолюминесценции в данной работе была создана установка, оптическая схема которой представлена на рисунке 2.4.

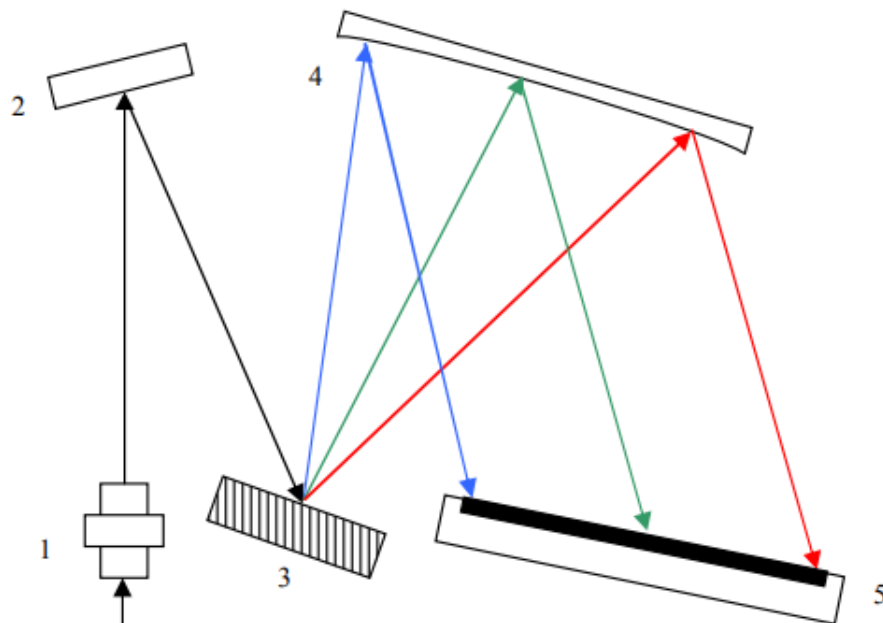


Рисунок 2.4 – Оптическая схема установки фотолюминесценции: 1 – входной оптический коннектор; 2 – плоское зеркало; 3 – дифракционная решетка; 4 – вогнутое зеркало; 5 – фотоприемник

Исследуемые образцы подвергались облучению излучением УФ-светодиода длиной волны 275 нм, мощностью 1 Вт, а затем снимались спектры фотолюминесценции образцов моно- и поликристаллического оксида алюминия с использованием высокочувствительного оптоволоконного спектрофотометра *AvaSpec-2048* (*Avantes*, Нидерланды). Данный спектрофотометр позволяет проводить аналитические исследования с высокой фотометрической чувствительностью в спектральном диапазоне от 200 до 1100 нм и оптическим разрешением от 0,04 нм. Высокочувствительный спектрофотометр *AvaSpec-2048* выполнен на базе платформы *AvaBench-75* с симметричной оптической схемой и 2048-элементной детекторной матрицей ПЗС [87].

Обработка данных измерений осуществляется с на компьютере с помощью специализированного программного обеспечения. Данный оптоволоконный спектрофотометр широко используется в научных исследованиях и промышленности для изучения оптических свойств различных материалов. Возбуждение спектров катодолюминесценции проводилось с помощью ускорителя электронов ГИН-600 со следующими параметрами: максимальная энергия 500 КэВ, длительность импульса 3–12 нс, плотность энергии порядка 0,1 Дж/см² [88-90].

2.3.4 Термолюминесценция

В данной работе для исследования спектров термолюминесценции был разработан макет установки, одним из важных элементов которой является фотоэлектронный умножитель ФЭУ-148, который предназначен для преобразования световых сигналов в электрические. ФЭУ-148 имеет полупрозрачный сурьмяно-калиево-цезиевый фотокатод со спектральной характеристикой в области 350-650 нм, электростатическую фокусировку электронов, 12-диодную умножительную систему жалюзийного типа. Данный фотоэлектронный умножитель широко используется в радиоэлектронных устройствах общего применения [91].

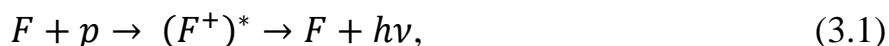
2.4 Выводы по главе

Совокупность использованных в работе методов анализа и исследований, а также оборудования позволяет провести детальное исследование поверхности образцов моно-и поликристаллического оксида алюминия после их обработки лазерным излучением – состояние приповерхностного слоя материала, изменение его физических, химических и оптических, фото- и термолюминесцентных свойств.

ГЛАВА 3. МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ α - Al_2O_3

3.1 Анализ механизма люминесценции F-центров

Для повышения термостимулированного отклика термолюминесцентных дозиметров, выполненных на основе оксида алюминия необходимо наличие анионной дефектности в его структуре, а именно, как уже отмечалось ранее, создание повышенной концентрации анионных вакансий – F- и F^+ -центров. Интегральный выход термолюминесценции в основном дозиметрическом пике α - Al_2O_3 при 330 К и полосе 410–420 нм обусловлен высокой концентрацией центров захвата свободных электронов и центров рекомбинации дырок в виде кислородных вакансий и различного рода F-центров по схеме [74,75, 85, 89]:



где $(F^+)^*$ – возбужденное состояние F-центра, $h\nu$ – энергия фотона.

Вероятность освобождения электрона из ловушки в единицу времени t определяется выражением

$$P = s \exp\left(-E_t/kT\right), \quad (3.2)$$

где E_t – энергетический уровень ловушки, s можно записать в виде

$$s = N_b v_t \sigma_t. \quad (3.3)$$

Здесь N_b – плотность состояний в зоне, в которую переходят носители зарядов; v_t – тепловая скорость носителей; σ_t – сечение захвата носителей ловушкой.

Если n_t – концентрация захваченных ловушками электронов, то скорость ее изменения вследствие теплового возбуждения определяется как

$$dn_t/dt = -n_t P. \quad (3.4)$$

Если освобожденные электроны вновь не захватываются ловушками, то решение этого уравнения имеет вид:

$$n_t = n_{t_0} \exp(-t/\tau), \quad (3.5)$$

где n_{t0} – начальная концентрация захваченных электронов, τ – время освобождения электронов. Если излучательное время жизни τ_r много меньше, чем τ , то интенсивность термолюминесценции может быть определена из уравнения [89, 91]:

$$L(t, T) = (n_{t0} \eta s) \exp(-t/\tau) \exp(-E_t/kT), \quad (3.6)$$

где η – вероятность того, что рекомбинация носителя заряда приведет к испусканию фотона. Как следует из приведенного выше уравнения (3.6), интенсивность термолюминесценции определяется, в основном, концентрацией и типом ловушек [92].

Как следует из проведенного анализа (см. выводы по главе 1), избыточную дефектность в оксиде алюминия возможно получить различными методами. В данной работе повышение дефектности образцов алюмооксидной керамики и сапфира осуществлялась путем их лазерной обработки.

3.2 Модификация поверхности поликристаллического α - Al_2O_3 лазерным излучением длиной волны 1,06 мкм

Лазерная обработка поверхности исследуемых образцов алюмооксидной керамики ВК-100 осуществлялась с помощью установки ДиоМаркер-Д10, содержащей лазер на алюмоиттриевом гранате Nd:YAG (АИГ), работающего в непрерывном режиме со средней мощностью 10 Вт, длина волны его излучения составляла 1,06 мкм, а плотность мощности в фокальном пятне 10^6 – 10^7 Вт/см². Скорость сканирования лазерного луча изменялась от 5 до 20 см/с, а шаг сканирования составлял 20-30 мкм. На рисунке 3.1 представлен вид структуры поверхности керамики до и после лазерной обработки.

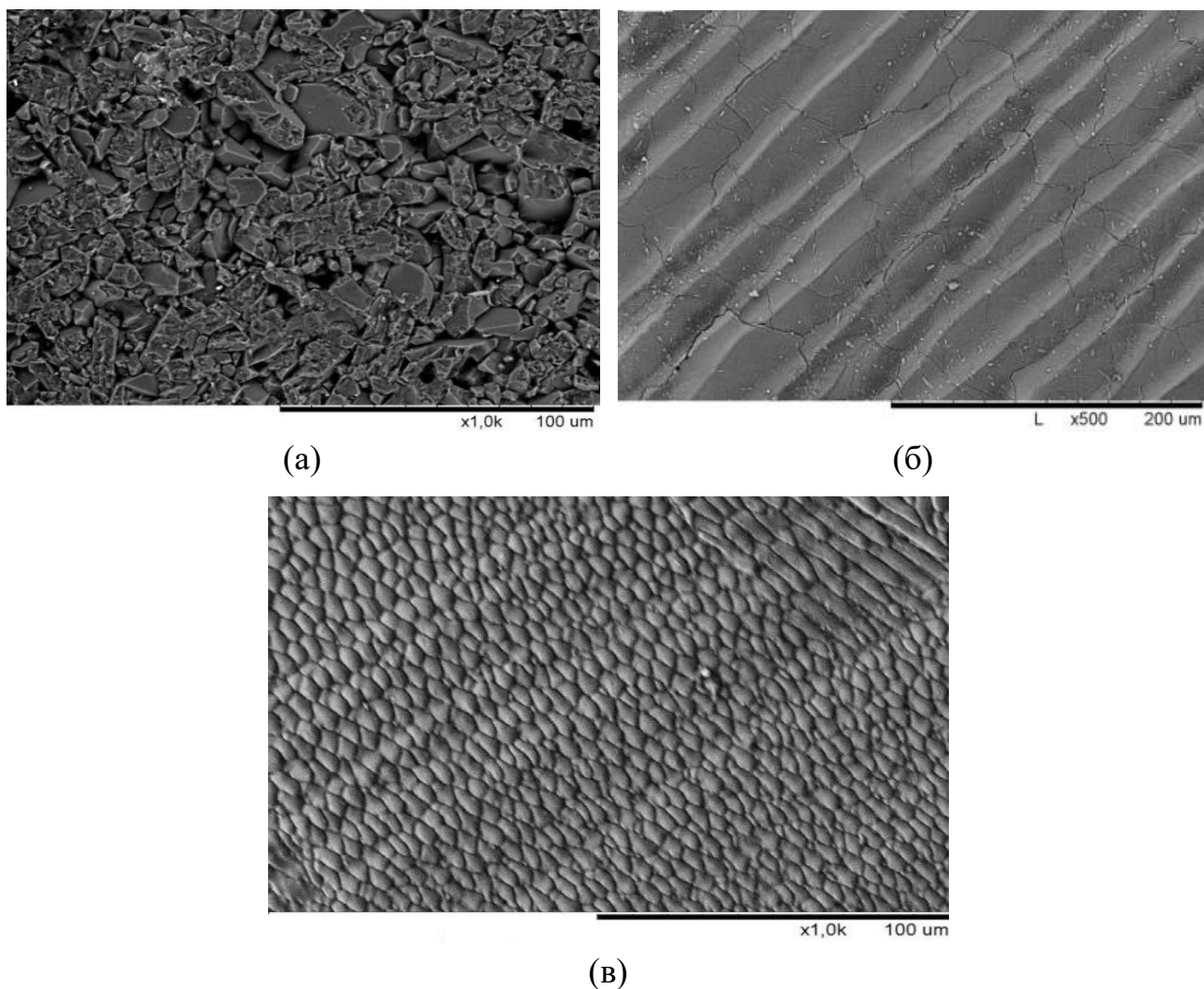


Рисунок 3.1 – Структура поверхности алюмооксидной керамики до (а) и после лазерной обработки ($\lambda=1,06$ мкм) (б), в – наноструктура поверхности керамики после обработки лазерным излучением длиной волны $\lambda=1,06$ мкм

Образование макроструктуры на поверхности алюмооксидной керамики при ее лазерной обработке происходит за счет расплавления поверхностного слоя по полосе сканирования лазерным лучом и вызывает образование волнистой структуры (рисунок 3.1, б). Глубина плавления поверхностного слоя составляет 50–100 мкм. В результате процесса плавления наблюдается процесс перекристаллизации, то есть происходит оплавление поверхностного слоя и образование поликристаллической структуры с размерами наноструктур от 100 до 400 нм (рисунок 3.1, в). Следствием этого является частичная потеря кислорода оксидом алюминия. Потеря кислорода приводит как к изменению элементного

состава материала, так и к перестройке структуры путем перехода α -фазы Al_2O_3 в γ -фазу. Это подтверждается результатами рентгенофазового анализа.

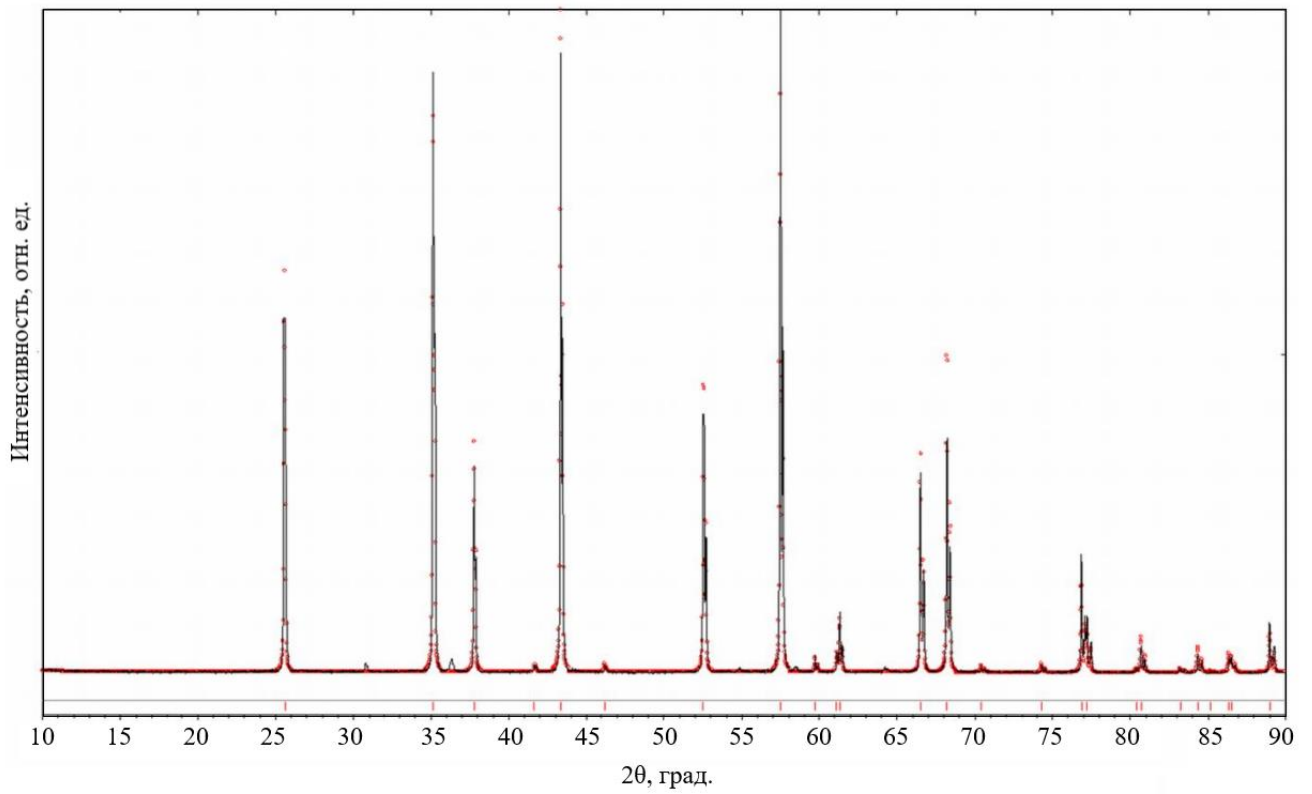
Геометрия кристаллической структуры определяет набор рефлексов поликристаллического вещества, который создает дифракционную картину. Эта структура является основной характеристикой кристаллической фазы. Если композиция содержит несколько кристаллических фаз, то рентгенограмма будет представлять собой сумму дифракционных картин каждой отдельной фазы. Для определения фазового состава и анализа параметров керамических образцов до и после лазерной обработки использовался рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD-7000. Результаты рентгенофазового анализа исследуемых образцов алюмооксидной керамики представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Результаты рентгенофазового анализа образцов алюмооксидной керамики ВК-100 до и после обработки лазерным излучением длиной волны 1,06 мкм

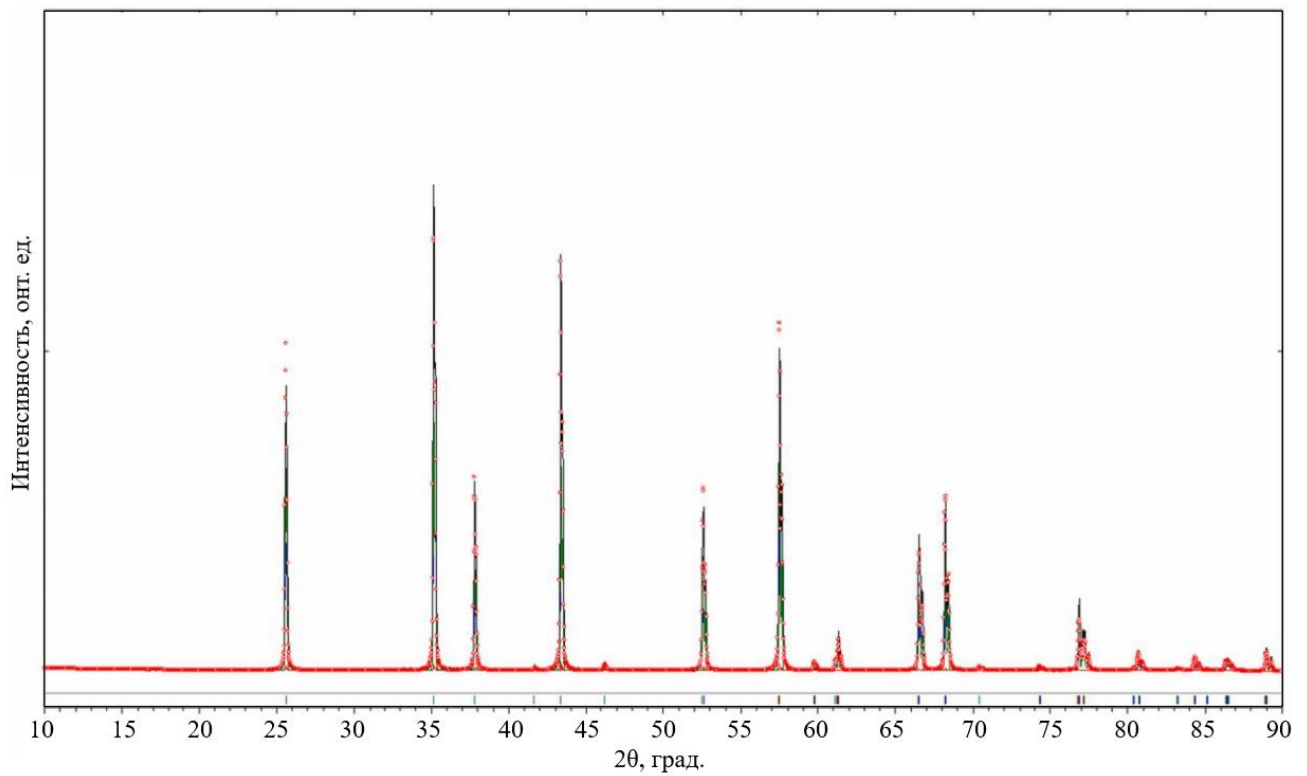
Образец	Фаза	Содержание, %	Постоянная решетки, нм	Размер ОКР, нм
ВК-100 (исходный)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	100	5,14	127
Оплавленный лазером слой 50 мкм	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	50	5,14	80
	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	50	7,85	90

Нарушение стехиометрии в сторону недостатка кислорода приводит к искажению кристаллической структуры приповерхностного слоя и вызывает перестройку решетки и частичный переход ионов Al^{3+} из октаэдрических позиций в тетраэдрические, в результате чего на рентгенограммах обработанных лазерным излучением образцов обнаруживаются характерные рефлексы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. При этом содержание $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в приповерхностном слое достигает 50 % [93].

На рисунке 3.2 представлены дифрактограммы исследуемых образцов поликристаллического оксида алюминия до и после лазерной обработки.



(a)



(б)

Рисунок 3.2 – Дифрактограммы исследуемых образцов алюмооксидной керамики до (а) и после (б) обработки лазерным излучением длиной волны 1,06 мкм

На приведенных дифрактограммах видно, что после обработки лазерным излучением интенсивность всех линий снижается, кроме того на дифрактограмме обработанного лазерным излучением образца максимальная по интенсивности линия располагается на 35° , а на дифрактограмме исходного образца – на 57° . Также с использованием уравнения Селякова-Шеррера проведен расчет размеров областей когерентного рассеяния и установлено, что их размер уменьшается от 127 до 80-90 нм, что свидетельствует о вторичной скоростной рекристаллизации материала [93, 94].

3.3 Исследование оптических свойств поликристаллического $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ после модификации лазерным излучением длиной волны 1,06 мкм

Структурные изменения в поликристаллическом оксиде алюминия, вызванные лазерной обработкой его поверхности приводят к существенному изменению оптических свойств материала. Наиболее сильные изменения проявляются в УФ-диапазоне длин волн, что подтверждается результатами, представленными на рисунке 3.3.

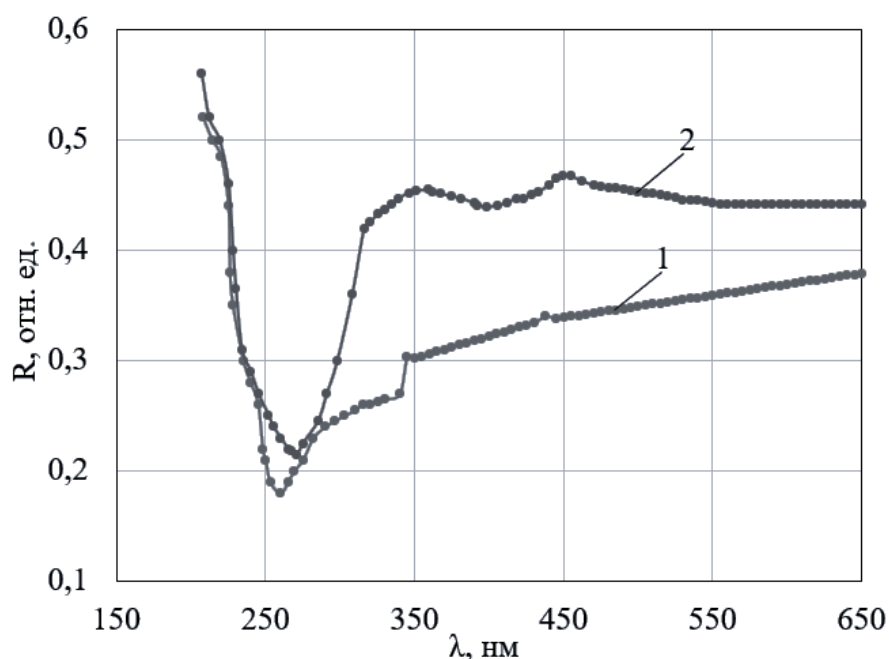


Рисунок 3.3 – Спектры диффузного отражения алюмооксидной керамики: 1 – до обработки; 2 – после обработки лазерным излучением длиной волны 1,06 мкм

На спектрах диффузного отражения образцов алюмооксидной керамики (рисунок 3.3) самая сильная полоса поглощения наблюдается при 260 нм, она обусловлена возбуждением F- и F⁺-центров, а более слабые полосы в диапазоне длин волн от 350 до 650 нм вызваны поглощением примесными ионами магния и железа. Кроме того, после лазерной обработки интенсивность линии при 250-260 нм несколько уменьшается, однако при этом она значительно уширяется, по сравнению с линией спектра исходного образца в этом же диапазоне длин волн. Исследования, описанные в работах [95, 96] позволяют предполагать, что при температуре поверхностного слоя керамики порядка 2000 °С происходит образование F-центров по схеме F⁺ → F → F₂, для осуществления данных переходов необходимы избыточные электроны, которых при таких температурах в материале большое количество. В этой связи более слабые полосы поглощения при 300-350 нм также объясняют процессом поглощения света F₂-центрами, которые представляют собой кислородные дивакансии с тремя или четырьмя локализованными электронами, а также межузельными ионами Al⁺ [5].

На рисунке 3.4 представлены спектры катодolumинесценции исходного и обработанного лазерным излучением длиной волны 1,06 мкм образцов алюмооксидной керамики. Возбуждение спектров катодolumинесценции проводилось с помощью ускорителя электронов ГИН-600 со следующими параметрами: максимальная энергия 500 КэВ, длительность импульса 3–12 нс, плотность энергии порядка 0,1 Дж/см². Регистрировались спектры катодolumинесценции с помощью монохроматора МДР-23 в диапазоне от 200 до 500 нм. Как видно из спектров на рисунке 3.4 на спектре образца после лазерной обработки выражено усиление полосы люминесценции, которая по интенсивности на порядок превосходит полосу люминесценции исходного образца. Данная полоса обусловлена рекомбинацией дырок на F-центрах по схеме (3.1).

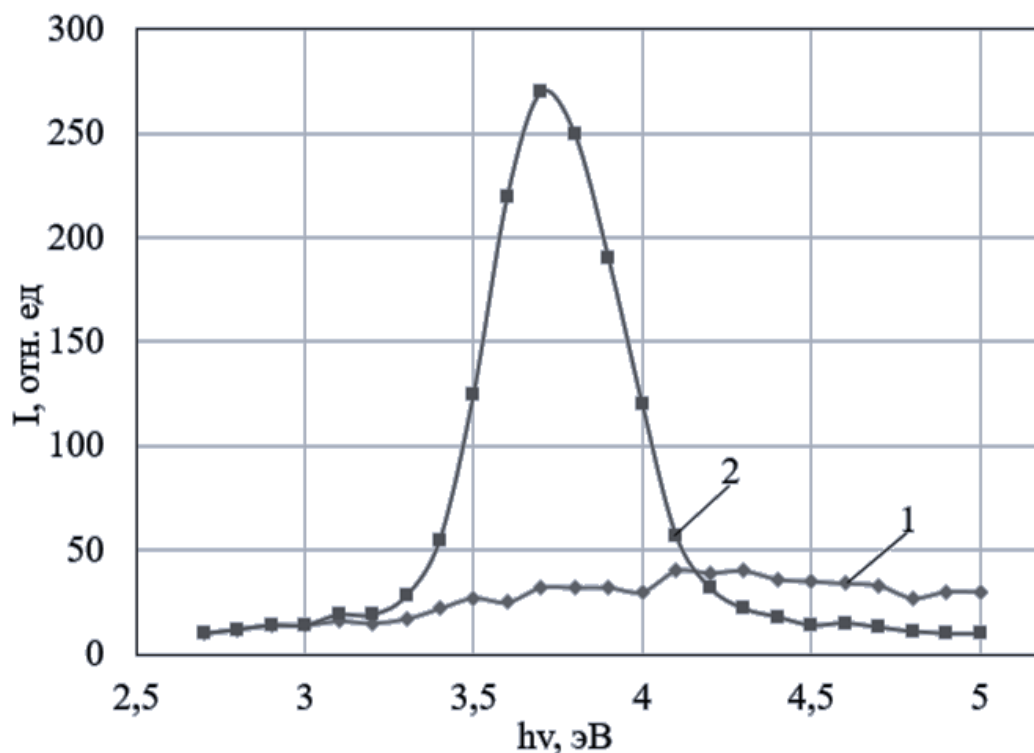


Рисунок 3.4 – Спектры катодолюминесценции алюмооксидной керамики:

1 – до обработки; 2 – после обработки лазерным излучением длиной волны 1,06 мкм

Высокая интенсивность люминесценции свидетельствует о генерации в алюмооксидной керамике в процессе лазерной обработки, повышенной концентрации F-центров и их производных. Однако, стоит предположить, что обработка поверхности оксида алюминия длинноволновым лазерным излучением с длиной волны 10,6 мкм позволит получить еще больший эффект [93].

3.4 Модификация поверхности моно- и поликристаллического $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ лазерным излучением длиной волны 10,6 мкм

Поликристаллический оксид алюминия по сравнению с монокристаллическим, как правило, считается менее перспективным для его применения в качестве материала для термолюминесцентных дозиметров. Однако, сочетая в себе важные для изготовления ТЛД свойства и низкую стоимость,

поликристаллический оксид алюминия может быть рассмотрен в качестве детекторов ионизирующего излучения одноразового применения.

Обработка поверхности образцов моно- и поликристаллического оксида алюминия лазерным излучением длиной волны 10,6 мкм может оказаться более эффективной, чем обработка излучением длиной волны 1,06 мкм для создания повышенной концентрации кислородных вакансий и F-центров, которые и определяют вероятность и интенсивность термолюминесценции. Это связано с тем, что $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ имеет более высокую поглощающую способность в диапазоне длин волн от 10 мкм [92, 97], что подтверждается спектрами пропускания образцов монокристаллического и поликристаллического оксида алюминия, представленных на рисунке 3.5.

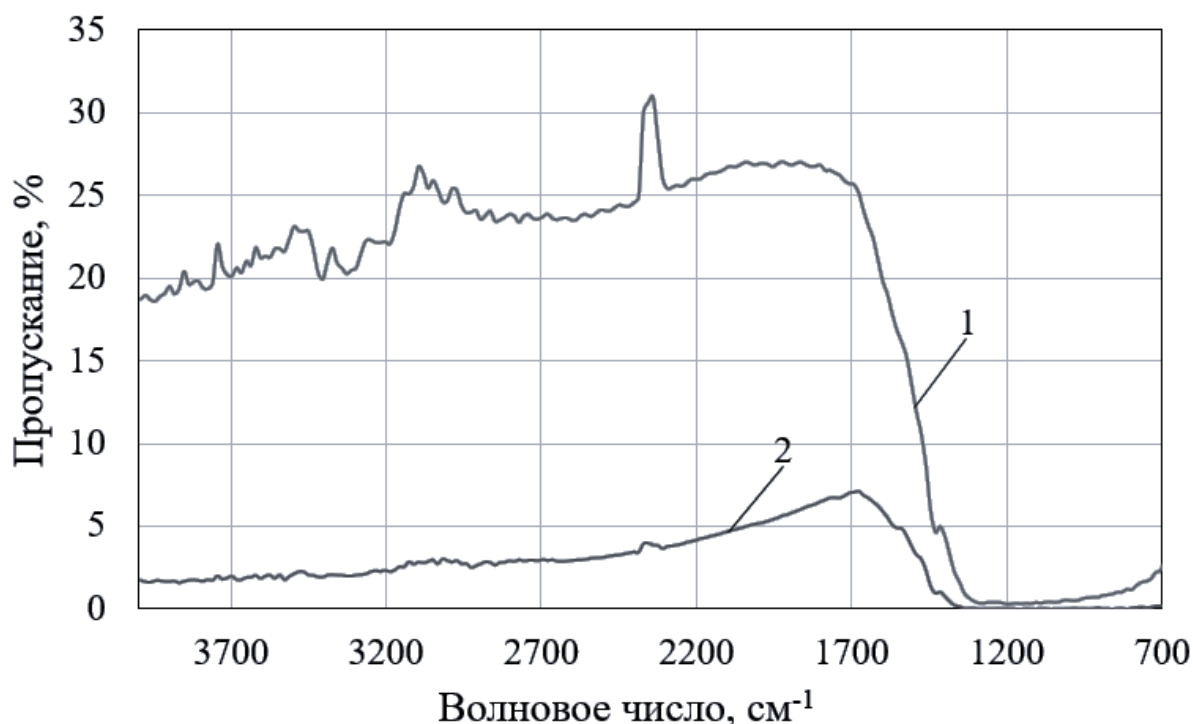


Рисунок 3.5 – Спектры пропускания образцов монокристаллического (1) и поликристаллического (2) оксида алюминия в инфракрасном диапазоне

Лазерная обработка исследуемых образцов монокристаллического (сапфир) и поликристаллического (керамика ВК-100) оксида алюминия лазерным излучением осуществлялась с помощью установки CERTON 3020 ULTRA. Образцы обрабатывались непрерывным излучением CO_2 -лазера длиной волны

10,6 мкм, мощность лазерного луча, сфокусированного в пятно диаметром 50 мкм, составляла 24 Вт, скорость сканирования 20-200 см/с при шаге 50 мкм. В результате лазерного воздействия на поверхности образцов из расплава формировалась квазипериодическая структура глубиной от 10 до 50 мкм. На рисунке 3.6 представлена фотография квазипериодической структуры поверхностного слоя монокристаллического оксида алюминия после лазерной обработки при скорости сканирования 60 см/с и шаге 50 мкм.

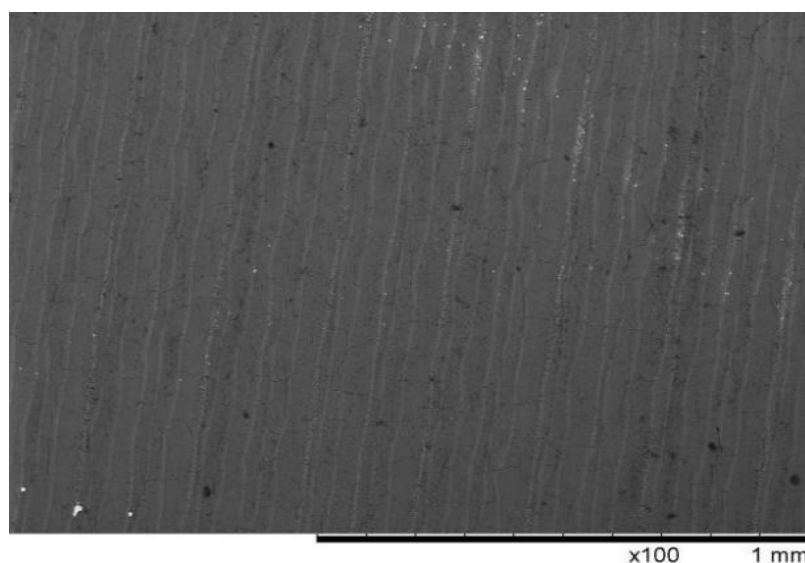


Рисунок 3.6 – Структура поверхности сапфира после обработки лазерным излучением длиной волны 10,6 мкм

Как и при обработке лазерным излучением длиной волны 1,06 мкм, в данном случае наблюдается образование волнистой структуры на поверхности образцов, которое происходит за счет расплавления поверхностного слоя по полосе сканирования лазерным лучом. В процессе плавления и испарения материала в приповерхностном слое оксида алюминия происходит частичная потеря кислорода, которая, в свою очередь, провоцирует перестройку структуры и изменение элементного состава материала. Это подтверждается результатами рентгенофазового анализа, проведенного с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-7000 [92], которые представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Результаты рентгенофазового анализа образцов моно- и поликристаллического оксида алюминия до и после их обработки лазерным излучением длиной волны 10,6 мкм

Образец	Фаза	Содержание, %	Постоянная решетки, нм	Размер ОКР, нм
ВК-100 (исходный)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	100	5,14	127
Оплавленный лазером слой 50 мкм	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	15	5,14	80
	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	85	7,85	90
Сапфир (исходный)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	100	4,75	
Оплавленный лазером слой	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	20	4,72	60
	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	80	7,8	80

Как видно из результатов, приведенных в таблице 3.2, в результате обработки поверхности образцов сапфира и керамики лазерным излучением длиной волны 10,6 мкм происходит искажение кристаллической структуры материала путем перехода α -фазы Al_2O_3 в γ -фазу, при этом содержание $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в приповерхностном слое сапфира 80 %, а керамики – 85 %.

3.5 Исследование оптических свойств поликристаллического $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ после модификации лазерным излучением длиной волны 10,6 мкм

Для анализа эффективности обработки поверхности образцов моно- и поликристаллического оксида алюминия длинноволновым лазерным излучением длиной волны 10,6 мкм нами были исследованы их оптические свойства.

На рисунке 3.7 представлены спектры отражения исследуемых образцов моно-и поликристаллического оксида алюминия до и после лазерной обработки их поверхности.

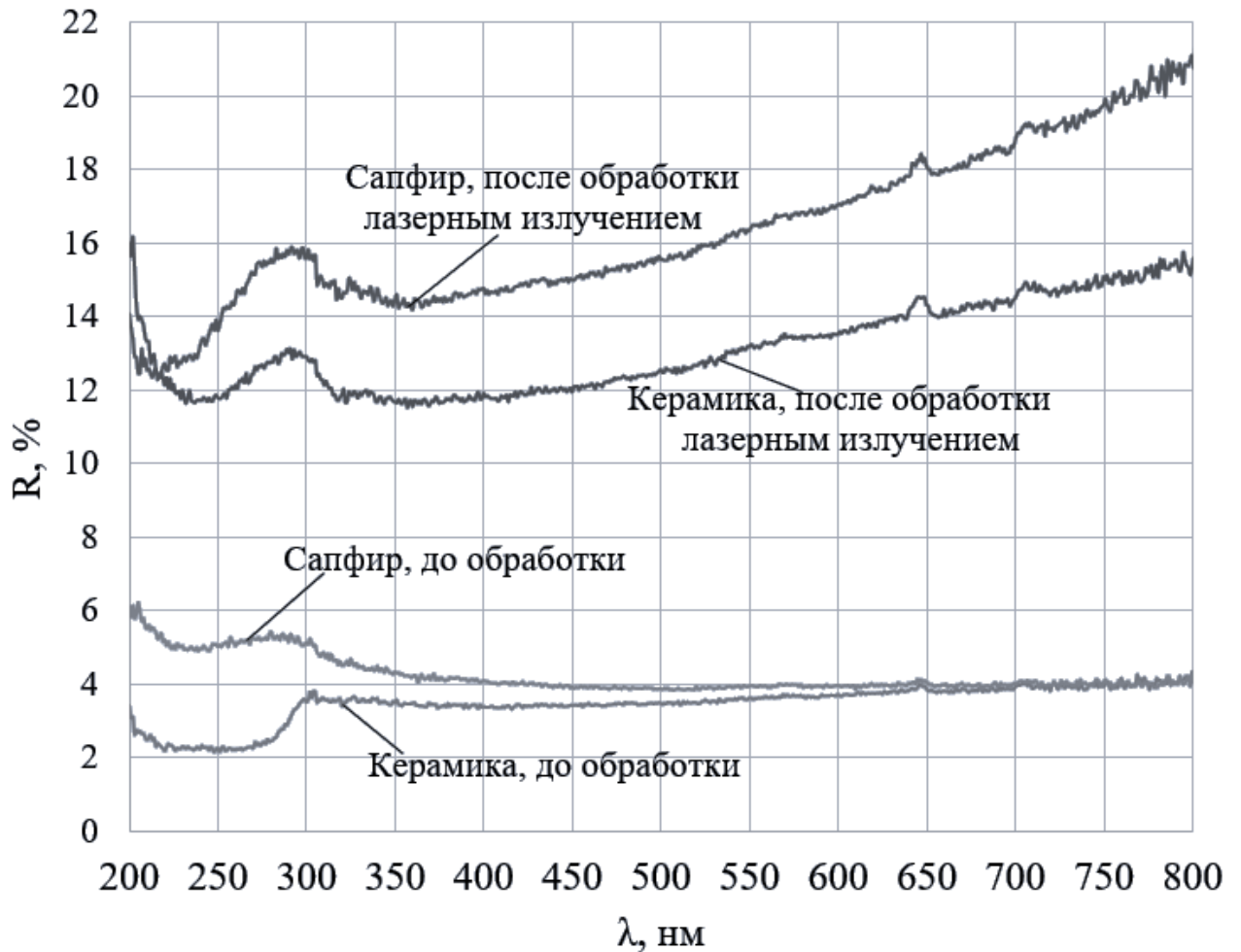


Рисунок 3.7 – Спектры диффузного отражения образцов сапфира и керамики до и после обработки лазерным излучением длиной волны 10,6 мкм

Наблюдается трансформация спектров диффузного отражения исследуемых образцов в диапазоне длин волн от 200 до 350 нм, как для монокристаллического, так и для поликристаллического оксида алюминия, после их лазерной обработки, что обусловлено генерацией F^- и F^{+} - центров [5, 93, 98, 99].

В процессе исследования оптических свойств образцов также были получены спектры фотолюминесценции сапфира (рисунок 3.8, а) и керамики ВК-100 (рисунок 3.8, б) до и после из обработки лазерным излучением длиной волны 10,6 мкм [100, 101].

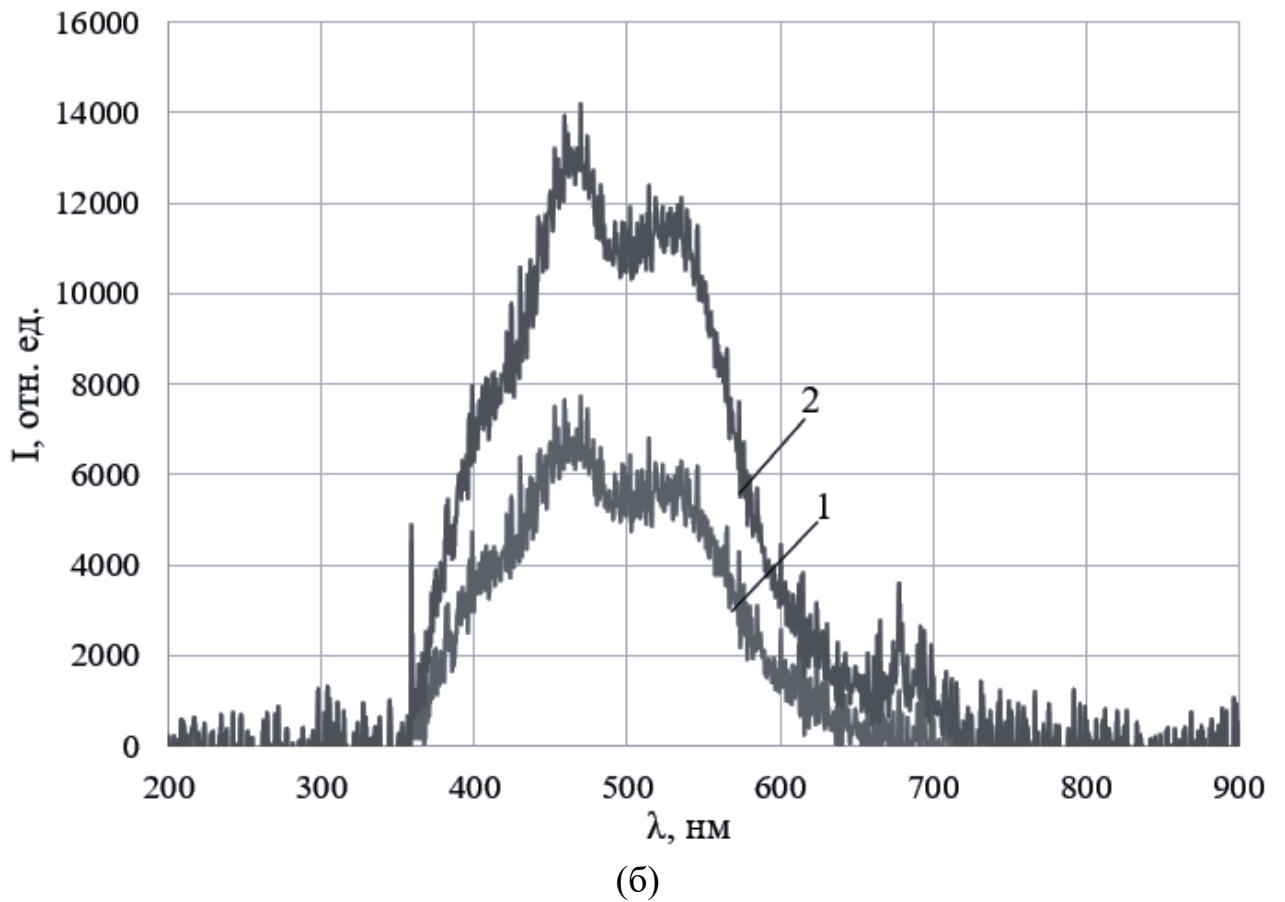
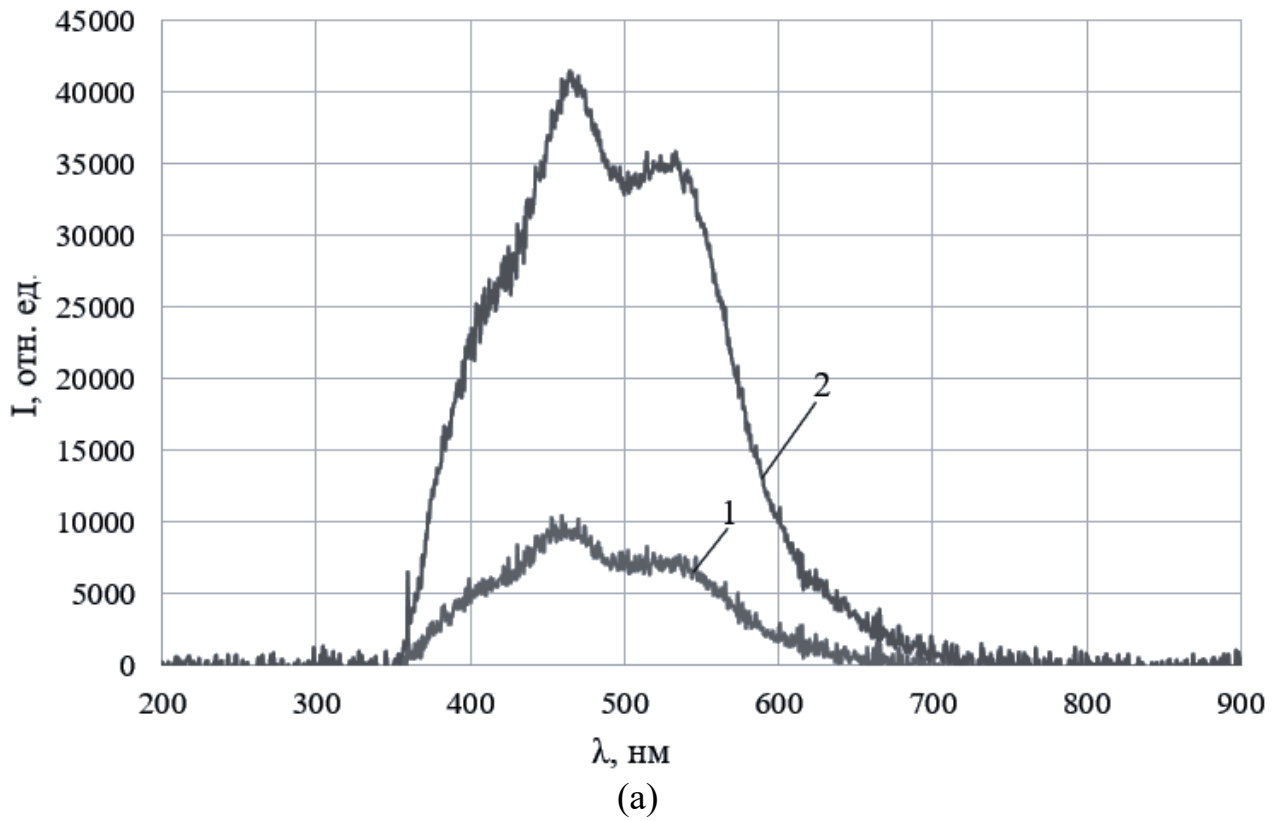


Рисунок 3.8 – Спектры фотолюминесценции образцов монокристаллического (а) и поликристаллического (б) оксида алюминия: 1 – до обработки; 2 – после обработки лазерным излучением длиной волны 10,6 мкм

Полученные спектры фотолюминесценции доказывают наличие активных дефектных центров в анионной подрешетке исследуемых образцов. Видно, что положение максимума спектра при 450 нм совпадает с полосой свечения F-центров. Полоса фотолюминесценции при 520-540 нм близка по своему положению к полосе свечения F₂-центров в монокристаллах. Другой возможной причиной появления этой полосы может быть присутствие примесных ионов магния (Mg²⁺) в поликристаллических образцах. Полоса вблизи 700 нм низкой интенсивности на спектрах фотолюминесценции поликристаллического оксида алюминия (рисунок 3.8, б) может быть связана с неконтролируемой примесью ионов Ti³⁺ [102-104].

3.6 Выводы по главе

Выполненные исследования показали, что лазерная обработка поверхности моно- и поликристаллического оксида алюминия приводит к генерации повышенной концентрации F-центров и их производных в структуре Al₂O₃. При этом лазерная обработка излучением длиной волны 10,6 мкм является более эффективной для генерации F-центров в структуре Al₂O₃, чем обработка лазерным излучением с длиной волны 1,06 мкм.

Показано, что следствием лазерной обработки является частичная потеря кислорода оксидом алюминия, которая приводит не только к изменению элементного состава материала, но и к перестройке структуры путем перехода α-фазы оксида алюминия в γ-фазу.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО ОТКЛИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ ДОЗИМЕТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

4.1 Разработка макета установки для исследования термолюминесценции α -Al₂O₃

Термолюминесцентный отклик определяет способность ТЛД регистрировать и измерять дозу ионизирующего излучения и является важнейшим параметром дозиметра. Оксид алюминия, из которого изготавливается ТЛД, способен запоминать энергию ионизирующего излучения путем перезарядки кислородных вакансий. При нагревании дозиметрического материала запасенная энергия освобождается в виде светового излучения, которое можно зарегистрировать и измерить [14, 21].

Для детального исследования процесса термолюминесценции экспериментальных образцов требуется создание специальной установки с решением следующих основных задач:

- обеспечение высокой скорости нагрева исследуемого образца (~ 1 °C/c);
- обеспечение равномерного распределения тепла при нагреве исследуемого образца;
- скоростную регистрацию сигнала термолюминесценции в диапазоне длин волн от 200 до 600 нм.

Для исследования термолюминесценции образцов моно- и поликристаллического оксида алюминия нами был разработан и собран макет установки.

Схема разработанного макета установки для исследования термолюминесцентного отклика образцов оксида алюминия представлена на рисунке 4.1, а его внешний вид на рисунке 4.2.

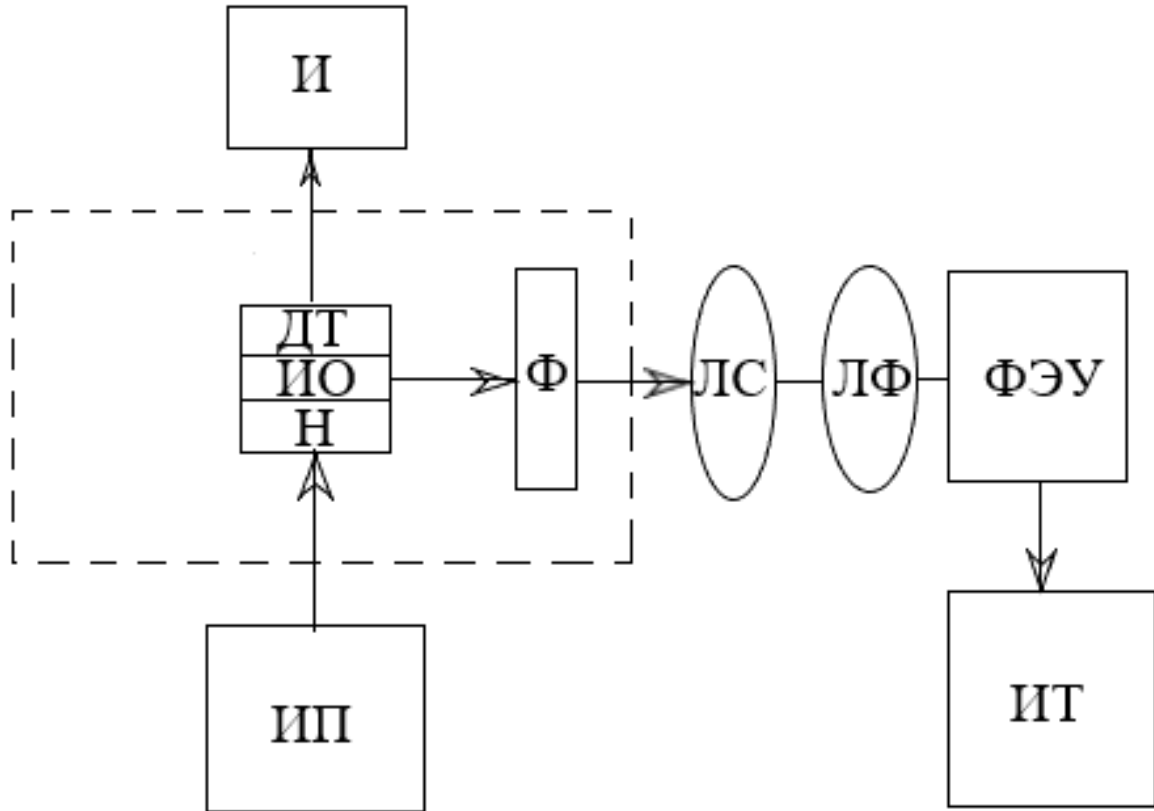


Рисунок 4.1 – Схема разработанного макета установки для исследования термолюминесценции образцов моно- и поликристаллического оксида алюминия:

И – измеритель температуры; ДТ – датчик температуры;
 ИО – исследуемый образец; Н – нагреватель; ИП – источник питания;
 Ф – фильтр; ЛС – линза собирающая; ЛФ – линза фокусирующая;
 ФЭУ – фотоэлектронный умножитель; ИТ – измеритель тока

В качестве температурного датчика использовалась термопара, которая позволяет обеспечить высокую точность измеряемых показателей температуры.



Рисунок 4.2 – Внешний вид макета установки для исследования термолюминесценции

Процесс исследования термолюминесцентного отклика образцов оксида алюминия с помощью разработанного макета установки осуществлялся следующим образом: изначально исследуемый образец подвергался засветке ультрафиолетовым или рентгеновским излучением. Для УФ-засветки использовались ртутная лампа низкого давления с выделением полосы ее излучения 237 нм при потоке излучения не менее $0,02 \text{ Вт/см}^2$ и светоизлучающий диод с длиной волны излучения 275 нм и мощностью излучения 1 Вт. Засветка исследуемого образца рентгеновским излучением проводилась с использованием трубки RTM 780H при напряжении 100 кВ и дозе 1 Грей. После засветки УФ или рентгеновским излучением исследуемый образец (ИО) размещается и фиксируется на поверхности нагревателя (Н) с помощью прижимного механизма, к поверхности исследуемого образца подключается датчик температуры (ДТ) (термопара) и измеритель температуры (И) для контроля процесса нагрева образца. После включения источника питания (ИП) температура нагревателя и расположенного на

нем исследуемого образца начинает повышаться, при этом скорость нагрева может регулироваться изменением напряжения на источнике питания. В результате нагрева исследуемого образца энергия, накопленная им в процессе его засветки рентгеновским или УФ-излучением, высвобождается в виде светового излучения, которое проходит через фильтр (Ф), собирающую (СЛ) и фокусирующую (ФЛ) линзы и регистрируется с помощью фотоэлектронного умножителя ФЭУ-148, а зарегистрированный ФЭУ сигнал передается на измеритель тока (ИТ) – наноамперметр. Таким образом, регистрируя показания измерителей тока и температуры, получают температурные зависимости термолюминесценции.

Разработанный макет установки содержит нагреватель на основе трубчатой галогеновой лампы, который позволяет получить скорости нагрева исследуемого образца от $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ до $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ (рисунок 4.3).

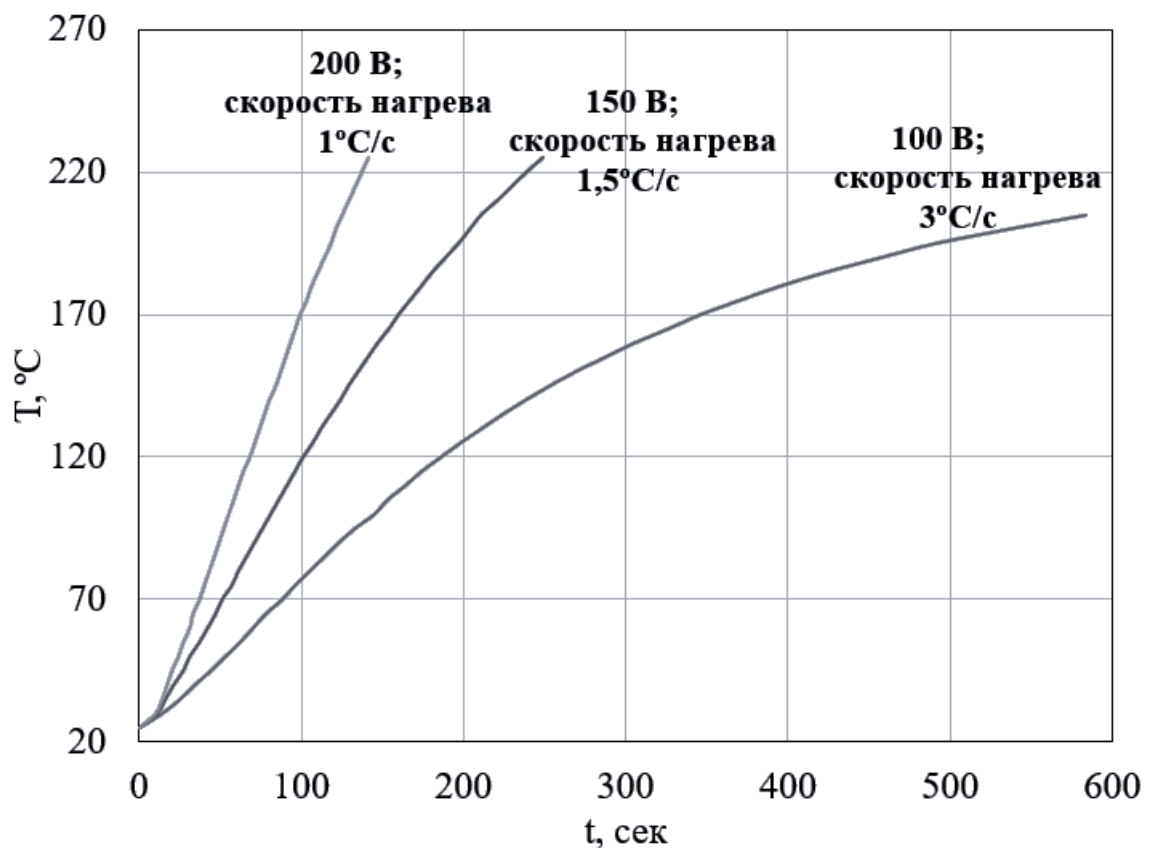


Рисунок 4.3 – Графики скорости нагрева исследуемого образца, обеспечиваемой нагревателем на основе трубчатой галогеновой лампы

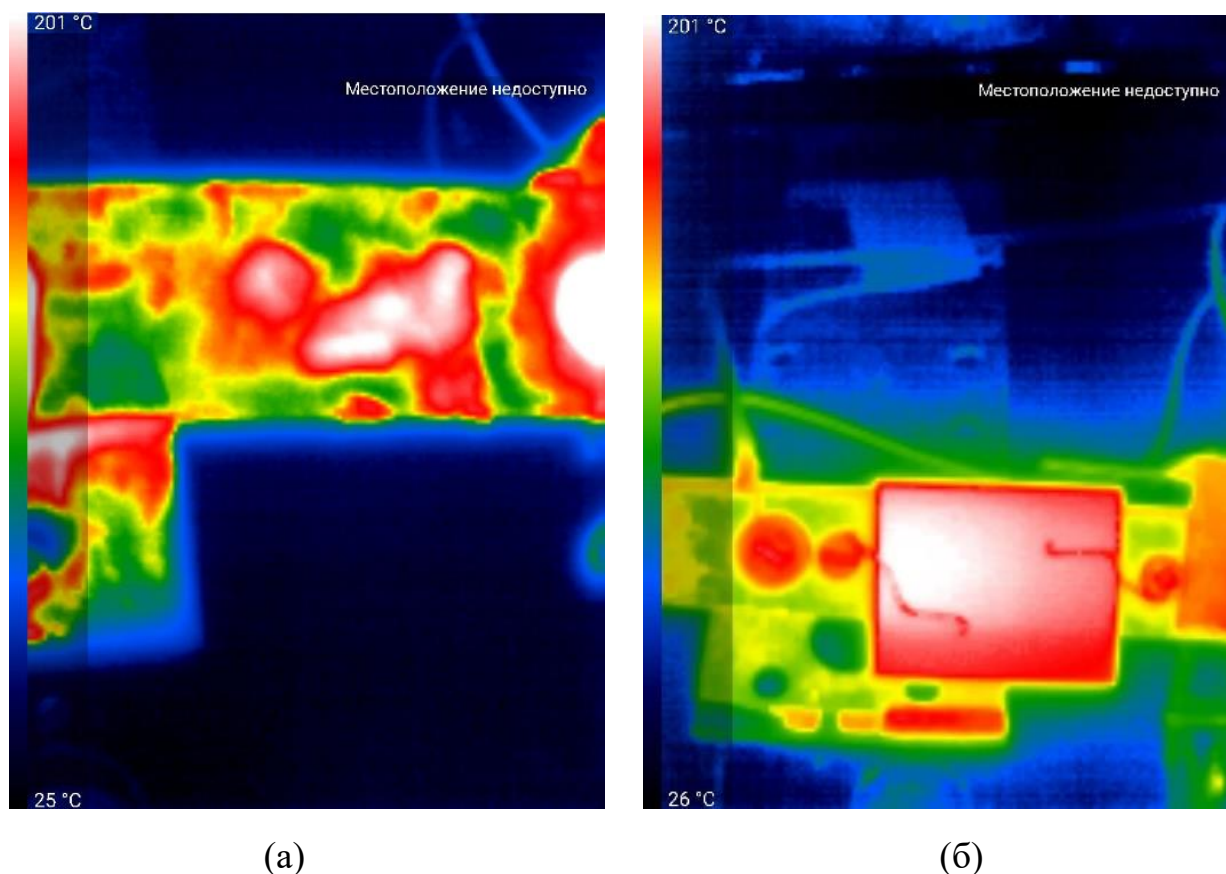


Рисунок 4.4 – Термограммы нагревательного элемента макета установки (а) и исследуемого образца, расположенного на нем (б)

На рисунке 4.4 представлены термограммы нагревателя на основе трубчатой галогеновой лампы, используемого в разработанном макете установки, и исследуемого образца, расположенного на нем, полученные при температуре 200 °С, которые демонстрируют равномерность распределения температуры по поверхности образца.

4.2 Исследование термолюминесценции моно- и поликристаллического α - Al_2O_3

С использованием разработанного макета установки было проведено исследование термолюминесцентного отклика образцов моно- и поликристаллического оксида алюминия до и после обработки их поверхности лазерным излучением. Первая часть эксперимента проводилась с помощью

непрерывного лазера на АИГ мощностью 10 Вт. Плотность мощности в фокальном пятне составляла $10^6 - 10^7$ Вт/см². Скорость сканирования изменялась от 5 до 20 см/с при шаге сканирования 20 – 30 мкм. В результате обработки на поверхности образцов создавался сплошной наноструктурированный слой толщиной от 50 до 10 мкм (рисунок 3.1), с размерами наноструктур от 100 до 400 нм [104, 105].

Засветка образцов проводилась при комнатной температуре ртутной лампой низкого давления с выделением полосы её излучения 237 нм при потоке излучения не менее 0,02 Вт/см². Засветка рентгеновским излучением проводилась с помощью трубки RТМ 780Н при напряжении 100 кВ и дозе 1 Грей. Скорость нагрева, при измерениях, варьировалась от 1 К/с до 3 К/с. На рисунке 4.5 представлены экспериментальные зависимости интенсивности термолюминесценции от температуры для исходного образца (1) и наноструктурированных образцов (2) и (3), при разных дозах засветки. Из зависимостей следует, что как в исходном, так и в наноструктурированном образце наблюдается основной дозиметрический пик при 440К, а также пик при 350К, обусловленный мелкими ловушками, который может быть связан с примесными ионами магния. Наблюдаемые небольшие пики в спектре термолюминесценции при 350К и 550К связаны с глубокими центрами захвата. Проведенные исследования спектров термолюминесценции при разных скоростях нагрева позволили оценить энергию активации процессов, обеспечивающих дозиметрический пик, которая составила величину в 0,97–1,05 эВ [93, 104, 106].

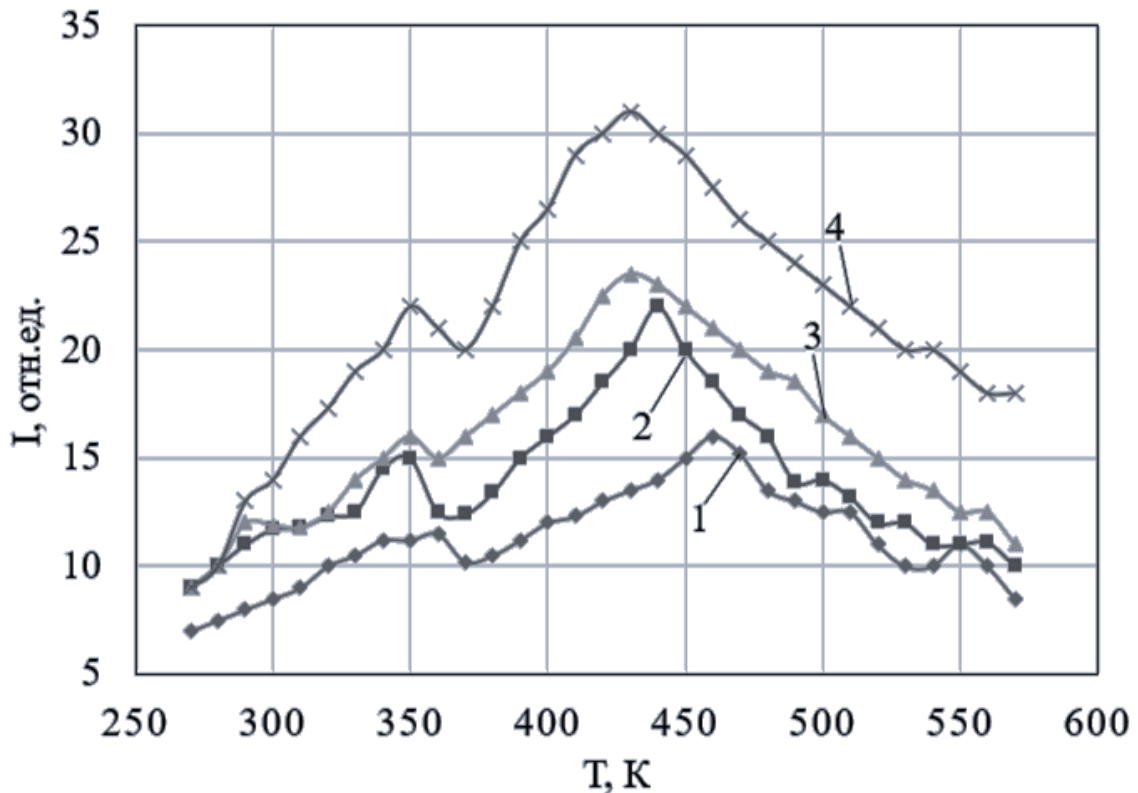
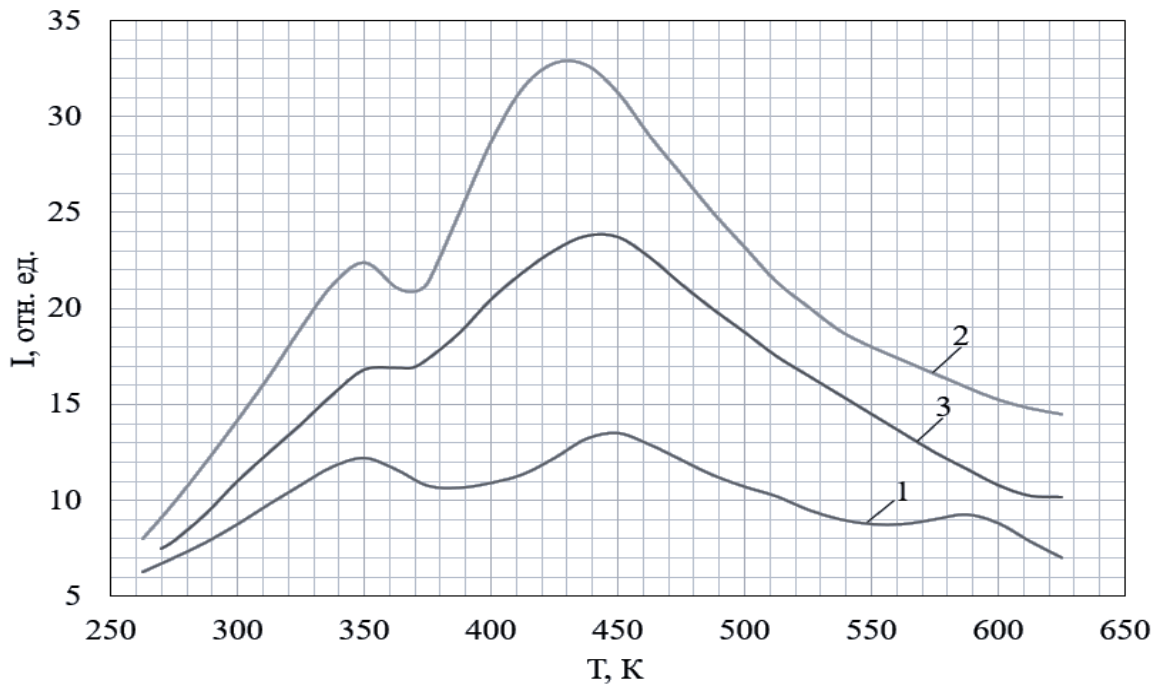


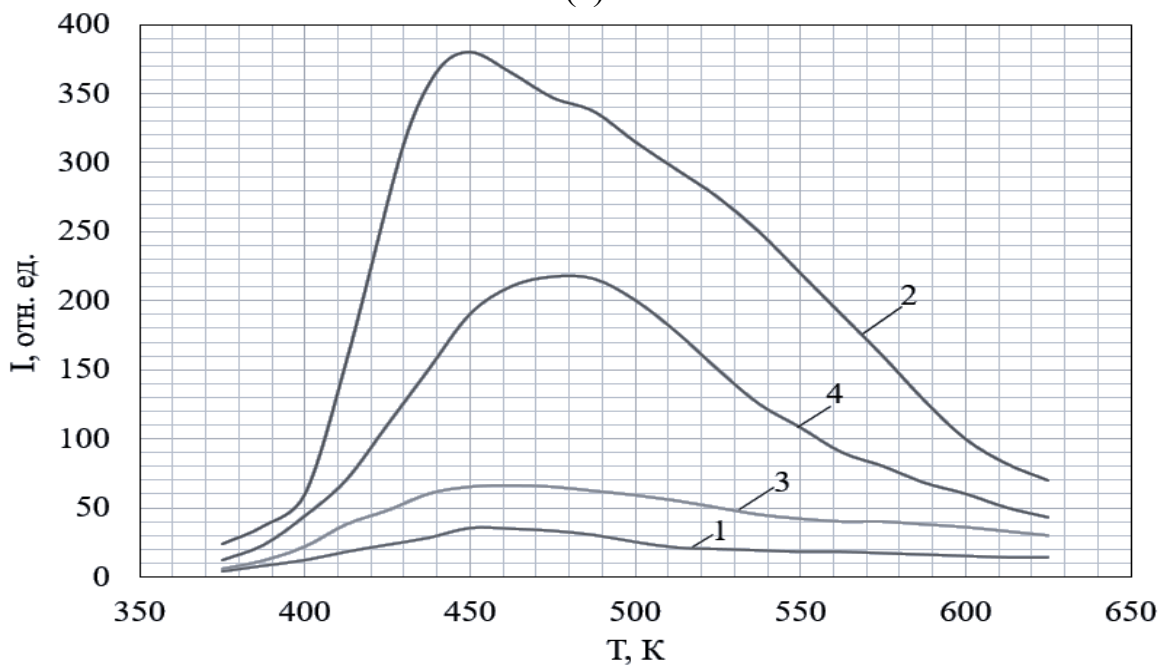
Рисунок 4.5 – Спектры термолюминесценции образцов алюмооксидной керамики при скорости нагрева 2 К/с:

- 1 – исходный образец при дозе УФ-засветки 1 Гр; 2 – лазерно-наноструктурированный образец при дозе УФ-засветки 1 Гр;
- 3 – наноструктурированный образец при дозе засветки рентгеном 1 Гр;
- 4 – наноструктурированный образец при дозе УФ-засветки 10 Гр

На рисунке 4.6, а представлены полученные экспериментальные зависимости интенсивности термолюминесценции от температуры образцов керамики ВК-100, как исходного, так и лазерно-структурированных при скорости сканирования 50 и 100 см/с. Выявлено, что интенсивность дозиметрического пика зависит от режима сканирования лазерным лучом и при скорости сканирования 50 см/с достигает максимума, который в 3 раза превышает интенсивность термолюминесценции исходного образца. Из графиков следует, что как в исходном, так и в структурированных образцах наблюдается основной дозиметрический пик при температурах 440-450 К, а также пик при 350 К, обусловленный мелкими ловушками, который может быть связан с примесными ионами магния. Энергия активации процесса термолюминесценции керамики составила 0,8-0,9 эВ [92, 106].



(a)



(б)

Рисунок 4.6 – Температурные зависимости интенсивности термолюминесценции образцов керамики ВК-100 (а) и монокристаллического сапфира (б) при дозе УФ-облучения 10 Гр и мощности сканирующего лазера 24 Вт:

1 – исходный образец; (а) – лазерно-структурированные образцы керамики ВК-100 при скорости сканирования 50 (2) и 100 (3) см/с;

(б) – лазерно-структурированные образцы монокристаллического сапфира при скорости сканирования 20 (2), 200 (3) и 60 (4) см/с

Модификация образцов монокристаллического сапфира ИАГ лазером оказалась малоэффективной ввиду его малой поглощающей способности. Поэтому в дальнейшем модификацию поверхности сапфира проводили излучением лазера на CO_2 с длиной волны 10,6 мкм, мощностью 24 Вт, при этом скорость сканирования составляла 200-2000 мм/с при шаге 50 мкм.

На рисунке 4.6, б представлены температурные зависимости термолюминисценции образцов сапфира. Следует отметить, что монокристаллические образцы имеют пик термолюминесценции на порядок выше, чем поликристаллические, что может быть вызвано тем, что у поликристаллических образцов присутствуют собственные центры поглощения термолюминесценции, способствующие ее тушению. Энергия активации термолюминесценции монокристаллических образцов составила 1,1 – 1,2 эВ [92, 104, 106].

Энергия активации процесса термолюминесценции исследуемых образцов определялась по выражению [106]

$$\Delta E = \frac{kT_{m1}T_{m2}}{T_{m1}-T_{m2}} \ln \frac{\beta_1 T_{m2}^2}{\beta_2 T_{m1}^2}, \quad (4.1)$$

где β_1 и β_2 – скорость нагрева образцов;

T_{m1} и T_{m2} – температура максимума тока при скоростях нагрева β_1 и β_2 соответственно;

k – постоянная Больцмана.

Основываясь на полученных результатах исследований была проведена оценка дозовой чувствительности исследуемых образцов. На рисунке 4.7 представлена зависимость поглощенной дозы от времени экспозиции для образца сапфира и керамики [107]. А на рисунке 4.8 представлены графики зависимости пиков термолюминесценции от поглощенной дозы для образцов поликристаллического и монокристаллического оксида алюминия.

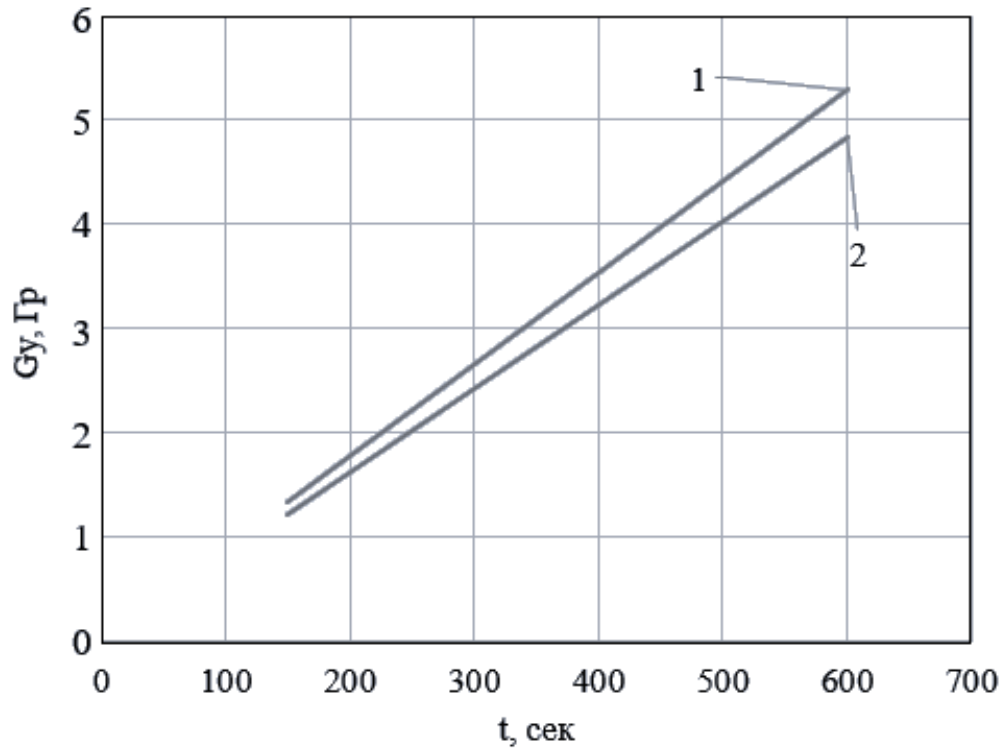


Рисунок 4.7 – Графики зависимости поглощенной дозы от времени экспозиции образцов поликристаллического (1) и монокристаллического (2) оксида алюминия

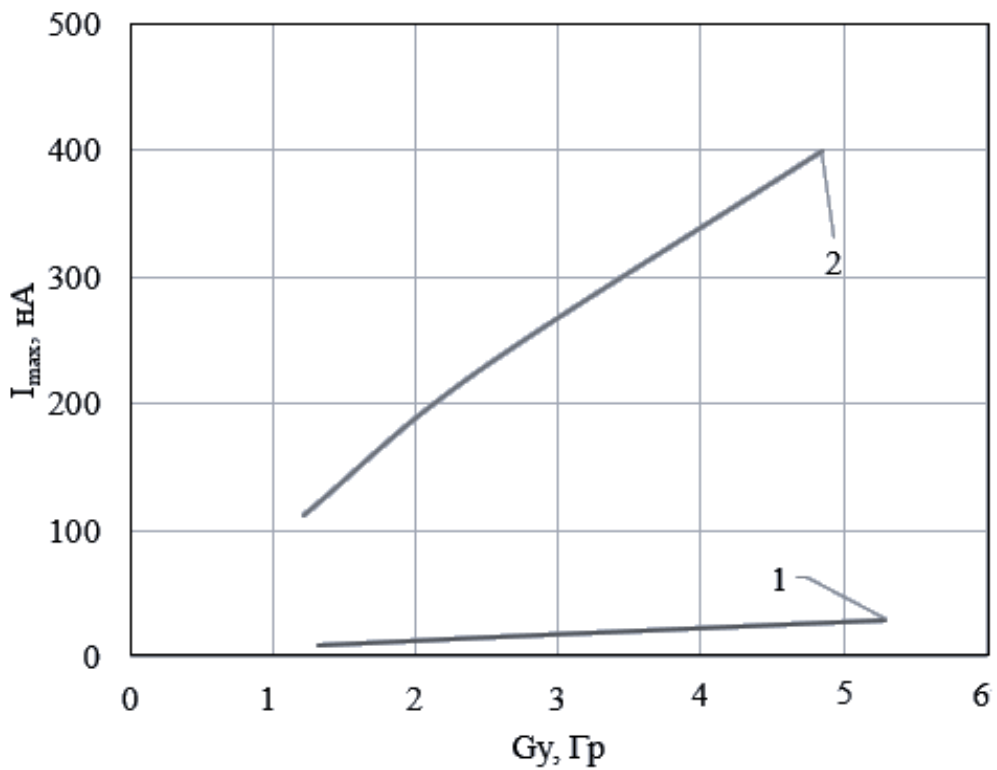


Рисунок 4.8– Графики зависимости пиков термолюминесценции от поглощенной дозы для образцов поликристаллического (1) и монокристаллического (2) оксида алюминия

4.3 Выводы по главе

Разработанный макет экспериментальной установки для исследования термолюминесценции образцов дозиметрического материала, содержащий нагреватель на основе трубчатой галогеновой лампы позволяет получить скорости нагрева исследуемого образца от $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ до $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$, обеспечивая при этом равномерность распределения тепла в образце.

Установлено, что лазерная модификация поверхности моно- и поликристаллического оксида алюминия лазерным излучением длиной волны $10,6\text{ мкм}$ обеспечивает повышение эффективности термолюминесцентного отклика образцов из поликристаллического оксида алюминия более, чем в 3 раза и монокристаллического – не менее, чем в 25 раз.

Заключение

1. На основе анализа литературы установлено, что для повышения термолюминесцентного отклика дозиметрического материала требуется создание избыточной концентрации кислородных вакансий и F-центров в его структуре.

2. Создание избыточной концентрации дефектов в структуре материала может быть достигнуто путем обработки его поверхности мощным лазерным ИК-излучением.

3. Изготовлен макет установки для регистрации фотолюминесценции. Полученные спектры фотолюминесценции доказывают наличие активных дефектных центров в анионной подрешетке исследуемых образцов, возникающих при лазерной обработке.

4. Разработан макет экспериментальной установки, позволяющей регистрировать термолюминесцентный отклик образцов моно- и поликристаллического оксида алюминия в диапазоне длин волн 400 – 500 нм, диапазоне температур 300 – 500 К и скорости нагрева образцов 1 – 3 °С/с.

5. Разработан метод лазерной модификации поверхности моно- и поликристаллического оксида алюминия излучением мощного ИК-лазера длиной волны 10,6 мкм и показано, что обработка лазерным излучением с длиной волны 10,6 мкм является более эффективной для создания анионной дефектности в его структуре, чем обработка лазерным излучением с длиной волны 1,06 мкм.

6. Исследовано влияние режимов лазерной обработки на термолюминесцентный отклик образцов моно- и поликристаллического оксида алюминия и выбраны режимы, обеспечивающие максимальное повышение эффективности термолюминесцентного отклика образцов из поликристаллического оксида алюминия более чем в 3 раза и монокристаллического – не менее, чем в 25 раз.

7. Проведены индивидуальные испытания экспериментальных образцов поликристаллического дозиметрического материала в ООО «Л.М.Э. «Биоток», при засветке рентгеновским излучением при напряжении 100 кВ с экспозиционной

дозой 1 Грей, которые показали, что модификация поверхности образцов лазерным излучением приводит к увеличению их термолюминесцентного отклика в 2 раза.

8. Полученные результаты позволяют глубже понять механизмы взаимодействия лазерного излучения с дозиметрическими материалами на основе оксида алюминия.

9. Разработанный метод модификации может быть рекомендован к использованию в производстве термолюминесцентных детекторов ТЛД-500.

Список сокращений и условных обозначений

ИИ – ионизирующее излучение;

КТВ – кривая термовысвечивания;

ОСЛ – оптически стимулированная люминесценция;

ТЛ – термолюминесценция;

ТЛД – термолюминесцентный дозиметр;

ТСЛ – термостимулированная люминесценция;

ТСЭЭ – термостимулированная электронная эмиссия;

ФЛ – фотолюминесценция.

Список использованных источников

1. Бекман И.Н. Атомная и ядерная физика: радиоактивность и ионизирующие излучения. М.: Юрайт, 2018. 398 с.
2. Luminescent high-dose detectors on the basis of crystalline and nanostructured materials / V.S. Kortov [et al.] // Известия вузов. Физика. 2012. Т. 55. № 11/3. С. 82-86.
3. Randall J.T., Wilkins M.H.F. Phosphorescence and electron traps: I. The study of trap distributions // Proc. R. Soc. London A. 1945. V. 184. P. 366-389.
4. Кюри Д. Люминесценция кристаллов. М.: Изд-во Иностранной литературы, 1961. 199 с.
5. Никифоров С.В., Кортков В.С. Радиационно-индуцированные процессы в широкозонных нестехиометрических оксидных диэлектриках. М.: Техносфера, 2017. 272 с.
6. Кортков В.С., Мильман С.В., Никифоров С.В. Твердотельная дозиметрия // Изв. Томского политехнического университета. 2000. Т. 303. Вып. 2. С. 35–45.
7. Алукер Н.Л., Артамонов А.С., Гимадова Т.И., Зверев А.С. Термолюминесцентные дозиметры на основе керамики из оксида и нитрида алюминия // Приборы и техника эксперимента. 2021. № 6. С. 75-83.
8. Бункин Ф.В., Кириченко Н.А., Лукьянчук Б.С. Лазерная термохимия// Известия АН СССР, сер. Физ. 1982. Т. 46. № 6. С.1150-1169.
9. Веденов А.А., Гладуш Г.Т. Физические процессы при лазерной обработке материалов. М.: Энергоатомиздат, 1985. 208 с.
10. Смирнов С.В., Шандаров С.М., Каранский В.В. Принудительное лазерное наноструктурирование поверхности алюмооксидной керамики // Успехи прикладной физики. 2021. Т. 9. № 3. С. 224-234.
11. Perevalov T.V., Shaposhnikov A.V., Gritsenko V.A. Electronic structure of bulk and defect α - and γ - Al_2O_3 // Microelectronic Engineering. 2009. V. 86. P. 1915-1917.

12. Беспалов В.И. Надзор и контроль в сфере безопасности. Радиационная защита. М.: Юрайт, 2022. 722 с.
13. Климанов В.А., Крамер-Агеев Е.А., Смирнов В.В. Дозиметрия ионизирующих излучений. М.: НИЯУ МИФИ, 2015. 740 с.
14. Применение термолюминесцентных дозиметров для измерения низкоэнергетического рентгеновского и гамма-излучения / И.Э. Бронштейн // Радиационная гигиена. 1991. С. 50-53.
15. Болоздыня А.И., Ободовский И.М. Детекторы ионизирующих частиц и излучений. Принципы и применения. Долгопрудный: ИД «Интеллект», 2012. 208 с.
16. Гвай А.С., Аверьянова Л.А., Шалёпа О.Ю. Современные методы и средства дозиметрии ионизирующих излучений в медицине // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 2012. Т. 3. №9(57). С. 40–44.
17. ГОСТ Р МЭК 1066-93 Системы дозиметрические термолюминесцентные для индивидуального контроля и мониторинга окружающей среды. М.: Госстандарт России, 1994. 59 с.
18. Sahu M.K. Thermo Luminescence Stimulated by Different Technique // International Journal of Applied Engineering Research. 2020. V. 15. No. 9. P. 933-947.
19. Пустоваров В.А. Люминесценция твердых тел. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2017. 128 с.
20. Даниельс Ф., Бойд Ч., Саундерс Д. Термолюминесценция как средство научного исследования // Успехи физических наук. 1953. Т. 51. №2. С. 271–286.
21. Термолюминесцентная дозиметрия / К.К. Шварц. [и др.] Рига: Зинатне, 1968. 120 с.
22. Luminescence of Solids / edited by D.R.Vij. New York: Plenum Press, 1998. 434 p.
23. Иванов В.И. Курс дозиметрии. М. : Энергоатомиздат, 1988. 400 с.
24. Штольц В., Бернхард Р. Дозиметрия ионизирующего излучения. Рига: Зинатне, 1968. 143 с.
25. Антонов-Романовский В.В. Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров. М.: Изд-во Наука, 1966. 324 с.

26. Фотолюминесценция ультрадисперсной керамики оксида алюминия при ВУФ возбуждении / В.С. Кортков [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. 2013. Т. 80. № 6. С. 844-849.
27. Као К., Хуанг В. Перенос электронов в твердых телах. Электрические свойства органических полупроводников. М.: Мир, 1984. 352 с.
28. Никифоров С.В. Процессы переноса зарядов и люминесценция анион-дефектных оксидов с глубокими ловушками: дисс. ... д-р. техн. наук. Екатеринбург, 2016. 402 с.
29. Пустоваров В.А. Термостимулированная люминесценция твердых тел. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2003. 136 с.
30. Климанов В.А., Крамер-Агеев Е.А., Смирнов В.В. Радиационная дозиметрия. М.: НИЯУ МИФИ, 2014. 648 с.
31. Pokorny P., Ibarra A. Impurity effects on the thermoluminescence of Al_2O_3 // Journal of Applied Physics. 1994. V. 75. № 2. P. 1088-1090.
32. Абашев Р.М. Высокотемпературная термолюминесценция кристаллов аниондефицитного корунда и ее связь с собственными и примесными дефектами: дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Екатеринбург, 2018. 185 с.
33. Кортков В.С., Никифоров С.В. Особенности люминесценции наноструктурного оксида алюминия // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. 2011. Т. 9. В. 1. С. 41-48.
34. Оптически стимулированная люминесценция кристаллов $\alpha-Al_2O_3$, облученных протонами / А.В. Кружалов [и др.] // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. Вып. 18. С. 83-88.
35. Косенко Н.В. Полиморфизм оксида алюминия / Известия вузов. Химия и химическая технология, 2011. Т. 54 (5). С. 3-16.
36. Толщина поверхностного слоя оксида алюминия / В.М. Юров [и др.] // Символ науки: международный научный журнал. 2021. № 8-1. С. 6-10.
37. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов. Киев: Наукова думка, 1970. 542 с.

38. Иванова А.С. Оксид алюминия и системы на его основе: свойства, применение // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53. № 4. С. 446-460.
39. Абызов А.М. Оксид алюминия и алюмооксидная керамика (Обзор). Свойства Al_2O_3 и промышленное производство дисперсного Al_2O_3 // Научные исследования и разработки (Новые огнеупоры). 2019. № 1. С. 16-23.
40. Рубин и сапфир / колл. авт. под рук. Классен-Неклюдовой М.В. и Багдасарова Х.С. / под ред. Беляева Л.М. М.: Наука, 1974. 236 с.
41. Сверхгладкая и модифицированная поверхность кристаллов сапфира: получение, характеристика и применение в нанотехнологиях / А.Э Муслимов [и др.] // Кристаллография, 2016. Т. 61. № 5. С. 703-717.
42. Dobrovinskaya E., Lytvynov L., Pishchik V. Sapphire: Material, manufacturing, applications. New York: Springer, 2009. 481 p.
43. Багдасаров Х.С. Высокотемпературная кристаллизация из расплава. М.: Физматлит, 2004. 160 с.
44. Рыбкина Е.А. Рынок синтезированных монокристаллов (сапфиров): реалии и перспективы // Инновации, 2016. № 9 (215). С. 106-110.
45. Global sapphire industry research report, in-depth analysis of current status and outlook of key countries 2023-2028 [Электронный ресурс]: сайт Industry Research. URL: <https://www.industryresearch.biz/purchase/23040593#utm> (дата обращения 30.03.2023)
46. Толкачева А.С., Павлова И.А. Технология керамики для материалов электронной промышленности. Екатеринбург: изд-во Урал. ун-та, 2019. 124 с.
47. Люминесцентные и дозиметрические свойства наноструктурной керамики на основе оксида алюминия / В.С. Кортов [и др.] // Физика твердого тела. 2013. Т. 55. Вып. 10. С. 1973-1978.
48. Современная оксидная керамика и области ее применения / Е.С. Лукин [и др.] // Конструкции из композитных материалов. 2007. № 1. С. 3-13.
49. Звонарев С.В., Смирнов Н.О. Тушение люминесценции в керамиках оксида алюминия допированных магнием // Физика твердого тела. 2019. Т. 61, В. 5, С. 934-938.

50. Zhang B., Lu S.-Z., Zhang H.-J., Yang Q.-H. The fluorescence and thermoluminescence characteristics of α -Al₂O₃:C ceramics // Chinese Physics B. 2010. V. 19. № 10. P. 1-4.
51. Обработка поверхности и надежность материалов : пер. с англ. /под ред. Бурке. Дж, Вайса Ф. М.: Мир, 1884. 192 с.
52. Битюков В.К. Петров В.А. Коэффициент поглощения расплава оксида алюминия // Прикладная физика. 2007. № 4. С. 18-34.
53. Парфенов О.Д. Технология микросхем: учеб. пособие для вузов. М.: Высшая школа, 1986. 187 с.
54. Готра З.Ю. Технология микроэлектронных устройств. М.: Радио и связь, 1991. 153 с.
55. Горелик С.С., Дашевский М.Я. Материаловедение полупроводников и диэлектриков. М.: МИСИС, 2003. 408 с.
56. Коваль Н.Н., Иванов Ю.Ф. Наноструктурирование поверхности металлокерамических и керамических материалов при импульсной электронно-лучевой обработке // Изв. вузов. Сер. Физика, 2008. Т. 51. С. 60-70.
57. Овчаренко В.Е., Иванов Ю.Ф., Моховиков А.А. Модификация поверхностного слоя металлокерамического сплава при импульсном электронно-пучковом облучении в азотосодержащей плазме газового разряда // Контроль. Диагностика, 2012. № 3. С. 52-56.
58. Применение форвакуумных плазменных источников электронов для обработки диэлектриков : моногр. / А.С. Климов [и др.] // Томск: Изд-во Томск. гос. ун-та систем упр. и радиоэлектроники, 2017. 186 с.
59. Модификация поверхности керамики импульсным электронным пучком, генерируемым форвакуумным плазменным источником / В.А. Бурдовицин [и др.] // Перспективные материалы. 2011. № 6. С. 77-82.
60. Лазерно-индуцированная структурно-фазовая модификация стеклообразных материалов /В.П. Вейко [и др.] // Изв. вузов. Приборостроение. 2014. Т. 57. № 6. С. 7-31.

61. Кузин В.В. Модификация поверхностного слоя оксидной керамики с использованием непрерывного лазерного излучения // Новые огнеупоры. Научные исследования и разработки. 2016. № 1. С. 50-55.
62. Климков Ю.М., Майоров В.С., Хорошев М.В. Взаимодействие лазерного излучения с веществом. М.: МИИГАиК, 2014. 108 с.
63. Взаимодействие лазерного излучения с твердым материалом / М.А. Илюшин [и др.] // Царскосельские чтения. 2010. № XIV. С. 314-320.
64. Григорьянц А.Г. Основы лазерной обработки материалов. М.: Машиностроение, 1989. 304 с.
65. Лисаченко А.А., Глебовский А.А. Деструкция Al_2O_3 при лазерном возбуждении в полосе поглощения V-центров // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. Вып. 7. С. 87-94.
66. Steen W.M., Mazumder J. Laser Material Processing. Springer, 2010. 577 p.
67. Tkalenko D.M., Voronov V.A. Synthesis, structure and properties of single- and multicomponent additives for aluminum oxide based ceramic materials (Review) // Glass and Ceramics. 2019. Vol. 76. P. 290-296.
68. Глебовский А.А., Моисеенко И.Ф., Лисаченко А.А. Воздействие лазерного излучения в допороговой области интенсивностей на поверхность Al_2O_3 // Известия АН СССР. Сер. Физическая. 1989. Т. 53. № 3. С. 568-571.
69. Лосев В.Ф., Морозова Е.Ю., Ципилев В.П. Физические основы лазерной обработки материалов. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. 199 с.
70. Контроль нагрева материала в процессе лазерного дефектообразования / В.П. Дресвянский [и др.] // Известия РАН. Серия физическая. 2020. Т. 84. № 7. С. 982-986.
71. Электронные возбуждения и дефекты в наноструктурном Al_2O_3 / С.В. Горбунов // Физика твердого тела. 2005. Т. 47. Вып. 4. С. 708-712.
72. Trinade N.M., Magalhaes M.G., Nunes M.C.S. Jacobsohn L.G. Thermoluminescence of UV-irradiated $\alpha-Al_2O_3:C,Mg$ // Journal of Luminescence. 2020. V. 223. P 1-5.

73. Кулагин Н.А. Центры окраски и наноструктуры на поверхности лазерных кристаллов // Квантовая электроника. 2012. Вып. 42. № 11. С. 1008-1020.
74. Соловьев С.В., Мильман И.И., Сюрдо А.И. Термофотоиндуцированные преобразования центров люминесценции в анион-дефектных кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ // Физика твердого тела. 2012. Т. 54. Вып. 4. С. 683-690.
75. Механизм люминесценции F-центров в анион-дефектных монокристаллах оксида алюминия / В.С. Кортов [и др.] // Физика твердого тела. 2003. Т. 45. Вып. 7. С. 1202-1208.
76. Продукция «Монокристалл». Сапфир [Электронный ресурс]: сайт АО «Концерн Энергомера». URL: <https://www.monocrystal.ru/catalog/sapphire.html> (дата обращения 10.10.2022)
77. Рез И.С., Поплавко Ю.М. Диэлектрики. Основные свойства и применения в электронике. М.: Радио и связь, 1989. 288 с.
78. Каталог продукции АО Поликор [Электронный ресурс]: сайт АО «Поликор». URL: <https://www.polikor.net/katalog.html> (дата обращения 10.10.2022)
79. О проблемах получения оксидной керамики с регулируемой структурой / Е.С. Лукин // Огнеупоры. 1993. № 5. С. 11-15.
80. ДиоМаркер. Технические характеристики оборудования [Электронный ресурс]: сайт ООО «Лазерный центр». URL: http://www.diomarker.ru/tech_data.php.html (дата обращения 20.03.2023)
81. Васильев А. Газообеспечение лазерных комплексов. Технические решения // Фотоника. 2012. № 3/33. С. 12-21.
82. Alumina loss mechanism of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlSi10 Mg}$ composites during selective laser melting / Н. Liao [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. 2019. P. 286-295.
83. Analytical Intelligence. Shimadzu Corporation. 2019.
84. Инфракрасная Фурье-спектрометрия / А.И. Ефимова [и др.] // М.: Физический факультет МГУ, 2008. 133 с.

85. Рамазанова Г.Р., Ананченко Д.В., Никифоров С.В. и др. Люминесцентные свойства монокристаллов сапфира, облученного импульсным ионным пучком Fe^{10+} // Оптика и спектроскопия. 2021. Т. 129. Вып. 8. С. 1010-1018.
86. Антонов Д.А., Павлов С.С., Макаров Н.А. Корундовая керамика для млеющих тел с пониженной температурой спекания // Современные методы и технологии создания и обработки материалов : материалы XIII Международной научно-технической конференции. 2018. С. 1-10.
87. **Korotkova (Zhuk) K.**, Bainov D., Smirnov S., Yunusov I., Zhidik Y. Electrical Conductivity and Optical Properties of Nanoscale Titanium Films on Sapphire for Localized Plasmon Resonance-Based Sensors // Coatings 2020, 10, 1165, P. 1-7.
88. Определение состава и оценка содержания летучих углеводородов в почве методом твердофазной микроэкстракции и газовой хроматографии/масс-спектрометрии / Е.С. Бродский [и др.] // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17. №. 1. С. 59-65.
89. Perevalov T.V., Shaposhnikov A.V., Gritsenko A.V. Electronic structure of bluk and defect α - and γ - Al_2O_3 // Microelectron. Eng. 2009. V. 86. P. 1915-1917.
90. Polimorphism and catalytic properties of Al_2O_3 / A.M. Rubinshtein [et al.] // Translated from Izvetiya Akademii Nauk SSSR. Otdelenie Khimichaskih Nauk. 1960. P. 25-31.
91. Као К., Хуанг В. Перенос электронов в твердых телах / пер. с англ. Высоцкого З.З. под. ред. Пикуса Г.Е. М.: Мир, 1984. 352 с.
92. **Жук К.В.**, Смирнов С.В. Эффективность термолюминесцентного отклика лазерно-структурированного поликристаллического и монокристаллического α - Al_2O_3 // Оптический журнал. 2023. Т. 90. № 7. С. 94-100.
93. Смирнов С.В., **Жук К.В.**, Саврук Е.В. Катодо- и термолюминесценция лазерно-наноструктурированной α - Al_2O_3 керамики // Прикладная физика. 2022. № 4. С. 49-53.
94. **Короткова (Жук) К.В.**, Смирнов С.В. Поверхностный плазмонный резонанс в наноразмерных пленках титана на сапфировых подложках // Материалы

докладов Международной научно-практической конференции «Электронные средства и системы управления». 2020.С. 169-170.

95. Саврук Е.В., Смирнов С.В. Исследование структуры алюмооксидной керамики после электронной и лазерной обработки // Заводская лаборатория. 2011. Т. 77. № 6. С. 32-35.

96. Саврук Е.В., Смирнов С.В. Исследование структуры поверхности подложек ГИС СВЧ из алюмооксидной керамики после электронной и лазерной обработки // Доклады ТУСУРа. 2010. № 1 (21). Ч. 2. С. 123-127.

97. Алукер Н.Л., Винникова Е.А. Изучение оптических характеристик аниондефектного корунда // Вестник КемГУ, Химия. 2008. № 2. С. 214-219.

98. Zhidik Y., Ivanova A., Smirnov S., **Zhuk K.**, Yunusov I., Troyan P. Nanoscale ITO Films for Plasmon Resonance-Based Optical Sensors // Coatings, 2022, 12, P. 1-11.

99. **Жук К.В.**, Смирнов С.В. Исследование спектров фотоиндуцированного отражения кристаллов КТР // Сборник избранных статей Научной сессии ТУСУР. 2022. С. 161-164.

100. **Короткова (Жук) К.В.**, Романова М.А., Смирнов С.В. Температурная и временная стабильность колориметрических параметров полупроводниковых источников света // Доклады ТУСУРа. 2017. № 1. С. 38-41.

101. **Короткова (Жук) К.В.** Электрические и фотометрические характеристики полупроводниковых источников света с вертикальной и планарной конструкцией кристалла // Сборник избранных статей Научной сессии ТУСУР. 2019. № 1, С. 86-87.

102. **Короткова (Жук) К.В.**, Мельник К.П. Фотоиндуцированное поглощение в кристаллах КТР // Сборник избранных статей Научной сессии ТУСУР. 2020. С. 218-220.

103. **Жук К.В.**, Смирнов С.В. Спектры фото- и термолюминесценции сапфира после лазерной обработки // Сборник трудов 17-й Международной научно-технической конференции «Оптические методы исследования потоков – 2023», 2023. С. 364-367.

104. **Жук К.В.**, Смирнов С.В. Лазерно-структурированные термолюминесцентные дозиметры на основе поликристаллического и монокристаллического α -Al₂O₃ // Материалы докладов XV Международной конференции «Прикладная оптика – 2022», 2022. С. 23.

105. **Короткова (Жук) К.В.**, Смирнов С.В. Плазмонный резонанс в «тепловых зеркалах» на основе тонкопленочной системы Ti-Au // Материалы докладов Международной научно-практической конференции «Электронные средства и системы управления». 2019. С. 86-87.

106. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № RU 2023610422. Программа для расчета энергии активации термолюминесценции дозиметрических материалов / **К.В. Жук**, С.В. Смирнов, Ю.С. Жидик, А.А. Иванова – Заявка № 2022683872. Дата поступления 08.12.2022 г. Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 11.01.2023 г.

107. **Жук К.В.**, Смирнов С.В. Дозиметры ультрафиолетового и рентгеновского излучения на основе лазерно-текстурированного сапфира // Тезисы докладов XXX Всероссийской межвузовской научно-технической конференции студентов и аспирантов «Микроэлектроника и информатика – 2023», 2023. С. 122.

**Приложение А
(Обязательное)
Акт внедрения**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

**ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ СИСТЕМ
УПРАВЛЕНИЯ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ (ТУСУР)**



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе
канд. техн. наук, доцент

П.В. Сенченко

« 4 » 09 2023 г.

АКТ О ВНЕДРЕНИИ

результатов диссертационной работы Жук Клавдии Владимировны
в образовательный процесс кафедры Физической электроники (ФЭ)

Свидетельствующий о том, что результаты диссертационной работы «Термолюминесцентный отклик лазерно-структурированного поликристаллического и монокристаллического $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ » используются в учебном процессе на кафедре Физической электроники ТУСУРа (г. Томск) при проведении лабораторных работ по дисциплине «Основы оптоэлектроники» для подготовки бакалавров по направлению 11.03.04 «Электроника и нанoeлектроника». Также материалы используются в процессе прохождения производственных практик: практика по получению профессиональных умений и опыта профессиональной деятельности и преддипломная практика.

Зав. каф. ФЭ

д-р техн. наук, профессор



П.Е. Троян

« 6 » 09 2023 г.

Приложение Б
(Справочное)

Акт о проведении индивидуального испытания экспериментальных образцов дозиметрического материала

Акт
о проведении индивидуального испытания экспериментальных образцов дозиметрического материала

выполненных в «Томском государственном университете систем управления и радиоэлектроники»
(наименование организации)

г. Томск

« 7 » сентября 2023 г.

Экспериментальные образцы на основе поликристаллического оксида алюминия (керамика ВК-100) размером 24×30 мм и толщиной 0,5 мм, представленные Томским государственным университетом систем управления и радиоэлектроники прошли испытания в ООО «Лаборатория медицинской электроники «Биоток». Образцы дозиметрического материала были подвержены засветке рентгеновским излучением трубки RTM 780H при напряжении 100 кВ; экспозиционная доза составила 1 Грей.

Измеренный дозиметрический отклик экспериментальных образцов составил: исходного – 15 нА, лазерно-структурированного – 30 нА. Таким образом, модификация поверхности образцов лазерным излучением приводит к увеличению их дозиметрического отклика в 2 раза.

Главный конструктор ООО «Л.М.Э. «Биоток»,
канд. техн. наук


 Федотов Н.М.
М.П.

Приложение В
(Справочное)

Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2023610422

Программа для расчета энергии активации
термолюминесценции дозиметрических материалов

Правообладатель: *Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Томский государственный университет систем
управления и радиозлектроники» (RU)*

Авторы: *Жук Клавдия Владимировна (RU), Смирнов
Серафим Всеволодович (RU), Жидик Юрий Сергеевич
(RU), Иванова Анна Андреевна (RU)*

Заявка № 2022683872

Дата поступления 08 декабря 2022 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 11 января 2023 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

документ подписан электронной подписью
Сертификат 68b8f0077c14c9f02b94edbd24145d5c7
Владелец: **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 20.01.2022 по 26.05.2023

Ю.С. Зубов