

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института
проблем технологии микроэлектроники и
особочистых материалов Российской
академии наук

Д.В. Рощупкин

« 28 »

2022 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук на диссертационную работу Касимовой Валентины Маратовны на тему **«Оптические свойства и дефектообразование в кристаллах $Gd_3Al_xGa_{5-x}O_{12}$ и $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce$ »**, представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния

В области сцинтилляционных монокристаллических оксидных диэлектрических материалов наблюдается активный интерес к относительно новому, впервые синтезированному в 2011 году, гадолиний-алюминий-галлиевому гранату, легированному церием: $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce$ (GAGG:Ce), который является перспективным в качестве материала для детекторов высокоэнергетического излучения. В диссертации Касимовой В.М. представлен материаловедческий подход к исследованиям, результаты которых приведены в диссертации. В работе впервые изучались оптические свойства синтезированных кристаллов гадолиний-алюминий-галлиевого граната ($Gd_3Al_xGa_{5-x}O_{12}$ $x=1,2,3$; ГГАГ) с различным соотношением галлия к алюминию в катионной подрешетке и легированных церием ($Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce$; ГГАГ:Ce). Получены первые результаты исследований механических свойств данных кристаллов. Дефекты, содержащиеся в самой матрице, могут приводить к

существенному ухудшению сцинтилляционных характеристик кристаллов. В связи с этим тема диссертационной работы В.М. Касимовой по исследованию свойств самой матрицы ГГАГ с различным соотношением алюминия к галлию, установлению фундаментальных связей между составом и свойствами, созданию модели дефектообразования в данных кристаллах является **актуальной, востребованной и перспективной**. Работа была выполнена в аккредитованной испытательной лаборатории МУИЛ ППМид «Монокристаллы и заготовки на их основе» НИТУ «МИСиС» (ИЛМЗ).

Диссертация состоит из введения, аналитического обзора литературы, методической части, нескольких глав с результатами исследования и моделями дефектообразования, списка использованных источников. Число страниц в диссертационной работе составляет 140, рисунков 72, таблиц 31, формул 40, ссылок в списке литературы 215, включающей и статьи последних лет.

Во *введении* представлена цель работы, обосновывается ее актуальность, научная и практическая значимость, формулируются цель и задачи исследования, отмечен личный вклад автора, сформулированы положения, выносимые на защиту, и представлен список апробации работы.

В *первой главе* проведен аналитический обзор литературных источников, посвященных изучению физических свойств нелегированных кристаллов группы $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$, кристаллов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce$, легированных церием. На основании 215 литературных источников обобщены фундаментальные физические свойства и проанализирована структура кристалла. Из анализа этой главы следует, что фундаментальные оптические свойства ГГАГ и ГГАГ:Се практически не исследованы. Главным образом исследования этих кристаллов были направлены на влияние легирующих и солегирующих примесей на сцинтилляционные параметры кристаллов без учета свойств самой кристаллической матрицы. Изучение дефектов и процессов их образования в литературных источниках не найдено. В связи с этим определены цели и задачи работы.

Целью настоящей диссертационной работы являлось определение влияния изоморфного замещения катионов и легирования церием, а также послеростовых обработок (отжиги в разных атмосферах) на оптические свойства и элементный состав кристаллов группы гадолиний-алюминий-галлиевого граната $Gd_3Al_xGa_{5-x}O_{12}$ ($x=1\div3$), $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce$ и изучение процессов дефектообразования в данных кристаллах.

Во *второй главе* описаны методики выполнения измерений, в частности спектрофотометрические методы, которые были разработаны в ИЛМЗ и аттестованы в Государственных метрологических службах, либо в качестве стандартов предприятия. Показано, что для получения достоверных параметров необходимо владеть правильной терминологией, разрабатывать методики выполнения измерений и подготавливать стандартные образцы предприятия для контроля получаемых результатов. Касимова В.М. принимала активное участие в разработке методики выполнения измерений коэффициентов преломления методом Брюстера на спектрофотометре «Cary-5000» с уникальной измерительной приставкой «UMA», с помощью которой получен ряд основных результатов диссертационной работы.

В *третьей главе* представлены основные результаты измерений. В работе изучалось влияние изоморфного катионного замещения галлия алюминием на оптические свойства кристаллов гадолиний-алюминий-галлиевого граната $Gd_3Al_xGa_{5-x}O_{12}$ ($x=1\div3$) и легированных церием кристаллов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce$ в исходном состоянии и после внешних воздействий в виде изотермических отжигов, что в результате позволило предложить модели дефектообразования в этих кристаллах.

В ходе выполнения работы экспериментально показано влияние замещения катионов Al/Ga и легирования на оптические параметры кристаллов: спектральные зависимости оптического пропускания, показателей поглощения и ослабления света, коэффициенты преломления и их дисперсионные зависимости. Показано, что широкая полоса поглощения при

440 нм в кристалле GAGG:Ce имеет двойную природу: связана как с электронными переходами церия, так и группой дефектов структуры, которые являются центрами окраски.

Экспериментально методом рентгеновской XANES-спектроскопии на источнике синхротронного излучения оценена степень окисления церия, которая для кристаллов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce$ составила 3+. Показано, что степень окисления церия устойчива после изотермических высокотемпературных отжигов в разных атмосферах - воздухе и вакууме.

Для группы нелегированных кристаллов $Gd_3Al_xGa_{5-x}O_{12}$ ($x=1\div3$) и легированных церием кристаллов после высокотемпературных отжигов в различных атмосферах (воздух и вакуум) установлено наличие дефектов структуры, как в нелегированных, так и в легированных кристаллах.

В *четвертой главе* приводятся результаты элементного анализа, оценки плотности и параметра решетки. На основании полученных экспериментальных результатов и данных статьи [215] установлена природа ростовых дефектов структуры и предложена вероятностная модель дефектообразования во всех исследуемых кристаллах. Результаты элементного анализа показали, что во всех кристаллах, как нелегированных, так и легированных церием, наблюдается недостаток галлия в результате испарения Ga_2O и O_2 в процессе роста. В результате этого, в первую очередь, образуются дефекты Шоттки, а так же V-центры и F-центры. В кристаллах GAGG:Ce за счет вытеснения церием галлия с его позиции могут образоваться дополнительные дефекты в виде сложных комплексов F-центров.

В *заключении* подведены итоги проведенной работы и сформулированы основные выводы. В представленной диссертационной работе приведены результаты трудоемких многочисленных исследований, полученных *впервые*. *Впервые* проведены комплексные исследования влияния изоморфного замещения в катионной подрешетке кристаллов $Gd_3Al_xGa_{5-x}O_{12}$ ($x=1\div3$) на оптические параметры: на спектральные зависимости показателей поглощения

и ослабления. Для всех исследованных кристаллов измерены коэффициенты преломления и получены их дисперсионные зависимости. *Достоверность* полученных результатов подтверждается использованием аттестованных методик при выполнении измерений. Методом XANES-спектроскопии с применением эталонных образцов определена степень окисления церия в выращенных монокристаллах $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$, которая составляет $3+$. Показано, что степень окисления церия в этих кристаллах даже после высокотемпературных изотермических отжигов на воздухе и в вакууме остается постоянной. *Впервые* разработаны непротиворечивые вероятностные модели дефектообразования во всех исследованных кристаллах $\text{Gd}_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}$ ($x=1\div3$) и $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$. Во всех исследуемых кристаллах в процессе выращивания образуются ростовые дефекты Шоттки, F-центры и V-центры. Преобладающими дефектами в кристаллах являются F-центры.

В результате разработанной модели в кристаллах $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ *впервые* показано, что широкая полоса поглощения с максимумом $\lambda_{\text{max}} \sim 440$ нм имеет двойную природу, которая связана с легированием Ce^{3+} : электронными переходами $4f-5d$ и образованием дополнительных структурных ростовых дефектов типа F-центров и их комплексов.

Исследование оптических свойств, дефектообразования в кристаллах $\text{Gd}_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}$ ($x=1\div3$) и $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ связано с необходимостью создания функциональных материалов высокого оптического качества для практических применений в области ядерной медицины, космических исследований и физики элементарных частиц. В связи с этим **актуальность** работы не вызывает сомнений.

ЗАМЕЧАНИЯ ПО РАБОТЕ

1. Более логичным являлось бы название диссертационной работы «**Оптические свойства кристаллов $\text{Gd}_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}$ и $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$** », так как проблема дефектообразования в кристаллах является в диссертационной

работе информацией второго уровня, а имеющееся название диссертации вызывает двойственность восприятия.

2. Элементный состав выращенных кристаллов в работе оценивался только по основным элементам, входящим в кристаллическую матрицу. Однако на оптические свойства существенное влияние может оказывать наличие примесей в шихте, используемой для синтеза монокристаллов методом Чохральского. В этом случае целесообразно определить примесный состав исходной шихты и выращенных кристаллов с помощью использования методов рентгеновского микрофлуоресцентного анализа или масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. В большинстве случаев именно примеси, как дефекты кристаллической структуры, могут оказывать существенное влияние на оптические свойства кристаллов.

3. Оценка степени окисления церия была выполнена методом XANES-спектроскопии L_3 -края поглощения Ce, определение ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения (X-ray Absorption Near Edge Structure, XANES) и ближайшего окружения Ce. Представляло бы интерес провести рентгеноспектральные исследования вблизи K-краев поглощения Ga и L-края поглощения Gd, что позволило бы определить ближайшее окружение атомов Ga и Gd. Это вопрос является важным при замещении атомов Ga атомами Al в элементарной кристаллической ячейке. Также представляет интерес исследование дальней структуры методом EXAFS-спектроскопии.

4. Созданная модель дефектообразования носит вероятностный характер и имеет право на существование. Тем не менее, в диссертационной работе не хватает рентгеноструктурных исследований методами высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии и топографии, которые подтвердили бы наличие тех или иных типов дефектов. Также в работе не уделено внимание таким дефектам кристаллической структуры как полосы роста, которые являются характерными дефектами в условиях выращивания кристаллов методом Чохральского и являются одним из основных мест сбора примесей.

5. В диссертационной работе приведены результаты высокотемпературных изотермических отжига выращенных кристаллов в разных атмосферах, при этом отсутствует обоснование выбора использованных режимов отжига: на воздухе 10 часов при температуре 1523 К и в вакууме при температуре 1273 К в течение 30 минут.

6. Есть замечание и к оформлению диссертации. Наличие списка используемых обозначений было бы весьма полезным при ознакомлении с диссертацией.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация Касимовой В.М. является законченной научно-исследовательской работой. Работа выполнена на высоком научном уровне, отличается актуальностью, новизной, научной и практической значимостью. Поставленные цель и задачи достигнуты и решены. Автореферат диссертации, статьи и тезисы докладов правильно и полно отражают содержание диссертационной работы. Следует отметить, что материалы диссертации в основном изложены логично и корректно. Все научные положения обоснованы в достаточной степени, их *достоверность* не вызывает сомнения. Результаты диссертационной работы представляют интерес для специалистов, работающих в области материаловедения оксидных монокристаллов для фотоники, лазерной и сцинтилляционной техники.

В целом работа написана ясным, технически грамотным языком, хорошо структурирована, отличается логикой изложения и четкой взаимосвязью отдельных глав.

Результаты работы были доложены на 18 конференциях. Основные результаты опубликованы в открытой печати в Российских и зарубежных рецензируемых изданиях - 7 статей в журналах, входящих в Перечень ВАК и рецензируемых в базах Scopus/WoS. Полный список публикаций как

самостоятельных, так и в соавторстве содержит 41 научный труд, включая материалы сборников конференций.

Диссертационная работа «Оптические свойства и дефектообразование в кристаллах $\text{Gd}_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}$ и $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ » соответствует требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС». Касимова Валентина Маратовна, безусловно, заслуживает присвоения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 — «Физика конденсированного состояния».

Диссертационная работа Касимовой В.М. обсуждалась на научном семинаре «Материаловедение и Технология» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов Российской академии наук (ИПТМ РАН) (протокол №10 от 10.11.2022 г.).

Отзыв составил:

Член-корреспондент РАН,

д-р физ.-мат. наук

Д.В. Рощупкин

Подпись д-ра. физ.-мат. наук

Д.В. Рощупкина заверяю

Ученый секретарь ИПТМ РАН,

канд. физ.-мат. наук

О.В. Феклисова



Сведения о ведущей организации:

Полное наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук (ИПТМ РАН)

Адрес: 142432, Московская область, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д.6

Телефон: +7(496)5244060

Адрес электронной почты: general@iptm.ru

Адрес официального сайта в сети «Интернет»: <http://www.iptm.ru/>

Список публикаций организации за 2018-2022 гг.

1. Artemii Irzhak, Dmitrii Irzhak, Vladimir Khvostikov, Kirill Pundikov, Dmitrii Roshchupkin, Rashid Fahrtdinov, Effect of local changes in the composition of the $\text{LiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ single crystal on the Raman spectra, J Raman Spectrosc. 2022; 53: 969–976. DOI: <https://doi.org/10.1002/jrs.6313>, Q1

2. Mololkin A.A., Roshchupkin D.V., Emelin E.E., Fahrtdinov R.R. Properties of high-temperature poling ferroelectric crystals congruent solid solution $\text{LiNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$. Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2021;24(1):34-39. (In Russ.) <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2021-1-34-39>

3. Yuriy Suhak, Dmitry Roshchupkin, Boris Redkin, Ahsanul Kabir, Bujar Jerliu, Steffen Ganschow and Holger Fritze, Correlation of Electrical Properties and Acoustic Loss in Single Crystalline Lithium Niobate-Tantalate Solid Solutions at Elevated Temperatures, Crystals 2021, 11, 398. Q2, IF=2.404 <https://doi.org/10.3390/cryst11040398>

4. Dmitry Roshchupkin, Evgenii Emelin, Olga Plotitsyna, Fahrtdinov Rashid, Dmitry Irzhak, Vasilii Karandashev, Tatiana Orlova, Natalya Targonskaya, Sergey Sakharov, Anatolii Mololkin, Boris Redkin, Holger Fritze, Yuri Suhak, Dmitry

Kovalev, Simone Vadilonga, Luc Ortega and Wolfram Leitenberger, Single crystals of ferroelectric lithium niobate–tantalate $\text{LiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ solid solutions for high-temperature sensor and actuator applications, *Acta Cryst.* (2020). B76, 1071–1076, <https://doi.org/10.1107/S2052520620014390>

5. D.V. Roshchupkin, E.V. Emelin, O.A. Plotitsyna, R.R. Fahrtdinov, D.V. Irzhak, V.K. Karandashev, T.V. Orlova, B.S. Redkin, H. Fritze, Yu. Suhak, Advanced Ferroelectric $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$ Crystal: Crystal Growth, Crystal Structure, Physical Properties, *Armenian Journal of Physics*, 2020, vol. 13, issue 3, pp. 235-242

6. Dmitry Roshchupkin, Luc Ortega, Simone Vadilonga, Ivo Zizak, Eugenii Emelin, Olga Plotitsyna, Dominique Thiaudie`re, Wolfram Leitenberger, Vincenzo Formoso, and Farid Fettar, X-ray diffraction on $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ crystal modulated by SAW near the K absorption edge of Ga, *Appl. Phys. Lett.* 116, 174101 (2020); doi: 10.1063/5.0002388

7. A.N. Redkin, E.E. Yakimov, D.V. Roshchupkin, V.I. Korepanov, Characterization of highly textured piezoelectric AlN films obtained from aluminum and ammonium chloride by a simple vapor deposition process, *Thin Solid Films* 684 (2019) 15–20, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.05.049>

8. Im Taek Yoon, Hak Dong Cho, Dmitry V. Roshchupkin, and Sejoon Lee, Enhanced structural and magnetic properties of carbon-assisted ZnO nanorod arrays on (100) Si substrate, *Mater. Express*, Vol. 8, No. 1, 2018, p. 68-76, doi:10.1166/mex.2018.1412

9. Im Taek Yoon, Hak Dong Cho, Sejoon Lee, and Dmitry V. Roshchupkin, Enhanced Structural and Luminescent Properties of CarbonAssisted ZnO Nanorod Arrays on (100) Si Substrate, *Journal of electronic materials*, Vol. 47, No. 8, 2018 <https://doi.org/10.1007/s11664-018-6106-z>

10. D. Irzhak and D. Roshchupkin, Measurement of independent piezoelectric moduli of $\text{Ca}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ and $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ single crystals, *J. Appl. Cryst.* (2018). 51, 1174–1181, <https://doi.org/10.1107/S1600576718009184>