

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук

На правах рукописи

Зазымкина Дарья Александровна

**Оптические свойства ионов Fe и V в широкозонных материалах
кубической сингонии**

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Автореферат
диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физическом институте им. П.Н. Лебедева Российской академии наук (ФИАН)

Научный
руководитель: **доктор физико-математических наук**
Кривобок Владимир Святославович

Официальные
оппоненты: **доктор физико-математических наук, доцент**
Смирнов Михаил Сергеевич
профессор Кафедры оптики и спектроскопии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет»

кандидат физико-математических наук
Калинушкин Виктор Петрович
ведущий научный сотрудник Отдела колебаний
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федеральный исследовательский центр «Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук»

Ведущая
организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»

Защита состоится 23 марта 2026 г. в 11:00 на заседании диссертационного совета 24.1.262.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физического института им. П.Н. Лебедева Российской академии наук по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 53.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФИАН и на сайте института <https://www.lebedev.ru>.

Автореферат разослан «____» _____ 2026г.
Ученый секретарь диссертационного совета 24.1.262.01
д.ф.-м.н.

А.С. Золотько

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Диссертационная работа посвящена экспериментальному и теоретическому исследованию оптических свойств ионов переходных элементов, внедренных в кубические кристаллические решетки полупроводниковых соединений, методами оптической спектроскопии. Экспериментальная часть работы направлена на исследование внутрицентровых переходов с участием расщепленной 3d оболочки в ионах переходных элементов при гелиевых температурах. Теоретическая часть исследования, опирающаяся на полученные экспериментальные данные, ориентирована на исследование многоэлектронных поправок к теории кристаллического поля и изучение нефелоксетического эффекта.

Актуальность темы исследования и степень её разработанности.

В настоящее время продолжают активно развиваться различные оптоэлектронные приложения [1-2], основу которых составляют оптически активные ионы переходных элементов, размещенные в кристаллических матрицах (решетках). Как правило, выделяется две основные группы актуальных задач, опирающихся на оптические переходы с участием d- оболочки, расщепленной кристаллическим полем [3-4]. Первая группа задач связана с усовершенствованием существующих и созданием новых перестраиваемых лазеров среднего ИК диапазона [4,5]. Вторая группа направлена на поиск и исследование люминесцентных систем для использования в качестве маркеров [6-9], представляющих интерес для медицины, биологии, пищевой промышленности и др.

Развитие каждого из перечисленных выше направлений невозможно без более детального понимания механизмов формирования электронного спектра ионов переходных элементов, находящихся в окружении лигандов. Одним из первоначальных подходов к теоретическому описанию спектров таких систем является хорошо известная теория кристаллического поля, где электронный спектр ионов описывается в рамках приближения одиночного иона находящегося под действием поля, определяющегося симметрией кристаллической решетки. Но с развитием экспериментальной техники обнаружили

серьезные количественные и качественные погрешности при описании спектров таким образом.

Последовательный подход к исследованию ионов переходных элементов в кристаллических матрицах мог бы опираться на современные *ab-initio* расчеты, которые позволяют установить не только структуру и электронный спектр люминесцентных центров, но и изучить возможные сценарии их образования [10,11]. Тем не менее, к настоящему моменту возможности данного подхода часто оказываются весьма ограниченными, особенно в случае сравнительно тяжелых элементов, составляющих кристаллическую матрицу. Это связано с тем, что возрастает роль многоэлектронных поправок/эффектов, таких как корреляционное взаимодействие, обменное взаимодействие и спин-орбитальное взаимодействие с окружением ионов. В этом контексте большое внимание уделяется обсуждению многоэлектронных поправок в рамках теории кристаллического поля, в частности, обсуждается роль, так называемого нефелоксетического эффекта [10, 11], связанного со степенью ковалентности связей в структуре металл-лиганд.

Название "нефелоксетический" происходит от греческого слова, означающего "расширяющий облака", и было предложено датским химиком К. К. Йоргенсенем. Собственно, расширение электронного облака, соответствующего *d*-орбиталям, происходит, когда свободный ион переходного металла образует комплекс с лигандами (или встраивается в кристаллическую решетку). Очевидным результатом этого расширения является уменьшение отталкивания между электронами на внутренних оболочках, которое и приводит к заметной перестройке спектра.

С точки зрения теории кристаллического поля нефелоксетический эффект проявляется как эффективное уменьшение параметров Рака (*B*, *C*), определяемых структурой электронных оболочек, при переходе от свободного иона к иону, встроенному в кристаллическую решетку [12]. Данная тенденция является следствием упомянутого выше эффективного уменьшения отталкивания между электронами. В зависимости от конкретной системы расширение электронного облака может возникать по одной (или по обеим) из двух причин. первая заключается в том, что эффективный положительный заряд металла уменьшился. Поскольку

положительный заряд металла уменьшается из-за любого отрицательного заряда лигандов, d-орбитали могут слегка расширяться. Во-вторых, при образовании ковалентных связей размер орбиталей увеличивается, поскольку результирующая молекулярная орбиталь образуется из двух (или нескольких) атомных орбиталей. Иначе говоря, при наличии у иона окружения возникает поправка, обусловленная многоэлектронными эффектами, физический смысл которой можно качественно описать как делокализацию одноэлектронных орбиталей за счет взаимодействия электронов центра с окружением. Соответственно, экспериментальное исследование нефелоксетического эффекта позволяет не только уточнить параметры электронного спектра того или иного излучательного центра, но и дать некоторую количественную оценку роли корреляции многоэлектронного движения, возникающей из-за наличия лигандов.

Несмотря на активное изучение нефелоксетического эффекта для целого ряда химических соединений [5, 10], его роль остается малоизученной для ионов переходных элементов в кристаллических матрицах, в том числе для практически важного случая полупроводников с кубической структурой. Экспериментальные исследования материалов данной группы осложняются тем, что оказывается необходимой спектроскопическая информация о нескольких (по крайней мере двух) переходах с участием разных электронных оболочек. Данная особенность определяется тем, что для фиксации нефелоксетического эффекта в рамках теории кристаллического поля необходимо определить как саму величину кристаллического поля (Dq), так и точные значения параметров Рака (B , C) [12]. Отличие данных параметров от значений, характерных для свободного иона, и будет определять роль нефелоксетического эффекта. Кроме того, для корректного определения величины нефелоксетического эффекта необходима информация о спектральном положении бесфононной компоненты линии излучения. Как правило, обнаружение данной компоненты (или компонент) требует спектроскопических исследований при низких температурах. Отметим, что в материалах с симметрией ниже октаэдрической (или тетраэдрической) экспериментальное исследование нефелоксетического эффекта осложняется необходимостью определения значительного

количества несвязанных друг с другом параметров, входящих в гамильтониан, учитывающий взаимодействие с кристаллическим полем.

В последнее время для количественного описания нефелоксетического эффекта в материалах с октаэдрической или тетраэдрической симметрией используется параметр [11]

$$\beta_1 = \sqrt{\left(\frac{B}{B_0}\right)^2 + \left(\frac{C}{C_0}\right)^2}$$

где B , C — параметры Рака для иона в кристаллической решетке, а B_0 , C_0 — параметры Рака для свободного иона. Считается, что при $\beta_1 \sim \sqrt{2}$ роль нефелоксетического эффекта второстепенна и становится существенной, если β_1 заметно меньше единицы [11].

Данная работа посвящена исследованию нефелоксетического эффекта для ионов Fe и V в кристаллах ZnSe, ZnTe, CdTe и TiO₂ (подразумевается, что ион встраивается на подрешетку металла). Основной упор сделан на ионы V³⁺ и Fe²⁺, так как именно для этих ионов уверенно регистрируются оптические переходы позволяющие не только определить величину Dq, но и рассчитать параметры Рака B, C. Сделанный выбор матриц определяется как прикладной значимостью соответствующих систем, так и возможностью проследить величину нефелоксетического эффекта в зависимости от величины кристаллического поля, связанного, в том числе, с долей ионной связи. Последняя возрастает в ряду CdTe → ZnTe → ZnSe → TiO₂. Отметим, что в данном ряду TiO₂ представляет собой удобную модельную систему с малой длиной связи и большой величиной кристаллического поля.

Точечная группа симметрии решетки ZnSe, CdTe и ZnTe является тетраэдрической. В этом случае для описания одноэлектронного спектра использование параметров Рака является корректным. Октаэдрическая симметрия, также допускающая использование параметров Рака, наблюдается только для брукитной фазы TiO₂. Для наиболее распространенной рутиловой фазы TiO₂ симметрия решетки относится к орторомбической. Тем не менее, расположение атомов в элементарной ячейке можно описывать как слабую орторомбическую дисторсию изначально октаэдрической решетки. Масштаб этой орторомбической

дисторсии составляет приблизительно $1/40$ от длины Ti-O связей. Поэтому орторомбическую дисторсию в рутиле можно трактовать как возмущение в гамильтониане, описывающем взаимодействие иона с кристаллическим полем. Данный подход хорошо известен в литературе - несмотря на различие в пространственном строении, в теории кристаллического поля октаэдрическая координация рассматривается как базовая, и при вычислении более тонких расщеплений происходит постепенное увеличение количества членов, описывающих возмущение (например, для описания орторомбического кристаллического поля происходит переход $O_h \rightarrow D_{4h} \rightarrow D_{2h}$). Сказанное выше определяет корректность сравнения перечисленных выше кристаллических матриц с точки зрения оценки величины нефелоксетического эффекта.

Так как нефелоксетический эффект является проявлением многоэлектронных взаимодействий, его величина может зависеть от заполнения d орбиталей. Именно поэтому в работе рассматривается два разных иона – Fe^{2+} и V^{3+} . У иона Fe^{2+} на d оболочке находится 6 электронов, в то время как у иона V^{3+} d оболочка содержит только 2 электрона. Таким образом, данные ионы переходных элементов позволяют выявить возможные (качественные) тенденции, связанные с зависимостью величины нефелоксетического эффекта от степени заполнения d оболочки.

К настоящему моменту достаточно исследованными являются системы ZnSe:Fe, ZnTe:V, ZnTe:Fe, CdTe:V, TiO₂:Fe, ZnSe:V. В частности, на основе ZnSe:Fe изготавливаются коммерчески доступные лазерные системы с плавной перестройкой длины волны в среднем ИК диапазоне. Для ZnSe:Fe хорошо изучен переход между двумя нижними состояниями $^5T_2 (^5D) \rightarrow ^5E (^5D)$ и описана его тонкая структура. Данный переход позволяет определить величину кристаллического поля Dq . В то же время, в литературе отсутствует информация о переходах (необходимы бесфононные компоненты линий излучения), которые позволили бы для данной системы надежно определить параметры B, C. Для систем ZnSe:V и CdTe:V в литературе имеется большое количество данных о низкотемпературной фотолуминесценции и поглощении в ИК диапазоне. Тем не менее, последовательный анализ роли нефелоксетического эффекта при формировании электронного спектра ионов V для данных

материалов не проводился. Также, имеется значительное количество работ касающихся $\text{TiO}_2\text{:Fe}$, однако спорными остаются как симметрия ионов Fe в данном материале, так и возможность наблюдения связанной с ними люминесценции. Системы CdTe:Fe и $\text{TiO}_2\text{:V}$ являются новыми, в литературе практически не обсуждались, и, таким образом, требуют экспериментальных исследований.

Цель данной работы состояла в количественном анализе роли корреляционного взаимодействия при формировании спектров излучения ионов переходных d-элементов в кристаллических матрицах ZnSe , ZnTe , TiO_2 и CdTe . Для достижения этой цели необходимо было решить четыре задачи:

- Провести низкотемпературные спектроскопические исследования внутрицентровых переходов ионов V^{3+} в матрице TiO_2 ;
- Провести низкотемпературные спектроскопические исследования внутрицентровых переходов ионов Fe^{2+} в матрицах ZnSe и CdTe ;
- Провести исследование роли нефелоксетического эффекта для ионов V^{3+} и Fe^{2+} в матрицах TiO_2 , ZnSe , ZnTe и CdTe ;
- Определить физические механизмы, вносящие основной вклад в нефелоксетический эффект для ионов V и Fe в матрицах TiO_2 , ZnSe , ZnTe и CdTe .

Научная новизна работы состоит в следующем:

1. Впервые в спектрах люминесценции рутила обнаружена структурированная полоса люминесценции, соответствующая переходу между оболочками ^3F и ^3P иона V^{3+} расщепленными кристаллическим полем. Показано, что основная бесфононная компонента перехода расположена в районе ~ 1.573 эВ при температуре 5K.
2. Впервые в спектрах низкотемпературной фотолюминесценции найдены бесфононные компоненты перехода $^3\text{T}_1(^3\text{H}) \rightarrow ^5\text{E}(^5\text{D})$ для иона Fe^{2+} в матрицах CdTe и ZnSe . В случае ZnSe:Fe впервые найдена и описана тонкая структура бесфононного перехода $^3\text{T}_1(^3\text{H}) \rightarrow ^5\text{E}(^5\text{D})$, являющаяся следствием спин-орбитального взаимодействия второго порядка.
3. Использование новых экспериментальных данных о положении бесфононной компоненты перехода $^3\text{T}_1(^3\text{H}) \rightarrow ^5\text{E}(^5\text{D})$ позволило уточнить параметры Рака для ионов Fe^{2+} в матрицах ZnSe и CdTe .

4. Впервые исследована роль нефелоксетического при формировании электронного спектра ионов V^{3+} и Fe^{2+} в кристаллических матрицах CdTe, ZnTe, ZnSe и TiO_2 . Впервые экспериментально продемонстрирована тенденция, связывающая величину нефелоксетического эффекта для иона переходного элемента с длиной связи в его ближайшем окружении.

Практическая значимость работы

Обнаружение оптического перехода ${}^3P \rightarrow {}^3F$ иона ванадия V^{3+} в рутиловой фазе диоксида титана с энергией бесфононного перехода 1,573 эВ позволяет рассчитывать на создание нового оптического маркера для использования в медицине, биологии и пищевой промышленности.

Уточнение электронного спектра ионов железа в материалах ZnSe:Fe и CdTe:Fe необходимо для совершенствования высокоэффективных перестраиваемых, мощных, импульсных лазеров среднего инфракрасного (ИК) диапазона 3.5–7 мкм. Система CdTe:Fe позволяет реализовать лазерные системы с рекордным диапазоном перестройки 5–7 мкм в среднем ИК диапазоне.

Определение величины нефелоксетического эффекта может дополнить ранее установленные принципы получения люминесцентных комплексов переходных металлов с долгоживущими возбужденными состояниями, включая, например, использование сильных и высоко симметричных кристаллических полей.

Методология и методы исследования

При постановке большинства реализованных в работе экспериментов использовалась современная методология, основу которой составляют различные методы низкотемпературной оптической спектроскопии – измерения спектров фотolumинесценции, спектров возбуждения люминесценции, комбинационного рассеяния света.

Для анализа структурных свойств исследуемых материалов применялась рентгеновская дифрактометрия, микроскопия и атомно-силовая микроскопия.

Образцы кристаллического ZnSe были вырезаны из пластины, полученной методом химического осаждения из газовой фазы. Легирование железом проводилось методом термодиффузии. Кристалл

CdTe лазерного качества, легированный железом, был выращен с помощью метода свободного роста из паровой фазы в гелиевой атмосфере при температуре 1250К. Легирование железом проводилось непосредственно в процессе роста. Концентрация ионов железа составляла $4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Исследуемые материалы TiO_2 представляли собой порошки анатазной фазы, полученные с помощью жидкофазного метода и отличающиеся средним размером частиц ($\sim 1\text{-}20 \text{ мкм}$ и $\sim 10 \text{ нм}$). Посредством отжига получена рутиловая фаза.

На защиту выносятся следующие **положения**:

1. Переход между электронными состояниями, сформированными в результате расщепления кристаллическим полем ^3P и ^3F оболочек иона ванадия V^{3+} , формирует в рутиловой фазе диоксида титана полосу люминесценции с энергией бесфононного перехода 1,573 эВ.
2. При температуре 10К тонкая структура перехода $^3\text{T}_1 (^3\text{H}) \rightarrow ^5\text{E} (^5\text{D})$ между оболочками $^3\text{T}_1 (^3\text{H})$ и $^5\text{E} (^5\text{D})$ иона Fe^{2+} , замещающего Zn в решетке ZnSe, включает 6 бесфононных компонент расположенных в спектральном диапазоне 1.37–1.39 эВ.
3. При температуре 5К спектр внутрицентральной люминесценции иона Fe^{2+} в матрице CdTe, соответствующий переходу $^3\text{T}_1 (^3\text{H}) \rightarrow ^5\text{E} (^5\text{D})$, включает узкий бесфононный переход в районе 1.22 эВ и полосу с максимумом в районе 1.1 эВ, возникающую за счет взаимодействия излучающего состояния с фононами.
4. Уточнённые/определённые значения параметров Рака для ионов V^{3+} и Fe^{2+} в матрицах ZnSe, ZnTe и CdTe составляют: $B = 600 \pm 15 \text{ см}^{-1}$, $C = 2733 \pm 18 \text{ см}^{-1}$ (ZnSe:Fe), $B = 540 \pm 20 \text{ см}^{-1}$, $C = 2670 \pm 50 \text{ см}^{-1}$ (ZnTe:Fe), $B = 500 \pm 18 \text{ см}^{-1}$, $C = 2242 \pm 29 \text{ см}^{-1}$ (CdTe:Fe), $B = 736 \pm 10 \text{ см}^{-1}$, $C = 2900 \pm 20 \text{ см}^{-1}$ (ZnSe:V), $B = 543 \pm 12 \text{ см}^{-1}$, $C = 1900 \pm 28 \text{ см}^{-1}$ (ZnTe:V) и $B = 371 \pm 15 \text{ см}^{-1}$, $C = 1700 \pm 18 \text{ см}^{-1}$ (CdTe:V).
5. Роль нефелоксетического эффекта для ионов V^{3+} и Fe^{2+} в кристаллических матрицах монотонно убывает в ряду кубических материалов CdTe, ZnTe, ZnSe, TiO_2 . Данная тенденция согласуется с увеличением длины химической связи в ближайшем окружении переходного иона.

Личный вклад автора

Все выносимые на защиту положения и результаты получены автором лично. Автору принадлежит определяющий вклад в формулировку основных задач диссертационного исследования, постановку и проведение оптических экспериментов, а также в интерпретацию результатов. За исключением уточнения радиальной части волновых функций для d- орбиталей свободных ионов, все теоретические результаты были получены автором лично.

При исследовании низкотемпературной фотолюминесценции в материалах ZnSe:Fe, CdTe:Fe и TiO₂:V вклад диссертанта заключается в постановке задач, обработке, анализе и интерпретации представленных спектроскопических данных, а также в проведении низкотемпературных экспериментов и теоретических расчетов. Используемые в работе поликристаллы ZnSe:Fe выращены в Институте прикладной физики Российской Академии наук. Кристалл CdTe:Fe лазерного качества, легированный железом, был выращен в Троицком обособленном подразделении (ТОП ФИАН) группой Козловского Владимира Ивановича и Коростелина Юрия Владимировича. Порошки рутиловой фазы TiO₂, были получены с помощью отжига коммерчески доступных порошков анатазной фазы TiO₂ Р.А. Хмельницким в Физическом институте им. П.Н. Лебедева РАН. Определение радиальной части волновых функций для свободных ионов Fe²⁺ и V³⁺ с помощью ab-initio расчетов было проведено к.ф.-м.н. Наричем Александром Александровичем в Лаборатории "Оптика наноструктур и атомно-молекулярных систем" ФИАН.

При исследовании ZnSe:V, CdTe:V, ZnTe:Fe и TiO₂:Fe вклад диссертанта заключался в поиске необходимых литературных данных о фотолюминесценции, спектрах поглощения и ЭПР, их анализе и интерпретации полученных ранее спектроскопических данных в рамках теории кристаллического поля.

Степень достоверности и апробация работы

Для получения экспериментальных данных и их интерпретации был использован ряд как хорошо известных, так и развитых в ходе

выполнения работы экспериментальных методик (измерения спектров фотолюминесценции, спектров возбуждения люминесценции, комбинационного рассеяния света, рентгеновская дифрактометрия, микроскопия). Спектроскопические данные и результаты структурных исследований воспроизводились для всех исследованных кристаллических материалов. Помимо этого, в диссертационном исследовании применялись надежные и апробированные методы математического моделирования (расчеты в рамках теории кристаллического поля) и анализа (определение разрешенных и запрещенных переходов с помощью теории групп), позволяющие производить проверку их правильности и применимости на известных моделях. Интерпретация полученных экспериментальных результатов согласуется с существующими теоретическими представлениями и литературными данными.

Апробация работы проводилась на 5 конференциях: XXVI Симпозиум «Нанозифика и нанозлектроника» (Нижний Новгород, 14–17 марта 2022 г.), Школа молодых ученых «Быстропротекающие электровзрывные, электронные и электромагнитные процессы в импульсной электронике и оптоэлектронике» (БПИО-2022, 15-17 ноября 2022 г., Москва), Школа молодых ученых «Быстропротекающие электровзрывные, электронные и электромагнитные процессы в импульсной электронике» (21 – 23 ноября 2023 г., Москва), XXVIII Симпозиум «Нанозифика и нанозлектроника» (Нижний Новгород, 14–17 марта 2022 г.), Школа молодых ученых «Быстропротекающие электровзрывные, электронные и электромагнитные процессы в импульсной электронике» (18 – 22 ноября 2024 г., Москва).

Публикации

Основные результаты диссертации опубликованы в 9 печатных работах: 5 научных статьях в журналах, которые индексируются в базах данных Web of Science и Scopus, и 4 публикациях в материалах конференций. Список публикаций приводится на стр.27–28.

Объём и структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения.

Полный объём диссертации составляет 130 страниц с 63 рисунками и 7 таблицами. Список литературы включает 137 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи работы, научная новизна исследований, показана практическая значимость полученных результатов, представлены выносимые на защиту научные положения, определена структура диссертации.

Первая глава содержит обзор литературы, касающейся электронного спектра ионов переходных элементов в кристаллических матрицах. Обсуждается роль симметрии в расщеплении электронных оболочек, элементы теории кристаллического поля и особенности описания нефелоксетического эффекта.

В *разделе 1.1* приведено определение переходных элементов и их структура. Описано влияние несферического электростатического поля на вырожденные d-орбитали иона, которое заключается в снятии вырождения за счет разделения d-орбиталей на разные энергии вокруг центра тяжести или барицентра нерасщепленных энергетических уровней.

В *разделе 1.2* обсуждается классификация d-орбиталей. d-орбитали, которые встречаются в оболочке с главным квантовым числом 3 или выше, обозначаются d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} , $d_x^2 - y^2$ и d_z^2 . Приводится разделение, принятое в теории кристаллического поля, на две группы d-орбиталей с обозначениями e_g - и t_{2g} .

В *разделе 1.3* рассматривается теория кристаллического поля и оценка величины параметра расщепления кристаллическим полем $10 Dq$. Приведены необходимые формулы для октаэдрической симметрии матрицы.

В *разделе 1.4* обсуждается октаэдрическая и тетраэдрическая симметрия кристаллической решетки. Геометрия октаэдрических и тетраэдрических координационных центров показывает, что значение

параметра расщепления тетраэдрического кристаллического поля Δt будет меньше октаэдрического параметра Δ_0 для каждого иона переходного металла.

В *разделе 1.5* приведен порядок проведения расчетов в рамках теории кристаллического поля, приведены основные формулы. Описаны особенности учета спин-орбитального взаимодействия. Рассматриваются параметры Рака и способы их получения. Для получения параметров Рака необходимо составить правильные волновые функции, в которые входят радиальная и угловая части. Знание радиальной части волновой функции позволяет рассчитать интегралы Слэтера, описывающие межэлектронное кулоновское взаимодействие:

$$F^k(nl; n'l') = e^2 \int \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} R_{nl}^2(r_1) R_{n'l'}^2(r_2) r_1^2 dr_1 r_2^2 dr_2 \quad (1)$$

R_{nl} - радиальная часть волновой функции электрона в состоянии nl , n - главное квантовое число, l - орбитальное квантовое число, e – заряд электрона, $r_{<}$ и $r_{>}$ - меньший и больший из модулей векторов r_1 и r_2 . Параметры Рака получают следующим образом:

$$B = \frac{9F^2 - 5F^4}{441} \quad (2)$$

$$C = \frac{5F^4}{63} \quad (3)$$

Известные величины данных параметров позволяют восстановить электронный спектр иона, помещенного в кристаллическое поле.

В *разделе 1.6* обсуждается понятие нефелоксетического эффекта. Приводится история возникновения этого понятия и изменение соотношений для его количественной оценки. Предложена расширенная форма нефелоксетического параметра, учитывающая оба параметра Рака, B и C . Качественной иллюстрацией нефелоксетического эффекта является уменьшение интегралов Слэтера F^k и, как следствие, параметров Рака в результате растяжения радиальной части волновой функции R_{nl} . Данная тенденция является очевидным следствием выражений (1-3).

Во **второй главе** приведено описание использованных материалов и установки для измерения спектров низкотемпературной фотолюминесценции (ФЛ).

В *разделах 2.1, 2.2, 2.3* приведено описание образцов, используемых в спектроскопических экспериментах.

Для исследований были отобраны образцы кристаллического ZnSe (*раздел 2.1*) и CdTe (*раздел 2.2*), легированные Fe. В случае ZnSe легирование осуществлялось методом термодиффузии до $8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. На поверхность образцов наносилась пленка железа и образцы подвергались отжигу в атмосфере Ar при температуре 1000–1100°C в течение 240 ч. Монокристалл CdTe:Fe лазерного качества, легированный железом, был выращен в ФИАН. Методика основана на парофазном переносе примесей в атмосфере He в процессе свободного роста кристалла. Концентрация ионов железа составляла $4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Основными особенностями технологии является использование двух отдельных источников – поликристаллического материала II–IV и примеси, а также индивидуальный контроль скорости потока материалов II–IV и легирующей примеси.

В работе используются коммерчески доступные порошки анатазной фазы TiO_2 полученные с помощью жидкофазного метода (*раздел 2.3*). Их перевод в рутиловую фазу осуществлялся с помощью отжига. Измерения, выполненные с помощью электронной микроскопии, показали, что первый порошок, в основном, состоит из частиц TiO_2 размером $\sim 1\text{--}20 \text{ мкм}$. Для большинства частиц наблюдались признаки огранки. Второй порошок состоял из наночастиц анатазной фазы размером $\sim 10 \text{ нм}$. Размер частиц был качественно подтвержден измерениями динамического рассеяния. При отжиге при температуре 1000°C в течение 20 минут был осуществлен фазовый переход в рутиловую фазу. Во всех образцах присутствовала примесь ванадия на уровне 0.1–0.4 %. Данный вывод был сделан на основе масс-спектропии в индуктивно связанной плазме и химического анализа EDX методом.

В *разделе 2.4* приводится описание установки по измерению спектров низкотемпературной ФЛ и спектров возбуждения ФЛ.

Образцы помещали в проточный гелиевый криостат, работающий в диапазоне температур 5–300К. Для измерения спектров

низкотемпературной фотолуминесценции (ФЛ) в видимом и ближнем ИК диапазоне (до 1.1 мкм) использовалась установка на основе монохроматора Acton (Princeton Instruments) с охлаждаемой кремниевой матрицей. Источником возбуждения являлись стационарные одночастотные лазеры с длинами волн 532 нм и 472 нм и полупроводниковый лазер, работающий на длине волны 405 нм. Полупроводниковый лазер допускал как стационарный режим работы, так и импульсный с регулируемой длительностью и плотностью мощности импульса. Ширина фронтов прямоугольных импульсов составляла ~5 нс. Для измерений спектров возбуждения ФЛ в качестве источника возбуждения использовался решеточный монохроматор, оснащенный галогеновой лампой, либо GaN светодиодом.

Измерения низкотемпературной ФЛ проводились также в среднем ИК диапазоне. Для этого использовалась установка на основе модернизированного монохроматора ИКС-31, со сменными дифракционными решетками. В схеме регистрации использовались различные приемники, обеспечивающие максимальную чувствительность в своем диапазоне. В спектральной области 1–1.7 мкм для регистрации сигнала использовался фотоэлектронный умножитель Hamamatsu H10330B-75, работающий в режиме счета фотонов. В диапазоне 1.1–2.4 мкм использовался охлаждаемый InGaAs фотодиод с трансимпедансным предусилителем (с охлаждаемым сопротивлением). В среднем инфракрасном диапазоне применялся охлаждаемый КРТ приемник MCT D313. Для регистрации фотоотклика InGaAs фотодиода и КРТ приемника применялось синхронное детектирование, реализованное на основе синхронного детектора Princeton instruments SR 830.

В **третьей главе** рассматриваются материалы, легированные ионами железа Fe^{2+} . Упор сделан на четырех типах ZnSe, CdTe, ZnTe и TiO_2 . Приведены доступные литературные данные и новые экспериментальные данные, теоретические расчеты в рамках теории кристаллического поля, а также оценки величины нефелоксетического эффекта.

В *разделе 3.1* сообщается об обнаружении бесфононного перехода ${}^3\text{T}_1({}^3\text{H}) \rightarrow {}^5\text{E}({}^5\text{D})$ иона Fe^{2+} в матрице ZnSe. При температуре 5 К

полуширина наиболее яркой бесфоновой линии составляет ~ 0.2 мэВ, а ее максимум расположен в районе 1.383 эВ (рисунок 1).

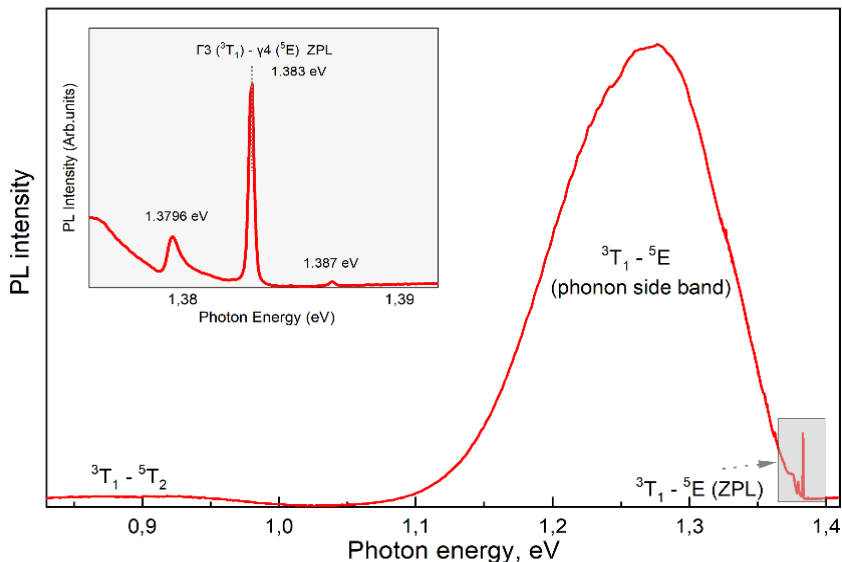


Рисунок 1. Спектр низкотемпературной фотолюминесценции ZnSe:Fe при температуре 5 К. На вставке приведена область с узким бесфоновым переходом вблизи 1,383 эВ.

В спектрах ФЛ, записанных при 10 К, регистрируется 6 бесфоновых компонент (рисунок 2), соответствующих дипольно-разрешенным переходам между компонентами тонкой структуры ${}^3T_1({}^3H)$ и 5E (5D) уровней, определяемой спин-орбитальным взаимодействием. Взаимодействие соответствующих состояний с решеткой ZnSe ожидаемо является слабым, что позволяет приписать широкую полосу в районе 1.26 эВ взаимодействию с локальными фононными модами.

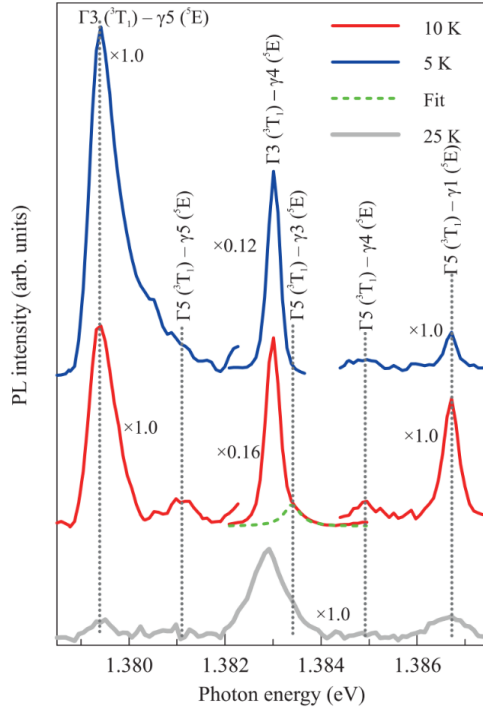


Рисунок 2. Участок спектра низкотемпературной ФЛ ZnSe:Fe 5 K (синяя кривая), 10 K (красная кривая) и 25 K (серая кривая). В центре приведены бесфононные пики в масштабе $\times 0.16$ (10 K) и $\times 0.12$ (5 K). При вычитании зеленым цветом выделена кривая, соответствующая дополнительному пику, возникающему на крыле более интенсивной линии при повышении температуры.

Полученные экспериментальные данные в сочетании с расчетами в рамках теории кристаллического поля позволяют уточнить значения параметров, описывающих межэлектронное взаимодействие для иона Fe^{2+} в решетке ZnSe: $B = 600 \pm 15 \text{ см}^{-1}$ и $C = 2733 \pm 18 \text{ см}^{-1}$. В свою очередь, значения параметров позволяют оценить величину нефелоксетического эффекта $\beta_1 = 0.788 (\pm 0.04)$.

Также зарегистрированы более высокоэнергетические линии. Линия с энергией $\sim 1.85 \text{ эВ}$ относится к переходу на основное состояние

$^3T_2(^3H) \rightarrow ^5E(^5D)$. Значения параметров Рака, полученные на основе данного перехода, составляют $B = 580 \pm 10 \text{ см}^{-1}$ и $C = 2710 \pm 22 \text{ см}^{-1}$. Линия с энергией 2.17 эВ определяется переходом $^3A^1(^3G) \rightarrow ^5E(^5D)$, который при расчете с использованием тех же значений параметров Рака ($B = 600 \pm 15 \text{ см}^{-1}$ и $C = 2733 \pm 18 \text{ см}^{-1}$) дает хорошее согласие с экспериментом. Таким образом, параметры Рака, определенные для перехода между парой выбранных состояний, несущественно меняются для других состояний иона.

В разделе 3.2 сообщается об обнаружении при гелиевых температурах линий излучения, соответствующих переходам $^3T_1(^5D) \rightarrow ^5E(^5D)$ и $^3T_1(^5D) \rightarrow ^5T_2(^5D)$ иона Fe^{2+} в матрице CdTe. С учетом наличия исчерпывающих экспериментальных данных о тонкой структуре перехода $^5T_2(^5D) \rightarrow ^5E(^5D)$ это позволило провести сравнительный анализ роли нефелоксетического эффекта при формировании электронного спектра ионов Fe^{2+} в матрицах CdTe и ZnSe.

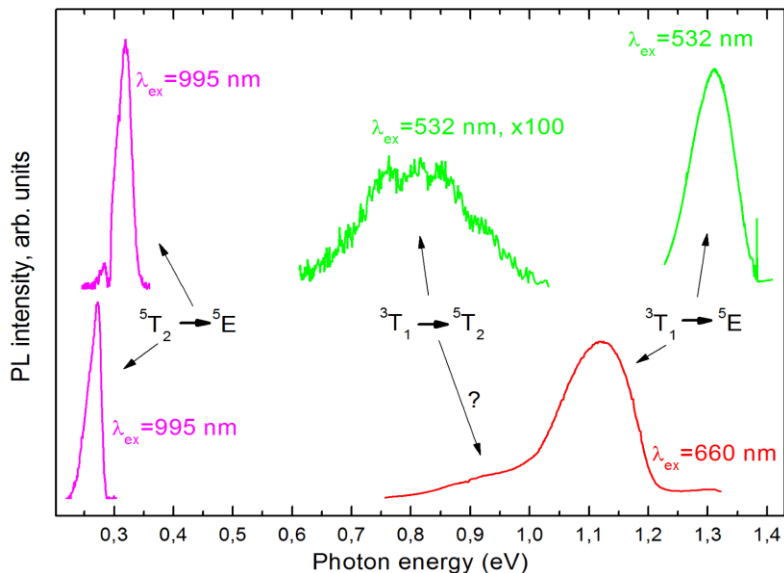


Рисунок 3. Обзорные спектры низкотемпературной фотолюминесценции для ионов Fe^{2+} в кристаллах ZnSe (сверху) и CdTe (снизу). Температура 7K, используемые длины волн возбуждения приведены на рисунке.

В разделе 3.3 приводятся экспериментальные данные по фотолюминесценции ионов Fe^{2+} в решетке ZnTe , показаны две люминесцентные полосы ${}^5\text{T}_2 ({}^5\text{D}) \rightarrow {}^5\text{E}({}^5\text{D})$ и ${}^3\text{T}_1 ({}^3\text{H}) \rightarrow {}^5\text{E}({}^5\text{D})$ с максимумами в районе $\sim 0,308$ эВ и $\sim 1,324$ эВ, соответственно. Получены значения параметров Рака ($B = 540 \pm 20 \text{ см}^{-1}$, $C = 2670 \pm 50 \text{ см}^{-1}$) и величины нефелоксетического эффекта $\beta_1 = 0,747$.

В разделе 3.4 обсуждается $\text{TiO}_2\text{:Fe}$, который изучался различными авторами, однако точных и детализированных данных по механизму фотолюминесценции, основанному на внутрицентровых переходах ионов железа, представлено недостаточно. Некоторые авторы приводят на основании измерения спектров ЭПР данные о ромбической [13, 14] кристаллической структуре ионов Fe^{3+} на подрешетке титана в TiO_2 . В [15-19] были обнаружены линии, интерпретируемые как сигналы ионов Fe^{3+} в октаэдрическом или тетраэдрическом окружении. Таким образом, невозможно на данный момент сформировать однозначное представление о координации ионов железа в матрицах диоксида титана и об их электронной конфигурации.

В четвертой главе обсуждаются материалы, легированные ионами ванадия. Рассматриваются два зарядовых состояния - V^{2+} и V^{3+} . Выбраны четыре матрицы ZnSe , ZnTe , CdTe и TiO_2 . Приведены доступные литературные данные, новые экспериментальные данные, результаты теоретических расчетов и оценки нефелоксетического эффекта.

В разделе 4.1 рассматриваются системы $\text{ZnSe}:\text{V}^{2+}$ и $\text{ZnSe}:\text{V}^{3+}$, проанализировано значительное количество источников, в которых обсуждаются спектры ФЛ и поглощения. Отмечается, что в доступной на данный момент литературе наблюдается ряд противоречий при отождествлении полос в полученных спектрах. В частности, в работе [20] рассматривается спектр люминесценции V^{2+} , имеющий два характерных пика в районе 4650 см^{-1} и 5150 см^{-1} . Авторы приписывают оба внутрицентровым переходам V^{2+} . Но более поздние работы позволяют предположить, что в данном случае авторами получен смешанный спектр ионов V^{2+} и V^{3+} .

Из последовательного анализа всех доступных экспериментальных данных, проведенного в настоящей работе, следует что полосу 4650 см^{-1} следует отнести к нижнему переходу ${}^4\text{T}_2 ({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1 ({}^4\text{F}) \text{ V}^{2+}$, а 5150 см^{-1} к

аналогичному ${}^3T_2 ({}^3F) \rightarrow {}^3A_2 ({}^3F)$ в V^{3+} . Это позволяет определить параметры Рака $B = 442 \text{ см}^{-1} (\pm 10)$ и $C = 2450 \text{ см}^{-1} (\pm 20)$ и оценить роль нефелоксетического эффекта $\beta_1 = 0.89 (\pm 0.05)$ для $ZnSe:V^{2+}$ и $\beta_1 = 1.077 (\pm 0.08)$ для $ZnSe:V^{3+}$.

В разделе 4.2 обсуждается нефелоксетический эффект в матрицах $CdTe:V^{2+}$ и $CdTe:V^{3+}$. Также отмечено наличие некоторых противоречий в приведенной литературе при интерпретации экспериментальных данных. Как и в случае $ZnSe$ противоречия вызваны смешанными спектрами ионов V^{2+} и V^{3+} . Излучение около 4100 см^{-1} с бесфононной линией на 4390 см^{-1} и ТА-фононным сателлитом на 4356 см^{-1} можно отнести к переходу ${}^3T_2 ({}^3F) \rightarrow {}^3A_2 ({}^3F) V^{3+} (d^2)$. Пик около 7200 см^{-1} с началом около 6540 см^{-1} и полной шириной на полувысоте 850 см^{-1} приписывается переходу ${}^3T_2 ({}^3F) \rightarrow {}^3A_2 ({}^3F)$. Переход ${}^3T_1 ({}^3F) \rightarrow {}^3A_2 ({}^3F)$ характеризуется энергией квантов 0.819 эВ . Это позволяет определить параметры рака $B = 371 \text{ см}^{-1} (\pm 15)$ и $C = 1700 \text{ см}^{-1} (\pm 18)$ и оценить роль нефелоксетического эффекта $\beta_1 = 0.488 (\pm 0.04)$ для $CdTe:V^{3+}$.

В разделе 4.3 $ZnTe:V$ приводятся экспериментальные данные по фотолюминесценции ионов V^{3+} на подрешетке $ZnTe$, показаны две люминесцентные полосы ${}^3T_2 ({}^3F) \rightarrow {}^3A_2 ({}^3F)$ и ${}^3T_1 ({}^3F) \rightarrow {}^3A_2 ({}^3F)$ с максимумами в районе $\sim 0,31 \text{ эВ}$ и $\sim 0,93 \text{ эВ}$, соответственно. Получены значения параметров Рака ($B = 543 \pm 12 \text{ см}^{-1}$, $C = 1900 \pm 28 \text{ см}^{-1}$) и величины нефелоксетического эффекта $\beta_1 = 0,62$.

В разделе 4.4 на основе измерений стационарной и разрешенной по времени фотолюминесценции порошков TiO_2 обнаружена новая люминесцентная система, которая при комнатной температуре ответственна за линию в районе 1.45 эВ . При гелиевой температуре линия трансформируется в узкий бесфононный переход в районе 1.573 эВ так и структурированную вибронную полосу $\sim 1.56\text{-}1.25 \text{ эВ}$. Связь фононной полосы и узкого пика с одним и тем же люминесцентным центром подтверждается измерениями спектров фотолюминесценции записанных при возбуждении порошков излучением с разной длиной волны и измерениями спектров фотолюминесценции с временным разрешением.

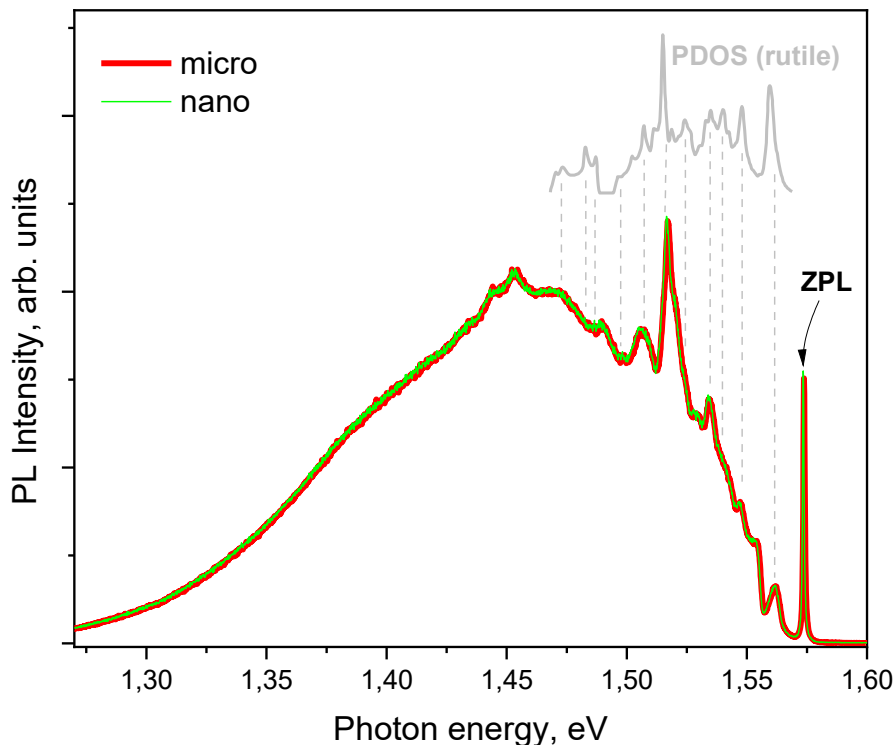


Рисунок 4. Фрагменты низкотемпературных (5 К) спектров ФЛ исследуемых порошков TiO_2 , записанных при возбуждении 405 нм. Каждый спектр нормирован на максимум пиковой интенсивности при 1,45 эВ. Серая кривая справа показывает PDOS для рутиловой фазы с нулевой энергией, соответствующей ZPL. На вставке показаны спектры ФЛ для PD#1 при комнатной температуре, записанные при оптическом возбуждении 355 нм и 405 нм.

В спектрах обнаружены выраженные следы взаимодействия излучающего состояния как с локальными колебаниями, так и с колебаниями объемной TiO_2 матрицы соответствующими максимумам в фоновой плотности состояний рутила. В целом, структура спектра обнаруженной люминесцентной системы характерна для внутрицентровых переходов. Данный вывод подтверждается, тем что спектр излучения, как в области бесфононного перехода, так и в области

полосы фононных повторений, практически не претерпевает изменений при переходе от микрокристаллов до кристаллов размером ~ 10 нм. Также, на внутрицентровый характер люминесценции указывают сравнительно большие времена затухания $\sim 70\text{--}400$ мкс при температуре 5К.

Для уверенного наблюдения данной люминесцентной системы, как в микро, так и в нанопорошках, необходимо использование оптического возбуждения с энергией квантов меньшей ширины запрещенной зоны TiO_2 . Это связано с наличием возбужденных внутрицентровых состояний, квазирезонансное возбуждение которых обеспечивает, по-видимому, высокий внутренний квантовый выход люминесценции. Измерения спектров возбуждения люминесценции указывают на то, что внутрицентровые состояния, формирует линия поглощения в районе 3.1 эВ.

Химический анализ исследуемых порошков с помощью EDX позволяет однозначно утверждать, что в данной люминесцентной системе ключевая роль у примеси ванадия. В условиях квазирезонансного оптического возбуждения интенсивность люминесценции обнаруженного центра более чем на порядок превышает интенсивность сигнала КРС, соответствующего TiO_2 матрице. Кроме того, за счет медленных времен спада, данная люминесценция может быть эффективно отделена от различных фоновых механизмов излучательной рекомбинации. По этой причине обнаруженный люминесцентный центр представляет собой удобный оптический маркер анатазной фазы TiO_2 , который может представлять интерес для ряда задач медицины, биологии и пищевой индустрии.

В пятой главе собраны данные по оценке величины нефелоксетического эффекта для всех рассмотренных в работе матриц и примесей (таблица 1) и приведены детали вычисления волновых функций и параметров Рака B_0 и C_0 для свободных ионов.

Матрица	Параметры Рака (см ⁻¹)				β ₁		Длина связи (Å)
	Fe ²⁺		V ³⁺				
	B	C	B	C	Fe ²⁺	V ³⁺	
ZnSe	600	2733	736	2900	0.780	0.89	2.209 (Zn - Se)
ZnTe	540	2670	543	1900	0.747	0.62	2.56 (Zn – Te)
CdTe	500	2242	371	1700	0.651	0.488	2.962 (Cd - Te)
TiO ₂	-	-	826	3729	-	1.077	1.944 (Ti - O)

Таблица 1. Рассчитанные значения величины нефелоксетического эффекта для исследованных систем. В и С - параметры Рака для иона в кристаллической решетке, β_1 - величина нефелоксетического эффекта. Приведены данные о длине связи в ангстремах.

Как уже отмечалось выше, нефелоксетический эффект проявляется как эффективное уменьшение параметров Рака (В, С), определяемых структурой электронных оболочек, при переходе от свободного иона к иону, встроенному в кристаллическую решетку [21]. Анализ представленных в таб. 1 значений величины нефелоксетического эффекта позволяет обнаружить некоторые закономерности. Увеличение значения нефелоксетического эффекта происходит при переходе к кристаллическим решеткам из более тяжелых элементов ($\text{TiO}_2 \rightarrow \text{ZnSe} \rightarrow \text{ZnTe} \rightarrow \text{CdTe}$). Следует отметить, что увеличение роли нефелоксетического эффекта в случае матрицы CdTe является ожидаемым, так как более высокая величина Dq размещает ZnSe и ZnTe правее в спектрохимическом ряду лигандов [25], а нефелоксетический эффект, как правило, проявляется ярче для более слабых лигандов [25]. Помимо этого, полученные данные позволяют выявить выраженную

зависимость нефелоксетического эффекта от длины связи. Иначе говоря, можно утверждать, что на величину нефелоксетического эффекта влияет удаленность лигандов от иона. Тенденция, заключающаяся в подавлении нефелоксетического эффекта с уменьшением длины связи, находит простое объяснение. Характерный размер d орбиталей для ионов V^{3+} и Fe^{2+} порядка 0.3 нм. Это означает, что в соединениях с малой длиной связи расплывание волновой функции оказывается пространственно ограничено.

Проведенное в работе на примере ионов V^{3+} и Fe^{2+} исследование нефелоксетического эффекта позволяет не только уточнить параметры электронного спектра излучательного центра, но и дать некоторую количественную оценку роли корреляции многоэлектронного движения, возникающей из-за наличия лигандов. Последнее обстоятельство представляет значительный интерес, в частности, для установления точности активно развиваемых теоретических подходов [22], сочетающих в себе удобство формулировки, присущее теории лигандного поля [14], с высокоточными методами квантовой химии [23, 24], позволяющих дать самосогласованное описание корреляционных эффектов, обменного и спин-орбитального взаимодействий.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В работе были исследованы оптические свойства полупроводниковых соединений $ZnSe$, $ZnTe$, $CdTe$ и TiO_2 , легированных переходными элементами V и Fe . Проведен детальный анализ уже имеющихся литературных данных и для систем $ZnSe:Fe$, $CdTe:Fe$ и $TiO_2:V$ получены новые экспериментальные данные о люминесцентных свойствах связанных с внутрицентровыми переходами ионов. На основании полученных и проанализированных данных сформулированы следующие выводы:

1. Идентифицирована полоса излучения в диоксиде титана, с максимумом в районе 1.45 эВ. Показано, что эта полоса соответствует переходу между расщепленными оболочками 3P и 3F иона ванадия V^{3+} . Показано, что эффективное квазирезонансное оптическое возбуждение данной люминесцентной системы осуществляется излучением с энергией квантов ~ 3.05 эВ.

2. Впервые, в спектрах низкотемпературной (10 К) люминесценции $ZnSe:Fe$, наблюдалась тонкая структура перехода между оболочками 3T_1 (3H) и $^5E(^5D)$ иона Fe^{2+} , замещающего Zn . Показано, что структура включает в себя 6 бесфононных компонент, расположенных в спектральном диапазоне 1.37–1.39 эВ. Наблюдаемые переходы идентифицированы на основе анализа тонкой структуры 3T_1 (3H) - $^5E(^5D)$ перехода в рамках теории групп.

3. Продемонстрировано, что в спектрах низкотемпературной (5 К) фотолюминесценции $CdTe:Fe$ присутствует люминесцентная структура, соответствующая переходу между оболочками 3T_1 (3H) и $^5E(^5D)$ иона Fe^{2+} . Показано, что эта структура включает узкий бесфононный переход в районе 1.22 эВ и полосу с максимумом в районе 1.1 эВ, возникающую за счет взаимодействия излучающего состояния с фононами.

4. На основе измерений спектров низкотемпературной фотолюминесценции и полученных с её помощью новых данных о тонкой структуре линий внутрицентровых переходов были уточнены/определены значения параметров Рака для ионов Fe^{2+} и V^{3+} в матрицах $ZnSe$, $ZnTe$ и $CdTe$. Полученные значения составили: $B = 600 \pm 15 \text{ см}^{-1}$, $C = 2733 \pm 18 \text{ см}^{-1}$ (для ионов Fe^{2+} в $ZnSe$), $B = 540 \pm 20 \text{ см}^{-1}$, $C = 2670 \pm 50 \text{ см}^{-1}$ (для ионов Fe^{2+} в $ZnTe$), $B = 500 \pm 18 \text{ см}^{-1}$, $C = 2242 \pm 29 \text{ см}^{-1}$ (для ионов Fe^{2+} в $CdTe$), $B = 736 \pm 10 \text{ см}^{-1}$, $C = 2900 \pm 20 \text{ см}^{-1}$ (для ионов V^{3+} в $ZnSe$), $B = 543 \pm 12 \text{ см}^{-1}$, $C = 1900 \pm 28 \text{ см}^{-1}$ (для ионов V^{3+} в $ZnTe$) и $B = 371 \pm 15 \text{ см}^{-1}$, $C = 1700 \pm 18 \text{ см}^{-1}$ (для ионов V^{3+} в $CdTe$).

5. Выявлена тенденция монотонного возрастания роли нефелоксетического эффекта для ионов V^{3+} и Fe^{2+} на подрешетке металла в ряду кубических материалов $ZnSe$, $ZnTe$, $CdTe$ по мере увеличения длины связи примесь-лиганд. Данная тенденция подтверждена для ионов V^{3+} в рутиловой фазе диоксида титана, длина V-O связи в котором составляет $\sim 0.1946\text{--}0.1983$ нм.

ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

А. Публикации в научных рецензируемых журналах, индексируемых в базах Web of Science, Scopus:

A.1. Zazymkina, D. A. Sharp luminescence system in titanium dioxide with zero-phonon transition at 1.573 eV/ D.A. Zazymkina, V. S. Krivobok, S. N. Nikolaev, D. F. Aminev, S. I. Chentsov, I. I. Minaev, E.E. Onishchenko, M.A. Chernopitssky, A. A. Narits // Journal of Luminescence. – 2022. – Т. 252. – С. 119352. Doi:[10.1016/j.jlumin.2022.119352](https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119352)

A.2. Зазымкина, Д. А. Тонкая структура перехода $^3T_1(^3H) \rightarrow ^5E(^5D)$ иона Fe^{2+} в селениде цинка/ Д. А. Зазымкина, В. С. Кривобок, Д. Ф. Аминев, Е. Е. Онищенко, В. В. Ушаков, С. И. Ченцов // Письма в ЖЭТФ. – 2023. – Т. 117. – №. 5. – С. 350–355. Doi: 10.1134/S002136402260272X

A.3. Зазымкина, Д.А. Роль нефелоксетического эффекта для иона Fe^{2+} в матрицах селенида цинка и теллурида кадмия/ Д.А. Зазымкина, В.С.Кривобок, Д.Ф.Аминев, В.В. Ушаков, А.А. Нариц, В.И. Козловский, Ю.В. Коростелин // Журнал экспериментальной и теоретической физики. - 2024. - Т. 165. - №6. - С. 757–766. Doi: 10.31857/S0044451024060014

A.4. Zazymkina, D. A. Low-temperature photoluminescence of CdTe: Fe single crystals for tunable lasers operating in mid-infrared spectral range/ D. A. Zazymkina, D. F. Aminev, V. S. Krivobok, Y. V. Korostelin, V. I. Kozlovsky //Journal of Russian Laser Research. – 2024. – Т. 45. – №. 4 – С. 404 – 410. Doi: 10.1007/s10946-024-10227-0

A.5. Zazymkina, D. A. Visible luminescence of ZnSe:Fe caused by intracenter transitions/ D. A. Zazymkina, V. S. Krivobok, D. F. Aminev, D. A., E. E. Onishchenko //Journal of Russian Laser Research. – 2024. – Т. 45. – №. 5 – С. 565–570. Doi: 10.1007/s10946-025-10245-6

Б. Тезисы докладов в сборниках трудов конференций:

Б.1. Новый люминесцентный центр, связанный с переходными элементами, в кристаллическом диоксиде титана/ Нанозифика и нанозлектроника. Труды XXVI Международного симпозиума (Нижний Новгород, 14–17 марта 2022 г.) — Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского государственного университета, 2022, Т. 2- С. 802–803.

Б.2. «Новая люминесцентная система в диоксиде титана с бесфононным переходом 1.573 эВ», Школа молодых ученых «Быстропротекающие электровзрывные, электронные и электромагнитные процессы в импульсной электронике и оптоэлектронике» (БПИО-2022), С. 36–38.

Б.3. Нефелоксетический эффект для ионов Fe^{2+} в матрицах ZnSe и CdTe. Школа молодых ученых «Быстропротекающие электровзрывные, электронные и электромагнитные процессы в импульсной электронике» 21–23 ноября 2023 г., ФИАН, Москва, С. 38–42.

Б.4. Нефелоксетический эффект для ионов Fe^{2+} в матрицах ZnSe и CdTe. Нанозифика и нанозлектроника. Труды XXVIII Международного симпозиума (Нижний Новгород, 11–15 марта 2024 г.). В 2 томах. Том 2-й. — Нижний Новгород : ИПФ РАН, 2024. — 492 с, Т. 2- С. 660–662.

Список цитируемой литературы

1. A. E. Dormidonov, K. N. Firsov, E. M. Gavrishchuk, et al., Appl. Phys. B 122, 211 (2016).
2. Y. Wang, T. T. Fernandez, N. Coluccelli, et al., Opt.Express, 25, 25193 (2017).
3. K. Li, H. Lian, R. Van Deun, M. G. Brik, Dyes and Pigments 162, 214 (2019).
4. Chr. K. Jørgensen, Progress in Inorganic Chemistry 4, 73 (1962).
5. K. Li, H. Lian, R. Van Deun et al., Dyes and Pigments 162, 214 (2019).
6. J.-H. Lim, D. Bae, A. Fong, Titanium Dioxide in Food Products: Quantitative Analysis Using ICP-MS and Raman Spectroscopy, J. Agric. Food Chem. 66 (2018) 13533–13540. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.8b06571>.
7. B. Zhao, X. Cao, R. De La Torre-Roche, C. Tan, T. Yang, J.C. White, H. Xiao, B. Xing, L. He, A green, facile, and rapid method for microextraction and Raman detection of titanium dioxide nanoparticles from milk powder, RSC Adv. 7 (2017) 21380–21388. <https://doi.org/10.1039/c7ra02520c>.
8. B. Zhao, T. Yang, Z. Zhang, M.E. Hickey, L. He, A Triple Functional Approach To Simultaneously Determine the Type, Concentration, and Size of Titanium Dioxide Particles, Environ. Sci. Technol. 52 (2018) 2863–2869. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b05403>.
9. V. Moreno, M. Zougagh, Á. Ríos, Analytical nanometrological approach for screening and confirmation of titanium dioxide nano/micro-particles in sugary samples based on Raman spectroscopy – Capillary electrophoresis, Analytica Chimica Acta. 1050 (2019) 169–175. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.10.067>.
10. A. Suchocki, S. W. Biernacki, A. Kaminska et al., J.Lumin. 102-103, 571(2003)
11. K. Li, H. Lian, R. Van Deun et al., Dyes and Pigments 62, 214 (2019).
12. G. Racah, (1942). Theory of Complex Spectra. II. Physical Review, 62(9-10), 438–462. doi:10.1103/physrev.62.438

13. S.A. Al'tshuler, B.M. Kozyrev, *Electron Paramagnetic Resonance of Compounds of Intermediate Group Elements* (Nauka, Moscow, 1972)
14. B.A. Goodman, J.B. Raynor, in: *E. S. R. of Transition Metal Complexes*, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. vol 13, eds. by H.J. Emele'us, A.G. Sharpe (1970), pp. 135–362
15. R. Krzyminiewski, Z. Kruczynski, B. Dobosz, A. Zajllc, A. Mackiewicz, E. Leporowska, S. Folwaczna, *Appl. Magn. Reson.* 40, 321 (2011)
16. L.F. Gamarra, W.M. Pontuschka, E. Amaro Jr., A.J. Costa-Filho, G.E.S. Brito, E.D. Vieira, S.M. Carneiro, D.M. Escriba, A.M.F. Falleiros, V.L. Salvador, *Mater. Sci. Eng. C* 28, 519 (2008)
17. Y. Fujita, K. Tsuchiya, S. Abe, Y. Takiguchi, S. Kubo, H. Sakurai, *Forensic Sci. Int.* 152, 39 (2005)
18. A.M. Maghraby, M.A. Ali, *Radial. Phys. Chem.* 76, 1600 (2007)
19. L.M. Moreira, A.L. Poli, J.P. Lyon, J. Saade, A.J. Costa-Filho, H. Imasato, *Camp. Biochem. Phys. B* 150, 292 (2008)
20. J.M. Kolesar, W.R. Scheiman, P.G. Geiger, K.D. Holen, A.M. Traynor, D.B. Alberti, J.P. Thomas, C.R. Chitambar, G. Wilding, W.E. Antholine, *J. Inorg. Biochem.* 102, 693 (2008)
21. Hoang, L. M., & Baranowski, J. M. (1977). Absorption and luminescence of V (d3) in II–VI compound semiconductors. *Physica Status Solidi (b)*, 84(1), 361–365. doi:10.1002/pssb.2220840138
22. E.-L. Andreici Etimie, N. M. Avram, and M. G. Brik, *Opt. Mater.:* X 16, 100188 (2022).
23. *Molecular Electronic Structures of Transition Metal Complexes II. Structure and Bonding*, ed. by D. Mingos, P. Day and J. Dahl, Springer, Berlin (2011).
24. L. Lang, M. Atanasov and F. Neese, *J. Phys. Chem. A* 124, 1025 (2020).
25. C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry* (4th ed.), Prentice Hall, Hoboken (2012).