

ОТЗЫВ

официального оппонента доктора физико-математических наук, доцента Смирнова Михаила Сергеевича, профессора кафедры оптики и спектроскопии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет» на диссертацию **Зазымкиной Дарьи Александровны «Оптические свойства ионов Fe и V в широкозонных материалах кубической сингонии»**, представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертационная работа Зазымкиной Д.А. посвящена изучению закономерностей проявления нефелоксетического эффекта в оптических свойствах ионов переходных металлов в полупроводниковых кристаллических матрицах. В работе сочетаются как современные экспериментальные методики низкотемпературной оптической люминесцентной спектроскопии, включая время-разрешённую люминесценцию, так и теоретические оценки многоэлектронных поправок в нефелоксетический эффект, осуществлённые в рамках теории кристаллического поля. **Актуальность данного исследования** определяется требованиями современной оптоэлектроники к созданию новых высокоэффективных активных сред для перестраиваемых лазеров среднего ИК-диапазона, разработке новых люминесцентных маркеров для медицины и пищевого сектора промышленности и не вызывает сомнений.

Непосредственные расчёты из первых принципов в ряде случаев позволяют установить закономерности в энергетической структуре, спектрах поглощения и излучения атомов и ионов при встраивании их в полупроводниковые матрицы. Тем не менее даже в настоящий момент они остаются весьма трудоёмкими и не обеспечивают высокой точности для тяжёлых элементов. В таком случае учёт нефелоксетического эффекта позволяет уточнить расчёты спектров излучения в рамках теории кристаллического поля. В диссертационной работе осуществлено исследование двух ионов: Fe^{2+} и V^{3+} с различной электронной конфигурацией d оболочки, установлены фундаментальные закономерности влияния электронной конфигурации на нефелоксетический эффект. **Научная новизна** исследования подтверждается восполнением существенных пробелов в литературе: автором впервые определены параметры Рака для системы ZnSe:Fe на основе выявленных бесфононных линий, последовательно изучены эффекты, влияющие на спектры ионов ванадия в ZnSe и CdTe, а также представлены новые экспериментальные данные по малоизученным системам CdTe:Fe и $TiO_2:V$. Работа Зазымкиной Д.А. представляет собой **завершенное научное исследование**, как с фундаментальной точки зрения (понимание механизмов формирования электронного спектра примесных центров), так и с практической (новые экспериментальные данные о системах).

Диссертационная работа Зазымкиной Д.А. включает введение, пять глав, заключение и список использованных источников. Общий объем диссертации составляет 130 страниц, с 63 рисунками и 7 таблицами. В процессе написания автором было использовано и проанализировано 137 литературных источников.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи, определена научная новизна и практическая значимость проведенных исследований, представлены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена обзору литературы по электронным спектрам ионов переходных элементов в кристаллических матрицах, обсуждается роль симметрии кристаллической решетки в расщеплении электронных оболочек, рассматриваются основы теории кристаллического поля и суть нефелоксетического эффекта, представлена классификация d-орбиталей, методы оценки параметров теории с формулами, описаны этапы расчетов, особенности учета спин-орбитального взаимодействия.

Во второй главе описаны методы и экспериментальная техника регистрации спектров низкотемпературной фотолюминесценции, структурные свойства образцов – монокристаллического ZnSe, CdTe, легированных ионами Fe^{2+} , и микрокристаллического анатаза (TiO_2) с примесью ванадия.

В третьей главе рассматриваются материалы, легированные ионами Fe^{2+} , такие как ZnSe, CdTe, ZnTe и TiO_2 , особое внимание уделяется исследованию Fe^{2+} в ZnSe. Обнаружен бесфононный переход ${}^3T_1({}^3H) \rightarrow {}^5E({}^5D)$ при 5 К в районе 1.383 эВ, спектры при 10 К позволяют определить шесть компонент тонкой структуры, вызванных спин-орбитальным взаимодействием, и уточнить параметры межэлектронного взаимодействия $B \approx 600 \pm 15 \text{ см}^{-1}$ и $C \approx 2733 \pm 18 \text{ см}^{-1}$, а также оценить нефелоксетический эффект $\beta_1 \approx 0.788$. Зафиксированы высокоэнергетические линии около 1.85 эВ, 2.03 эВ и 2.17 эВ, соответствующие переходам ${}^3T_2({}^3H) \rightarrow {}^5E({}^5D)$, ${}^3A_1({}^3G) \rightarrow {}^5E({}^5D)$, ${}^3A_2({}^3F) \rightarrow {}^5E({}^5D)$. В системах с CdTe зарегистрированы аналогичные линии ${}^3T_1({}^3H) \rightarrow {}^5E({}^5D)$ и ${}^3T_1({}^3H) \rightarrow {}^5T_2({}^5D)$ иона Fe^{2+} в матрице CdTe в районе 1.22 эВ и 0.9 эВ, соответственно. Представлены и проанализированы опубликованные ранее экспериментальные данные по фотолюминесценции ионов Fe^{2+} в решетке ZnTe. Отмечено, что система $TiO_2:Fe$ является противоречивой с точки зрения имеющихся данных о симметрии окружения примесного центра.

В четвертой главе сделан краткий обзор опубликованных ранее данных о структуре центров и спектральных свойствах ионов V^{2+} и V^{3+} в системах ZnSe, CdTe, ZnTe и TiO_2 , представлены, новые экспериментальные данные и теоретические оценки нефелоксетического эффекта. Отмечаются противоречия в спектроскопических данных в системах CdTe: V^{2+} и V^{3+} , ZnSe: V^{2+} и V^{3+} и в системе ZnTe: V^{3+} .

Методами стационарной и время-разрешённой фотолюминесценции для микрокристаллического TiO_2 обнаружена новая полоса люминесценции с бесфононным переходом около 1.573 эВ при гелиевой температуре и фононной полосой в области 1.56-1.25 эВ. Подтверждена единая природа этих полос свечения методами спектроскопии возбуждения и кинетики затухания люминесценции. Предположен внутрицентровый характер люминесценции на основании величины времени затухания свечения, достигающее 70-400 мкс при температуре 5 К.

В пятой главе систематизированы данные об оценке величины нефелоксетического эффекта для всех систем, включая расчеты волновых функций и параметров Рака B_0 и C_0 для свободных ионов. Продемонстрировано, что с ростом массы элементов и усложнением структуры нефелоксетический эффект усиливается: TiO_2 , ZnSe, ZnTe, CdTe. Также выделена зависимость эффекта от длины связи, ширины запрещенной зоны, ионности связей, а исследование ионов V^{3+} и Fe^{2+} позволяет уточнить параметры спектров, а также количественно оценить роль многоэлектронных корреляционных эффектов взаимодействия с лигандами.

В заключении сформулированы выводы и подведены итоги диссертационной работы.

К наиболее важным результатам, обладающим научной **новизной**, можно отнести:

1. Впервые в спектрах люминесценции рутила обнаружена структурированная полоса, соответствующая переходу между оболочками 3F и 3P иона V^{3+} , расщепленными кристаллическим полем, причём бесфононная компонента этого перехода расположена в районе около 1.573 эВ при температуре 5К.
2. Впервые в спектрах низкотемпературной фотолюминесценции выявлены бесфононные компоненты перехода ${}^3T_1({}^3H) \rightarrow {}^5E({}^5D)$ для иона Fe^{2+} в матрицах CdTe и ZnSe, причём в ZnSe:Fe обнаружена и описана тонкая структура этого перехода, обусловленная спин-орбитальным взаимодействием второго порядка.
3. Использование новых экспериментальных данных о положении бесфононной компоненты позволило уточнить параметры Рака для ионов Fe^{2+} в матрицах ZnSe и CdTe;
4. Исследована роль нефелоксетического эффекта при формировании электронного спектра ионов V^{3+} и Fe^{2+} в кристаллических матрицах CdTe, ZnTe, ZnSe и TiO_2 , а также экспериментально продемонстрирована тенденция, связывающая величину нефелоксетического эффекта с длиной связи.

В работе использован широкий набор современных методов, включающих стационарную и время-разрешённую люминесцентную спектроскопию, спектроскопию возбуждения, спектроскопию комбинационного рассеяния, рентгеновскую дифрактометрию и электронную микроскопию, чем и определяется **достоверность результатов и обоснованность научных положений и выводов, представленных в диссертации**. Спектроскопические и структурные данные многократно воспроизводились для всех исследованных материалов. Кроме того, применялись надёжные и апробированные методы математического моделирования, такие как расчеты в рамках теории кристаллического поля, а также анализ с использованием теории групп для определения разрешенных и запрещенных переходов. Эти методы позволяют проверять правильность и применимость полученных моделей, а интерпретация экспериментальных данных не противоречит существующим теоретическим представлениям и литературным источникам. **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.

Диссертационная работа Зазымкиной Д.А. представляет собой комплексное исследование важной задачи – механизмы формирования электронного спектра примесного иона в кристаллической решетке. Работа носит законченный, фундаментальный характер, ее результаты корректны, имеют научную новизну, а вынесенные на защиту научные Положения обоснованы.

Несмотря на это можно сформулировать ряд замечаний к диссертационной работе:

1. Непонятно, каким образом влияет на вероятности внутрицентровых излучательных переходов изменение параметров кристаллического поля в ряду кристаллов CdTe, ZnTe, ZnSe, TiO_2 ?
2. Как видно из материалов диссертации даже при температуре менее 10 К вклад бесфононных линий в спектр люминесценции незначителен, а спектры излучения преимущественно формируются фонными повторениями. Практическое применение исследуемых материалов в качестве сред для лазеров предполагает более высокие температуры – какова роль электрон-фононного взаимодействия в формировании спектров излучения при 300 К?
3. При исследовании нефелоксетического эффекта в ZnSe:Fe осуществлён расчёт первой поправки спин-орбитального взаимодействия (стр. 49). В тексте отсутствуют ссылки на

представленные в тексте диссертации формулы. Хотелось бы услышать комментарии по поводу методики расчёта этих поправок.

4. В тексте присутствует заметное количество опечаток и неточностей. Например, стр. 31, подпись к рисунку “Ph” – Водород обозначается прописной; после формул “Где” написано с красной строки и большой буквы; стр. 50 половина предложения начинается с красной строки; десятичная точка в одном предложении может быть обозначена точкой и запятой (стр. 51); подпись к рисунку и рисунок 3.18 находятся на разных страницах.

Перечисленные замечания не являются принципиальными и не снижают общего приятного впечатления от написанного текста. Диссертация выполнена на высоком уровне. Содержание работы соответствует паспорту специальности 1.3.8 - «Физика конденсированного состояния». Автореферат и название диссертации правильно отражают её содержание. Диссертационная работа Зазымкиной Дарьи Александровны «Оптические свойства ионов Fe и V в широкозонных материалах кубической сингонии» удовлетворяет всем требованиям к кандидатским диссертациям, установленным “Положением о присуждении ученых степеней”, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г., а её автор – Зазымкина Дарья Александровна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. «Физика конденсированного состояния».

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук, доцент, профессор Кафедры оптики и спектроскопии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет»

Смирнов Михаил Сергеевич

«27» февраля 2026г.

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Воронежский государственный университет»,
394018, Россия, г. Воронеж, Университетская площадь, 1,
Тел.: +7-910-348-94-16
Email: smirnov_m_s@mail.ru

Список основных работ оппонента д.ф.-м.н. М.С. Смирнова по теме защищаемой диссертации в рецензируемых научных изданиях за 5 лет:

1. Structural and optical properties of Ag₂S/SiO₂ core/shell quantum dots / A.S. Perepelitsa, O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov, T.S. Kondratenko, I.G. Grevtseva, S.V. Aslanov, V.Y. Khokhlov // J of Luminescence. – 2021. – V. 231. – P. 117805-1-9 <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117805>
2. Colloidal Ag₂S/SiO₂ core/shell quantum dots with IR luminescence / O.V. Ovchinnikov, S.V. Aslanov, M.S. Smirnov, A.S. Perepelitsa, T.S. Kondratenko, A.S. Selyukov, I.G. Grevtseva // Optical Materials Express. – 2021. – V. 11, №1. – P. 89-104.
3. Temperature effects and mechanism of IR luminescence of colloidal Ag₂Se QDs passivated with 2-mercaptopropionic acid / I.G. Grevtseva, O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov, S.V. Aslanov, V.N. Derepko, A.S. Perepelitsa, T.S. Kondratenko // Journal of Luminescence. – 2023. – V. 257. – P. 119669-1-7. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2023.119669>
4. Size effect features and mechanism of luminescence of colloidal PbS quantum dots, passivated with thioglicolic acid / I.G. Grevtseva, T.A. Chevychelova, O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov, T.S. Kondratenko, V.Y. Khokhlov, A.I. Zvyagin, M.S. Astashkina, K.S. Chirkov // Optical and Quantum electronics. – 2023. – V. 55, № 5. – P. 433-1-17. <https://doi.org/10.1007/s11082-023-04658-3>
5. Emission behaviour of CdTe/SiO₂ core/shell quantum dots in external electric field / D.S. Daibagya, S.A. Ambrozevich, I.A. Zakharchuk, A.V. Osadchenko, M.S. Smirnov, O.V. Ovchinnikov, A.S. Selyukov // Optical Materials. – 2024. – V. 150. – Art.№ 115297. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2024.115297>
6. Photoluminescence Intensity Enhancement and Stability in CdTe/SiO₂ Quantum Dots through Water Molecule Adsorption and Trap Passivation / D.S. Daibagya, I.A. Zakharchuk, S.A. Ambrozevich, M.S. Smirnov, A.V. Osadchenko, O.V. Ovchinnikov, A.S. Selyukov // Karbala International Journal of Modern Science. – 2024. – V. 10, Iss. 4. – Art. 5. <https://doi.org/10.33640/2405-609X.3378>
7. Enhanced photoluminescence of CdTe/SiO₂ quantum dots: Impact of ambient conditions and laser excitation regime on surface trap passivation / D.S. Daibagya, S.A. Ambrozevich, M.S. Smirnov, O.V. Ovchinnikov, A.V. Osadchenko, I.A. Zakharchuk, A.S. Selyukov // Materials Letters. – 2025. – V. 398. – Art. 138968. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2025.138968>