

ОТЗЫВ

официального оппонента кандидата физико-математических наук Калинушкина Виктора Петровича 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

Диссертация Зазымкиной Д.А. посвящена последовательному анализу физических характеристик примесных ионов переходных металлов в полупроводниковых кристаллических решетках. Методологическую основу работы составляет оптическая спектроскопия, проведенная в условиях низких (гелиевых) температур, что позволило автору детально охарактеризовать внутрицентровые электронные переходы в 3d-оболочке примесей за счет обнаружения бесфононных переходов. Полученные результаты послужили фундаментом для теоретического рассмотрения многоэлектронных корреляций и уточнения параметров нефелоксетического эффекта в рамках теории кристаллического поля. Высокая актуальность выбранного направления продиктована потребностями современной высокотехнологичной индустрии: от совершенствования твердотельных лазеров среднего ИК-диапазона до создания биомедицинских сенсоров и люминесцентных маркеров для пищевой промышленности.

Для достижения этих целей требуется понимание механизмов формирования электронных спектров таких ионов, находящихся в окружении ионов кристаллической решетки. Традиционная теория кристаллического поля, описывающая спектры в рамках приближения одиночного иона под действием поля решетки с определенной симметрией, имеет существенное расхождение с экспериментальными данными. Современные ab-initio расчеты позволяют получить более точную информацию о структуре и спектрах, однако их применение осложнено учетом многоэлектронных эффектов. В этом контексте большое значение имеет нефелоксетический эффект, связанный с расширением электронных d-орбиталей при внедрении иона в решетку, что приводит к уменьшению параметров электростатического взаимодействия Рака и перестройке спектра. Исследование нефелоксетического эффекта важно для точности определения параметров кристаллического поля, таких как Dq , B и C , а также для оценки степени ковалентности и роли лигандов, что особенно актуально для ионов с разной степенью заполнения d-оболочек, например Fe^{2+} и V^{3+} , имеющих шесть и два электрона на внешней оболочке, соответственно. В рамках работы анализируются системы, наиболее важные с практической точки зрения, такие как $ZnSe:Fe$, $CdTe:Fe$, а также $TiO_2:V$, при этом особое внимание уделяется экспериментальным исследованиям и спектроскопии при низких температурах, необходимым для выявления бесфононных линий и точного определения параметров задачи. Исследование нефелоксетического эффекта в данных системах позволяет не только уточнить механизмы формирования электронных уровней, но и оценить влияние кристаллической решетки на структуру ионных центров, что имеет важное значение для развития современных оптоэлектронных технологий.

В совокупности представленное исследование Зазымкиной Д.А. является фундаментально значимым и практически ориентированным трудом, вносящим вклад в современную физику конденсированного состояния. Диссертационная работа Зазымкиной Д.А. состоит из введения, пяти глав, заключения и библиографического списка. Общий объем работы составляет 130 страниц, с 63 рисунками, 7 таблицами и 137 литературными источниками.

Во введении автор аргументирует выбор темы и её актуальность, четко определяет цель исследования и диапазон решаемых задач, а также приводит научную ценность и прикладной потенциал полученных результатов. Наряду с этим во введении сформулированы положения, представляемые к защите, и приведена общая логика построения диссертации.

В первой главе представлен обзор профильной литературы, в котором анализируется специфика электронных спектров ионов переходных металлов в кристаллических решетках. Автор подробно рассматривает влияние симметрии решетки на расщепление уровней энергии, излагает фундаментальные принципы теории кристаллического поля и физическую природу нефелоксетического эффекта. Особое внимание уделено классификации d-орбиталей и детальному описанию расчетного аппарата: приведены математические формулы для оценки параметров, этапы вычислительных процедур, а также специфика учета спин-орбитального взаимодействия.

Вторая глава содержит описание экспериментальной базы и объектов исследования. В ней охарактеризованы материалы и экспериментальные установки, задействованные для регистрации спектров низкотемпературной фотолюминесценции, спектров возбуждения люминесценции, исследования комбинационного рассеяния света и микроскопии). Приведены физико-химические свойства исследуемых образцов, в качестве которых выступали монокристаллы ZnSe и CdTe, легированные ионами Fe²⁺, а также порошкообразные структуры диоксида титана в фазе анатаза с примесными центрами ванадия.

Третья глава посвящена детальному анализу полупроводниковых материалов (ZnSe, CdTe, ZnTe и TiO₂), легированных ионами Fe²⁺, при этом центральное место занимает исследование системы ZnSe:Fe. В ходе прецизионных измерений при температуре 5 К в области 1,383 эВ был зафиксирован бесфонный переход ${}^3T_1({}^3H) \rightarrow {}^5E({}^3D)$. Анализ спектров при 10 К позволил идентифицировать шесть компонент тонкой структуры, обусловленных спин-орбитальным взаимодействием, что дало возможность уточнить параметры межэлектронного взаимодействия ($B \approx 600 \pm 15 \text{ см}^{-1}$, $C \approx 2733 \pm 18 \text{ см}^{-1}$) и рассчитать величину нефелоксетического эффекта ($\beta_1 \approx 0,788$). Кроме того, автором обнаружены ранее не наблюдавшиеся высокоэнергетические линии в районах 1,85 эВ, 2,03 эВ и 2,17 эВ, отнесенные к переходам с уровней ${}^3T_2({}^3H)$, ${}^3A_1({}^3G)$ и ${}^3A_2({}^3F)$ на основное состояние ${}^5E({}^3D)$, соответственно. При изучении кристаллов CdTe выявлены переходы для иона Fe²⁺ в областях 0,9 эВ и 1,22 эВ. Расчеты в рамках теории кристаллического поля позволили уточнить параметры Рака для ионов Fe²⁺ в CdTe - $B = 500 \text{ см}^{-1}$, $C = 2242 \text{ см}^{-1}$; и величину нефелоксетического эффекта $\beta_1 = 0.778$. В главе также систематизированы литературные данные по фотолюминесценции системы ZnTe:Fe и рассмотрены проблемные вопросы интерпретации симметрии в TiO₂:Fe, где неоднозначность существующих моделей указывает на необходимость дальнейшего изучения роли железа в этой матрице. Суммируя результаты главы, автор представляет целостную картину спектроскопических свойств ионов Fe²⁺, раскрывая механизмы их взаимодействия с кристаллическим окружением и принципы формирования энергетических уровней.

Четвёртая глава посвящена изучению ионов ванадия в зарядовых состояниях V²⁺ и V³⁺ в кристаллических матрицах ZnSe, CdTe, ZnTe и TiO₂. В работе проведён пересмотр литературных данных, дополненный новыми экспериментальными результатами и расчётами нефелоксетического эффекта. В разделе, описывающем систему ZnSe:V, автор

разрешает существующие в литературе противоречия при идентификации спектральных полос. Это уточнение позволило корректно рассчитать параметры Рака и определить величину нефелоксетического эффекта для обоих состояний $\beta_1 = 0.89$ для ZnSe:V^{2+} и $\beta_1 = 1.077$ для ZnSe:V^{3+} . Также проанализированы литературные данные для матриц CdTe:V . Здесь также выявлена интерференция спектров ионов разной валентности. На основе анализа переходов определены параметры Рака $B = 371 \text{ см}^{-1}$ и $C = 1700 \text{ см}^{-1}$ и величина нефелоксетического эффекта $\beta_1 = 0.488$ для CdTe:V^{3+} . В системе ZnTe:V , идентифицированы две полосы с максимумами $0,31 \text{ эВ}$ и $0,93 \text{ эВ}$ и получены значения параметров Рака ($B = 543 \text{ см}^{-1}$, $C = 1900 \text{ см}^{-1}$) и величины нефелоксетического эффекта $\beta_1 = 0,62$. Завершающий раздел описывает обнаружение в порошках TiO_2 анатазной и рутиловой фазы новой люминесцентной системы с узким бесфононным переходом ($1,573 \text{ эВ}$). Для эффективной регистрации данной системы необходимо использовать оптическое возбуждение с энергией квантов ниже порога межзонных переходов TiO_2 . Высокий внутренний квантовый выход в данном случае обеспечивается квазирезонансным возбуждением через внутрицентровые состояния, формируемые линией поглощения в области $3,1 \text{ эВ}$. Согласно данным энергодисперсионного анализа (EDX), ключевым элементом, ответственным за формирование центра, является примесь ванадия. Получены параметры Рака (при учете более высокой симметрии): $B = 826 \text{ см}^{-1}$ и $C = 3729 \text{ см}^{-1}$ и нефелоксетический эффект $\beta_1 = 1.077$.

В пятой главе проведены оценки нефелоксетического эффекта для всех систем с расчетами волновых функций и параметров Рака B_0 и C_0 для свободных ионов. Проведен расчет радиальных частей волновых функций, позволяющий уточнить существующие литературные данные о параметрах свободных ионов V^{3+} и Fe^{2+} . Анализ показывает, что с увеличением массы элементов и усложнением структур эффект усиливается: TiO_2 , ZnSe , ZnTe , CdTe . Также выявлена зависимость нефелоксетического эффекта от характеристик связи, ширины запрещенной зоны и ионности связей в материале. Система рассматривается как частица в трехмерной потенциальной яме, ширину которой определяет длина связи, а глубину - ширина запрещенной зоны. Исследование ионов V^{3+} и Fe^{2+} помогает уточнить параметры спектров и количественно оценить вклад многоэлектронных эффектов взаимодействия с лигандами.

В заключении подведены основные итоги и сделаны выводы диссертационной работы.

Основные научные результаты работы, характеризующиеся новизной и теоретической значимостью:

1. Впервые идентифицирована структурированная полоса люминесценции, соответствующая внутрицентровым переходам между уровнями ^3F и ^3P иона V^{3+} в кристаллическом поле. Установлено точное положение бесфононной компоненты данного перехода — $1,573 \text{ эВ}$ (при 5 K).
2. В спектрах низкотемпературной фотолюминесценции систем CdTe:Fe и ZnSe:Fe впервые обнаружены бесфононные линии перехода $^3\text{T}_1(^3\text{H}) \rightarrow ^5\text{E}(^5\text{D})$. Для системы ZnSe:Fe детально описана тонкая структура этого перехода, вызванная эффектами спин-орбитального взаимодействия второго порядка.
3. На основе полученных экспериментальных данных о положении бесфононных линий произведен перерасчет параметров межэлектронного взаимодействия (параметров Рака) для ионов Fe^{2+} в матрицах ZnSe и CdTe ;

4. Выявлена роль нефелоксетического эффекта в формировании электронных состояний ионов V^{3+} и Fe^{2+} в ряду матриц CdTe, ZnTe, ZnSe и TiO_2 . Экспериментально обоснована корреляция между величиной данного эффекта и параметрами (длиной связи) кристаллической решетки.

Достоверность полученных результатов и обоснованность научных выводов диссертации базируются на применении комплексного методического подхода. Экспериментальная часть работы опиралась на использование современных взаимодополняющих методов: низкотемпературной спектроскопии фотолюминесценции и её возбуждения, комбинационного рассеяния света (КРС), рентгеновской дифрактометрии и электронной микроскопии. Высокая степень воспроизводимости данных подтверждена на всех типах исследованных материалов. Теоретическая интерпретация выполнена с использованием апробированного математического аппарата — расчетов в рамках теории кристаллического поля и теоретико-группового анализа симметрии электронных переходов. Полученные модели находятся в строгом соответствии с фундаментальными физическими представлениями и не противоречат накопленным литературным сведениям.

Основные результаты исследования прошли апробацию в 9 печатных работах, среди которых 5 статей в ведущих научных изданиях, индексируемых в международных базах Web of Science и Scopus, а также 4 тезиса докладов на профильных конференциях.

В целом диссертация Зазымкиной Д.А. является глубоким фундаментальным исследованием механизмов формирования электронного спектра примесных центров. Работа отличается внутренней логикой и завершенностью, а научная новизна и доказательность положений, выносимых на защиту, не вызывают сомнений.

Тем не менее при детальном изучении диссертации был выявлен ряд недостатков, к числу наиболее существенных из которых относятся следующие:

1. В диссертации исследуются образцы ZnSe:Fe, легированные железом с помощью высокотемпературной диффузии. В этих образцах имеется достаточно большая часть кристалла, практически не содержащая ионов железа. В такой ситуации желательно, для подтверждения принадлежности линий люминесценции, которые связываются в работе с люминесценцией ионов железа, привести спектры областей исследуемого кристалла, в которой железа практически нет. В данной работе эта информация отсутствует.

2. На стр.29 диссертации сообщается, что в работе исследуются кристаллы ZnSe:Fe, легированные железом в атмосферах аргона и цинка. Так же отмечается, что «имелась возможность проследить взаимодействие железа с фоновыми примесями или дефектами». Однако никакой информации о влиянии атмосферы легирования и (или) фоновых примесей на спектры люминесценции в диссертации нет. При этом в цитируемой автором работе (№47) сообщалось о влиянии атмосферы легирования на низкотемпературную люминесценцию ионов железа в ZnSe в диапазоне 0.6-0.7эВ.

3. Можно так же отметить ряд недостатков в оформлении диссертации. Так, в ней приводится большое число спектров люминесценции из других работ. Они располагаются часто рядом со «собственными» спектрами. В тексте диссертации не указано, что если в надписи рисунка есть цифровая ссылка, то это – результат других работ, если такой ссылки нет- то «собственный» результат. Параграф 3.3 посвящен на основании

экспериментальных результатов других авторов уточнению параметров Рака ионов железа для кристаллов ZnTe:Fe, однако описание этих образцов в диссертации отсутствует.

Указанные замечания не снижают ценность работы. Принадлежность линий люминесценции, используемых автором для расчетов, ионам железа достаточно обоснована и в самой диссертации. Кроме того, корреляция пространственного распределения ключевой для диссертации линии в районе 1.2 эВ с концентрацией железа была установлена ранее (Краткие сообщения по физике №7, 2019 г.). Замечание же по желательности исследования влияния на расщепление уровней ионов железа в кристаллах ZnSe носит скорее рекомендательный характер.

Диссертация Зазымкиной Д.А. соответствует специальности 1.3.8 - «Физика конденсированного состояния»). Заявленная тема полностью раскрыта и корректно соотносится с материалами автореферата.

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 учёных степеней, утверждённым 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:

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

Калинушкин Виктор Петрович

« 13 » февраля 2026г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр
«Институт общей физики им. А.М. Прохорова
Российской академии наук»
119991 ГСП-1, г. Москва, ул. Вавилова, д. 38,
тел. 8 985 767 47 21
Email: vkalin@kapella.gpi.ru

Список основных работ оппонента к.ф.-м.н. В.П. Калинушкина по теме защищаемой диссертации в рецензируемых научных изданиях за 5 лет:

1. Kalinushkin V., Uvarov O., Mironov S., Nartov K., Il'ichev N., Studenikin M., Gavrischuk, E., Timofeeva N., Rodin S., Gladilin A., "Influence of doping time on spatial distribution of luminescence intensity in ZnSe:Fe", *Journal of Luminescence*, 2021, v.231, 117795, <https://doi.org/10.1016/j.jlum.2020.117795>, Q1. WOS:000609091600005 Н.Н. Ильичев,
2. В.П. Калинушкин, А.А. Гладилин, О.В. Уваров, С.А. Миронов, М.И. Студеникин, В.А. Чапнин, Н.А. Тимофеева, Е.М. Гаврищук, С.А. Родин, В.Б. Иконников, Г.Г. Новиков, «Исследование пространственного распределения люминесценции в диапазоне 0.44-0.75мкм CVD-ZnSe, легированного алюминием и железом», *Физика и техника полупроводников*, 2021, том 55, вып. 5, стр. 410, <https://doi.org/10.21883/FTP.2021.05.50829.9614>
3. Aminev D.F., Pruchkina A.A., Krivobok V.S., Gladilin A.A., Kalinushkin V.P., Ushakov V.V., Chentsov S.I., Onishchenko E.E., Kondrin M.V. "Optical marker of intrinsic point defects in ZnSe:Fe", *Optical Materials Express*, 2021, v. 11, 2, p.p. 210-218, <https://doi.org/10.1364/OME.413374>, Q2. WOS:000639366500001
4. N. Il'ichev, A. Sidorin, G. Gulyamova, V. Tumorin, P. Pashinin, V. Kalinushkin, S. Mironov, E. Gavrischuk, A. Gladilin, M. Chukichev Quenching effect of upper laser level lifetime of Fe²⁺ ions in ZnSe by free electrons, *Journal of Luminescence*, 2021, v.232, 118363, <https://doi.org/10.1016/j.jlum.2021.118363>, Q1, WOS:000696762000006
5. Ильичев Н.Н., Калинушкин В.П., Гулямова Э.С., Миронов С.А., Студеникин М.И., Туморин В.В., Пашинин П.П. Особенности концентрационного тушения люминесценции Fe²⁺ в монокристалле ZnSe. // *Квантовая электроника*. – 2023. т. 53, № 5, с.395-400.
6. V.P.Kalinushkin, M.S.Storozhevykh, M.I.Studenikin, S.A.Mironov, N.N.Il'ichev, E.M.Gavrischuk, V.B.Ikonnikov, D.V.Savin, M.V.Chukichev. Effect of copper doping on the lifetime of the upper 5T₂ laser level of the iron ion in ZnSe. *Applied Physics B: Lasers and Optics*. -2024. 130 (3) DOI: 10.1007/S00340-024-08187-Z.
7. V.P.Kalinushkin, A.A.Gladilin, O.V.Uvarov, S.A.Mironov, N.N.Il'ichev, M.I.Studenikin, M.S.Storozhevykh, E.M.Gavrischuk, V.B.Ikonnikov, N.A.Timofeeva. Luminescence Characteristics of Chromium-Doped by High-Temperature Diffusion CVD-ZnSe. *Semiconductors* - 2024. V. 58, p. 315–322. DOI: 10.1134/S1063782624040067.
8. Yuryev V. A., Uvarov O. V., Yuryeva T. V., Kalinushkin V. P. Application of confocal laser scanning microscopy to investigation of micro crystals in transparent amorphous media: photoluminescence tomography and spectroscopy of CdZnSSe crystallites in historical silicate glass/ // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2025, v. 648, 123296; doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2024.123296; Q2. Impact Factor: 3.2.