

УТВЕРЖДАЮ

Проректор МГУ имени М.В. Ломоносова

профессор

А.А. Федянин

» февраль 2026 г.

### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова» на диссертационную работу 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 свойств ионов переходных металлов в кристаллических решетках полупроводников методами оптической спектроскопии. В ходе экспериментов при гелиевых температурах исследованы внутривалентные переходы в 3d-оболочке примесных ионов. На основе этих данных проведено теоретическое изучение нефелоксетического эффекта и многоэлектронных поправок в рамках теории кристаллического поля.

Развитие современной оптоэлектроники тесно связано с использованием полупроводниковых материалов, легированных ионами переходных металлов. Ключевые прикладные задачи подразделяются на две группы: модернизация перестраиваемых лазеров среднего ИК-диапазона и разработка люминесцентных маркеров для нужд биомедицины и пищевой индустрии. Прогресс в этих областях требует уточнения моделей электронного спектра ионов в кристаллическом поле лигандов. Классическая теория кристаллического поля, рассматривающая одиночный ион в поле с симметрией решетки, сегодня не обеспечивает необходимой точности описания. В то же время возможности прямых ab-initio расчетов ограничены, особенно для матриц с тяжелыми элементами, где критически возрастает роль многоэлектронных эффектов (корреляционных, обменных и спин-орбитальных). В связи с этим актуальным остается применение методов теории кристаллического поля с учетом нефелоксетического эффекта, отражающего ковалентный характер связи металл-лиганд. Поскольку нефелоксетический эффект обусловлен многоэлектронными взаимодействиями, его выраженность может определяться конфигурацией d-оболочки. Для выявления тенденций изменения величины нефелоксетического эффекта в работе проведено сравнительное исследование ионов с различной степенью заполнения:  $Fe^{2+}$  ( $d^6$ ) и  $V^{3+}$  ( $d^2$ ). Анализ современного состояния проблемы показал, что, несмотря на использование системы ZnSe:Fe в серийных перестраиваемых лазерах и детальное изучение перехода  ${}^5T_2$  ( ${}^5D$ )  $\rightarrow$   ${}^5E$  ( ${}^5D$ ) (определяющего параметр Dq), в литературе отсутствуют данные о бесфононных линиях, необходимых для расчета параметров Рака В,С. Для ZnSe:V и CdTe:V: накоплен значительный массив данных по ИК-спектроскопии, однако влияние нефелоксетического эффекта на формирование их спектров ранее последовательно не изучалось. Системы CdTe:Fe и TiO<sub>2</sub>:V практически не описаны и являются интересными с точки зрения

экспериментального исследования. Изучению оптических свойств вышеуказанных материалов и посвящена работа Зазымкиной Д.А.

### Структура и содержание диссертации

Диссертация Зазымкиной Д.А. состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 130 страницах, содержит 63 рисунка и 7 таблиц. Список литературы включает 137 источников.

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

Первая глава посвящена обзору литературы по электронному спектру ионов переходных элементов в кристаллических матрицах. Обсуждается роль симметрии в расщеплении электронных оболочек, рассматриваются основы теории кристаллического поля и особенности нефелоксетического эффекта. Представлена классификация d-орбиталей, рассматривается теория кристаллического поля и методы оценки параметров теории с приведением соответствующих формул. Описаны основные этапы расчетов в рамках теории кристаллического поля, особенности учета спин-орбитального взаимодействия и параметры Рака. Рассмотрен нефелоксетический эффект, история исследования и методика количественной оценки. Предложена расширенная формула параметра нефелоксетического эффекта, учитывающая оба параметра Рака — В и С. Качественным признаком этого эффекта служит уменьшение значений интегралов Слэтера и параметров Рака вследствие растяжения радиальной части волновой функции.

Во второй главе приведено описание использованных материалов и установки для измерения спектров низкотемпературной фотолюминесценции (ФЛ). Указаны основные свойства всех исследуемых в работе образцов: кристаллического ZnSe и CdTe, легированных Fe, и порошков анатазной фазы TiO<sub>2</sub>.

В третьей главе рассматриваются материалы, легированные ионами железа Fe<sup>2+</sup>, такие как ZnSe, CdTe, ZnTe и TiO<sub>2</sub>. Особое внимание уделяется изучению иона Fe<sup>2+</sup> в матрице ZnSe. Сообщается об обнаружении бесфононного перехода  ${}^3T_1({}^3H) \rightarrow {}^5E({}^5D)$  при температуре 5 К в области 1.383 эВ. Спектры фотолюминесценции, записанные при 10 К, показывают шесть компонент, соответствующих бесфононным переходам между уровнями  ${}^3T_1({}^3H) \rightarrow {}^5E({}^5D)$ , вызванными спин-орбитальным взаимодействием. Полученные экспериментальные данные и теоретические расчёты позволили уточнить параметры межэлектронного взаимодействия для Fe<sup>2+</sup> в ZnSe, а именно:  $B \approx 600 \pm 15 \text{ см}^{-1}$  и  $C \approx 2733 \pm 18 \text{ см}^{-1}$ . На их основе также рассчитана величина нефелоксетического эффекта  $\beta_1 \approx 0.788$ . Дополнительно зарегистрированы высокоэнергетические линии: около 1.85 эВ, соответствующие переходу  ${}^3T_2({}^3H) \rightarrow {}^5E({}^5D)$ , и 2.17 эВ — переходу  ${}^3A_1({}^3G) \rightarrow {}^5E({}^5D)$ . Обнаружены линии, связанные с переходами  ${}^3T_1({}^3H) \rightarrow {}^5E({}^5D)$  и  ${}^3T_1({}^3H) \rightarrow {}^5T_2({}^5D)$  в Fe<sup>2+</sup> в матрице CdTe. Таким образом, в третьей главе подробно исследуются спектроскопические свойства ионов железа в различных кристаллических решетках, что позволяет лучше понять взаимодействие ионов Fe<sup>2+</sup> с окружением и сделать выводы о механизмах формирования их электронных уровней.

В четвертой главе рассматриваются ионы ванадия в различных матрицах: ZnSe, CdTe, ZnTe и TiO<sub>2</sub>. В работе объединяются литературные данные, новые экспериментальные результаты, теоретические вычисления и оценки нефелоксетического эффекта. Анализируются системы ZnSe, легированные V<sup>2+</sup> и V<sup>3+</sup>, где выявлены противоречия в спектроскопических данных из-за смешанных спектров ионов, что позволило определить параметры Рака ( $B \approx 442 \text{ см}^{-1}$  и  $C \approx 2450 \text{ см}^{-1}$ ) и оценить нефелоксетический эффект  $\beta_1$  (около 0.89 для V<sup>2+</sup> и 1.077 для V<sup>3+</sup>). Аналогичные наблюдения сделаны и в системах CdTe:V<sup>2+</sup> и V<sup>3+</sup>, где, несмотря на противоречия в литературных данных, выделены основные переходы и рассчитаны параметры Рака ( $B \approx$

371  $\text{cm}^{-1}$ ,  $C \approx 1700 \text{ cm}^{-1}$ ) и нефелоксетический эффект  $\beta_1$  ( $\sim 0.488$ ). Представлены данные по фотолюминесценции ионов  $V^{3+}$  на подрешетке  $\text{ZnTe}$ , параметры Рака составили  $B \approx 543 \pm 12 \text{ cm}^{-1}$  и  $C \approx 1900 \pm 28 \text{ cm}^{-1}$ , с нефелоксетическим эффектом  $\beta_1$  порядка 0.62. На основе измерений ФЛ в порошках  $\text{TiO}_2$  выявлена новая внутрицентровая люминесцентная система в районе 1.573 эВ, а также структурированная вибронная полоса 1.56–1.25 эВ. Структура спектра указывает на взаимодействие излучающего состояния с локальными и объемными фононами, а устойчивость спектральных характеристик при различных размерах порошков свидетельствует о внутрицентровом характере этого излучения. Спектрохимический анализ показал, что ключевую роль в формировании этого центра играет именно ванадий. Внутрицентровые состояния формируют линию поглощения около 3.1 эВ, а интенсивность люминесценции при квазирезонансном возбуждении значительно превышает сигнал матрицы  $\text{TiO}_2$ , что делает такой центр перспективным оптическим маркером анатазной фазы  $\text{TiO}_2$ .

В пятой главе проведена оценка величины нефелоксетического эффекта для всех рассмотренных в работе систем, включающих различные матрицы и примеси. Также приведены подробности вычислений волновых функций и параметров Рака  $B_0$  и  $C_0$  для свободных ионов. Анализ полученных данных позволил выявить определённые закономерности: с увеличением массы элементов и усложнением структуры происходит и рост влияния нефелоксетического эффекта:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{ZnTe}$ ,  $\text{CdTe}$ . Описана зависимость нефелоксетического эффекта от длины связи. Проведённое на примере ионов  $V^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  исследование нефелоксетического эффекта позволяет не только уточнить параметры электронных спектров излучательного центра, но и сделать количественную оценку роли многоэлектронных корреляционных эффектов, возникающих из-за взаимодействия с лигандами.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы.

### **Научная новизна исследования**

Научная новизна данной работы заключается в нескольких важных результатах. Впервые в спектрах люминесценции рутила обнаружена структурированная полоса, соответствующая переходу между оболочками  $^3F$  и  $^3P$  иона  $V^{3+}$ , расщепленными кристаллическим полем, при этом установлено, что основная бесфононная компонента этого перехода находится в районе около 1.573 эВ при температуре 5 К. Помимо этого, впервые в спектрах низкотемпературной фотолюминесценции выявлены бесфононные компоненты перехода  $^3T_1(^3H) \rightarrow ^5E(^5D)$  для иона  $\text{Fe}^{2+}$  в матрицах  $\text{CdTe}$  и  $\text{ZnSe}$ , а в системе  $\text{ZnSe:Fe}$  впервые обнаружена и подробно описана тонкая структура этого бесфононного перехода, являющаяся следствием спин-орбитального взаимодействия второго порядка. Новые экспериментальные данные о положении бесфононной компоненты перехода  $^3T_1(^3H) \rightarrow ^5E(^5D)$  позволили уточнить параметры Рака для ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в матрицах  $\text{ZnSe}$  и  $\text{CdTe}$ . Впервые исследована роль нефелоксетического эффекта при формировании электронного спектра ионов  $V^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  в кристаллических матрицах  $\text{CdTe}$ ,  $\text{ZnTe}$ ,  $\text{ZnSe}$  и  $\text{TiO}_2$ , при этом экспериментально продемонстрирована зависимость величины нефелоксетического эффекта от длины связи с ближайшим окружением иона.

### **Обоснованность и достоверность результатов и выводов**

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.

### **Научная и практическая значимость**

Обнаружение оптического перехода  ${}^3P \rightarrow {}^3F$  иона ванадия  $V^{3+}$  в рутиловой фазе диоксида титана с энергией бесфононного перехода 1,573 эВ открывает возможность создания нового оптического маркера, который может быть использован в медицине, биологии и пищевой промышленности. Уточнение электронного спектра ионов железа в материалах  $ZnSe:Fe$  и  $CdTe:Fe$  имеет важное значение для совершенствования высокоэффективных, перестраиваемых, мощных импульсных лазеров среднего инфракрасного диапазона 3.5–7 мкм, при этом система  $CdTe:Fe$  позволяет реализовать лазерные устройства с рекордным диапазоном перестройки 5–7 мкм в среднем ИК диапазоне. Кроме того, определение величины нефелоксетического эффекта может предсказать характеристики люминесцентных систем на основе ионов переходных металлов.

Основные результаты работы являются новыми и могут быть рекомендованы к использованию в научных и промышленных организациях, занимающихся исследованиями люминесцентных систем и лазеров (Институт физики твердого тела имени Ю.А.Осипьяна Российской академии наук» (ИФТТ РАН), Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук (ИОФ РАН), Институт спектроскопии РАН (ИСАН), Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова (МГУ), МГТУ им. Н.Э. Баумана, НИЯУ МИФИ, НИЦ "Курчатовский институт" и др.).

### **Замечания по работе**

1. В названии диссертационной работы утверждается, что работа посвящена исследованию оптических свойств ионов железа и ванадия в материалах кубической сингонии, однако для экспериментального исследования используются образцы оксида титана в фазе рутила. Данные образцы состоят из кристаллитов тетрагональной сингонии, отличающейся от кубической сингонии материалов, исследование которых заявляется в названии диссертации.
2. В таблицах 5.1 и 5.2 приведены рассчитанные в работе оценки величины нефелоксетического эффекта  $\beta_1$ , значения коэффициента уширения радиальной волновой функции  $\alpha$  и другие, а также проводится сравнение рассчитанных в работе параметров Рака для свободного иона с приведенными в литературе. Однако все рассчитанные параметры в обеих таблицах указаны без погрешностей и неопределенностей, из-за чего представляется невозможным определить совпадение или степень их отличия от литературных данных. Следовало бы все рассчитанные параметры указывать с погрешностями.
3. Присутствуют опечатки, неточности и примеры неудачного оформления результатов. Например, используется обозначение несуществующего лазера ( $InGaAl$ ); возможно имелся в виду лазер  $InGaAlAs$ . Приведено много графиков с подписями на английском языке, в то время как диссертация должна представляться на русском языке, и подписи графиков тоже следовало бы перевести на русский язык. Для удобства чтения подписи на графиках и рисунках следовало бы сделать шрифтом того же размера, что и шрифт основного текста.

Стоит отметить, что приведенные замечания не умаляют значимости полученных результатов и не влияют на общую положительную оценку работы.

### **Заключение**

Диссертационная работа Д.А.Зазымкиной на тему «Оптические свойства ионов Fe и V в широкозонных материалах кубической сингонии» отвечает всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – «Физика конденсированного состояния» согласно Положению о присуждении ученых степеней, утвержденному постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, а ее автор, Зазымкина Дарья Александровна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – «Физика конденсированного состояния».

Отзыв на диссертацию составлен доцентом кафедры общей физики и наноэлектроники кандидатом физико-математических наук Ильиным Александром Сергеевичем и заведующим кафедрой доктором физико-математических наук Кашкаровым Павлом Константиновичем. Отзыв одобрен на заседании кафедры Общей физики и наноэлектроники Физического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова 11 февраля 2026г. (Протокол № 2 от 11 февраля 2026г.).

Доцент кафедры общей физики и  
наноэлектроники  
физического факультета МГУ  
к.ф.-м.н.  
Александр Сергеевич Ильин  
e-mail: [ilinas@my.msu.ru](mailto:ilinas@my.msu.ru)

Заведующий кафедрой общей физики и  
наноэлектроники  
физического факультета МГУ  
д.ф.-м.н., профессор  
Павел Константинович Кашкаров  
e-mail: [ofne.ff@org.msu.ru](mailto:ofne.ff@org.msu.ru)

И.о. декана физического факультета МГУ  
д.ф.-м.н., профессор  
Владимир Викторович Белокуров  
e-mail: [info.ff@org.msu.ru](mailto:info.ff@org.msu.ru)

Адрес: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», физический факультет, 119991, ГСП-1, Российская Федерация, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

Список основных работ сотрудников ведущей организации Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (МГУ), по теме защищаемой диссертации в рецензируемых научных журналах за последние 5 лет:

1. Kytina E.V., Konstantinova E.A., Martyshov M.N. Savchuk T.P., Zaitsev V.B., Kokorin A.I., Ilin 2. 3. 4. 5. A.S., Trusov G.V. Effect of Copper Modification on Charge Carrier Transport and Defect Properties in Carbon-Doped TiO<sub>2</sub> Nanotubes. *Catalysts*, 2025, 15(6), 57
2. Мартышов М.Н., Павликов А.В., Кытина Е.В., Пинчук О.В., Савчук Т.П., Константинова Е.А., Зайцев В.Б., Кашкаров П.К. Влияние условий синтеза на структурные, оптические и электрофизические свойства нанокompозитов TiO<sub>2</sub>/CuO. *Журнал технической физики*, 2023, 93, 249.
3. Shuleiko D., Zobotnov S., Sokolovskaya O., Poliakov M., Volkova L., Kunkel T., Kuzmin E., Danilov P., Kudryashov S., Pepelayev D., Kozyukhin S., Golovan L., Kashkarov P. Hierarchical surface structures and large-area nanoscale gratings in As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> films irradiated with femtosecond laser pulses. *Materials*, 2023, 16, 452
4. Колчин А.В., Заботнов С.В., Шулейко Д.В., Лазаренко П.И., Глухенькая В.Б., Козюхин С.А., Кашкаров П.К. Кинетика обратимых фазовых переходов в тонких пленках Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> при фемтосекундном лазерном облучении. *Оптика и спектроскопия*, 2023, 131(2), 14
5. Shuleiko D., Zobotnov S., Martyshov M., Amasev D., Presnov D., Nesterov V., Golovan L., Kashkarov P. Femtosecond laser fabrication of anisotropic structures in phosphorus- and borondoped amorphous silicon films. *Materials*, 2022, 15, 7612.
6. Kolchin A., Shuleiko D., Martyshov M., Efimova A., Golovan L., Presnov D., Kunkel T., Glukhenkaya V., Lazarenko P., Kashkarov P., Zobotnov S., Kozyukhin S. Artificial anisotropy in Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> thin films after femtosecond laser irradiation. *Materials*, 2022, vol. 15, 3499.
7. Martyshov Mikhail N., Konstantinova Elizaveta A., Ilin Alexander S., Kozlovskaya Ksenia E., Koroleva Alexandra, Bozhev Ivan V., Romyantseva Marina N., Kashkarov Pavel K. Anocrystalline Complex Oxides Zn<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>: Cobalt and Zinc Ions Impact on Large Growth of Conductivity. *Journal of Physical Chemistry C*, 2022, 126, 10800.