



Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки
ИНСТИТУТ ЭЛЕКТРОФИЗИКИ
Уральского отделения
Российской академии наук
(ИЭФ УрО РАН)

Амундсена ул., д.106, г.Екатеринбург, 620016
Тел. (343) 267-87-96 Факс (343) 267-87-94
ОКПО 04839716 ОГРН 1026604936929
ИНН/КПП 6660007557/667101001

дв. 10 2017 г. № 16346-*1256-428*

на № _____ от _____

[_____]

Утверждаю:

Директор ИЭФ УрО РАН

С.А. Чайковский

«*10*» октября 2017 г.



Отзыв ведущей организации

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института электрофизики Уральского отделения Российской академии наук на диссертационную работу Чурманова Владимира Николаевича «Люминесцентная спектроскопия процессов переноса заряда в оксиде никеля и твердых растворах $Ni_cMg_{1-c}O$, $Ni_xZn_{1-x}O$ », представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 — Физика конденсированного состояния.

Актуальность темы диссертации

Оксид никеля относится к классу прямозонных полупроводников с проявлением сильных электронных корреляций за счет наличия незаполненной d-оболочки у никеля. Выяснение тонкой структуры кристаллических зон по выявлению экситонов в спектрах люминесценции и возбуждения люминесценции в таких системах является актуальной фундаментальной задачей исследования. Обнаружение экситонов расширяет возможности использования систем на основе оксида никеля в практических применениях. Диссертация посвящена изучению люминесцентных свойств оксида никеля и твердых растворов $Ni_cMg_{1-c}O$, $Ni_xZn_{1-x}O$ вблизи длинноволнового края фундаментального поглощения, поэтому актуальность работы не вызывает сомнения.

Структура и основное содержание диссертации

Диссертация состоит из введения, четырёх глав и заключения. Ее полный объём составляет 110 страниц с 34 рисунками и 3 таблицами. Список литературы содержит 93 наименования.

Во **Введении** обоснована актуальность работы, сформулирована цель, определены научная новизна и фундаментальная значимость проведенных исследований, сформулированы защищаемые положения, представлена структура диссертации и апробация работы.

В **Главе 1** приведены физико-химические свойства кристаллов оксида никеля и твердых растворов $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$, $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$. Рассмотрены вопросы спектроскопии ионов d-элементов и физики их взаимодействия с кристаллической решеткой. Рассмотрены внутрицентровые переходы в ионе Ni^{2+} и переходы с переносом заряда в системе «переходный металл-лиганд». Рассмотрен вопрос Оже-релаксации на примесном d-центре, в результате которой энергия электронно-дырочной пары передается на его возбуждение.

В **Главе 2** описаны экспериментальные методики и объекты исследования - твердые растворы $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$, $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$. Подчеркивается широкая кооперация с разными научными лабораториями, в том числе и зарубежными, как в области синтеза объектов исследования, так и проведения спектрально-люминесцентных исследований.

В **Главе 3** приведены и обсуждены результаты исследований процессов возбуждения и релаксации состояний с переносом заряда в кристаллах $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ методами люминесцентной спектроскопии с наносекундным временным разрешением при селективном возбуждении синхротронным вакуумным ультрафиолетовым (ВУФ) излучением и фотолюминесцентной спектроскопии при ультрафиолетовом (УФ) возбуждении. Обнаружено два механизма возбуждения и релаксации электронной системы через внутрицентровые d-d переходы иона Ni^{2+} и p-d переходы с переносом заряда. Предложена модель излучательных переходов. Показано, что край фундаментального поглощения в оксиде никеля формируется p-d переходами с переносом заряда. В спектре возбуждения люминесценции с энергией 3.3 эВ обнаружена серия эквидистантных пиков с интервалом 90 мэВ, появление которых объяснено взаимодействием с LO фононами.

В **Главе 4** представлены экспериментальные результаты люминесцентной спектроскопии оксида никеля и $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ при возбуждении ВУФ и мягким рентгеновским синхротронными излучениями с привлечением время-разрешенной техники регистрации ФЛ. При облучении рентгеновским излучением с $E_{ex}=130$ и 850 эВ в кристаллах $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ при низкой температуре обнаружен дублет новых, ранее не известных, линий люминесценции в области 3.31-3.42 эВ со временем затухания меньше 400 пс. Из анализа полученных результатов сделано заключение, что эти линии имеют разную природу. А именно, коротковолновая линия излучается

экситоном с p-d переносом заряда, а вторая длинноволновая линия – s-p экситоном Ваннье-Мотта.

В **Заключении** приводятся краткие выводы, адекватно отражающие результаты проведенных исследований.

Научная новизна диссертационной работы

Решение поставленных в работе задач позволило диссертанту получить ряд новых научных результатов:

1. В оксидах NiO и $Ni_xZn_{1-x}O$ впервые обнаружен дублет линий низкотемпературной люминесценции в области энергий 3.31-3.42 эВ с постоянными временами затухания субнаносекундного диапазона.
2. В спектре возбуждения люминесценции с энергией 3.3 эВ в кристаллах $Ni_cMg_{1-c}O$ при температуре 8K впервые обнаружена серия эквидистантных пиков, обусловленная взаимодействием p-d экситонов с продольными оптическими фононами.
3. Впервые установлено совпадение величины спин-орбитального расщепления валентной зоны MgO с расщеплением LO повторений в кристалле $Ni_cMg_{1-c}O$, что указывает в пользу образования (d^9+h) -состояния.
4. Получен комплекс экспериментальных данных по спектрам фотовозбуждения, люминесценции, кинетики ее затухания на внутрицентровых переходах и переходах с переносом заряда в оксиде никеля и твердых растворах $Ni_cMg_{1-c}O$, $Ni_xZn_{1-x}O$.
5. Экспериментально установлено, что ширина запрещенной зоны в твердом растворе $Ni_xZn_{1-x}O$ не зависит от содержания цинка в диапазоне $x=(0.2-0.8)$.
6. Экспериментально установлено, что длинноволновый край фундаментального поглощения в нанокристаллическом оксиде никеля формируется p-d переходами с переносом заряда.

Обоснованность и достоверность основных результатов и выводов

Степень обоснованности и достоверности результатов диссертационной работы обеспечивается корректностью поставленных задач, использованием современной измерительной аппаратуры, а также хорошо отработанных подходов время-разрешенной спектроскопии, методов и алгоритмов обработки и анализа полученных данных.

Основное содержание диссертационной работы докладывалось автором на 9 всероссийских и международных конференциях, а также отражено в 14 научных работах, рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертации.

В целом диссертация и автореферат написаны ясным научным языком и имеют четко прослеживаемую логику изложения. Содержание автореферата и диссертации полностью соответствуют друг другу.

Диссертационная работа Чурманова Владимира Николаевича «Люминесцентная спектроскопия процессов переноса заряда в оксиде никеля

и твердых растворах $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$, $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ » соответствует п.4 «Теоретическое и экспериментальное исследование воздействия различных видов излучений, высокотемпературной плазмы на природу изменений физических свойств конденсированных веществ» паспорта специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Практическая ценность результатов

Полученные экспериментальные данные и предложенные модели создают базу для лучшего понимания особенностей релаксации электронных возбуждений в подобных NiO бинарных системах CoO , Cu_2O , ZnO , являющимися перспективными материалами при разработке устройств оптоэлектроники и микроэлектроники. Предложен новый способ идентификации типа экситонов с переносом заряда по их взаимодействию с фононами в спектре возбуждения фотолюминесценции.

Замечания по диссертации

1. На стр. 53 диссертации, по существу, постулируется положение «...расстояние между максимумами измеренных спектров (ФЛ и ВФЛ) кратно целому числу LO-фононов MgO », т.к. оценка приводится только на стр.60.
2. Не понятно, почему энергии рентгеновских фотонов, выбранных для возбуждения люминесценции (стр. 92), ниже энергий связи внутренних электронов никеля.
3. Четвертое защищаемое положение появляется на стр.96 несколько неожиданно, т.к. в тексте оно практически не обсуждалось.

Рекомендации по использованию результатов

Полученные экспериментальные данные могут быть приняты за основу при исследовании оксидных бинарных систем и их твердых растворов на возможность их применения при разработке устройств оптоэлектроники и микроэлектроники.

Общее заключение по работе

Диссертация Чурманова Владимира Николаевича «Люминесцентная спектроскопия процессов переноса заряда в оксиде никеля и твердых растворах $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$, $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ » является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задач люминесцентных и спектрально-кинетических исследований оксидных кристаллов NiO и твердых растворов $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$, $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ при возбуждении УФ, ВУФ и мягким рентгеновским излучениями в температурном диапазоне от 8 до 300 К, а также установления механизмов и динамики процессов переноса заряда.

Диссертационная работа выполнена на высоком научно-методическом уровне. По объему выполненного исследования и полученных результатов, научной новизне, актуальности и практической значимости представленная

диссертационная работа соответствует требованиям пункта II.9 Положения о присуждении ученых степеней от 24 сентября 2013 г. № 842 (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016 г. № 335), а ее автор Чурманов Владимир Николаевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Диссертация рассмотрена, отзыв заслушан и утвержден на расширенном научном семинаре лаборатории квантовой электроники ИЭФ УрО РАН 25 октября 2017 года.

Заведующий лабораторией квантовой электроники,
доктор физико-математических наук, профессор
член-корреспондент РАН Осипов Владимир Васильевич

26 октября 2017 г.

Адрес: ИЭФ УрО РАН, ул. Амундсена, 106, 620016, г. Екатеринбург, Россия,
телефон (343) 2678773, электронная почта osipov@ier.uran.ru.

Подпись Осипова В.В. и его контактную информацию удостоверяю:

Ученый секретарь ИЭФ УрО РАН
кандидат физ.-мат. наук

Кокорина Елена Евгеньевна

