

Облікова картка дисертації

I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0823U100416

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 27-06-2023

Статус: Захищена

Реквізити наказу МОН / наказу закладу:



II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

- Карнаушенко Владислав Олександрович
- Karnaushenko Vladyslav Oleksandrovych

Кваліфікація:

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Вид дисертації: доктор філософії

Шифр наукової спеціальності: 105

Назва наукової спеціальності: Прикладна фізика та наноматеріали

Галузь / галузі знань:

Освітньо-наукова програма зі спеціальності: Не застосовується

Дата захисту: 23-06-2023

Спеціальність за освітою: Фізика та астрономія (Фізика конденсованого стану)

Місце роботи здобувача:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Сектор науки: Не застосовується

III. Відомості про дисертацію

Шифр спеціалізованої вченої ради (разової спеціалізованої вченої ради): ДФ 35.051.107

Повне найменування юридичної особи: Львівський національний університет імені Івана Франка

Код за ЄДРПОУ: 02070987

Місцезнаходження: вул. Університетська, буд. 1, м. Львів, Львівська обл., 79000, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Сектор науки: Не застосовується

IV. Відомості про підприємство, установу, організацію, в якій було виконано дисертацію

Повне найменування юридичної особи: Львівський національний університет імені Івана Франка

Код за ЄДРПОУ: 02070987

Місцезнаходження: вул. Університетська, буд. 1, м. Львів, Львівська обл., 79000, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Сектор науки: Не застосовується

V. Відомості про дисертацію

Мова дисертації:

Коди тематичних рубрик: 29.31.23

Тема дисертації:

1. Енергетичні положення 4f та 5d рівнів іонів лантанідів у фторидних сполуках
2. Energy positions of 4f and 5d levels of lanthanide ions in fluoride compounds

Реферат:

1. Основна увага в роботі зосереджена на встановленні енергетичних положень 4f та 5d рівнів іонів лантанідів, розрахунку значень енергетичних щілин та аналізу механізмів люмінесценції у серіях кристалів CeX_3 ($X=F, Cl, Br, I$) та $LaF_3:Ln$ ($Ln=Ce-Lu$). В роботі сформовано комп'ютерні моделі кристалічних комірок та проведено теоретичні розрахунки парціальної густини станів, загальної густини станів та зонної структури, методом приєднаних проекційних хвиль (PAW) в рамках теорії функціоналу густини (DFT), для двох серій кристалів: CeX_3 ($X=F, Cl, Br, I$) та $LaF_3:Ln$ ($Ln=Ce-Lu$). Зокрема, вдалось продемонструвати ефективність використання гібридного функціоналу обмінно-кореляційної взаємодії PBE0 у випадку CeX_3 ($X=F, Cl, Br, I$) та отримати достатньо точні положення 4f та 5d рівнів іонів лантанідів, завдяки включенню поправок Хаббарда (DFT+U) у розрахунках для кристалів $LaF_3:Ln$ ($Ln=Ce-Lu$). Для порівняльного аналізу і

підтвердження коректності теоретичних розрахунків методом Стокбаргера, в інертній атмосфері, вирощено монокристали $\text{LaF}_3:\text{Ce}$, CeF_3 та $\text{CaF}_3:\text{Ce}$ та проведено серію експериментальних досліджень спектрально-кінетичних властивостей люмінесцентних характеристик зазначених кристалів. Базуючись на отриманих в роботі даних, вдалось продемонструвати, що валентна зона кристалів CeX_3 ($X=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) формується пр станами галогенів ($n=2,3,4,5$), а $4f$ стани формують вузьку зону, яка розташована вище валентної зони. Зони провідності у кристалах CeF_3 , CeCl_3 та CeBr_3 сформовані станами $5d$ церію, що мають особливість у вигляді енергетично розділених під-зон $5d_1$ та $5d_2$ з різними ефективними масами електронів. У випадку CeI_3 ці під-зони перекриваються, що ускладнює виникнення люмінесценції $5d \rightarrow 4f$ за кімнатної температури. Порівнюючи отримані експериментальні та теоретичні дані вдалось підтвердити концепцію представлення енергетичної структури CeX_3 , як результат накладання енергетичних структур LaX_3 та церієвих домішкових станів в системах $\text{LaX}_3:\text{Ce}$, що дозволило провести порівняння розрахованих енергетичних параметрів $4f$ та $5d$ рівнів в CeX_3 з енергією цих станів у $\text{LaX}_3:\text{Ce}$. Продемонстровано, що розрахована енергетична зонна структура кристалів CeX_3 ($X=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) відповідає очікуванню того, що енергетична структура CeX_3 є результатом суперпозиції енергетичних станів електрона у полі дірок $4f_0$ та пр X_0 . Для кристалу CeF_3 розраховані ефективні маси під-зон $5d_1$ та $5d_2$ становлять $m^*5d_1 = 4,9m_0$ та $m^*5d_2 = 0,9m_0$ відповідно. Такі значення ефективних мас передбачають наявність локалізованих станів електронів в під-зоні $5d_1$ та делокалізованих станів під-зони $5d_2$. З такої точки зору, переходи $4f \rightarrow 5d_1$ можуть відповідати внутрішнім переходам трьох-валентного іону церію, що сприяє утворенню екситонів Френкеля, а переходи $4f \rightarrow 5d_2$ можуть бути пов'язані з іонізацією іонів церію. Енергетична щілина між під-зонами $5d_2$ та $5d_1$ проявляється як провалина в спектрах збудження люмінесценції екситону в околі 7,1 еВ, або як максимум люмінесценції з піком при 340 нм в спектрі збудження в околі 7,1 еВ. Механізм переносу енергії з церієвих екситонів Френкеля до люмінесцентних центрів, що відповідають за смуги при 340 нм, є випромінювальним. Аніонний екситон, що відповідає переходу $2p \rightarrow 5d_2$, асоціюється зі смугою з піком при 10,8 еВ у спектрі збудження церієвої люмінесценції. У кристалах CeCl_3 та CeBr_3 виявлено, що стани $5d$ церію формують підзону $5d_1$ з відносно великим значенням ефективної маси носіїв заряду (3,6 m_0 та 2,3 m_0 , відповідно). Як і у випадку CeF_3 , такі ефективні маси носіїв заряду сприяють безбар'єрній автолокалізації електронів, що добре узгоджується з моделлю автолокалізованих екситонів Френкеля в цих сполуках. Цей ефект є передумовою існування типових люмінесцентних переходів $5d \rightarrow 4f$ церію у кристалах CeCl_3 та CeBr_3 . Вільні носії заряду у зоні провідності виникають внаслідок переходів з валентної зони пр X^- до зони $5d_2$ Ce^{3+} з ефективними масами 0,5 m_0 та 0,1 m_0 для CeCl_3 та CeBr_3 відповідно. Розраховано енергію переходів пр X^- п $5d_2$ Ce^{3+} , що становить 6,9 еВ, 5,7 еВ та 2,4 еВ, що добре узгоджується з експериментальними значеннями ширини забороненої зони у кристалах LaX_3 (7,0 еВ, 5,9 еВ та 3,8 еВ, відповідно). У випадку кристалів $\text{LaF}_3:\text{Ln}$ продемонстровано, що верхня частина валентної зони формуються $2p$ станами фтору, нижня частина зони провідності утворюється $5d$ рівнями лантану, а вузькі $4f$ стани лантанодів характеризуються високою інтенсивністю густини станів та здебільшого розташовані у забороненої зони. Дещо нижче (від 8 еВ до 10 еВ) нижньої частини зони провідності розташовані 5 піків $5d$ станів Ln^{3+} , що було очікувано для симетрії $P3c1$, де іон Ln^{3+} знаходиться в координаційному оточенні 9 іонів фтору. Розрахована ширина забороненої становить 9,6 еВ.

2. The main focus of the work is to establish the energy positions of $4f$ and $5d$ levels of lanthanide ions, the values of energy gaps and to analyze luminescence mechanisms in the series of crystals CeX_3 ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) and $\text{LaF}_3:\text{Ln}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}-\text{Lu}$). In this work, computer models of crystal cells were created, provided calculations of partial density of states, total density of states and energy band structure using projector augmented wave method (PAW) within density functional theory (DFT) framework for two groups of crystal series: CeX_3 ($X=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) and $\text{LaF}_3:\text{Ln}$ ($\text{Ln}=\text{Ce}-\text{Lu}$). In particular, it has been demonstrated the effectiveness of using the PBE0 exchange-correlation hybrid functional in the case of CeX_3 ($X=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) and it has been obtained sufficiently accurate positions of the $4f$ and $5d$ levels of lanthanide ions, thanks to the inclusion of Hubbard corrections (DFT+U) in the calculations for $\text{LaF}_3:\text{Ln}$ crystals ($\text{Ln}=\text{Ce}-\text{Lu}$). Single crystals $\text{LaF}_3:\text{Ce}$, CeF_3 and $\text{CaF}_3:\text{Ce}$ have been grown in an inert atmosphere and a series of experimental studies of the spectral-kinetic properties of the luminescent characteristics have been performed for the purpose of comparative analysis and confirmation of the theoretical calculations correctness. It

is shown that the valence band of CeX_3 crystals ($X = F, Cl, Br, I$) is formed by np halogen states ($n = 2, 3, 4, 5$), and $4f$ states form a narrow band, which is located above the valence band. The conduction bands in CeF_3 , $CeCl_3$, and $CeBr_3$ crystals are formed by $5d$ cerium states which have a feature in the form of energetically separated subbands $5d_1$ and $5d_2$ with different effective electron masses. In the case of CeI_3 these subbands overlap, what makes the occurrence of luminescence $5d \rightarrow 4f$ at room temperature complicated. By comparing the obtained experimental and theoretical data, easy to confirm the concept that the energy structure of CeX_3 is a result of the superimposition of the energy structures of LaX_3 and cerium impurity states in the $LaX_3:Ce$ systems, which allowed compare the calculated energy parameters of the $4f$ and $5d$ levels in CeX_3 with the energy of these states in $LaX_3:Ce$. It has been demonstrated that the calculated energy band structure of CeX_3 ($X=F, Cl, Br, I$) crystals corresponds to the expectation that the energy structure of CeX_3 is the result of the energy states superposition of the electron in the field of holes $4f^0$ and np^X . It was found that in the case of CeF_3 the effective masses of $5d_1$ and $5d_2$ subbands are $m^*5d_1 = 4.9m_0$ and $m^*5d_2 = 0.9m_0$, respectively. Such values of effective masses assume the presence of localized states of electrons in the $5d_1$ subband and delocalized states in the $5d_2$. From this point of view, the $4f \rightarrow 5d_1$ transitions may correspond to the internal transitions in the Ce^{3+} ion, which promotes the formation of Frenkel excitons, and the $4f \rightarrow 5d_2$ transitions may be associated with the ionization of cerium ions. The energy gap between subbands $5d_2$ and $5d_1$ occurs as a gap in the excitation spectra of exciton luminescence at 7.1 eV, or as a luminescence maximum with a peak at 340 nm in the excitation spectrum at 7.1 eV. The mechanism of energy transfer from cerium Frenkel excitons to the luminescent centers, which are responsible for bands at 340 nm, is radiative. The anionic exciton corresponding to the $2p \rightarrow 5d_2$ transition is associated with a peak band at 10.8 eV in the cerium luminescence excitation spectrum. It was stated that in $CeCl_3$ and $CeBr_3$ crystals conduction states form a $5d_1$ subband with a relatively large value of the effective mass of charge carriers ($3.6m_0$ and $2.3m_0$, respectively). As in the case of CeF_3 , such effective masses contribute to the barrier-free autolocalization of electrons, which agrees well with the model of self-trapped Frenkel excitons in these compounds. This effect is a prerequisite for the existence of typical $5d \rightarrow 4f$ Ce luminescent transitions in $CeCl_3$ and $CeBr_3$ crystals. Free charge carriers in the conduction band exist due to the transitions from the valence band np^X to the band $5d_2$ Ce^{3+} with effective masses $0.5m_0$ and $0.1m_0$ for $CeCl_3$ and $CeBr_3$, respectively. Calculated energies for $np^X \rightarrow 5d_2$ Ce^{3+} transitions are 6.9 eV, 5.7 eV and 2.4 eV, what is in good agreement with the experimental values of the energy band gap in $LaCl_3$, $LaBr_3$ and LaI_3 crystals (7.0 eV, 5.9 eV and 3.8 eV, respectively). In the case of $LaF_3:Ln$ crystals, it was demonstrated that $2p$ states of fluorine form the top of the valence band, the bottom of the conduction band is formed by $5d$ lanthanum levels, and narrow $4f$ lanthanide band is characterized by high intensity of state densities and are mostly located within the forbidden band. There are 5 peaks $5d$ of Ln^{3+} states slightly below the bottom of the conduction band (from 8 eV to 10 eV), as it was expected due to the symmetry of $P3c1$, where the Ln^{3+} ion is in the coordination environment of 9 fluorine ions.

Державний реєстраційний номер ДіР:

Пріоритетний напрям розвитку науки і техніки:

Стратегічний пріоритетний напрям інноваційної діяльності:

Підсумки дослідження:

Публікації:

Наукова (науково-технічна) продукція:

Соціально-економічна спрямованість:

Охоронні документи на ОПВ:

Впровадження результатів дисертації:

Зв'язок з науковими темами:

VI. Відомості про наукового керівника/керівників (консультанта)

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Чорнодольський Ярослав Миколайович

2. Chornodolskyu Yaroslav Mykolayovych

Кваліфікація: 01.04.10

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Сектор науки: Не застосовується

VII. Відомості про офіційних опонентів та рецензентів

Офіційні опоненти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Столярчук Ігор Дмитрович

2. Stolyarchuk Ihor Dmytrovych

Кваліфікація: 01.04.10

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Сектор науки: Не застосовується

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Шпотюк Олег Йосипович
2. Shpotyuk Oleh Yosypovych

Кваліфікація: 01.04.07

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Сектор науки: Не застосовується

Рецензенти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Лучечко Андрій Петрович
2. Luchechko Andrii Petrovych

Кваліфікація: 01.04.10

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Сектор науки: Не застосовується

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Бордун Олег Михайлович
2. Bordun Oleh Mykhailovych

Кваліфікація: 01.04.05

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Сектор науки: Не застосовується

VIII. Заключні відомості

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові
голови ради**

Стадник Василь Йосифович

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові
головуючого на засіданні**

Стадник Василь Йосифович

**Відповідальний за підготовку
облікових документів**

Реєстратор

**Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є
відповідальним за реєстрацію наукової
діяльності**



Юрченко Т.А.