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:

1. Карнаушенко Владислав Олександрович
2. Karnaushenko Vladyslav Oleksandrovych

Кваліфікація:

Ідентифікатор ORCHID ID: Не застосовується

Вид дисертації: доктор філософії

Аспірантура/Докторантура: так

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

III. Відомості про організацію, де відбувся захист

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

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

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 CeX3 (X=F, Cl, Br, I) та LaF3: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: CeX3 (X=F, Cl, Br, I) та LaF3:Ln (Ln=Ce-Lu). Зокрема, вдалось продемонструвати ефективність використання гібридного функціоналу обмінно-кореляційної взаємодії PBE0 у випадку CeX3 (X=F, Cl, Br, I) та отримати достатньо точні положення 4f та 5d рівнів іонів лантаноїдів, завдяки включенню поправок Хаббарда (DFT+U) у розрахунках для кристалів LaF3:Ln (Ln=Ce-Lu). Для порівняльного аналізу і підтвердження коректності теоретичних розрахунків методом Стокбаргера, в інертній атмосфері, вирощено монокристали LaF3:Ce, CeF3 та CaF3: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 CeX3 (X=F, Cl, Br, I) формується np станами галогенів (n=2,3,4,5), а 4f стани формують вузьку зону, яка розташована вище валентної зони. Зони провідності у кристалах CeF3, CeCl3 та CeBr3 сформовані станами 5d церію, що мають особливість у вигляді енергетично розділених під-зон 5d1 та 5d2 з різними ефективними масами електронів. У випадку CeI3 ці під-зони перекриваються, що ускладнює виникнення люмінесценції 5d□4f за кімнатної температури. Порівнюючи отримані експериментальні та теоретичні дані вдалось підтвердити концепцію представлення енергетичної структури CeX3, як результат накладання енергетичних структур LaX3 та церієвих домішкових станів в системах LaX3:Ce, що дозволило провести порівняння розрахованих енергетичних параметрів 4f та 5d рівнів в CeX3 з енергією цих станів у LaX3:Ce. Продемонстровано, що розрахована енергетична зонна структура кристалів CeX3 (X=F, Cl, Br, I) відповідає очікуванням того, що енергетична структура CeX3 є результатом суперпозиції енергетичних станів електрона у полі дірок 4f0 та np X0. Для кристалу CeF3 розраховані ефективні маси під-зон 5d1 та 5d2 становлять m*5d1 = 4,9m0 та m*5d2 = 0,9m0 відповідно. Такі значення ефективних мас передбачають наявність локалізованих станів електронів в під-зоні 5d1 та делокалізованих станів під-зони 5d2. З такої точки зору, переходи 4f□5d1 можуть відповідати внутрішнім переходам трьох-валетного іону церію, що сприяє утворенню екситонів Френкеля, а переходи 4f□5d2 можуть бути пов'язані з іонізацію іонів церію. Енергетична щілина між під-зонами 5d2 та 5d1 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 F□5d2, асоціюється зі смугою з піком при 10,8 еВ у спектрі збудження церієвої люмінесценції. У кристалах CeCl3 та CeBr3 виявлено, що стани 5d церію формують підзону 5d1 з відносно великим значенням ефективної маси носіїв заряду (3,6m0 та 2,3m0, відповідно). Як і у випадку CeF3, 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□4f церію у кристалах CeCl3 та CeBr3. Вільні носії заряду у зоні провідності виникають внаслідок переходів з валентної зони np X- до зони 5d2 Ce3+ з ефективними масами 0,5m0 та 0,1m0 для CeCl3 та CeBr3 відповідно. Розраховано енергію переходів np X- □ 5d2 Ce3+, що становить 6,9 еВ, 5,7 еВ та 2,4 еВ, що добре узгоджується з експериментальними значеннями ширини забороненої зони у кристалах LaX3 (7,0 еВ, 5,9 еВ та 3,8 еВ, відповідно). У випадку кристалів LaF3:Ln продемонстровано, що верхня частина валетної зони формуються 2p станами фтору, нижня частина зони провідності утворюється 5d рівнями лантану, а вузькі 4f стани лантаноїдів 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 Ln3+, що було очікувано для симетрії P3c1, де іон Ln3+ 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 CeX3 (X = F, Cl, Br, I) and LaF3:Ln (Ln = Ce-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: CeX3 (X=F, Cl, Br, I) and LaF3:Ln (Ln=Ce-Lu). In particular, it has been demonstrated the effectiveness of using the PBE0 exchange-correlation hybrid functional in the case of CeX3 (X=F, Cl, Br, 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 LaF3:Ln crystals (Ln=Ce-Lu). Single crystals LaF3:Ce, CeF3 and CaF3: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 CeX3 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 CeF3, CeCl3, and CeBr3 crystals are formed by 5d cerium states which have a feature in the form of energetically separated

subbands 5d1 and 5d2 with different effective electron masses. In the case of CeI3 these subbands overlap, what makes the occurrence of luminescence 5d□4f at room temperature complicated. By comparing the obtained experimental and theoretical data, easy to confirm the concept that the energy structure of CeX3 is a result of the superimposition of the energy structures of LaX3 and cerium impurity states in the LaX3:Ce systems, which allowed compare the calculated energy parameters of the 4f and 5d levels in CeX3 with the energy of these states in LaX3:Ce. It has been demonstrated that the calculated energy band structure of CeX3 (X=F, Cl, Br, I) crystals corresponds to the expectation that the energy structure of CeX3 is the result of the energy states superposition of the electron in the field of holes 4f 0 and np X0. It was found that in the case of CeF3 the effective masses of 5d1 and 5d2 subbands are m*5d1 = 4.9m0 and m*5d2 = 0.9m0, respectively. Such values of effective masses assume the presence of localized states of electrons in the 5d1 subband and delocalized states in the 5d2. From this point of view, the 4f□5d1 transitions may correspond to the internal transitions in the Ce3+ ion, which promotes the formation of Frenkel excitons, and the 4f □ 5d2 transitions may be associated with the ionization of cerium ions. The energy gap between subbands 5d2 and 5d1 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 F□5d2 transition is associated with a peak band at 10.8 eV in the cerium luminescence excitation spectrum. It was stated that in CeCl3 and CeBr3 crystals conduction states form a 5d1 subband with a relatively large value of the effective mass of charge carriers (3.6m0 and 2.3m0, respectively). As in the case of CeF3, 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□4f Ce luminescent transitions in CeCl3 and CeBr3 crystals. Free charge carriers in the conduction band exist due to the transitions from the valence band np X- to the band 5d2 Ce3+ with effective masses 0.5m0 and 0.1m0 for CeCl3 and CeBr3, respectively. Calculated energies for np X-□5d2 Ce3+ 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 LaCl3, LaBr3 and LaI3 crystals (7.0 eV, 5.9 eV and 3.8 eV, respectively). In the case of LaF3: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 Ln3+ 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 Ln3+ 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 ОПІВ:

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. Chornodolskyy Yaroslav Mykolayovych

Кваліфікація: к. ф.-м. н., 01.04.10

Ідентифікатор ORCHID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: 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: д. ф.-м. н., 01.04.10

Ідентифікатор ORCHID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Шпотюк Олег Йосипович
2. Shpotyuk Oleh Yosypovych

Кваліфікація: д. ф.-м. н., 01.04.07

Ідентифікатор ORCHID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Рецензенти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Лучечко Андрій Петрович
2. Luchechko Andrii Petrovych

Кваліфікація: д. ф.-м. н., 01.04.10

Ідентифікатор ORCHID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Бордун Олег Михайлович
2. Bordun Oleh Mykhailovych

Кваліфікація: д. ф.-м. н., 01.04.05

Ідентифікатор ORCHID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: 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.