

Облікова картка дисертації

I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0824U002702

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 22-07-2024

Статус: Наказ про видачу диплома

Реквізити наказу МОН / наказу закладу:



II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Козоріз Костянтин Олегович

2. Kostantyn O. Kozoriz

Кваліфікація:

Ідентифікатор ORCID 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: 39482 Прикладна фізика та наноматеріали

Дата захисту: 17-09-2024

Спеціальність за освітою: Прикладна фізика та наноматеріали

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 105.67.05

Повне найменування юридичної особи: Інститут фізики напівпровідників імені В. Є. Лашкарьова Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 05416952

Місцезнаходження: проспект Науки, буд. 41, Київ, 03028, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

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

Повне найменування юридичної особи: Інститут фізики напівпровідників імені В. Є. Лашкарьова Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 05416952

Місцезнаходження: проспект Науки, буд. 41, Київ, 03028, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

V. Відомості про дисертацію

Мова дисертації: Українська

Коди тематичних рубрик: 29.31.27, 29.03.31, 47.09.31, 29.31.23, 29.31.26

Тема дисертації:

1. Оптичні та структурні властивості активованих Mn^{4+} титанатів цинку і магнію
2. Optical and structural properties of Mn^{4+} activated zinc and magnesium titanates

Реферат:

1. Протягом кількох останніх десятиліть технологія штучного освітлення стрімко розвивалася в напрямку збільшення вихідної потужності та зменшення розміру джерел світла. Таким вимогам повністю відповідають світлодіоди (СД). Наприклад, комбінація випромінювання синього СД чипу (зазвичай на основі InGaN) і жовтого люмінофору (наприклад, $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$) дозволяє реалізувати дешеве та ефективне твердотільне джерело білого світла, яке демонструє такі переваги як тривалий термін служби, екологічність та здатність до мініатюризації. Наразі пошук дешевих, термічно і хімічно стійких та екологічно безпечних матеріалів з яскравою фотолюмінесценцією (ФЛ) в певному спектральному діапазоні, яка виникає при збудженні синім або УФ світлом СД чипу, є одним з важливих завдань в галузі матеріалознавства. Зокрема, актуальною задачею є розробка червоних люмінофорів, які можуть бути використані в теплих білих СД, призначених для освітлення житлових приміщень, а також в СД, призначених для використання в лампах для стимуляції

росту рослин, сенсорах температури, тощо. Серед різних кандидатів червоного люмінофору оксиди металів, активовані іонами Mn^{4+} , привертають значну увагу дослідників як дешеві, стабільні та екологічні матеріали завдяки простим методам їх синтезу та доступності вихідних матеріалів. Іон Mn^{4+} в октаедричному кристалічному полі має широку смугу збудження в синьо-зеленій області спектру і вузькі лінії випромінювання у червоній області спектру, що відповідає спектральним вимогам до ідеального червоного люмінофору для використання у білому СД. Титанати магнію і цинку є зручною кристалічною матрицею для Mn^{4+} , оскільки в цих сполуках заміщення вузлових іонів Ti^{4+} іоном Mn^{4+} не потребує компенсації електричного заряду. Ці матеріали добре відомі своєю стабільністю і можуть бути одержані методом твердофазної реакції за температур, які не перевищують $1400^{\circ}C$. Крім того, сировина, яка використовується для їх синтезу, зокрема порошки ZnO , MgO та TiO_2 , є безпечною для здоров'я людини та широкодоступною. Проте, для практичного застосування такі люмінофори потребують підвищення інтенсивності ФЛ. Серед факторів, які її обмежують, можна вказати формування небажаних кристалічних фаз та утворення Mn^{2+} і Mn^{3+} замість Mn^{4+} . Останнє відбувається при заміщенні манганом вузлових іонів Mg^{2+} та Zn^{2+} або зменшенні зарядового стану мангану на місці Ti^{4+} при наявності власних точкових дефектів, наприклад, вакансій кисню. Метою дисертаційної роботи є встановлення особливостей формування дефектів мангану та утворення кристалічних фаз, а також їх впливу на червону ФЛ іону Mn^{4+} в люмінесцентній кераміці на основі легованих манганом титанатів цинку і магнію, одержаних методом твердофазної реакції. При проведенні досліджень в рамках дисертаційної роботи було отримано наступні наукові результати: 1. Встановлено, що в кераміці $Zn_2TiO_4:Mn$, виготовленій з використанням TiO_2 у фазі анатазу, переважно утворюються центри Mn^{2+} , тоді як у зразках, одержаних з використанням TiO_2 у фазі рутилу, утворюються переважно центри Mn^{4+} , що зумовлює вищу інтенсивність ФЛ іонів Mn^{4+} . 2. Виявлено, що формування кубічної кристалічної фази Zn_2TiO_4 при спіканні порошків ZnO і TiO_2 відбувається вже при $800^{\circ}C$ і не залежить від кристалічної фази TiO_2 , проте остання впливає на розмір та спікання зерен Zn_2TiO_4 кераміки. 3. Запропоновано діаграму енергетичних рівнів центру Mn^{2+} в легованому манганом Zn_2TiO_4 , в якій збуджені рівні іону Mn^{2+} знаходяться у зоні провідності, що призводить до появи в спектрах оптичного поглинання смуги при 400-550 нм, зумовленої фотоіонізаційним переходом $Mn^{2+}/3+$. 4. Продемонстровано можливість одержання однофазного люмінофору $(Zn_xMg_{1-x})_2TiO_4:Mn$ з кубічною кристалічною структурою. Показано, що легування цинком дозволяє знизити температуру спікання, а також зменшити кількість іонів Mn^{2+} у кераміці. 5. Встановлено, що збільшення вмісту MgO у шихті люмінофорів $MgTiO_3:Mn^{4+}$ перешкоджає утворенню Mn^{2+} і сприяє формуванню Mn^{4+} у фазі $MgTiO_3$, що дозволяє підвищити інтенсивність червоної ФЛ іонів Mn^{4+} . Практичне значення отриманих результатів полягає в тому, що в роботі запропоновано два способи підвищення інтенсивності червоної ФЛ іонів Mn^{4+} в титанатах магнію: (1) створення твердих розчинів $(Zn_xMg_{1-x})_2TiO_4$ ($x \leq 0,25$) та (2) додавання надлишку MgO у шихту. Зокрема, показано, що люмінофор $(Zn_{0,25}Mg_{0,75})_2TiO_4:Mn^{4+}$, одержаний при $1100^{\circ}C$, демонструє інтенсивність червоної ФЛ в 1,2-2 рази вищу, ніж $Mg_2TiO_4:Mn^{4+}$, а додавання надлишку MgO у шихту $MgTiO_3$ дозволяє в 30-50 разів підвищити інтенсивність червоної ФЛ іонів Mn^{4+} у фазі $MgTiO_3$. Дисертаційна робота складається із вступу, 5 розділів.

2. During the last decades, the technology of artificial lighting rapidly developed towards the increasing output power and reducing the dimensions of light sources. Light emitting diodes (LEDs) fully meet these requirements. For example, the combination of emission of blue LED chip (usually based on InGaN) and yellow phosphor (for example, $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$) makes it possible to implement a cheap and efficient solid-state source of white light, which exhibits such advantages as long service life, environmental friendliness and the ability to be miniaturized. Currently, one of the important tasks in the field of materials science is the search for cheap, thermally and chemically stable and environmentally safe materials with bright photoluminescence (PL) in a certain spectral range under excitation by blue or UV light of LED chip. In particular, development of red phosphors that can be used in warm white LEDs intended for lighting living quarters, as well as for use in lamps for plant growth stimulation, temperature sensors, etc., is an urgent task. Among the various candidates for red phosphor, metal oxides activated by Mn^{4+} ions have attracted considerable attention of researchers as cheap, stable, and environmentally friendly materials due to simple synthesis methods and the availability of starting materials. The

Mn⁴⁺ ion in the octahedral crystal field exhibits a broad excitation band in the blue-green spectral region and narrow emission lines in the red, that meets the spectral requirements for an ideal red phosphor for use in a white LED with a blue chip. Magnesium and zinc titanates are a convenient crystalline matrix for Mn⁴⁺, since in these compounds the replacement of site Ti⁴⁺ ion by the Mn⁴⁺ does not require charge compensation. These materials are well known for their stability and can be produced by the solid-phase reaction method at temperatures no higher than 1400°C. In addition, the raw materials used for their synthesis, including ZnO, MgO and TiO₂ powders, are safe for human health and widely available. However, for commercial use, such phosphors require an increase in PL intensity. Among the limiting factors is the formation of secondary crystalline phases, as well as Mn²⁺ and Mn³⁺ instead of Mn⁴⁺. The latter occurs when the Mg²⁺ and Zn²⁺ site ions are replaced by manganese or when the charge state of manganese at the Ti⁴⁺ site is reduced in the presence of native point defects, for example, oxygen vacancies. The aim of the work is to establish the features of the formation of both the defects of manganese and crystalline phases, as well as their effect on red PL of Mn⁴⁺ ions in luminescent ceramics based on manganese-doped zinc and magnesium titanates produced by the solid-phase reaction method. The following scientific results were obtained when conducting research within the framework of the dissertation: 1. It is found that in the Zn₂TiO₄:Mn ceramics made using TiO₂ in the form of anatase, the Mn²⁺ centers are mainly formed, while in the samples obtained using TiO₂ in the form of rutile, the Mn⁴⁺ centers are formed predominantly that caused higher intensity of the Mn⁴⁺ ion PL. 2. It is found that formation of cubic Zn₂TiO₄ crystal phase during the sintering of ZnO and TiO₂ powders occurs already at 800°C and does not depend on the crystalline form of TiO₂, but the latter affects the size and sintering of the Zn₂TiO₄ grains. 3. The diagram of the energy levels of the Mn²⁺ center in manganese doped Zn₂TiO₄, in which the excited states of the Mn²⁺ are in the conduction band of the host, is proposed. It is suggested that in the optical absorption spectra of Zn₂TiO₄:Mn a band at 400-550 nm due to the Mn²⁺/3+ photoionization transition is present. 4. The possibility of obtaining a single-phase (Zn_xMg_{1-x})₂TiO₄:Mn phosphor with a cubic crystal structure has been demonstrated. It is shown that Zn doping reduces the sintering temperature and a amount of Mn²⁺ ions in the ceramics. 5. It is revealed that the increase of the MgO content in the charge of MgTiO₃:Mn⁴⁺ phosphors prevents the formation of Mn²⁺ and promotes the formation of Mn⁴⁺ in the MgTiO₃ phase, which makes it possible to increase the intensity of the red PL of Mn⁴⁺ ions. The practical significance of the obtained results is that in the dissertation two approaches for increasing the intensity of Mn⁴⁺ red PL in magnesium titanates are proposed: (1) creating the (Zn_xMg_{1-x})₂TiO₄ solid solutions and (2) adding excess MgO to the charge. In particular, it is shown that the phosphor (Zn_{0,25}Mg_{0,75})₂TiO₄:Mn⁴⁺ sintered at 1100°C exhibits a red PL of intensity 1,2-2 times higher than Mg

Державний реєстраційний номер ДіР:

Пріоритетний напрям розвитку науки і техніки: Фундаментальні наукові дослідження з найбільш важливих проблем розвитку науково-технічного, соціально-економічного, суспільно-політичного, людського потенціалу для забезпечення конкурентоспроможності України у світі та сталого розвитку суспільства і держави

Стратегічний пріоритетний напрям інноваційної діяльності: Освоєння нових технологій виробництва матеріалів, їх оброблення і з'єднання, створення індустрії наноматеріалів та нанотехнологій

Підсумки дослідження: Нове вирішення актуального наукового завдання

Публікації:

- Borkovska, L., Kozoriz, K., Vorona, I., Nosenko, V., Gudymenko, O., Labbé, C., Cardin, J., & Kryshab, T. (2024c). The effect of TiO₂ crystalline phase on microstructure and optical features of Zn₂TiO₄ doped with Mn. *Journal of Crystal Growth*, 630, 127603. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2024.127603> (Q3)
- Borkovska, L., Stara, T., Gudymenko, O., Kozoriz, K., Vorona, I., Nosenko, V., Labbé, C., Cardin, J., & Kryshab, T. (2023e). Study of Mn ion charge state in Zn₂TiO₄ and its impact on the photoluminescence and optical absorption spectra. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 34, 999.

<https://doi.org/10.1007/s10854-023-10380-3> (Q2)

- Markevich, I., Korsunskaya, N., Stara, T., Polishchuk, Y. M., Ponomaryov, S., Kozoriz, K., Vorona, I., Melnichuk, O., Melnichuk, L., Cremades, A., & Khomenkova, L. (2023). Optical properties of Zn_{0.75}Mg_{0.25}O:Mn ceramics. *Optical Materials*, 143, 114273. <https://doi.org/10.2139/ssrn.4439249> (Q2)
- Borkovska, L., Stara, T., Vorona, I., Nosenko, V., Gudymenko, O., Kladko, V. P., Kozoriz, K., Labbé, C., Cardin, J., Doualan, J., & Kryshchab, T. (2021). Optical and Structural Properties of Mn⁴⁺-Activated (Zn_xMg_{1-x})₂TiO₄ Red Phosphors. *Physica Status Solidi (a) Applications and Materials Science*, 219(15), 2100509. <https://doi.org/10.1002/pssa.202100509> (Q2)
- Borkovska, L., Khomenkova, L., Stara, T., Vorona, I., Nosenko, V., Gudymenko, O., Kladko, V. P., Kozoriz, K., Labbé, C., Cardin, J., Doualan, J., & Kryshchab, T. (2021). Optical and structural properties of Mn-doped magnesium titanates fabricated with excess MgO. *Materials Today Communications*, 27, 102373. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102373> (Q2)

Наукова (науково-технічна) продукція: технології; матеріали; методи, теорії, гіпотези

Соціально-економічна спрямованість: створення принципово нової продукції (матеріалів, технологій тощо) для забезпечення експортного потенціалу та заміщенню імпорту; економія енергоресурсів; економія матеріалів

Охоронні документи на ОПВ:

Впровадження результатів дисертації: Впровадження не планується

Зв'язок з науковими темами: 0123U103130

VI. Відомості про наукового керівника/керівників (консультанта)

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Борковська Людмила Володимирівна
2. Borkovska Lyudmyla V.

Кваліфікація: д. ф.-м. н., старший науковий співробітник, 01.04.10

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Інститут фізики напівпровідників імені В. Є. Лашкарьова Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 05416952

Місцезнаходження: проспект Науки, буд. 41, Київ, 03028, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

VII. Відомості про офіційних опонентів та рецензентів

Офіційні опоненти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Дмитрук Андрій Миколайович
2. Andriy M. Dmytruk

Кваліфікація: д. ф.-м. н., старший науковий співробітник, 01.04.07**Ідентифікатор ORCID ID:** 0000-0001-7945-001X**Додаткова інформація:** <https://scholar.google.com.ua/citations?user=8a8ir2cAAAAJ>**Повне найменування юридичної особи:** Інститут фізики Національної академії наук України**Код за ЄДРПОУ:** 05417302**Місцезнаходження:** проспект Науки, буд. 46, Київ, 03680, Україна**Форма власності:** Державна**Сфера управління:** Національна академія наук України**Ідентифікатор ROR:****Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Хижний Юрій Анатолійович
2. Yuriy Hizhnyi

Кваліфікація: д. ф.-м. н., с.д., 01.04.05**Ідентифікатор ORCID ID:** 0000-0002-1775-2677**Додаткова інформація:****Повне найменування юридичної особи:** Київський національний університет імені Тараса Шевченка**Код за ЄДРПОУ:** 02070944**Місцезнаходження:** вул. Володимирська, буд. 60, Київ, 01033, Україна**Форма власності:** Державна**Сфера управління:** Міністерство освіти і науки України**Ідентифікатор ROR:****Рецензенти****Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Коломис Олександр Федорович
2. Olexander F. Kolomys

Кваліфікація: к. ф.-м. н., старший науковий співробітник, 01.04.07**Ідентифікатор ORCID ID:** 0000-0002-1902-4075**Додаткова інформація:****Повне найменування юридичної особи:** Інститут фізики напівпровідників імені В. Є. Лашкарьова Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 05416952

Місцезнаходження: проспект Науки, буд. 41, Київ, 03028, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Рудько Галина Юріївна

2. Galyna Y. Rudko

Кваліфікація: д. ф.-м. н., професор, 01.04.10

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0003-0164-9808

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Інститут фізики напівпровідників імені В. Є. Лашкарьова
Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 05416952

Місцезнаходження: проспект Науки, буд. 41, Київ, 03028, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

VIII. Заключні відомості

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

Данько Віктор Андрійович

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

Данько Віктор Андрійович

**Відповідальний за підготовку
облікових документів**

Пономаренко Валентина Володимирівна

Реєстратор

УкрІНТЕІ

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



Юрченко Тетяна Анатоліївна