

АНОТАЦІЯ

Карнаушенко В. О. Енергетичні положення $4f$ та $5d$ рівнів іонів лантанідів у фторидних сполуках. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 “Прикладна фізика та наноматеріали”. – Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, 2022.

Основна увага в роботі зосереджена на встановленні енергетичних положень $4f$ та $5d$ рівнів іонів лантанідів, розрахунку значень енергетичних щільностей та аналізу механізмів люмінесценції у серіях кристалів CeX_3 ($X=F, Cl, Br, I$) та $LaF_3:Ln$ ($Ln=Ce-Lu$).

Науковий прогрес досить часто визначається рівнем розвитку засобів вимірювань, що обумовлює інтенсивні дослідження у цій галузі. У сучасних системах вимірювань, основним фактором, що може спричинити неточність, залишається сенсор. Така тенденція обумовлена технологічною складністю зменшення рівня його помилок. Саме тому, калібрування та алгоритми машинного навчання широко використовуються для покращення прецизійності. Однак, неточності детекторів не завжди можуть бути нівельовані за допомогою вищезгаданих засобів, зокрема за умов їх експлуатація під впливом агресивних середовищ. Тому розробка нових матеріалів, що можуть використовуватись в якості чутливих елементів, залишається достатньо важливим напрямком досліджень у світовій науці, і стає ще більш актуальнішим з розвитком інтернету речей.

Кристали, на основі сполук лантаноїдів з фторидами, знайшли широке практичне застосування в різних галузях науки та техніки. Найбільш широко, вони використовуються як сцинтиляційні детектори в галузі фізики високих енергій, де забезпечують надійний збір даних. Крім того, ці кристали можуть служити активним елементом в оптоелектронних пристроях, зокрема, у лазерних системах та світлових емітерах, де властивості переходів між електронними рівнями іонів лантаноїдів визначають спектральні характеристики випромінювання. Перспективним напрямком залишається їх

використання у якості фотонних кристалів, що забезпечують контрольоване відбивання та розсіювання світла. Фториди лантаноїдів можна зустріти і в медицині, де вони використовуються в якості матеріалів для виготовлення дозиметрів.

Люмінесцентні властивості фторидних кристалів лантанідів були предметом багатьох наукових досліджень з часів як перші кристали цього типу почали розглядатись в якості перспективних сцинтиляційних детекторів в галузі фізики високих енергій. Сцинтилятори цього типу здобули популярність через швидку кінетику загасання люмінесценції, сильній радіаційній стійкості і високій пропорційності світловиходу. Ці характеристики, значною мірою, регулюються позиціями $4f$ та $5d$ рівнів іонів лантанідів відносно вершини валентної зони та нижньої частини зони провідності, що визначає властивості випромінювальних переходів $5d \rightarrow 4f$. Протягом останніх десятиліть проведено велика кількість спектроскопічних досліджень цих кристалів і встановлено, що зміна позицій рівнів іонів лантанідів, при переході матеріалу з газової в кристалічну фазу, здебільшого визначається їх координаційним оточенням. Значна увага дослідників приділялась експериментальним та теоретичним вивченням позицій рівнів іонів активаторів, але не особливостям їх розміщення та дисперсії в концентрованих системах.

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 ($X=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) та $\text{LaF}_3:\text{Ln}$ ($\text{Ln}=\text{Ce}-\text{Lu}$). Теорія функціоналу густини є одним з найбільш ефективних та потужних інструментів для дослідження електронної структури молекул, твердих тіл та поверхонь. Метод базується на ідеї того, що енергія електронів у системі може бути визначена через функцію електронної густини, що особливо корисно у випадку конденсованих систем. Одна з головних переваг такого підходу полягає у можливості розрахувати електронну структуру великих систем, для яких розрахунки за допомогою аналітичних

методів квантової механіки є практично неможливими. Для таких систем DFT дає змогу отримати достатньо точні результати з прийнятними обчислювальними витратами.

Для отримання надійних теоретичних результатів, що будуть добре узгоджуватись з експериментальними даними, в роботі використовувались найсучасніші методи з теорії функціоналу густини. 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 лантаноїдів, 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 $LaF_3:Ce$, CeF_3 та $CaF_3:Ce$ та проведено серію експериментальних досліджень спектрально-кінетичних властивостей люмінесцентних характеристик зазначених кристалів. Вимірювання з використанням X-променевої фотоелектронної спектроскопії (XPS) кристалів LaF_3 та CeF_3 здійснювалось за допомогою спектрометра Scienta ESCA-300. Вивчення люмінесцентних параметрів кристалів здійснювалось на станції SUPERLUMI (DESY, HASYLAB), використовуючи синхротронне випромінювання.

Базуючись на отриманих в роботі даних, вдалось продемонструвати, що валентна зона кристалів CeX_3 ($X=F, Cl, Br, I$) формується np станами галогенів ($n=2,3,4,5$), а $4f$ стани формують вузьку зону, яка розташована вище валентної зони. Зони провідності у кристалах CeF_3 , $CeCl_3$ та $CeBr_3$ сформовані станами $5d$ церію, що мають особливість у вигляді енергетично розділених під-зон $5d1$ та $5d2$ 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 $LaX_3:Ce$, 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 очікуванням того, що енергетична структура CeX_3 є результатом суперпозиції енергетичних станів електрона у полі дірок $4f^0$ та $np X^0$.

Для кристалу CeF_3 розраховані ефективні маси під-зон $5d1$ та $5d2$ становлять $m^*_{5d1} = 4,9m_0$ та $m^*_{5d2} = 0,9m_0$ 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 $4f \rightarrow 5d1$ можуть відповідати внутрішнім переходам трьох-валетного іону церію, що сприяє утворенню екситонів Френкеля, а переходи $4f \rightarrow 5d2$ можуть бути пов'язані з іонізацією 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 $2p F \rightarrow 5d2$, 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 $5d1$ з відносно великим значенням ефективної маси носіїв заряду ($3,6m_0$ та $2,3m_0$, 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 $np X^-$ до зони $5d2 \text{Ce}^{3+}$ з ефективними масами $0,5m_0$ та $0,1m_0$ для CeCl_3 та CeBr_3 відповідно. Розраховано енергію переходів $np X^- \rightarrow 5d2 \text{Ce}^{3+}$, 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 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 Ln^{3+} , що було очікувано для симетрії $R3c1$, де іон Ln^{3+} знаходиться в координаційному оточенні 9 іонів фтору. Розрахована ширина забороненої становить 9,6 еВ.

Сформована, на основі отриманих в цій роботі даних, діаграма енергетичних положень $4f$ станів іонів трьохвалетних лантаноїдів у кристалах $\text{LaF}_3:\text{Ln}$ дозволила провести порівняльний аналіз з популярною емпіричною моделлю Доренбоса. Зокрема, вдалось показати, що для трьохвалетних іонів тербію, диспрозію, гольмію, ербію та тулію, попри збереження загальної тенденції до пониження мінімуму енергії $4f$ станів, величина розщеплення $4f$ станів має певні розходження з емпіричною моделлю. Натомість, розраховані на основі парціальних густин станів дані для трьохвалетних іонів церію, празеодиму, неодиму, прометію, самарію, європію, гадолінію, ітербію добре узгоджується з експериментальними результатами.

Ключові слова: люмінесценція, зонно-енергетична структура, густина станів, ефективна маса, автолокалізовані екситони Френкеля, сцинтилятори, лантаніди, теорії функціоналу густини, гібридний функціонал обмінно-кореляційної взаємодії PBE0, поправки Хаббарда.

SUMMARY

Karnaushenko V. O. Energy positions of 4f and 5d levels of lanthanide ions in fluoride compounds. – Manuscript copyright.

The thesis of the Doctor of Philosophy, specialty 105 – Applied Physics and Nanomaterials. - Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, 2022.

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 ($X = F, Cl, Br, I$) and $LaF_3:Ln$ ($Ln = Ce-Lu$).

Scientific progress is often determined by the level of development of measurement tools, which determines intensive research in this field. In modern measurement systems, the main factor that can cause inaccuracy is a sensor. This trend is due to the technological complexity of reducing errors. That is why calibration and machine learning algorithms are widely used to improve precision. However, the inaccuracies of the detectors cannot always be leveled with the help of the above-mentioned instruments, in particular, under the conditions of their operation under the influence of aggressive environments. Therefore, studying new materials that can be used as sensitive elements remains an important area of research in global science and becomes even more relevant with the progress of the Internet of Things.

Crystals based on compounds of lanthanides with fluorides have found wide practical applications in various fields of science and technology. Most widely, they are used as scintillation detectors in high-energy physics, where they provide reliable data collection. In addition, these crystals can serve as an active element in optoelectronic devices, especially in laser systems and light emitters, where the properties of transitions between electronic levels of lanthanide ions determine the spectral characteristics of radiation. Their use as photonic crystals that provide controlled reflection and scattering of light remains a promising direction. Lanthanide fluorides can also be found in medicine, where they are used as materials for dosimeters.

The luminescent properties of lanthanide fluoride crystals have been the subject of numerous studies since the first crystals of this type began to be considered as promising scintillation detectors in the field of high-energy physics. These types of scintillators have gained their popularity due to the fast kinetics of luminescence, strong radiation resistance and high proportionality of light yield. These characteristics are largely regulated by the positions of $4f$ and $5d$ levels of lanthanides ions relative to the valence band top and the conduction band, what determines the properties of the $5d \rightarrow 4f$ transitions. In recent decades, many spectroscopic studies of these crystals have been provided and found that the change in the positions of lanthanide ion levels during the transition of the material from the gas to the crystalline phase is mostly determined by their coordination environment. A lot of attention was paid to experimental and theoretical studies of the positions of activator ion levels, but not to the peculiarities of their positioning and dispersion in concentrated systems.

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 ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) and $\text{LaF}_3:\text{Ln}$ ($\text{Ln}=\text{Ce}-\text{Lu}$). Density functional theory is one of the most effective and powerful tools for studying the electronic structure of molecules, solids, and surfaces. The method is based on the idea that the energy of the electrons in the system can be determined through the electron density function, which is particularly useful in the case of condensed systems. One of the main advantages of this approach is the ability to calculate the electronic structure of large systems, for which calculations using analytical methods of quantum mechanics are practically impossible. For such systems, DFT allows obtaining sufficiently accurate results with acceptable computational costs.

To obtain reliable theoretical results that will be in good agreement with experimental data, the most modern methods within the framework of density functional theory have been used in this work. In particular, it has been demonstrated the effectiveness of using the PBE0 exchange-correlation hybrid functional in the case

of CeX_3 ($X=F, Cl, Br, I$) 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 $LaF_3:Ln$ crystals ($Ln=Ce-Lu$). Single crystals $LaF_3:Ce$, CeF_3 and $CaF_3:Ce$ 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. Measurement with the use of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) of LaF_3 and CeF_3 crystals has been performed using a Scienta ESCA-300 spectrometer. The study of the luminescent parameters of the crystals has been carried out at the SUPERLUMI station (DESY, HASYLAB) using synchrotron radiation.

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 $5d1$ and $5d2$ 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 $np X^0$.

It was found that in the case of CeF_3 the effective masses of $5d1$ and $5d2$ subbands are $m_{5d1}^* = 4.9m_0$ and $m_{5d2}^* = 0.9m_0$, 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 $4f \rightarrow 5d1$ transitions may correspond to the internal transitions in the Ce^{3+} ion, which promotes the formation of

Frenkel excitons, and the $4f \rightarrow 5d2$ 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 $2p \text{ F} \rightarrow 5d2$ 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 $5d1$ 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 $np \text{ X}^-$ to the band $5d2 \text{ Ce}^{3+}$ with effective masses $0.5m_0$ and $0.1m_0$ for CeCl_3 and CeBr_3 , respectively. Calculated energies for $np \text{ X}^- \rightarrow 5d2 \text{ Ce}^{3+}$ 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 $\text{LaF}_3:\text{Ln}$ 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 $\text{P}3\text{c}1$, where the Ln^{3+} ion is in the coordination environment of 9 fluorine ions. The calculated energy gap is 9.6 eV.

A diagram of the energy positions of $4f$ states of trivalent lanthanide ions in $\text{LaF}_3:\text{Ln}$ crystals, created using data obtained in this work, allowed us to conduct a comparative analysis with a popular empirical model. It is shown that for trivalent ions

of terbium, dysprosium, holmium, erbium, and thulium, the magnitude of 4f states splitting has some differences with the empirical model, despite the general tendency in decreasing the minimum energy of 4f states. In contrast, data calculated based on the partial densities of states for trivalent ions of cerium, praseodymium, neodymium, promethium, samarium, europium, gadolinium, and ytterbium are in good agreement with experimental results.

Key words: luminescence, band energy structure, density of states, effective mass, self-trapped Frenkel excitons, scintillators, lanthanides, density functional theory, hybrid exchange-correlation functional PBE0, Hubbard corrections.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

Наукові праці, в яких опубліковано основні наукові результати дисертації:

1. **Карнаушенко В. О.**, Чорнодольський Я. М., Сиротюк С. В., Волошиновський А. С. Електронна енергетична структура кристала $\text{LaF}_3:\text{Ce}$ // Вісник Львівського університету. Серія Фізична. 2019. 56. С. 133 – 139.

<https://doi.org/10.30970/vph.56.2019.133>

2. **Karnaushenko, V. O.**, Chornodolskyu Ya. M., Vistovskyu V. V., Syrotyuk S. V., Voloshinovskii A. S. Energy band structure of $\text{LaF}_3:\text{Sm}$ and $\text{LaF}_3:\text{Pm}$ crystals // Journal of Physical Studies. 2020, Vol. 24 Issue 4, p. 4703.

<https://doi.org/10.30970/jps.24.4703>

3. **Карнаушенко В. О.**, Чорнодольський Я. М., Вістовський В. В., Сиротюк С. В., Волошиновський А. С. Особливості позиціонування електронних станів 4f та 5d іону Pr в матриці LaF_3 // Вісник Львівського університету. Серія Фізична. 2020. 57. С. 122 – 131.

<https://doi.org/10.30970/vph.57.2020.122>

4. Chornodolskyu Ya. M., **Karnaushenko V. O.**, Vistovskyu V. V., Syrotyuk S. V., Gektin A. V., Voloshinovskii A. S. Energy band structure peculiarities and luminescent parameters of CeX_3 (X= Cl, Br, I) crystals // Journal of Luminescence. 2021. 237. p. 118147.

<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118147>

5. Kochan, Orest, Yaroslav Chornodolskyu, Jarosław Selech, **Vladyslav Karnaushenko**, Krzysztof Przystupa, Aleksei Kotlov, Taras Demkiv et al. "Energy Structure and Luminescence of CeF_3 Crystals." *Materials* 14, no. 15 (2021): 4243.

<https://doi.org/10.3390/ma14154243>

6. Chornodolskyu, Yaroslav, **Vladyslav Karnaushenko**, Jaroslaw Selech, Vitaliy Vistovskyu, Taras Demkiv, Krzysztof Przystupa, Stepan Syrotyuk, and Anatolii Voloshinovskii. "Computer Modelling of Energy Structure of Yb^{3+} and Lu^{3+} Doped LaF_3 Crystals." *Materials* 15, no. 22 (2022): 7937.

<https://doi.org/10.3390/ma15227937>

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. **Карнаушенко В.,** Чорнодольський Я. (2018, 15-17 травня). Розрахунок електронної енергетичної структури та оптичних властивостей кристала CeF_3 . Збірник тез Міжнародної конференції студентів та молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики “Еврика-2018”, Львів, Україна, С. В7.
2. **Карнаушенко В.,** Чорнодольський Я. (2019, 14-16 травня). Зонна структура кристалів $\text{LaF}_3:\text{Ce}^{3+}$. Збірник тез Міжнародної конференції студентів та молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики “Еврика-2019”, Львів, Україна, С. В5.
3. **Карнаушенко В.,** Чорнодольський Я., Сиротюк С., Волошиновський А. (2019, 9-12 вересня). Енергетична структура кристалів CeF_3 та LaF_3 з домішками іонів лантанідів. Збірник тез Міжнародної школи-семінару для молодих науковців студентів та молодих науковців “Функціональні матеріали для технічних та біомедичних застосувань”, Харків, Україна, 9.
4. **Karnaushenko V.,** Chornodolskyu Y., Vistovskyu V., Syrotyuk S., Voloshinovskii A. (2020, 17-19 June). Electronic energy structure calculation of $\text{LaF}_3:\text{Pm}$ and $\text{LaF}_3:\text{Sm}$ crystals. Book of Abstracts XXII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids “eISPCS’20”, Lviv, Ukraine, 66.
5. **Karnaushenko V.,** Chornodolskyu Y., Vistovskyu V., Syrotyuk S., Voloshinovskii A. (2020, 7-10 September). Theoretical study of energy structure of CeX_3 ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) crystals. Book of Abstracts International workshop for young scientists “Functional materials for technical and biomedical applications”, Kharkiv, Ukraine, 31.
6. **Карнаушенко В.,** Чорнодольський Я., Волошиновський А. (2020, 6-7 жовтня). Енергетична структура кристала LaF_3 активованого іонами Pr^{3+} та Nd^{3+} . Збірник тез Міжнародної конференції студентів та молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики “Еврика-2020”, Львів, Україна, С. В10.

7. **Karnaushenko V.**, Chornodolskyu Y., Vistovskyu V., Syrotyuk S., Voloshinovskii A. (2020, 23-27 November). Theoretical research of electron energy structure of CeBr_2I and CeBrI_2 crystals. Paper presentation certificate 20th International Conference on Defects in Insulating Materials “ICDIM2020”, Sergipe, Brazil.

8. **Карнаушенко В.**, Чорнодольський Я., Волошиновський А. (2021, 18-20 травня). Електронна енергетична структура кристалів $\text{LaF}_3:\text{Lu}$ та $\text{LaF}_3:\text{Yb}$. Збірник тез Міжнародної конференції студентів та молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики “Еврика-2021”, Львів, Україна, С. В3.

9. **Karnaushenko V.**, Chornodolskyu Y., Vistovskyu V., Syrotyuk S., Voloshinovskii A. (2021, 6-10 September). Energy structure of mixed-halide cerium scintillators: $\text{CeF}_{3-x}\text{Cl}_x$ and $\text{CeCl}_{3-x}\text{Br}_x$. Book of Abstracts International workshop for young scientists “Functional materials for technical and biomedical applications”, Kharkiv, Ukraine, 30.