# ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

## КАРНАУШЕНКО ВЛАДИСЛАВ ОЛЕКСАНДРОВИЧ

УДК 535.37; 538.915

## **ДИСЕРТАЦІЯ**

# ЕНЕРГЕТИЧНІ ПОЛОЖЕННЯ 4f TA 5d РІВНІВ ІОНІВ ЛАНТАНІДІВ У ФТОРИДНИХ СПОЛУКАХ

Спеціальність 105 «Прикладна фізика та наноматеріали» Галузь знань 10 «Природничі науки»

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

В. О. Карнаушенко

(підпис)

Науковий керівник Чорнодольський Ярослав Миколайович, кандидат фізикоматематичних наук, доцент

#### АНОТАЦІЯ

*Карнаушенко В. О.* Енергетичні положення 4*f* та 5*d* 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 щілин та аналізу механізмів люмінесценції у серіях кристалів CeX<sub>3</sub> (X=F, Cl, Br, I) та LaF<sub>3</sub>: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 спричиняти 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<sub>3</sub> (X=F, Cl, Br, I) та LaF<sub>3</sub>:Ln (Ln=Ce-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 ефективність використання гібридного продемонструвати функціоналу обмінно-кореляційної взаємодії РВЕО у випадку CeX<sub>3</sub> (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<sub>3</sub>:Ln порівняльного аналізу і підтвердження (Ln=Ce-Lu). Для коректності теоретичних розрахунків методом Стокбаргера, в інертній атмосфері, вирощено монокристали LaF<sub>3</sub>:Се, CeF<sub>3</sub> та CaF<sub>3</sub>:Се та проведено серію експериментальних досліджень спектрально-кінетичних властивостей люмінесцентних характеристик кристалів. Вимірювання 3 використанням зазначених Х-променевої фотоелектронної спектроскопії (XPS) кристалів LaF<sub>3</sub> та CeF<sub>3</sub> 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<sub>3</sub> (X=F, Cl, Br, 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<sub>3</sub>, CeCl<sub>3</sub> та CeBr<sub>3</sub> сформовані станами 5d церію, що мають особливість у вигляді енергетично розділених під-зон 5d1 та 5d2 з різними ефективними масами електронів. У випадку CeI<sub>3</sub> 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<sub>3</sub>, як результат накладання енергетичних структур LaX<sub>3</sub> та церієвих домішкових станів в системах LaX<sub>3</sub>:Се, що дозволило провести порівняння розрахованих енергетичних параметрів 4f та 5d рівнів в CeX<sub>3</sub> з енергією цих станів у LaX<sub>3</sub>:Ce. Продемонстровано, що розрахована енергетична зонна структура кристалів CeX<sub>3</sub> (X=F, Cl, Br, I) відповідає очікуванням того, що енергетична структура CeX<sub>3</sub>  $\epsilon$  результатом суперпозиції енергетичних станів електрона у полі дірок 4f<sup>0</sup> та np X<sup>0</sup>.

Для кристалу CeF<sub>3</sub> 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 іонізацію іонів церію. Енергетична щілина між під-зонами 5d2 та 5dl проявляється як провалина в спектрах збудження люмінесценції екситону в околі 7,1 eB, або як максимум люмінесценції з піком при 340 нм в спектрі збудження в околі 7,1 eB. 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 eB у спектрі збудження церієвої люмінесценції.

У кристалах CeCl<sub>3</sub> та CeBr<sub>3</sub> виявлено, що стани 5d церію формують підзону 5dl з відносно великим значенням ефективної маси носіїв заряду (3,6 $m_0$ та 2,3 $m_0$ , відповідно). Як і у випадку CeF<sub>3</sub>, 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 5 $d \rightarrow 4f$  церію у кристалах CeCl<sub>3</sub> та CeBr<sub>3</sub>. Вільні носії заряду у зоні провідності виникають внаслідок переходів з валентної зони np X<sup>-</sup> до зони 5d2 Ce<sup>3+</sup> з ефективними масами 0,5 $m_0$  та 0,1 $m_0$  для CeCl<sub>3</sub> та CeBr<sub>3</sub> відповідно. Розраховано енергію переходів np X<sup>-</sup>  $\rightarrow$  5d2 Ce<sup>3+</sup>, що становить 6,9 eB, 5,7 eB та 2,4 eB, що добре узгоджується з експериментальними значеннями ширини забороненої зони у кристалах LaX<sub>3</sub> (7,0 eB, 5,9 eB та 3,8 eB, відповідно).

У випадку кристалів LaF<sub>3</sub>:Ln продемонстровано, що верхня частина валетної зони формуються 2p станами фтору, нижня частина зони провідності 5d 4f утворюється рівнями лантану, a вузькі 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 Р3с1, де іон Ln<sup>3+</sup> 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 LaF<sub>3</sub>: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 РВЕО, 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<sub>3</sub> (X = F, Cl, Br, I) and LaF<sub>3</sub>: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 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<sub>3</sub> (X=F, Cl, Br, I) and LaF<sub>3</sub>:Ln (Ln=Ce-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<sub>3</sub> (X=F, Cl, Br, I) and it has been obtained sufficiently accurate positions of the 4*f* and 5*d* levels of lanthanide ions, thanks to the inclusion of Hubbard corrections (DFT+U) in the calculations for LaF<sub>3</sub>:Ln crystals (Ln=Ce-Lu). Single crystals LaF<sub>3</sub>:Ce, CeF<sub>3</sub> and CaF<sub>3</sub>: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<sub>3</sub> and CeF<sub>3</sub> 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<sub>3</sub> 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<sub>3</sub>, CeCl<sub>3</sub>, and CeBr<sub>3</sub> 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<sub>3</sub> 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 CeX<sub>3</sub> is a result of the superimposition of the energy structures of LaX<sub>3</sub> and cerium impurity states in the LaX<sub>3</sub>:Ce systems, which allowed compare the calculated energy parameters of the *4f* and *5d* levels in CeX<sub>3</sub> with the energy of these states in LaX<sub>3</sub>:Ce. It has been demonstrated that the calculated energy band structure of CeX<sub>3</sub> (X=F, Cl, Br, I) crystals corresponds to the expectation that the energy structure of CeX<sub>3</sub> is the result of the energy states superposition of the electron in the field of holes *4f*<sup>0</sup> and *np* X<sup>0</sup>.

It was found that in the case of CeF<sub>3</sub> 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<sup>3+</sup> 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  $2p \ F \rightarrow 5d2$  transition is associated with a peak band at 10.8 eV in the cerium luminescence excitation spectrum.

It was stated that in CeCl<sub>3</sub> and CeBr<sub>3</sub> crystals conduction states form a *5d1* subband with a relatively large value of the effective mass of charge carriers (3.6m<sub>0</sub> and 2.3m<sub>0</sub>, respectively). As in the case of CeF<sub>3</sub>, 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<sub>3</sub> and CeBr<sub>3</sub> crystals. Free charge carriers in the conduction band exist due to the transitions from the valence band  $np X^-$  to the band  $5d2 \text{ Ce}^{3+}$  with effective masses 0.5m<sub>0</sub> and 0.1m<sub>0</sub> for CeCl<sub>3</sub> and CeBr<sub>3</sub>, respectively. Calculated energies for  $np X^- \rightarrow 5d2 \text{ Ce}^{3+}$  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<sub>3</sub>, LaBr<sub>3</sub> and LaI<sub>3</sub> crystals (7.0 eV, 5.9 eV and 3.8 eV, respectively).

In the case of LaF<sub>3</sub>: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 5dlanthanum 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 5dof Ln<sup>3+</sup> 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<sup>3+</sup> 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 LaF<sub>3</sub>: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 LaF<sub>3</sub> :Се // Вісник Львівського університету. Серія Фізична. 2019. 56. С. 133 – 139. https://doi.org/10.30970/vph.56.2019.133

2. **Karnaushenko, V. O.,** Chornodolskyy Ya. M., Vistovskyy V. V., Syrotyuk S. V., Voloshinovskii A. S. Energy band structure of LaF<sub>3</sub>:Sm and LaF<sub>3</sub>:Pm crystals // Journal of Physical Studies. 2020, Vol. 24 Issue 4, p. 4703. <u>https://doi.org/10.30970/jps.24.4703</u>

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<sub>3</sub> // Вісник Львівського університету. Серія Фізична. 2020. 57. С. 122 – 131.

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

4. Chornodolskyy Ya. M., Karnaushenko V. O., Vistovskyy 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 Chornodolskyy, Jarosław Selech, **Vladyslav Karnaushenko**, Krzysztof Przystupa, Aleksei Kotlov, Taras Demkiv et al. "Energy Structure and Luminescence of CeF<sub>3</sub> Crystals." *Materials* 14, no. 15 (2021): 4243. https://doi.org/10.3390/ma14154243

6. Chornodolskyy, Yaroslav, **Vladyslav Karnaushenko**, Jaroslaw Selech, Vitaliy Vistovskyy, Taras Demkiv, Krzysztof Przystupa, Stepan Syrotyuk, and Anatolii Voloshinovskii. "Computer Modelling of Energy Structure of Yb<sup>3+</sup> and Lu<sup>3+</sup> Doped LaF<sub>3</sub> 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<sub>3</sub>. 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 LaF<sub>3</sub>:Ce<sup>3+</sup>. Збірник тез Міжнародної конференції студентів та молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "Еврика-2019", Львів, Україна, С. В5.

3. Карнаушенко **B.**, Чорнодольський Я., Сиротюк C., Волошиновський А. (2019, 9-12 вересня). Енергетична структура кристалів CeF<sub>3</sub> та LaF<sub>3</sub> з домішками іонів лантанідів. Збірник тез Міжнародної школинауковців студентів семінару для молодих та молодих науковців "Функціональні матеріали для технічних та біомедичних застосувань", Харків, Україна, 9.

4. **Karnaushenko V.,** Chornodolskyy Y., Vistovskyy V., Syrotyuk S., Voloshinovskii A. (2020, 17-19 June). Electronic energy structure calculation of LaF<sub>3</sub>:Pm and LaF<sub>3</sub>:Sm crystals. Book of Abstracts XXII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids "eISPCS'20", Lviv, Ukraine, 66.

5. Karnaushenko V., Chornodolskyy Y., Vistovskyy V., Syrotyuk S., Voloshinovskii A. (2020, 7-10 September). Theoretical study of energy structure of CeX<sub>3</sub> (X=Cl, Br, 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<sub>3</sub> активованого іонами Pr<sup>3+</sup> та Nd<sup>3+</sup>. Збірник тез Міжнародної конференції студентів та молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "Еврика-2020", Львів, Україна, С. В10.

7. **Karnaushenko V.,** Chornodolskyy Y., Vistovskyy V., Syrotyuk S., Voloshinovskii A. (2020, 23-27 November). Theoretical research of electron energy structure of CeBr<sub>2</sub>I and CeBrI<sub>2</sub> crystals. Paper presentation certificate 20<sup>th</sup> 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 LaF<sub>3</sub>:Lu та LaF<sub>3</sub>:Yb. Збірник тез Міжнародної конференції студентів та молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "Еврика-2021", Львів, Україна, С. ВЗ.

9. Karnaushenko V., Chornodolskyy Y., Vistovskyy V., Syrotyuk S., Voloshinovskii A. (2021, 6-10 September). Energy structure of mixed-halide cerium scintillators:  $CeF_{3-x}Cl_x$  and  $CeCl_{3-x}Br_x$ . Book of Abstracts International workshop for young scientists "Functional materials for technical and biomedical applications", Kharkiv, Ukraine, 30.

#### ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

- ФЕП фотоелектронний помножувач
- ЗП зонна провідності
- ВЗ валентна зона
- АЛЕ автолокалізований екситон
- УФ ультрафіолет
- ІЧ інфрачервоне випромінювання
- ВУФ вакуумний ультрафіолет
- XPS Х-променева фотоелектронна спектроскопія
- DFT теорія функціонала густини
- РАW метод приєднаних проекційних хвиль
- LDА наближення локальної густини
- GGA узагальнене градієнтне наближення

## **3MICT**

ВСТУП	18
РОЗДІЛ 1. СЦИНТИЛЯЦІЙНИЙ МЕХАНІЗМ В НЕОРГАНІЧНИХ	
КРИСТАЛАХ	. 24
1.1. Взаємодія кристалу з радіаційним випромінюванням	. 24
1.1.1. Утворення електронних збуджень та їх перенесення	до
люмінесцентних центрів	. 33
1.1.2. Емісія люмінесцентних центрів	. 37
1.2. Характеристики сцинтиляційних матеріалів та детекторів	. 39
1.2.1. Світловихід люмінесценції	. 40
1.2.2. Константи загасання свічення	. 43
1.2.3. Енергетичне розділення детектора	. 47
1.2.4. Реабсорбція	. 51
1.3. Люмінесценція у фторидних кристалах з домішками лантанідів	. 53
1.3.1. Загальна інформація про люмінесценцію лантанідів	. 53
1.3.2. Електронні переходи у фторидних кристалах церію	. 58
1.3.3. Електронна енергетична структура фторидних кристалів	3
домішками рідкісноземельних елементів	. 64
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1	. 70
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ	. 71
2.1. Теорія функціонала густини	. 71
2.2. Геометрична оптимізація моделі кристалічної ґратки	. 82
2.3. Метод приєднаних проекційних хвиль	. 86
2.4. Гібридний функціонал обмінно-кореляційної взаємодії	. 91
2.5. Використання поправок Хаббарда у розрахунках зонно-енергетичної	
структури рідкісноземельних елементів	. 94
2.6. Розрахунок енергетичної структури в програмному забезпеченні Abini	t 97
2.7. Розрахунок ефективної маси носіїв зарядів	101
2.8. Методика спектральних люмінесцентних вимірювань	103
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2	105

РОЗДІЛ З. ЕНЕРГЕТИЧНА СТРУКТУРА ТА МЕХАНІЗМИ
ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ В КРИСТАЛАХ СеХ3 (X=F, Cl, Br, I) 106
3.1. Особливості формування енергетичної структури кристала CeF <sub>3</sub> 106
3.2. Механізми люмінесценції кристала CeF <sub>3</sub> 109
3.3. Люмінесцентні характеристики кристалів CeCl <sub>3</sub> , CeBr <sub>3</sub> та CeI <sub>3</sub> 113
3.4. Енергетична структура та механізми люмінесценції кристалів CeCl <sub>3</sub> ,
СеВг <sub>3</sub> та СеІ <sub>3</sub> 115
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3 122
РОЗДІЛ 4. ОСОБЛИВОСТІ ПОЗИЦІОНУВАННЯ ЕНЕРГЕТИЧНИХ
PIBHIB В КРИСТАЛАХ LaF3:Ln (Ln = Ce-Lu)124
4.1. Електронна енергетична структура кристала LaF <sub>3</sub> :Се 124
4.2. Особливості позиціонування електронних станів 4f та 5d іона Pr в
матриці LaF <sub>3</sub> 126
4.3. Енергетична зонна структура кристалів LaF <sub>3</sub> :Sm та LaF <sub>3</sub> :Pm 129
4.4. Впливу домішок Yb <sup>3+</sup> та Lu <sup>3+</sup> на енергетичну структуру LaF <sub>3</sub> 133
4.5. Енергетичні положення $4f$ станів іонів Ln <sup>3+</sup> в кристалах LaF <sub>3</sub> :Ln 138
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4 141
ВИСНОВКИ 143
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ146
ДОДАТКИ158
Додаток А

17

#### ВСТУП

#### Обґрунтування вибору теми дослідження

#### Актуальність теми

Прогрес науки часто визначається прогресом технологій та інструментів вимірювань, що спонукає до інтенсивних досліджень в цій галузі. Варто відзначити, що в сучасних вимірюваннях, найбільший вклад у неточність вимірювань вносять сенсори. Зменшення рівня помилок сенсорів, через їх технологічні удосконалення, є дуже складним процесом. Тому, досить часто, для покращення точності датчиків використовують додаткове індивідуальне калібрування та штучний інтелект. Однак, проблеми нестабільності сенсорів не завжди можуть бути вирішенні цими засобами, через вплив різних агресивних середовищ. Тому, проблеми розробки нових датчиків та матеріалів для сенсорів стають дуже актуальними, особливо через зростання популярності концепту Інтернету Речей (Internet of Things). Існує зростаюча потреба розробок більш точних чутливих елементів, оскільки точність вимірювання має значний вплив на економічні, екологічні та медичні сфери.

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 дна зони провідності, ЩО властивості визначає випромінювальних переходів  $5d \rightarrow 4f$ . За останні десятиліття проведено багато спектроскопічних досліджень цих кристалів і встановлено, що зміна позицій рівнів іонів лантанідів, при переході матеріалу з газової в кристалічну фазу, здебільшого визначається ïх координаційним оточенням. Значна увага приділялась експериментальним та теоретичним вивченням позицій рівнів іонів активаторів, але не особливостям їх розміщення та дисперсії в концентрованих системах.

В дисертаційні роботі детально досліджувались парціальні густини станів, загальні густини станів, зонні структури та ефективні маси електронів, кристалів CeX<sub>3</sub> (X = F, Cl, Br, I) та LaF<sub>3</sub>:Ln (Ln=Ce-Lu), для розуміння процесів формування енергетичних рівнів 4f та 5d іонів лантанідів у фторидних сполуках та механізмів впливу на їх позиції, що служитиме фундаментом для якісного покращення сцинтиляційних детекторів такого типу.

Мета дослідження – встановити енергетичні положення 4f та 5d рівнів іонів лантанідів у фторидних структурах та переходи між ними, що формують люмінесцентні спектри цих матеріалів.

#### Для досягнення мети були визначені наступні завдання:

 Сформувати методологію використання теорії функціоналу густини для дослідження електронно-енергетичної структури кристалів CeX<sub>3</sub> (X = F, Cl, Br, I) та LaF<sub>3</sub>:Ln (Ln=Ce-Lu).

2. Розрахувати електронно-енергетичну структуру кристала CeF<sub>3</sub>, визначити його спектрально-люмінесцентні характеристики та ефективні маси електронів на різних електронних рівнях зони провідності. Базуючись на розраховані електронній зонній структурі провести інтерпретацію отриманих люмінесцентних спектрів.

3. Провести теоретичні дослідження енергетичної структури та визначити механізми основних оптичних переходів кристала LaF<sub>3</sub>:Се, провести порівняльний аналіз з кристалом CeF<sub>3</sub>.

4. Визначити тренди у формуванні ширини забороненої зони та положення станів 4f Ce у кристалах CeF<sub>3</sub>, CeCl<sub>3</sub>, CeBr<sub>3</sub>, CeI<sub>3</sub>.

5. Дослідити парціальні і загальні густини станів та побудувати діаграму зонних структур серії кристалів LaF<sub>3</sub>:Ln (Ln=Ce-Lu).

**Об'єкт** дослідження – енергетичні положення 4f та 5d рівнів іонів лантанідів у фторидних структурах.

Предмет досліджень – парціальні і загальні густини електронних станів, електронні зонні-структури та ефективні маси електронів зони провідності кристалів CeX<sub>3</sub> (X = F, Cl, Br, I) та LaF<sub>3</sub>:Ln (Ln=Ce-Lu).

**Методи дослідження:** формування моделей елементарної кристалічної комірки кристалів CeX<sub>3</sub> (X = F, Cl, Br, I) та LaF<sub>3</sub>:Ln (Ln=Ce-Lu) здійснювалось з-за допомогою програмного забезпечення ASE з геометричною оптимізацією положенні іонів в комірках алгоритмами реалізованими у програмному забезпеченні Abinit.

Розрахунок електронної енергетичної структури кристалів CeF<sub>3</sub>, CeCl<sub>3</sub>, CeBr<sub>3</sub> та CeI<sub>3</sub> проводився методом приєднаних проекційних хвиль (PAW) в рамках теорії функціоналу густини з використанням гібридного функціоналу обмінно-кореляційного взаємодії PBE0.

Дослідження парціальних і загальних густин електронних станів та електронних зонних-енергетичних структур серії кристалів LaF<sub>3</sub>:Ln (Ln=Ce-Lu) виконано в рамках теорії функціоналу густини з використанням поправок Хаббарда (DFT+U)

Монокристали LaF<sub>3</sub>:Ce, CeF<sub>3</sub> та CaF<sub>3</sub>:Ce були вирощені методом Бріджмена-Стокбагера в інертній атмосфері. Вимірювання з використанням Х-променевої фотоелектронної спектроскопії (XPS) кристалів LaF<sub>3</sub> та CeF<sub>3</sub> виконані спектрометром Scienta ESCA-300.

Вимірювання люмінесцентних параметрів кристалів виконанні на установці SUPERLIMI (DESY, м. Гамбург, Німеччина) використовуючи синхротронне випромінювання. Спектри збудження люмінесценції в області 4-20 еВ та спектри люмінесценції зі щілиною 0.5 нм при температурі 10 К.

#### Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційну роботу виконано згідно з основними напрями досліджень кафедр загальної та експериментальної фізики Львівського національного університету імені Івана Франка. Автор брав участь у науково-дослідній роботі держбюджетної теми для молодих вчених: "Електронні та екситоні стани в новітніх іонних напівпровідниках типу органічно-неорганічних перовськитів" (№ д. р. 0119U002205) (2019-2021 рр.).

#### Наукова новизна одержаних результатів

У дисертаційній роботі вперше:

- Сформовано методологію розрахунку енергетичних структур кристалів CeX<sub>3</sub> (X = F, Cl, Br, I) та LaF<sub>3</sub>:Ln (Ln=Ce-Lu), що дозволяє з високою точністю отримати позиції 4f та 5d станів іонів лантанідів у фторидних структурах з адекватним, для порівняльного аналізу з експериментальними спектрами, значенням ширини забороненої зони.
- 2. Встановлено наявність двох під-зон *5d1* та *5d2* зони провідності кристалів CeF<sub>3</sub>, CeCl<sub>3</sub> та CeB<sub>3</sub>, генетично утворених з *5d* станів іону Ce<sup>3+</sup>.
- Досліджено та описано відмінності формування оптичних спектрів кристалів CeF<sub>3</sub> та LaF<sub>3</sub>:Ce, що базується на особливостях позиціонування енергетичних рівнів Ce<sup>3+</sup> у цих кристалах.
- 4. Представлено, розраховану з перших принципів діаграму електронних зонних структур повної серії кристалів LaF<sub>3</sub>:Ln (Ln=Ce-Lu).

#### Практичне значення отриманих результатів

Отримані позиції та дисперсії рівнів 4f та 5d іонів лантанідів у серії фторидних кристалів, разом з величиною ширини забороненої зони, дозволяють зрозуміти основні тенденції у їх формуванні, в залежності від типу іона активатора та його координаційного оточення. Ці відомості є необхідним елементом для контрольованих змін довжини лінії випромінювання та кінетики загасання переходів  $5d \rightarrow 4f$ ,  $4f \rightarrow 4f$ ,  $3\Pi \rightarrow 4f$  та  $3\Pi \rightarrow B3$ , що є визначальним фактором для побудови високоефективних сцинтиляційних детекторів, завдяки покращенню взаємодії системи сцинтилятор - ФЕП, збільшення величини світловиходу та часової роздільної здатності.

Кристали з серій CeX<sub>3</sub> (X = F, Cl, Br, I) та LaF<sub>3</sub>:Ln (Ln=Ce-Lu) використовуються як чутливий елемент детекторів у медицині, фізиці високих енергій, радіаційній безпеці та космічній галузі. Покращення люмінесцентних властивостей зазначених кристалів дозволить значно покращити технічні характеристики ряду пристроїв з вищезгаданих галузей і позитивно сприяти якістю вимірювань високоенергетичного випромінювання.

#### Особистий внесок здобувача

Дисертація є самостійною науковою працею, в якій висвітлені власні думки та розробки автора, що дозволили вирішити поставлені задачі. Зокрема, дисертантом було сформовано методологію розрахунку енергетичних властивостей серій кристалів CeX<sub>3</sub> (X = F, Cl, Br, I) та LaF<sub>3</sub>:Ln (Ln=Ce-Lu) в рамках теорії функціоналу густини та розраховано їх електронні енергетичні властивості, розроблено підхід для розрахунку ефективної маси електронів на різних рівнях зони провідності. Брав активну участь у інтерпретації отриманих результатів та написанні наукових робіт і доповідей на семінарах та конференціях.

В статтях [1, 2, 3] автор підтвердив ефективність поправок Хаббарда для розрахунку енергетичних властивостей кристалів LaF<sub>3</sub>:Ce, LaF<sub>3</sub>:Sm, LaF<sub>3</sub>:Pm та LaF<sub>3</sub>:Pr і з'ясував тенденції розміщення рівнів 4f та 5d іонів лантанідів в структурі LaF<sub>3</sub>. У працях [4, 5] дисертант систематизував закономірності у формуванні енергетичної структури кристала CeX<sub>3</sub> (X= F, Cl, Br, I), що, разом зі значенням ефективної маси електронів, дозволило запропонувати нову модель, яка пояснює механізм формування дна зони провідності у кристалах цього типу.

#### Апробація матеріалів дисертації

Головні результати досліджень, що були викладені у дисертаційні роботі, представлялись і обговорювались на конференціях та семінарах міжнародного рівня:

- Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2018. 15-17 травня, 2018 р. Львів, Україна.
- Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2019. 14-16 травня, 2019 р. Львів, Україна.

- Міжнародна школа-семінар для молодих науковців "Функціональні матеріали для технічних та біомедичних застосувань", 9-12 вересня 2019 р. Харків, Україна.
- Міжнародний семінар з Фізики та хімії твердих тіл (elSPCS'20). 17-19 червня 2020 р. Львів, Україна.
- Міжнародна школа-семінар для молодих науковців "Функціональні матеріали для технічних та біомедичних застосувань", 7-10 вересня 2020 р. Харків, Україна.
- Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2020. 6-7 жовтня, 2020 р. Львів, Україна.
- 20th International conference on defects in insulating materials (ICDIM2020).
  23-27 листопада 2020 р. Сержипі, Бразилія. Постерна сесія.
- Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2021. 18-20 травня, 2021 р. Львів, Україна.
- Міжнародна школа-семінар для молодих науковців "Функціональні матеріали для технічних та біомедичних застосувань", 6-10 вересня 2021 р. Харків, Україна.

#### Публікації

За матеріалом дисертаційної роботи опубліковано 15 праць, з яких 6 статей у провідних фахових журналах (з них 4 статті, включених у науко-метричні бази даних Scopus та Web of Science, 2 статті у фахових виданнях України) та 9 тез доповідей на міжнародних наукових конференціях та семінарах.

#### Структура та обсяг дисертації

Дисертаційна робота містить вступ, чотири розділи, висновки та список використаних літературних джерел. Робота містить 162 сторінки, зокрема 3 таблиці, 51 рисунок та список використаних джерел із 127 посилань.

# РОЗДІЛ 1. СЦИНТИЛЯЦІЙНИЙ МЕХАНІЗМ В НЕОРГАНІЧНИХ КРИСТАЛАХ

#### 1.1. Взаємодія кристалу з радіаційним випромінюванням

Тяжко переоцінити значення кристалів сцинтиляторів у розвитку сучасної фізики. Дослідження цих матеріалів відбувалося за різних історичних етапів – від дослідження структури атома Резерфордом, до інтенсивного розвитку атомних проектів у після воєнний період. З розвитком експериментальної помножувачів фізики, зокрема 3 появою фотоелектронних (ФЕП), сцинтилятори стали найпоширенішим детектором елементарних частинок, який також дозволяють вимірювати їх параметри. На сьогодні, за найпоширенішим визначенням, сцинтилятор це речовини (тверді, рідкі, газоподібні), на яких виникають короткочасні світлові спалахи внаслідок дії на них іонізуючих частинок і променів (гамма-квантів, електронів, альфа-частинок і т. п.).

Сцинтиляційний процес в кристалі починається з моменту поглинанням частинки іонізуючого випромінювання. Іонізуючі випромінювання взаємодіє з атомами кристала різними способами, при цьому інтенсивно генеруючи збудження. Ці збудження переносяться на центри свічення, а останнім етапом сцинтиляційного процесу є короткий спалах світла – сцинтиляція. Ці процеси та їх характеристики будуть детально описано далі.

Взаємодія тяжких заряджених частинок, наприклад альфа-частинок, з речовиною, зазвичай відбувається завдяки кулонівським силам, що виникають між позитивно зарядженими альфа-частинками і негативно зарядженими електронами атомів матеріалу, які поглинають іонізуюче випромінювання. Також частинки можуть взаємодіяти з ядрами, що може призводити до, наприклад, резерфордівського розсіяння. Проте, такі процеси відбуваються достатньо рідко і майже не впливають на роботу сцинтиляційного детектора.

Після попадання в матеріал, альфа-частинки починають відразу взаємодіяти з багатьма електронами. В залежності від близькості альфачастинки до електрона атома, імпульсу від частинки може бути достатньо, щоб збільшити енергію електрона для подальшого переходу на вищий енергетичний рівень (збудження) або повного вилучення електрона з атома (іонізація). У наслідок передачі енергії електронам, альфа-частинки сповільнюються. Енергія, яка може бути передана від зарядженої частинки масою m та кінетичною енергією E електрону, масою  $m_0$ , в одному акті зіткнення (або іонізації) не може перевищувати  $4Em_0/m$ , що складає близько 1/500 енергії частинки на одне ядро речовини, що поглинає. Частинка одночасно може взаємодіяти з багатьма електронами, втрачаючи при цьому свою швидкість до повної зупинки. Таким чином, заряджена частинка характеризується певною довжиною пробігу в даному матеріалі. Ця довжина формує граничну відстань, далі за яку частинки не проникають.

Взаємодія частинок з електронами призводить до створення збуджених атомів та іонних пар. Кожна іонна пара складається зі звільнених електронів та відповідних позитивних іонів матеріалу-поглинача. Іони пари можуть рекомбінувати з утворенням нейтральних атомів. У випадку близького проходження частинки, електрон може отримати достатньо сильний імпульс, який він зберігає після того, як покидає свій атом, і, відповідно, кінетичної енергії електрона буде достатньо для подальшої іонізації речовини. Такі електрони іноді називають дельта-променями і вони передають енергію заряджених частинок матеріалу.

Втрати енергії високоенергетичними зарядженими частинками при проходженні через речовину характеризуються поняттям "гальмівна здатність речовини". Лінійна гальмівна здатність речовини S – це відношення середньої енергії dE, яку частинка втрачає при взаємодії з речовиною на одиницю довжини dx на її шляху:

$$S = -\frac{dE}{dx}$$
 1.1

Величину *S*, вздовж треку частинки (область іонізації, яку залишає за собою поглинута частинка), також іноді називаються питомою втратою енергії. Для частинки, із зарядом *q*, зі зменшенням швидкості частинки *S* збільшується. В класичному випадку питомі втрати енергії виражаються з-за допомогою формули Бете-Блоха:

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi e^4 q^2}{m_0 v^2} NB$$
 1.2

де

$$B = Z \left[ ln \frac{2m_0 v^2}{I} - \ln(1 - \beta) - \beta^2 \right]$$
 1.3

У цих формулах  $\beta = v/c$ , v та qe – швидкість та заряд частинки, що попадає в речовину, N – густина електронів у речовині, Z – атомний номер речовини,  $m_0$  – маса спокою електрона, e – заряд електрона. Величина  $I = (13,5Z) \times 1.6 \times 10^{-12}$  – середній іонізаційний потенціал атомів середовища. Формула (1.3) може використовуватись для будь яких типів заряджених частинок, у яких імпульс більший, ніж імпульс орбітальних електронів атомів речовини поглинача.

Процес втрати енергії може бути представлений наступним чином. Оскільки час перебування зарядженої частинки в околі електрона збільшується зі зменшенням її швидкості – передача енергії відбувається більш ефективно. У випадку однакових швидкостей єдиним фактором, що визначає іонізаційні втрати, є заряд частинки.



Рис. 1.1. Мікрофотографія треків альфа-частинок, що вилітають з ізотопу урану (збільшення х2000) [1]

Альфа-частинки, наприклад, будуть втрачати енергію швидше, ніж протони з тією ж швидкістю, але повільніше ніж іони з більшим зарядом. Чим вищі атомний номер та густина речовини, тим більша гальмівна здатність.

Приклад треку альфа-частинки представлено на рис. 1.1. Формула Бете-Блоха погано застосовується для частинок з малими енергіями, де необхідно враховувати обміну взаємодію між частинками та електронами речовини поглинача.

У порівнянні з тяжкими зарядженими частинками, пробіг електронів в речовині значно більший. Характерні треки електронів у речовині поглинача представлені на рис. 1.2. На рисунку видно, що треки представляють різні криві лінії, на відмінну від треків альфа-частинок. Такі відхилення від прямої траєкторії пов'язані з тим, що орбітальні електрони атомів речовини поглинача сильніше взаємодіють зі швидкими електронами. Більш того, можлива взаємодія між електронами та ядрами. Всі ці процеси призводять до того, що траєкторія руху електрона швидко відхиляється від прямої.

Формула Бете-Блоха для питомої втрати енергії швидкими електронами при іонізації та збудженні речовини поглинача, в наслідок зіткнення:

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right) = \frac{2\pi e^4 NZ}{m_0 v^2} \left(ln \frac{m_0 v^2 E}{2I^2 (1-\beta^2)} - \ln(2) \left(2\sqrt{1-\beta^2} - 1+\beta^2\right) + (1-\beta^2) + \frac{1}{8}(1-\sqrt{1-\beta^2})\right) \quad 1.4$$



Рис. 1.2. Треки електронів, вибитих під час опромінення Х-променями за енергії 200 кВ (збільшення х2200) [1]

На відмінну від тяжких заряджених частинок, електрон може втрачати енергію не лише внаслідок кулонівської взаємодії, але і у випромінювальних

процесах. Такими процесами є гальмівне та електромагнітне випромінювання. В класичному наближенні заряджена частинка, що рухається з прискоренням, повинна випромінювати енергію, і те, що траєкторія руху електрона відхиляється від прямої, як раз свідчить про таке прискорення. Питомі втрати енергії електроном у випромінювальному процесі виражаються наступним чином:

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right) = \frac{NEZ(Z+1)e^4}{137m_0^2c^4} \left(4\ln\frac{2E}{m_0c^2} - \frac{4}{3}\right)$$
 1.5

Наявність у знаменнику параметра  $m_0^2$  призводить до того, що гальмівне випромінювання спостерігається лише при поглинанні електронів речовиною, а у випадку поглинання тяжких заряджених частинок гальмівне випромінювання не спостерігається. Також з формули (1.5) видно, що найбільший вклад випромінювальні процеси будуть давати у випадку поглинання речовиною електронів з високою енергією *E* або ж, якщо матеріал поглинача має високий атомний номер. Утворення фотонів гальмівного випромінювання може впливати на відклик сцинтиляційного детектора в ділянці малих енергій. Загальні лінійні втрати енергії для електронів у речовині є сумою втрат внаслідок зіткнень та випромінювання.

Довжина пробігу моно-енергетичних електронів у речовині можна виміряти таким же чином, як і довжину пробігу альфа-частинок. Навіть при малій товщині поглинача відбувається втрата частини електронів з початкового потоку. Тому кількість зафіксованих електронів починає різко зменшуватись до нуля зі збільшенням товщини поглинача та поступово падає до нуля. Пробіг електронів у речовині більший, ніж пробіг тяжких заряджених частинок. Для частинок з однаковими енергіями, втрати електронів у речовині відповідно менші, ніж втрати тяжких заряджених частинок.

Поглинання бета-частинок відрізняється від моно-енергетичних електронів. Відмінність викликана тим, що енергія бета-частинок розподілена у широкому діапазоні енергій на відмінно від моно-енергетичних електронів.

Розсіяння електронів на великі кути може призводити до появи зворотного розсіяння. Електрон може достатньо відхилитись від своєї

початкової траєкторії і вилетіти з матеріалу в напрямку зворотному потоку. Відповідно, такі електрони не втрачають більшу частину своєї енергії.

Електрони та гамма кванти втрачають енергію під час руху скрізь середовища через три фундаментальні механізми електромагнітної взаємодії:

1. фото-поглинання

- 2. комптонівське розсіювання
- 3. формування електрон-позитроних пар

Ефективний переріз взаємодії кожного з цих механізмів залежить від енергії поглиненого випромінювання [2]: фото-поглинання та комптонівське розсіювання є домінуючим процесом за низької та середньої енергії, а формування електрон-позитроних пар – за високої енергії з граничним значенням 1,02 MeB (маса спокою електрон-позитроної пари). Нейтральні частинки та заряджені адрони втрачаються енергію здебільшого через пряму взаємодію з ядром або іонізацію атомів.

Під час фотоефекту відбувається взаємодія гамма-квантів здебільшого з електронами *К*- та *L*- оболонки. Повна енергія передається зв'язаному електрону і він вибивається з оболонки. Енергія фотоелектрона виражається формулою:

$$E_{e^-} = hv - E_b \tag{1.5}$$

У цій формулі  $E_b$  – енергія зв'язку фотоелектрона на орбіталі, з якої він вилітає.

Внаслідок фотоефекту електрон вилітає з атому, таким чином атом переходить у збуджений стан. Електрони з більш високих оболонок "займають" місце випущеного електрона, а процес супроводжується характеристичним Х-променевим випромінюванням. У більшості випадків Х-промені поглинаються близько до орбіталі з якої вилетів електрон. Але в ряді випадків електрон може вилетіти з речовини, що впливатиме на відклик детектора. У деяких випадках релаксація атома може супроводжуватись вильотом Ожеелектронів.

Фотоефект є домінуючим процесом при взаємодії з гаммавипромінюванням достатньо низької енергії. Для кванта з енергією *E*, січення взаємодії *k* з атомом, що має зарядове число *Z*, пропорційно:

$$k = \frac{Z^n}{E^{3,5}} \tag{1.6}$$

де *п* знаходиться в інтервалі між 4 та 5.

З формули (1.6) видно, що найбільш ефективна взаємодія з тяжкими атомами та у випадку малої енергії падаючого випромінювання. Саме наявність такої залежності перетину взаємодії від атомного номеру визначає вибір матеріалів з високим атомним номером в якості захисту від гамма-променів. Імовірність поглинання збільшується зі зменшенням енергії падаючих квантів до тих пір, поки енергії падаючого фотону буде недостатньо для збудження електрону *К*-орбіталі.

При енергія гамма-квантів вище 100 КеВ домінуючим процесом взаємодії стає ефект Комптона. Квант втрачає свою енергію, розсіюючись на електронах зовнішніх атомних оболонок. Фотон при комптонівському розсіюванні відхиляється на кут  $\theta$  від початкового вектора руху, а частина його енергії передається електрону, який називають електроном віддачі. Розсіяння може відбуватись під різними кутами, тому енергія, яка передається електрону, змінюється в межах від нуля до максимального значення, обумовленого енергією падаючого фотону. Формула зв'язку між передачею енергії електрона та кутом розсіяння, при комптонівській взаємодії, можна отримати з закону збереження енергії та імпульсу. Енергія падаючого фотона рівна сумі енергій розсіяного фотона та електрона віддачі:

$$E_{inc} = E_{sc} + E_{re} 1.7$$

Разом з законом збереження імпульсу вираз, що пов'язує енергію падаючого та розсіяного фотона з кутом, буде виглядати наступним чином:

$$h\nu' = \frac{h\nu}{1 + \frac{h\nu}{m_0 c^2}(1 - \cos\vartheta)}$$
 1.8

у цій формулі вираз  $m_0 c^2$  – енергія спокою електрона (0,511 MeB)

В такому випадку, кінетична енергія електрона віддачі буде виражена формулою:

$$E_{re} = hv - hv' = hv(\frac{\frac{hv}{m_0c^2}(1 - \cos\vartheta)}{1 + \frac{hv}{m_0c^2}(1 - \cos\vartheta)})$$
 1.9

Можна виділити два крайні випадки:

- Розсіяння на малі кути. В такому випадку θ ~ 0, відповідно, енергії падаючого та розсіяного електрона практично рівні hv = hv', кінетична енергія електрона віддачі близька до нуля. Фотон, розсіяний на електроні, практично не втрачає своєї енергії.
- Другий граничний випадок відбувається при "лобовому" зіткненні фотона та електрона, коли θ = π. У такому випадку відбувається зворотне розсіяння фотона і він при цьому втрачає максимум своєї енергії:

$$hv'|_{\theta = \pi} = \frac{hv}{1 + \frac{2hv}{m_0c^2}}$$
 1.10

а електрон віддачі отримує максимум енергії:

$$E_{re}|_{\theta=\pi} = hv(\frac{\frac{2hv}{m_0c^2}}{1+\frac{2hv}{m_0c^2}})$$
 1.11

Максимальна енергетична щілина спостерігається у випадку, коли  $hv \gg \frac{m_0 c^2}{2}$ , тоді:

$$E_{\rm c} = \frac{m_0 c^2}{2} = 255 \,{\rm KeB}$$
 1.12

Також в енергетичному спектрі ділянки 200-250 КеВ може спостерігатись "пік зворотного розсіяння", який обумовлений фотонами, що вилетіли у результаті зворотного розсіяння з матеріалу, що оточує детектор. Енергія піку зворотного розсіяння визначається виразом (1.10).

Імовірність комптонівського розсіяння на атомі речовини поглинача залежить від кількості електронів, на яких відбувається розсіяння і лінійно залежить від *Z*:

$$k = \frac{Z}{E^{0,5}} \tag{1.13}$$

Комптонівське розсіяння є домінуючим в межах від 0,2 до 10 МеВ.

У випадку, якщо енергія гамма-кванту у двічі більша енергії спокою електрона 1,02 MeB, з'являється можливість народження електрон-позитронної пари. Імовірність такої взаємодії досить мала, і цей механізм стає домінуючим лише при великих енергіях фотона (декілька MeB).

При взаємодії, яка відбувається в кулонівському полі ядра, гамма-квант зникає і перетворюється в електрон-позитронну пару. Попавши у речовину, позитрон практично повністю втрачає швидкість через втрати енергії на іонізацію атомів. Тому, безпосередньо перед анігіляцією, позитрон можна вважати у стані, в якому момент кількості руху цих частинок рівний нулю. Подальша доля пари визначається взаємною орієнтацією внутрішніх моментів кількості рухів частинок – їх спінів. Якщо спіни електрона та позитрона рівні ½ і направлені в протилежних напрямках (сумарний спін рівний нулю), то в результаті анігіляції може утворитись лише парна кількість фотонів: заборона на утворення непарної кількості фотонів пов'язана з одним із законів збереження – законом збереження зарядової парності. Проте, імовірність анігіляції з появою чотирьох та більше фотонів дуже мала, і у більшості пар анігілює, утворюючи два фотони. Утворені фотони летять в протилежних напрямках, і кожний з них забирає половину початкової енергії системи електрон-позитрон, що близька до енергії спокою електрона (0,51 MeB).

Якщо перед анігіляцією спіни електрона та позитрона виявились паралельними, так що їх сумарний спін рівний 1, то можливе лише утворення непарної кількості, що на практиці здебільшого рівне трьом фотонів (анігіляція вільних електрона та позитрона з випромінюванням одного фотона заборонена законом збереження імпульсу). Анігіляція з випромінюванням трьох фотонів відбувається значно рідше, чим з випромінювання двох: в середньому лише два-три, з кожної тисячі потрапивших у речовину, позитрони анігілює у три фотони. Не існує простого виразу для імовірності народження пар в ядрі, але її величина змінюється приблизно пропорційно квадрату атомного номера речовини поглинача. Проте в першому наближенні переріз взаємодії визначається наступним виразом:

$$k = Z^2 \ln\left(\frac{2E}{m_0 c^2}\right)$$
 1.14

У випадку з гамма-випромінюванням, співвідношення поглинутого випромінювання до пропущеного наскрізь через поглинач експоненційно залежить від товщини поглинача. Кожен з процесів взаємодії (фотоефект, ефект Комптона, народження пар) призводить до виокремлення гамма-фотона з пучка в результаті поглинання або розсіяння від детектора. Імовірність виокремлення гамма-кванту з пучка визначається сумою імовірностей процесів фотоелектричної і комптонівської взаємодії та народження пар на одиницю довжини пробігу:

$$\mu = \tau(\Phi$$
отоефект) +  $\sigma$ (ефект Комптона) +  $\kappa$ (народження пар) 1.15

Ця величина називається лінійним коефіцієнтом послаблення. Відношення пролетівших через речовину поглинача гамма-квантів до їх кількості без поглинача визначається наступним виразом:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu x}$$
 1.16

де  $\mu$  – коефіцієнт лінійного поглинання, а  $I_0$  та I – відповідно кількість падаючих та пройшовши через кристал товщиною *х* частинок.

# 1.1.1. Утворення електронних збуджень та їх перенесення до люмінесцентних центрів

Електронні збудження в сцинтиляторах утворюється під час процесів мультиплікації та термалізації. Процес мультиплікація є етапом утворення початкових збуджень через взаємодію іонізуючих частинок з матеріалом, як це було детально описано вище. При опроміненні частинками з довільним розподілом енергій, збудження зазвичай представлено глибокими дірками h, утвореними на остовних зонах та гарячими електронами e у зоні провідності. За досить короткий часовий проміжок (10<sup>-16</sup>-10<sup>-14</sup> секунди), утворюється велика кількість вторинних електронних збуджень внаслідок непружних зіткнень гарячих електронів з іншими електронами та Оже процесу з утворенням

електронів в зоні провідності та дірок у валетній зоні. Завершення процесу мультиплікації визначається тим, що всі електрони у зоні провідності мають енергію меншу ніж  $2E_g$  ( $E_g$  – ширина забороненої зони кристала), а всі дірки знаходяться у валетній зоні.

Після припинення мультиплікації, починається процес термалізації, який характеризується інтенсивним утворення фононів ґратки, та призводить до осідання електронів з низькою кінетичною енергію на дні зони провідності і переміщення дірок до вершини валетної зони.

Створена в результаті процесів мультиплікації та термалізації пара електрона та дірки утворює екситон – нейтральну квазічастинку, поняття якої було введено для того, щоб описати переміщення електронного збудження по всьому кристалу. Утворення екситонів різних типів, зручно розглянути на прикладі кристала CeF<sub>3</sub>, який довгий час залишається моделлю для аналізу сцинтиляційних механізмів у іонних кристалах, що обумовлено великою кількістю присвячених йому досліджень [3, 4].



Рис. 1.3. Спрощена схема співіснування двох типів екситонів у кристалах фториду церію [5]

В CeF<sub>3</sub>, рівні 4*f* Ce знаходяться у забороненої зони. Як наслідок, виникає два типи екситонів: церієві екситони Френкеля та аніонні екситони Ваньє-

Мотта. Спрощена схема на рис. 1.3 показує, що збудження рідкісноземельних іонів менш ефективне через передачу енергію від аніонного екситону, у порівнянні з послідовним захопленням дірок та електронів іонами Ce<sup>3+</sup>. Збудження, що приймають участь у сцинтиляційному процесі, можуть бути утворені лише електронами з кінетичною енергію в межах між енергіями електрон-електронного та електрон-катіонного розсіяння. Цей факт частково пояснює відносно низький світловихід кристала CeF<sub>3</sub>.

Для того, щоб відбулась сцинтиляція, необхідно здійснити передачу збудження від місця генерація цього збудження до місця розташування центру люмінесценції. Існує три основних механізму передачі збудження: електроннодірковий, екситонний та резонансний механізми.

Електронно-дірковий механізм, як слідує з його назви, формується електронами та дірками, що були утворені в процесі збудження і можуть взаємодіяти з центрами свічення. В наслідок цього, центр свічення може захопити спочатку електрон, а потім дірку, або навпаки. Для матеріалів активованих іонами Ce<sup>3+</sup>, найбільш імовірний захоплення дірки з утворенням іону Ce<sup>4+</sup>, а потім електрона з послідуючою рекомбінацією на домішковому центрі. При взаємодії з центрами свічення, електрони та дірки можуть локалізуватись як безпосередньо на іоні активатора, так і на сусідніх іонах.

Характерною рисою електронно-діркових механізмів рекомбінаційної люмінесценції активованих іонних кристалів є заморожування при температурах нижчих ніж 100 К, що відбувається внаслідок автолокалізації дірок. При низьких температурах V<sub>k</sub>–центри (центр забарвлення з надлишковим позитивним зарядом, в галоїдних кристалах зазвичай представленими молекулою X<sup>-</sup><sub>2</sub>) практично нерухомі, що призводить до різкого зменшення рекомбінаційної люмінесценції.

Для сцинтиляторів, активованих рідкісноземельними іонами, зазвичай виділяють два основні механізми рекомбінаційної передачі збудження: 1. швидке перенесення енергії вільного електрона і дірки на центр свічення; 2. затримане електронно-діркове захоплення. Перший механізм найкраще підходить для сцинтиляторів. Після процесу термалізації вільна дірка (рідше електрон) захоплюється послідовно іонами рідкісноземельного активатора, що призводить до збудження  $4f \rightarrow 5d$ . Цей механізм призводить до  $5d \rightarrow 4f$  люмінесценції.

В другому механізмі велику роль відіграють автолокалізовані дірки (V<sub>k</sub> та Н центри). Рух V<sub>k</sub> - центру до домішкового центру складається з декількох послідовних стрибків. Математично це може бути описано як подолання автолокалізованою діркою потенціального бар'єру. Коли автолокалізована дірка досягає домішкового іону, відбувається її захоплення на домішковому центрі. Далі відбувається захоплення електрона, що призводить до  $5d \rightarrow 4f$  свічення рідкісноземельного іону. Такий процес відбувається довше по часу, ніж швидке електронно-діркове захоплення (характерний час для цього процесу варіюється від сотень пікосекунд до декількох наносекунд в різних кристалах)

Екситонний механізм передачі збудження засвідчується високим виходом активаторної люмінесценції в екситонній смузі. Глибоке дослідження цього механізму в галоїдних кристалах виконано в роботі [6]. Встановлено, що перенесення збудження по кристалу може відбуватись на відстані порядку десятків або навіть сотень нанометрів. В більшості випадків перенесення відбувається за рахунок міграції екситонів по кристалу з послідуючим їх захопленням на центрі свічення. В роботі [7] розглядається таке перенесення на рідкісноземельний активатор у кристалах LaBr<sub>3</sub>:Се та LaCl<sub>3</sub>:Се. У цих кристалах екситон утворюється наступним чином: спочатку відбувається захоплення дірки двома аніонами брому з послідуючим утворення  $V_k$  – центру, який потім може захопити електроні та утворити автолокалізований екситон (АЛЕ). АЛЕ переміщується по кристалу через послідовні стрибки. Цей процес залежить від температури. Зі збільшенням температури збільшується рухомість АЛЕ. Варто також відмітити можливість і резонансного механізму передачі збудження від екситонів до домішкового центру.

Резонансний механізм передачі енергії, на відмінно від попередніх двох механізмів, не базується на переміщенні електронів, дірок та екситонів,
властивості яких повністю залежать від параметрів кристалічної ґратки і не залежать від типу домішкового іону. В такому механізмі відбувається взаємодія декількох квантово-механічних систем, у яких співпадають енергії збудженого та основного електронного стану. Існує декілька типів такої взаємодії. Перший, це взаємодія між домішковими центрами у кристалі – перенесення енергії між центрами. Свічення, що виникає після резонансного переносу енергії між центрами різного типу, називається сенсибілізаційною люмінесценцією. Іншою можливістю є взаємодія власних збуджень кристалічної ґратки (екситонів) та домішкових центрів свічення. В цьому випадку є місце для резонансного механізму переносу збудження від основної речовини до активатора. Найбільш часто резонансний механізм перенесення спостерігається при наявності дипольдипольної, диполь-квадрупольної і обмінної взаємодії між системи. Власний центр збудження, з яким пов'язано поглинання збуджуючої енергії з послідуючою передачею її до центра свічення, називається сенсибілізатором. При цьому, обмінна взаємодія можлива лише у випадку, якщо існує пряме перекриття електронних станів донора та акцептора.

У кристалах також можливий і так званий реабсорбційний механізм передачі енергії. Цей процес схожий з резонансною передачею збудження. Його імовірність також визначається величною інтегралу перекриття одного центру свічення зі спектром поглинання іншого центру свічення. У цьому випадку відбувається поглинання центрами активаторів фотонів, що були випущені сенсибілізатором.

# 1.1.2. Емісія люмінесцентних центрів

Завершальним етапом в сцинтиляційному процесі є люмінесценція. В цьому процесі, у наслідок випромінювальної рекомбінації, сцинтилятор випускає спалах світла, який далі реєструється фотодетектором. В сцинтиляційних кристалах існує два типи люмінесценції: власна і домішкова.

Власна люмінесценція пов'язана з рекомбінаційними процесами, які відбуваються у власній ґратці речовини сцинтилятора. Існує декілька типів власної люмінесценції. Першим типом є свічення автолокалізованих екситонів, що розглядалось в попередньому розділі. Така люмінесценція має низький світловихід при кімнатній температурі.

Іншим типом власної люмінесценціє є так звана остовно-валентна люмінесценція або кросс-люмінесценція. На відмінно від екситонної та домішкової люмінесценції, де рекомбінація відбувається всередині валентної зони, у випадку кросс-люмінесценції відбувається рекомбінація електрона, який знаходиться у валетній зоні та дірки, яка утворена в остовній зоні кристала. Таке свічення має короткий час затухання (менше 0,8 нс) та високу температурну стабільність світловиходу. Однак, світловихід такого свічення невеликий.

Домішкові іони вводять у кристал для покращення сцинтиляційної ефективності у кристалі, оскільки екситонна люмінесценція в сцинтиляторах в багатьох випадках за кімнатної температури частково або повністю відсутня. Таким популярними домішками можуть служити іони рідкісноземельних елементів, серед яких найвідоміші трьох валетні іони Ce<sup>3+</sup> та празеодиму Pr<sup>3+</sup>, а також двох валетні іони європію (Eu<sup>2+</sup>). Люмінесценція у кристалах, активованих рідкісноземельними іонами, пов'язана з переходами  $5d \rightarrow 4f$ .

детальніше механізм, Розглянемо ЩО призводить до свічення рідкісноземельного іону. Іон Се<sup>3+</sup> має один електрон в основному 4*f*-стані. Цей електрон сильно зв'язаний і локалізований, внаслідок хорошого екранування 5s та 5*p* електронами. Оскільки  $Ce^{3+}$  має лише один електрон на *f*-оболонці, то можливі лише два електронних терми у цій конфігурації –  ${}^2F_{5/2}$  та  ${}^2F_{7/2}$  зі спінорбітальним розщепленням 2200 см-1. У такому свіченні спостерігається характерний дублет, що лежить в області ультрафіолету (УФ). В цьому випадку електрон збуджується в 5d стан, а потім повертається назад з випромінюванням фотона. Час життя у збудженому стані оцінується від 15-30 нс. В деяких матеріалах можливий термічний вихід електрона з 5d стану у зону провідності. Це пояснюється близькістю 5d стану церія та дна зони провідності в деяких матеріалах, таких як LaAlO<sub>3</sub>:Ce<sup>3+</sup>. Детальніше переходи у кристалах з рідкісноземельними будуть розглянуті в розділі 1.4.

## 1.2. Характеристики сцинтиляційних матеріалів та детекторів

В цьому розділі описані основні властивості сцинтиляційних детекторів. Ідеальний сцинтилятор повинен володіти малою константою затухання свічення, великим світловим виходом, хорошою температурною стабільністю світлового виходу, високою густиною, бути не гігроскопічним та доступним по ціні. На момент написання цієї роботи, не існує матеріалу, що задовольняє всім різних перерахованим вимогам. Тому, галузях використовуються y сцинтилятори, з конкретними вимогами до властивостей. Наприклад, у фізиці високих енергій важлива швидкодія і густина матеріалу, у томографії – швидкодія, густина та величина світлового виходу, в геології – температурна стабільність світлового виходу.

Важливим обмежуючим фактором є гігроскопічність матеріалу – здатність деяких речовин поглинати водяні пари з повітря. Всі сцинтилятори на основі йодидів, хлоридів та бромідів гігроскопічні. При контакті з повітрям вони поглинають з нього повітряні пари, що призводить до їх деградації або повного руйнування. Тому такі матеріалу, відразу після вирощування у спеціальних боксах, герметично упаковуються у контейнери. Гігроскопічність впливає і на ріст кристалів – для вирощування йодидних та бромідних сцинтиляторів потрібні спеціальні умови висушування сировини, ріст кристалів відбувається у кварцових запаяних ампулах, в середині яких створюється вакуум. Високі вимоги до вихідної сировини та процедури росту обумовлюють високу вартість таких матеріалів. Проте, доступні по ціні йодиди цезію та натрію, активовані іонами талія, дякуючи малій гігроскопічності та доступності сировини, відпрацьованими методиками росту, найбільш а також £ популярними сцинтиляторами для різноманітних застосувань. Тоді, як вартість нових йодидних та бромідних кристалів на декілька порядків вища. Перевагою цих матеріалів є високий світловий вихід та роздільна здатність і низька температура плавлення, що дозволяє знизити затрати на ріст кристалів. Висока гігроскопічність цих матеріалів спрощує їх обробку. Серед комерційних сцинтиляторів лідером по характеристикам є кристал броміду лантану,

активований іонами церію. Головним недоліком цього матеріалу, окрім високої гігроскопічності, є висока ціна. Вольфрамати, германати та інші подібні сполуки, не дивлячись на менший світловий вихід, широко використовуються у фізиці високих енергій, дякуючи своїй високій густині.

З розвитком медичних застосувань сцинтиляторів все активніше використовуються кристали гранатів, активованих іонами церію та празеодиму (LuAG, LuAP, YAG). Ці матеріали володіють достатньо високим світловим виходом, високою густиною, а також малим часом затухання свічення.

Проте високі температури плавлення шихти сильно збільшують їх ціну, а їх висока міцність ускладнює обробку цих кристалів. Фториди також мають свої застосування, проте не так розповсюджені. Кристали CaF<sub>2</sub>:Eu використовуються у детекторах Х-променевого та альфа-випромінювання. Також відомі дослідження можливості використання сцинтиляторів на основі фтористих кристалів (SrF<sub>2</sub>:Ce<sup>3+</sup>, SrF<sub>2</sub>:Pr<sup>3+</sup>, BaF<sub>2</sub>:Pr<sup>3+</sup>) у гамма-каротажних детекторах.

### 1.2.1. Світловихід люмінесценції

Однією з найважливіших характеристик кристала сцинтилятора є його світловихід. Світловим виходом (LY) називають число випущених сцинтилятором оптичних фотонів при поглинанні частинки з енергією 1 МеВ. Відповідно, ідеальний сцинтилятор повинен мати високий світловий вихід.

Ефективність світловиходу сцинтилятора залежить від ефективності всіх тих процесів, що були детально розглянуті в попередніх розділах: взаємодії радіаційного випромінювання з кристалом, перенесення збудження до центрів свічення та самої люмінесценції. Можна ввести поняття конверсійної або енергетичної ефективності для сцинтиляційного детектора:

$$\eta = \frac{\langle h\nu_r \rangle N_{ph}}{E_{\gamma}}$$
 1.17

в цьому виразі  $N_{ph}$  - загальна кількість фотонів з середньою енергією  $\langle hv_r \rangle$ , що випускаються при поглинанні однієї частинки іонізуючого випромінювання з енергією  $E_{\gamma}$ . Середня енергія випромінювання розраховується наступним чином:

$$< h\nu_r >= \frac{\int_{\nu \max}^{\nu \min} h\nu_r I(\nu_r) \, d\nu_r}{\int_{\nu \max}^{\nu \min} I(\nu_r) d\nu_r}$$
 1.18

де  $I(v_r)$  – інтенсивність свічення сцинтилятора в точці спектру з частотою  $v_r$ , а межі інтегрування визначають спектральну ділянку люмінесценції сцинтилятора.

Енергетична ефективність є фізичним параметром сцинтиляційного кристала, яка має більше значення в детекторах з інтегральним режимом роботи.

На практиці частіше всього використовується інша характеристика – світловий вихід сцинтилятора. Він визначається кількістю електронно-діркових пар  $n_{eh}$ , які створюються в іонізаційному треку, після попадання частинки достатньої енергії  $E_{\gamma}$  у сцинтилятор. Виходячи з феноменологічної моделі, це число пов'язане з шириною забороненої зони сцинтилятора  $E_g$  наступним виразом:

$$n_{eh} = \frac{E_{\gamma}}{\beta E_g}$$
 1.19

Таким чином, світловий вихід можна виразити формулою:

$$LY = 10^6 \frac{SQ}{\beta E_g}$$
 1.20

у цій формулі S – ефективність електронно-діркового переносу на центр свічення, Q – квантова ефективність люмінесценції оптичного центру,  $\beta$  – константа. Варто зауважити, що максимальне значення для Q та S рівне одиниці. З врахування виразу (1.19), формулу енергетичної ефективності можна переписати наступним чином:

$$\eta = \frac{SQ}{\beta} \frac{h\nu_m}{E_g}$$
 1.21

Таким чином, енергетична ефективність сцинтилятора визначається величиною співвідношення  $\frac{h\nu_m}{E_g}$ . Чим більше це співвідношення, тим вища енергетична ефективність.

Вираз βE<sub>g</sub> має зміст середньої енергії, яка необхідна для утворення однієї термалізованої електронно-діркової пари в кристалі з шириною забороненої

зони  $E_g$ . Для напівпровідників з шириною забороненої зони від 0,7 eB (Ge) до 3 eB (SiC) та широкою валентною зоною, теоретично розраховане та експериментально встановлене значення константи  $\beta$  знаходиться в околі 3. Для кристалів з більшою шириною забороненої зони це значення лежить в діапазоні між 2 та 3.

Очевидно, що важливим фактором, який впливає на величину світловиходу сцинтилятора, є ширина його забороненої зони. На рис. 1.4 наведено залежність світловиходу сцинтилятора від ширини забороненої зони. Суцільною лінією показано фундаментальну межу світлового виходу для даної ширини забороненої зони, розраховані з формули (1.20) для β = 2,5.



Рис. 1.4. Світловий вихід сцинтиляторів, як функція ширини забороненої зони. Суцільною лінією показано максимальне значення при  $\beta = 2,5$  [8].

На рис. 1.4 видно, що найбільшим світловим виходом при кімнатній температурі володіють йодиди та броміди, активовані іонами церія та європію.

Це обумовлено декількома причинами. По перше, ці кристали мають меншу, у порівнянні з фторидами, гранатами, вольфрамати та ін. кристалами, ширину забороненої зони.

По друге, у цих кристалах перенесення енергії від екситонів до іонів активатора відбувається більш ефективно, чим в інших сцинтиляторах. Таким чином, найбільшим світловим виходом повинні володіти діелектрики з малою шириною забороненої зони або напівпровідники. Найбільший зафіксований світловихід спостерігався у кристалах SrI<sub>2</sub>:Eu – 120000 фотон / MeB. Найбільшим світловиходом, серед комерційних сцинтиляторів, володіють кристали броміду лантану (LaBr<sub>3</sub>:Ce) зі світловим виходом 63000 фотон / MeB. Найбільший світловиходом до 45000 фотон / MeB. Серед фторидних кристалів найбільший світловий вихід мають CaF<sub>2</sub>:Eu та SrF<sub>2</sub> – 20000 фотон / MeB та 29000 фотон / MeB, відповідно. Серед кристалів, активованих іонами празеодиму, найбільшим світловиходом мають гранати Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Pr (LuAG:Pr) – більше 20000 фотон / MeB. В цілому, можна сказати, якщо матеріал активований європієм, то від нього можна очікувати люмінесценцією з високим світловиходом.

#### 1.2.2. Константи загасання свічення

Час затухання люмінесценції – параметр люмінесценції, який визначається, як час, протягом якого інтенсивність свічення, після припинення збудження люмінесценції, зменшується в *е* (число Ейлера) раз.

Час затухання люмінесценції може заходиться в діапазоні від часток наносекунд (для дозволених переходів) до багатьох годин (для деяких заборонених переходів – так званих квазістаціонарних станів).

В першому наближенні, у випадку, коли у люмінесценції приймають участь лише однакові центри, спалах від сцинтилятора затухає згідно експоненційного закону:

$$I = I_0 e^{-t/\tau} 1.22$$

де *I*<sub>0</sub> – амплітуда світлового імпульсу, а τ – час затухання свічення сцинтилятора. Світловий вихід сцинтилятора пов'язаний з часом затухання наступним чином:

$$LY = \frac{1}{E_{\gamma}} \int_{0}^{\infty} I(t) dt = \frac{I(0)\tau}{E_{\gamma}}$$
 1.23

В цьому виразі I – інтенсивність свічення у фотонах за секунду,  $\tau$  – константа загасання люмінесценції,  $E_{\gamma}$  – енергія поглинутого сцинтилятором випромінювання.

Час затухання ідеального сцинтилятора т повинен бути як можна меншим, щоб швидкість ліку детектора залишалась високою. Сцинтиляційний відклик визначається багатьма факторами, основними з яких є час передачі збудження від первинних електронів і дірок до центру свічення та час життя центру свічення у збудженому стані. Вплив часу передачі збудження на сцинтиляційний процес оцінити досить тяжко, і в деяких випадках він вносить великий вклад у тривалість свічення сцинтилятора.

У випадку, якщо час переносу енергії збудження на центр свічення дуже малий, час затухання повністю визначається характеристиками центру свічення. З теорії електричних дипольних переходів можна отримати просте співвідношення [9]:

$$\frac{1}{\tau} \sim \frac{n}{\lambda_{em}^3} (\frac{n^2 + 2}{3})^2 \sum_{i=f} |\langle f|\mu|i \rangle|^2$$
 1.24

де *n* – показник заломлення,  $\lambda_{em}$  – довжина хвилі свічення, *t* – час затухання при дипольному переході з стану *i* у стан *f*, а µ – оператор проекції дипольного моменту. Таким чином,  $\langle f | \mu | i \rangle$  - матричний елемент оператора проекції дипольного моменту, який має найбільше значення при переходах між станами різної парності.

У випадку рідкісноземельних активаторів закон залежності часу затухання від оберненого куба довжини хвилі виконується достатньо добре. Для дипольних переходів найменший час затухання становить порядку декількох наносекунд. Внаслідок домішкового гасіння люмінесценції, час затухання може зменшиться, але цей процес супроводжується також зменшенням величини світлового виходу.

Для швидких сцинтиляторів вводиться показник якості Біркса:

$$M = \frac{LY}{\tau} = \frac{I(0)}{E_{\gamma}}$$
 1.25

У більшості випадків високий показник *M* визначає високе значення сигнал/шум. Зазвичай швидкі сцинтилятори мають низький світловий вихід, тому для ідеального детектора дуже тяжко досягти високих значень *M*. На рис. 5.1 показано залежність часу затухання свічення кристала від показника заломлення та довжини хвилі свічення.

Видно, що всі сцинтилятори можна розділити за декількома характерними групами. До першої групи можна віднести матеріали, у яких спостерігається власна люмінесценція. Час затухання свічення у таких кристалах зазвичай коливається від сотень наносекунд до декількох мікросекунд. Настільки довге свічення обумовлено тим, що у більшості сцинтиляторів, що мають власну люмінесценцію, свічення пов'язано з забороненими переходами. Наприклад, у лужноземельних фторидах (CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub> та BaF<sub>2</sub>) власне свічення – це свічення триплетних екситонів, де триплетсинглетний перехід є заборонений.

Виключенням є свічення, яке пов'язане з остовно-валетними переходами. Таке свічення дуже швидке. Наприклад, константна затухання крослюмінесценції у кристалі  $BaF_2$  складає 0,8 нс, що робить фторид барію одним з найшвидшим кристалічним сцинтилятором. На жаль, наявність більш яскравої екситонної люмінесценції перешкоджає широкому застосування кристала бездомішкового фториду барію у якості швидкого сцинтилятора. Для придушення свічення екситонів кристала  $BaF_2$  додатково легується домішками лантану та кадмію.

У багатьох матеріалах свічення екситонів при кімнатних температурах відсутнє, через що, для збільшення світлового виходу використовуються різні активатори. Одним з перших широко використовуваних активаторів стали іони талію. Ще у 1964 році Хофштадтер досліджував цілий ряд йодидних кристалів, активованих іонами талію. Так як оптичні переходи у атомах талію заборонені, матеріали, активовані цією домішкою, мають константу затухання свічення від декількох сотень наносекунд до декількох мікросекунд. Тим не менш, активація талієм допомогла значно підняти світловий вихід багатьох матеріалів.

У останні два десятиліття, сцинтилятори стали активно використовуватись в галузях, де потрібен швидкий лік квантів іонізуючого випромінювання: фізика високих енергій, медицина та інше. Через це, важливим питанням стає розробка більш швидких сцинтиляторів. Дослідники звернули свою увагу на рідкісноземельні іони, через наявність швидких дозволенних оптичних переходів з 5d стану іона рідкісноземельного елемента на 4f оболонку.

Експериментальним шляхом було встановлено, що сцинтилятори з прийнятним часом затухання і достатньо високим світловим виходом, можуть бути отримані через активацію церієм та празеодимом.

Видно, що формула (1.24) добре описує випромінювальні переходи для таких матеріалів. До того ж, час сцинтиляції близький до часу затухання внутрішньо-центрового свічення. Для кристалів, активованих іонами церію, характерні константи затухання люмінесценції складають від 25 до 30 нс, для кристалів, активованих іонами празеодиму, порядку 15-25 нс. Варто відмітити, що швидшими сцинтиляторами є матеріали, активовані іонами неодиму, але світловий вихід таких сцинтиляторів досить малий, що пов'язано з неефективними механізмами передачі енергії від іону неодиму, через що такі сцинтилятори практично не використовуються на практиці.

У багатьох кристалах, активованих іонами церію та празеодиму, час сцинтиляцій більше, чим очікується за формулою (1.24). Це обумовлено додатковим вкладом у час затухання механізму передачі енергії. Найчастіше, у кристалах, активованих іонами церію, спостерігається резонансне перенесення енергії від екситонів, що призводить до затягування сцинтиляцій. Зазвичай для люмінесценції зменшення константи затухання В цьому випадку концентраціями використовується метод легування високими

рідкісноземельних іонів. З ростом концентрації часу затухання наближається до внутрішньо центрового. Це пов'язано з тим, що зі збільшенням концентрації відбувається збільшення Ферстеровського радіусу (відстань між суб'єктами диполь-дипольної взаємодії, за якої швидкість переходу складає 50% від максимуму) та передача йде швидше. Таке явище спостерігається і у кристалах LaBr<sub>3</sub>:Се. Оптимальна концентрація церію в цьому матеріалу – порядку 5%. У випадку концентрацій активатора більших 1% відбувається гасіння люмінесценції і, відповідно, зменшення світлового виходу. Тому, потрібен компроміс між концентрацією активатора та бажаним часом затухання.

Іншим фактором, який значним чином сповільнює сцинтиляцію, є наявність "затриманого" механізму передачі енергії, коли в процесі переносу енергії на центр свічення приймають участь електронні або діркові центри захоплення. В цьому випадку час затухання свічення може складати декілька десятків або сотень мікросекунд, що створює труднощі при реєстрації сцинтиляцій. Ще одним широко використовуваним рідкісноземельним активатором є європій, але його обирають не за швидкість сцинтиляцій, оскільки внаслідок заборонених по спіну переходів характерні константи затухання свічення складають порядку декількох мікросекунд. Перевагою легування матеріалів цим активатором є досить ефективна передача енергії первинних збуджень іонам європію, практично у всіх відомих кристалічних матриць і, як наслідок, високий світловий вихід.

#### 1.2.3. Енергетичне розділення детектора

Головною задачею гамма-спектрометрії є розділення гамма-квантів за енергією. Тому, в отриманому амплітудному спектрі імпульсів важливий такий параметр, як ширина піку повного поглинання. У випадку ідеального детектора та сцинтилятора, пік повного поглинання описується  $\delta$ -функцією. Проте у реальності він має деяку скінченну ширину. Енергетичне розділення визначається відношенням величини ширини піку повного поглинання на половині висоти у амплітудноімпульсному спектрі ( $\Delta E$ ) (рис. 1.5) до положення

максимуму піку Е. Відповідно, чим менше по величині енергетичне розділення, тим краща роздільна здатність сцинтилятора.

Можна припустити, що енергетичне розділення залежить від типу детектора, флуктуацій при перетворенні спалаху світла у фотодетекторі у електричний імпульс, наявність оптичних неоднорідностей у сцинтиляторі, поганий оптичний контакт та ін. Вираз для енергетичної роздільної здатності в загальному випадку записується так:

$$R^{2} = \left(\frac{\Delta E}{E}\right)^{2} = R_{np}^{2} + R_{inh}^{2} + R_{p}^{2} + R_{M}^{2}$$
 1.26

де,  $R_{np}$  — вклад непропорційного відклику сцинтилятора,  $R_{inh}$  — фактор, пов'язаний з негомогенністю у кристалі, який приводить до флуктуацій світлового виходу у кристалі у різних його областях,  $R_p$  — параметр, пов'язаний з ефективністю переносу,  $R_M$  — роздільна здатність ФЕП, яка визначається з пуассонівського розподілу кількості детектованих фотонів  $N_{dph}$ , яке дорівнює кількості фотоелектронів, які вилетіли з фотокатоду.

Гранична енергетична роздільна здатність сцинтилятора визначається N<sub>dph</sub> [10]

$$R_M^2 = \frac{2,35^2}{N_{dph}}$$
 1.27

Відповідно, чим більший світловий вихід сцинтилятора, тим вища його роздільна здатність. Відмітимо, що крім світлового виходу, на цю величину впливає матеріал, з якого виготовлюється фотокатод. У випадку, якщо світловий вихід сцинтилятора близький до NaI:Tl, величина  $R_M$  складає близько 3%, для LaBr<sub>3</sub>:Ce складає 2,1%.

Якщо у кристалі низький світловий вихід, як, наприклад, у CdWO<sub>4</sub>, BGO, BaF<sub>2</sub>, то енергетичне розділення повністю визначається параметром  $R_M$ , пуасонівською статистикою для фотоелектронів. Для таких матеріалів величина  $R_M$  варіюється від 5% до 8%. Інші фактори, пов'язані безпосередньо з сцинтилятором, дають значно менший вклад у ширину піку повного поглинання.



Рис. 1.5. Визначення енергетичного розділення детектора з амплітудного спектру імпульсів.

Розглянемо фактори, пов'язані із сцинтиляційним кристалом. Параметр  $R_p$  представляє собою флуктуації ефективності переносу випромінювання з одної точки кристала в іншу. Іншими словами, наскільки ефективно світло від спалаху, внаслідок однієї взаємодії з квантом іонізуючого випромінювання передається на фотокатод. Деякі утворені кванти можуть попасти на фотокатод відразу, інші попадають у результаті відбивання від стінок кристала або вікна ФЕП, інші можуть взагалі поглинутись або розсіятись, не досягнувши фотокатоду. Середня кількість таких відбиттів залежить від точки, в якій іонізуючого випромінювання поглинається квант V сцинтиляторі. Ha ефективність переносу можуть впливати наступні фактори:

- 1. неоднорідність пропускання сцинтилятора;
- 2. неідеальна якість поверхні сцинтиляційного кристала;
- 3. поганий оптичний контакт з ФЕП;
- різні величини квантової ефективності фотокатоду за різних довжин хвиль;

Кожен з цих факторів погіршує роздільну здатність сцинтилятора, саме тому в сцинтиляційних детекторах важливо забезпечити хороший оптичний контакт між сцинтилятором та ФЕП, а також покрити сцинтилятор відбиваючою тефлоновою плівкою. Не менш важливим фактором є форма і якість обробки поверхні детектора.

Іншим важливим параметром, що впливає на енергетичне розділення детектора, є негомогенність кристала ( $R_{inh}$ ). Вона пов'язана або з неоднорідністю легування кристала, або з його морфологією, що призводить до нерівномірної сцинтиляційної генерації світла в різних областях кристала. Зменшення впливу цього фактора можна досягнути за рахунок підвищення чистоти вихідної сировини або зміни теплового поля тигля, в якому росте кристал (вплив температурних градієнтів та інших факторів).

Останнім важливим фактором є непропорційність сцинтиляційного відклику детектора ( $R_{np}$ ). Основним принципом роботи у всіх сцинтиляційних методах є пропорційність світлового виходу детектора величині поглинутої енергії. Це значить, що відношення величини світлового виходу до енергії поглинутого кванта іонізуючого випромінювання є постійною величиною та не залежить від поглинутої енергії. Проте, для більшості монокристалічних сцинтиляторів це не так. Причини явища непропорційності поки достеменно невідомі, багато дослідницьких груп займаються вивченням цього ефекту. По всій видимості, непропорційність викликана фундаментальними факторами і пов'язана безпосередньо з типом кристалічної гратки сцинтилятора. Відмітимо, що більш пропорційними є матеріали з високим показником заломлення. Тим не менш, вклад непропорційності, в енергетичному розділенні сцинтилятора, досить невеликий і складає не більше 3%. У більшості детекторів відхилення від пропорційності спостерігаються лише при енергії гамма-квантів нижче 80 КеВ.



Рис. 1.6. Енергетичне розділення широко розповсюджених сцинтиляторів, виміряне зза допомогою ФЕП, в залежності від вкладу статистики фотонів *R<sub>m</sub>*. Два обведені значення виміряні з-за допомогою нового ФЕП Hamamatsu R6231-100. Стрілками показано потенціал для покращення роздільної здатності сцинтиляторів. [10].

На рис 1.6 показана залежність реального енергетично розділення сцинтиляторів, виміряного з-за допомогою ФЕП в залежності від  $R_M$ , розрахованого по світловому виходу даного сцинтилятора. Видно, що у кристалах гранатів (YAlO<sub>3</sub> та Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> :Pr) та броміду лантану (LaBr<sub>3</sub>:Ce) енергетичне розділення близьке до граничної величини, що визначається статистикою детектора. У інших кристалах, великий вплив на роздільну здатність сцинтилятора здійснюють інші фактори, пов'язані безпосередньо з параметрами сцинтиляторів.

## 1.2.4. Реабсорбція

У кристалах може існувати реабсорбційний механізм, який істотно впливає на характеристики сцинтилятора. Ефективність цього механізму залежить від величини перекриття спектрів поглинання та свічення іонів активатора у сцинтиляційному кристалі. Цей процес відбувається при поглинанні свічення іона активатора іншим таким же іоном. У тонких кристалах вплив механізму реабсорбції малий, але зі збільшенням товщини кристала його вплив збільшується, в результаті декількох перепоглинань енергії світлового виходу кристала. Ефект реабсорбції залежить від величини Стоксового зсуву – різницею між довжинами хвиль максимумів спектрів поглинання та люмінесценції (рис. 1.7). Чим більше цей зсув, тим менший вплив ефекту реабсорбції.



Рис. 1.7. Стоксів зсув у кристалах

У таблиці 1 наведено величини Стоксового зсуву для ряду сцинтиляційних кристалів. Реабсорбція вносить значний вклад у сцинтиляційні характеристики даних матеріалів. Малий Стоксів зсув призводить до того, що світло від спалаху швидко перепоглинається у об'ємі кристала, що призводить зi ДО значного зменшення світлового виходу збільшенням розміру сцинтилятора. Можна відмітити, що у більшості матеріалів, активованих іонами європію, величина Стоксового зсуву мала. Це призводить до того, що кристали більшого розміру, з домішкою іонів Eu<sup>2+</sup>, мають гірші характеристики у порівнянні з маленькими зразками. Для прикладу, більша імовірність реабсорбції призводить до обмеженого використання сцинтиляторів на основі SrI<sub>2</sub>:Еи, які володіють маленьким світловим виходом.

# Таблиця 1

Кристал	Стоксів зсув, еВ
NaI:Tl	1,35
NaI:Eu	0,8
CsI:Tl	1,93
CsI:Na	2,07
YAG:Ce	0,47
SrF <sub>2</sub> :Ce	0,4
LaBr <sub>3</sub> :Ce	0,53
CaF <sub>2</sub> :Eu	0,75
SrI <sub>2</sub> :Eu	0,15
CaI <sub>2</sub> :Eu	0,3
BaBrI:Eu	0,48
Ba <sub>2</sub> CsI <sub>5</sub> :Eu	0,15
CsSrI <sub>3</sub> :Eu	0,55

Стоксів зсув у різноманітних сцинтиляційних матеріалах

# 1.3. Люмінесценція у фторидних кристалах з домішками лантанідів1.3.1. Загальна інформація про люмінесценцію лантанідів

Люмінесценція тривалентних іонів лантанідів Ln<sup>3+</sup> досліджувалась і продовжує досліджуватись у багатьох наукових областях, починаючи від лазерної фізики і завершуючи молекулярною біологією. Їх спектр люмінесценції характеризується вузькими піками, спектральні позиції яких, не сильно залежить від матриць, в які іони були вбудовані.

Вся люмінесценція є результатом двох конкурентних процесів – радіаційного та нерадіаційного шляху релаксації електронних збуджень. Тому, для розуміння люмінесценції лантанідів необхідно розглянути електронні енергетичні рівні 4f і 5d орбіталей та механізми релаксації їх збуджень.

В ряді іонів La<sup>3+</sup> - Lu<sup>3+</sup>, 4f стани поступово заповнюються електронами. Такі електрони дуже слабо взаємодіють з хімічним оточенням цього іона, оскільки їх орбіталі добре екрановані електронами з 5s та 5d рівнів, що мають нижчу енергію, але просторово знаходяться ззовні відносно 4f орбіталей. Це пояснює подібність між хімічними властивостями всіх цих іонів та ускладнює їх розрізнення. Електронні переходи, які відповідають за формування спектрів поглинання та люмінесценції, відбуваються в межах конфігурації 5s<sup>2</sup>5p<sup>6</sup>4f<sup>n</sup>, практично без впливу матриці.

Поява різноманітних енергетичних рівнів в одній електронній конфігурації забезпечується декількома видами взаємодії всередині іона. В залежності від кількості електронів, існує багато різних способів їх розподілення на семи 4f орбіталях, але деякі з варіантів значно вигідніші енергетично. Взаємодії, що розщеплюють рівні  $[Xe]4f \ ^n 5d^0$  представлені на рис. 1.8, де за приклад взято іон Eu<sup>3+</sup>.



Рис. 1.8. Взаємодії, що призводять до утворення різних електронних енергетичних рівнів для конфігурації [Xe]4f<sup>n</sup>5d<sup>0</sup> у іоні Eu<sup>3+</sup>

Кулонівська взаємодія, які виражає електрон-електронне відштовхування всередині 4f оболонки, є найсильнішою з усіх електронних взаємодій і призводить до виникнення термів з енергетичним розділенням порядку  $10^4$  см<sup>-1</sup>. Кожен з цих термів розщеплений на декілька J-рівнів спін-орбітальною взаємодією, яка відносно велика ( $10^3$  см<sup>-1</sup>) в іонах лантанідів, через наявність важких ядер. Цих двох взаємодій достатньо для опису енергетичних рівнів вільних іонів, що зазвичай представлені термами <sup>(2S+1)</sup>L<sub>J</sub>. В цій нотації, 2S+1описує спінову мультиплетність, L – орбітальний кутовий момент, а J- внутрішній кутовий момент f електронів. Коли іон попадає у координаційне оточення, таке як кристал або органічний ліганд, окремі *J*-рівні далі розщеплюються електронним полем матриці, яке зазвичай називають кристалічним полем. Це розщеплення відносно мале (10<sup>2</sup> см<sup>-1</sup>) і, в залежності від спектральної роздільної здатності спектрометра, проявляється як тонка структура окремих зон. Здебільшого інформація про тонку структуру ігнорується, хоча з її допомогою можна отримати інформацію про симетрію координаційного оточення.

У гіпотетичному вільному іоні лантаніду, лише магнітні дипольні переходи є дозволеними. Це виражається правилами відбору  $\Delta J = 0, \pm 1$  (при цьому J=0  $\rightarrow$ J=0 заборонено). Імовірність таких переходів може бути відносно легко розрахована [11] і практично не залежить від кристалічної матриці. Один з прикладів чистого магнітно-дипольного переходу є емісія  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  іону Eu<sup>3+</sup>. У координаційному оточені, електричний дипольних перехід індукуються полем ліганду через незначне підмішування непарної конфігурації в конфігурацію [Xe]4f  ${}^n5d^0$ . Більшість абсорбційних та емісійних ліній спектрів цих іонів утворено саме таким чином. Деякі з переходів визначаються силою обох видів диполів, де прикладом може служити емісійний спектр іону Tb<sup>3+</sup>.

Оскільки електронні-дипольні переходи у іонах лантанідів спричинені полем лігандів, їх імовірність сильно чутлива до структури координаційного оточення. Сильно асиметричне поле або поле з сильною взаємодію може призводити до відносно інтенсивних електронно-дипольних переходів. Інтенсивність деяких з цих переходів може бути надзвичайно чутлива до координаційного оточення, що означає, що переходи можуть повністю зникати або ставати дуже інтенсивними в залежності від поля лігандів. Прикладом таких гіперчутливих переходів є емісія  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  іону Eu<sup>3+</sup>.

Рис. 1.9 схематично показано типи електронних переходів у іонах лантанідів. У випадку, коли сильно збуджені іони можуть релаксувати лише за рахунок випромінювальних переходів, їх емісійний спектр стає дуже насичений лініями, так як випромінювальні переходи будуть можливими між будь якими двома станами. За сприятливих умов спостерігається випромінювання з верхніх

збуджених станів, і такий процес називають up-конверсією (upconversion, UC), під час якої, вже збуджений іон збуджується на вищі люмінесцентні стани, перетворюючи два низько енергетичних фотони в один високоенергетичний фотон. У випадку down-конверсії (downconversion, DC), сильно збуджений іон послідовно випускає два фотони. Обидва процеси знайшли важливі технологічні застосування (перетворення інфрачервоного та ультрафіолетового світла у видимий діапазон).





Однак, збуджені стани іонів лантанідів можуть релаксувати не лише через випромінювальні процеси. У стеклах та кристалах, електронне збудження розсіяне вібраціями енергії може бути матриці, ЩО називається багатофононною релаксацією. Схожий процес можливий і у випадку складніших сполук, які містять органічні ліганди, оскільки високоенергетичні вібрації у органічних середовищах досить поширені. Можливість вібрації матриці обернено пропорційна кількості квантів коливань, сума енергій яких, має бути рівною різниці енергій між двома енергетичними рівнями. У результаті цього безвипромінювального каналу релаксації, люмінесценція іону лантаніду здебільшого відбувається зі стану, який має достатньо велику енергетичну щілину відносно наступного станом.

Для лазерів та оптичних підсилювачів, матеріали повинні бути прозорими у спектральній області, де відбувається генерація та підсилення світла. Такі вимоги можуть бути досягнуті у випадку матриць з кристалу або скла. Штучні кристали високої чистоти вирощуються добре відомими техніками, зокрема методом Чохральського, в якому кристал дуже повільно витягується з розплаву. В люмінесцентних кристалах, активаційний іон лантаніду замінює невелику частину іонів кристалічної матриці. Одним з найвідоміших серед легованих лантанідами кристалів, можна вважати YAG:Nd<sup>3+</sup>, який є кристалічним  $Y_3Al_2(AlO_4)_3$  в якому частина іонів  $Y^{3+}$  замінена іонами  $Nd^{3+}$ . Концентрація домішкових рівнів може бути досить високою (>10%), але занадто велика кількість активаційних лантанілів може призводити погіршення ДО продуктивності, через взаємодію між сусідніми іонами.

Стекла зазвичай виготовлюються щільним змішуванням матеріалів прекурсорів, плавленням їх за високої температури та охолодженням розплаву з подальшим відпалом. Матеріали прекурсорів можуть включати гази, що дозволяє плавити матеріали в потрібній атмосфері. Стекла можуть бути леговані іонами лантанідів, або іони лантанідів можуть бути частково інтегровані в скло, утворюючи композит. Волоконне скло, леговане  $Er^{3+}$ , є важливим елементом в оптичній телекомунікації, оскільки може додатково підсилювати сигнал.

Для біологічного детектування та для інтеграції Ln<sup>3+</sup> у полімерні матриці, корисними є об'єкти з люмінесцентними властивостями неорганічних люмінофорів, співмірними за розмірами з молекулами (декілька нанометрів) та схожою розчинністю. Такі нанорозмірні люмінофори зараз знаходяться в стадії активної розробки, де часто використовуються синтетичні методи їх виготовлення, оскільки мають відносно низьку ціну та добре масштабуються.

У піонерській роботі [12], легований європієм порошок люмінофору, з зернами мікрометрового розміру, подрібнили у менші частинки. Отримані менші частинки були покриті негативно зарядженими поліелектролітами та протеїнами, щоб зробити їх біосумісними. Зображення були отримані імпульсним збудженням та затриманим детектуванням флуоресцентної мікроскопії, що подавляє автофлюоресценцію біологічного зразка, завдяки тому факту, що час затухання біофлуоресценції (порядку наносекунд) значно менше часу затухання люмінесценції лантанідів (порядку мілісекунд). На практиці використовуються частинки розмірами декілька сотень нанометрів, що значно більше розміру молекул.

Дослідження наночастинок розмірами у діапазоні 5-15 нм проводились зокрема для кристалів LaPO<sub>4</sub>:Ln<sup>3+</sup> [13] та LaF<sub>3</sub>:Ln<sup>3+</sup> [14]. Зокрема, ближня інфрачервона люмінесценція домішок Nd<sup>3+</sup> та Er<sup>3+</sup> менше зазнавала нерадіаційної дезактивації, у порівнянні з комплексами органічних лігандів, хоча ефективне гасіння все ж таки спостерігалось на поверхні частинок. У нанокристалах NaYF<sub>4</sub>:(Yb,Er) та NaYF<sub>4</sub>:(Yb,Tm), розмірами 12 нм, спостерігається up-конверсія після збудження IЧ випромінюванням [15].

Леговані неорганічні наночастинки такого типу погіршують абсорбційні властивості органічних хромофорів, спричиняючи слабке пряме збудження іонів лантанідів, хоча іони Се<sup>3+</sup> можуть покращити ультрафіолетове поглинання частинок Tb<sup>3+</sup> [13].

# 1.3.2. Електронні переходи у фторидних кристалах церія

Іонізуючі частинки та високоенергетичні фотони здатні створювати велике різноманіття збуджених станів у кристалах. Послідуюча релаксація можлива різними шляхами, вибір яких залежить від енергії збудження. Одним з сучасних підходів дослідження такого роду явищ є вимірювання спектрів збудження та відбиття флуоресценції, з використанням синхротронного випромінювання в якості джерела збудження. Оскільки такі імпульсні джерела випромінюють в областях вакуумного ультрафіолету (ВУФ) та X-променевого спектру, вони служать ідеальним джерелом селективного збудження станів для аналізу динаміки процесів. Для розуміння електронних переходів у фторидних кристалах лантанідів – далі пояснено домінуючі флуоресцентні механізми в кристалах СеF<sub>3</sub> та слабо легованому LaF<sub>3</sub> за різних енергій збудження, що було детально описано в роботі [16].



Рис. 1.10. Зонна структура CeF<sub>3</sub> де представлено домінуючі процеси, які відбуваються за різних енергій збудження. Прямими суцільними лініями показано переходи внаслідок збудження, прямими пунктирними лініями – переходи внаслідок емісії, хвилястими лініями – безвипромінювальну релаксацію, а пунктирними кривими лініями – Оже процеси [16].

Внутрішньоцентровий механізм. Фотони з енергіями 4-5 еВ можуть збуджувати внутрішньоцентровий  $4f \rightarrow 5d$  перехід у іоні церію (рис. 1.10, стрілка 1). Люмінесценція Ce<sup>3+</sup> загасає експоненційно, з часовою константою загасання 17-20 нс [4].

*Іонізуючий механізм*. При енергіях збудження більших за 6,5 еВ, відбувається перенесення заряду з локалізованих 4f станів у зону провідності, внаслідок чого відбувається іонізація Ce<sup>3+</sup> іонів з послідуючою релаксацією Ce<sup>4+</sup> іонів (рис. 1.10, стрілка 2). Тоді як, міграція локалізованих 4f дірок має малу імовірність, електрони в зоні провідності мігрують, термалізуються, захоплюються релаксованими іонами Ce<sup>4+</sup> та випромінюють з часом затухання 20-28 нс. В додаток, у слабо легованих церієм кристалах LaF<sub>3</sub>, виникає фосфоресценція, яка контролюється часом міграції та імовірністю захоплення електрона іоном Ce<sup>4+</sup> та іншими центрами. Утворення та переміщення екситонів. Процес поглинання, спричинений переходом з валетної зони (2p F<sup>-</sup>), за енергій вище 9 еВ, з утворенням екситонів (рис. 1.10, стрілка 3). Релаксація Фано аніонних екситонів виникає в енергетичному діапазоні 9-11,5 еВ. Фотони з такою енергією збуджують електрони з валетної зони на дно зони провідності з послідуючою високою імовірністю утворення екситонів. Якщо екситон знаходиться всередині сфери впливу іона Ce<sup>3+</sup> (диполь-дипольна взаємодія), стани екситону та іонізованого Ce<sup>3+</sup> здатні до інтерференції. Екситон трансформується в іон Ce<sup>4+</sup> та електрон у зоні провідності, як і у випадку іонізуючого механізму (рис. 1.10, стрілка 2), але з двома вагомими відмінностями: енергія електрона відбувається в області, яка була деформована екситоном. Кінетика цього механізму сильно залежить від концентрації церію. У кристалі LaF<sub>3</sub>:Ce, затяжна міграція екситона в "захопленому" стані може бути ефективна, поки не зустрінеться з центром Ce<sup>3+</sup>, через що кінетика стає дуже повільною.

Критичне зменшення ефективності люмінесценції, зі збільшенням енергії збудження вище фундаментального краю поглинання, пояснюється енергетичною залежністю імовірності електронно-діркового зв'язку, яка сильно зменшується при збільшенні енергій електрона та дірки [17].

Утворення та переміщення електронно-діркової пари. Утворення електронно-діркової пари з діркою у валентній зоні відбувається за енергій вище 12 еВ (рис. 1.10, стрілка 4). Глибока западина спостерігається у спектрі збудження люмінесценції, так що квантовий вихід співмірний зі світлом відбитим монохроматором. Перенесення дірки з валетної зони до 4f рівнів Ce<sup>3+</sup> може відбуватись двома шляхами. Перший – безвипромінювальна релаксація дірки з утворенням фононів. Імовірність цього процесу дуже мала, оскільки це вимагає генерації занадто багатьох фононів, так як енергетична щілина 4f Ce–2p F становить приблизно 4-5 еВ, а енергії генерації фонона – десятки MeB. Інший шлях це Оже релаксації валентної дірки – заселення валентної дірки електроном 4f Ce з одночасним збудженням іншого 4f електрона з сусіднього іону церію. Цей процес неможливий у кристалах з низькою концентрацією Се, а тому дуже малоімовірний в CeF<sub>3</sub>, оскільки  $E(4f-2p) \leq E(4f-5d)$ . З цієї причини, розщеплення електронно-діркової пари не може збудити іони церію.

Збудження гарячим електроном. Цей механізм, який трапляється для фотонів з енергіями вище  $E_g+E(4f-5d)$ , називається мультиплікацією електронних збуджень. Це явище є результатом непружних розсіювань гарячих електронів на зв'язаних електронах. Коли енергія гарячих електронів перевищує іонізаційний потенціал відповідної оболонки, енергетичні втрати зможуть створити вторинні електронно-діркові пари (або екситон, або іонізований/збуджений стан домішки). Цей процес немає енергетичних меж. Спектр вторинних збуджень та їх просторовий розподіл залежить від енергії початкових збуджень.

Ефективність збудження люмінесценції СеF<sub>3</sub> збільшується, коли енергія фотона починає перевищує 16 еВ. Кінетика люмінесценції складна і характеризується сильним гасінням на початкових етапах загасання свічення. Гасіння спричинене поверхневими втратами. При енергіях збудження вище 19 еВ, стає можливим утворення аніонних екситонів. Фотони з енергіями вище 22 еВ можуть утворювати два збуджених іони церію.

Збудження Оже релаксацією остовної дірки. Цей процес представлений стрілкою 6 на рис. 1.10 і відбувається за енергій збуджень вищих ніж E(5p Ce, La) = 2 eB. Різниця між цим механізмом збудження та збудженням гарячим електрона заснована на факті, що збудження, після Оже розпаду остовних дірок, локалізовані на тому самому або поряд розташованому іоні.

На рис. 1.10 представлено два типи Оже релаксації: перший призводить до утворення двох електронно-діркових пар, інші до прямого збудження 4f оболонки Ce. Такі близько розташовані збудження мають високу імовірність взаємодіяти.

Криві на рис. 1.11 яскраво демонструють як механізми збудження можуть впливати на профіль загасання люмінесценції. Представлені криві повільної

компоненти були розраховані через інтеграли загасання в інтервалі 95-100 нс, поділені на інтеграл в інтервалі 0-100 нс. Криві нормалізовані таким чином, щоб значення інтегралів для експоненційного загасання дорівнювало одиниці. За межею іонізації церію (рис. 1.10, стрілка 2), вклад повільної компоненти починає збільшуватись та досягає максимуму за енергії 9 еВ для CeF<sub>3</sub>. У легованому церієм LaF<sub>3</sub>, вклад повільної компоненти продовжує зростати. Така різниця зумовлена різними кінетиками механізмів збудження при утворенні екситона у двох різних кристалах. У кристалі CeF<sub>3</sub> відсутній міграційний етап, оскільки концентрація іонів церію достатньо висока, а у LaF<sub>3</sub>:Ce, затримка, спричинена міграцією, вагома. Швидка компонента не збуджується в цьому енергетичному проміжку і максимум за енергії 10 еВ, отриманий у спектрі збудження, існує лише завдяки повільній компоненті.



Рис. 1.11. Повільна компонента загасання люмінесценції в кристалах LaF<sub>3</sub>:0.05%Се та СеF<sub>3</sub> відносно енергії збудження [16].

Варто зауважити, амплітуда відхилення значно більша ніж у кристалі LaF<sub>3</sub>:Се, через затримку електронного та екситонного захоплення внаслідок малої концентрації іонів церію. Таким чином, ефективне збудження церієвої люмінесценції екситонами, забезпечується високою концентрацією іонів церію. Для вищих енергій збуджень, вклад повільної компоненти загасання зменшується в обох сполуках. Вагоме післясвічення також спостерігається у цьому кристалі після X-променевого випромінювання, але воно повністю зникає за енергій 15 eB, після якого спостерігається новий максимум. Оскільки така поведінка дуже схожа до механізму іонізації, вона може бути пояснена, як іонізація церію в процесі збудження гарячим електроном. Вище енергій збудження 16 eB, електрони в зоні провідності мають кінетичну енергією вище 5 eB і можуть іонізувати іон церію. Після чого, зміни кінетики загасання в області 16-19 eB мають ту ж тенденцію, що і в області 6-9 eB. Таким чином, мультиплікація електронних збуджень представлена як загасання кінетики.

При енергіях збудження більше 19,5 eB, вклад повільної компоненти різко зменшується в два рази. описані вище механізми збудження не можуть описати таку поведінку.

На рис. 1.12 зображено криві люмінесценції в області енергій мультиплікації збуджень. Профіль загасання, отриманий за енергії збудження 16 еВ, практично однаковий для двох зразків (незначна відмінність спричинена різними вкладами післясвічення). Неекспоненційне загасання виникає через поверхневі втрати, як це було показано в роботі [18]. Ці втрати залежать від коефіцієнта поглинання та довжини дифузії електронних збуджень. Кристали CeF<sub>3</sub> та LaF<sub>3</sub> мають схожі електронні структури, а електрони в зонні провідності та дірки у валетній зоні приймають участь в дифузійних процесах.

Тому довжина дифузії незначним чином залежить від концентрації церію. Гасіння люмінесценції сильно збільшується при енергіях збудження вище 19,5 еВ для кристала CeF<sub>3</sub>, але не у випадку LaF<sub>3</sub>:Ce. Це гасіння збільшується при зменшенні температури. Така температурна залежність гасіння при збудженні X-променевим випромінюванням була детально описана в роботі [19]. В цій роботі зроблено припущення, що гасіння пов'язане із взаємодією двох збуджених іонів церію. Якщо відстань між цими іонами менша ніж відстань диполь-дипольної взаємодії, стає можливим енергетичне перенесення з одного іона на інший і, як наслідок, акцептор іонізується. Цей процес може розглядатись як тип Оже релаксації. Відстань між двома збудженими іонами є важливим параметром описаної моделі. Утворення близьких пар збуджених іонів можливе під дією Х-променевого випромінювання. Рухливість збуджених іонів збільшується зі збільшення температури, що може бути пояснене зменшенням впливу ефекту гасіння. Така модель може пояснити зміни в кривих загасання CeF<sub>3</sub>, коли енергія збудження перевищує 19,5 eB, де механізми збудження гарячими електронами та Оже релаксацією остовної дірки є домінуючими.



Рис. 1.12. Криві загасання люмінесценції (емісія 300 нм) в діапазоні енергій збудження, де починається етап мультиплікації [16].

# 1.3.3. Електронна енергетична структура фторидних кристалів з домішками рідкісноземельних елементів

Позиції рівнів лантанідів 4f та 5d, всередині забороненої зони неорганічних сполук, контролює валентність лантанідів, їх люмінесцентні властивості та імовірності захоплення носіїв заряду. Оптично активні електрони на 4f оболонках добре екрановані від кристалічного поля. Ці рівні мають властивості остовних, а відстань між рівнями, при збудженні  $4f^n$  станів, сильно залежить від типу іона лантаніду і слабо – від матеріалу матриці. Кристалічне поле зумовлює хімічний зсув енергії зв'язку 4f електронів в ділянку вищих енергії (слабшого зв'язку), у порівнянні з енергіями зв'язку вільних іонів лантанідів. Такий хімічний зсув однаковий практично для всіх іонів. Ситуація відрізняється при розгляді 5*d* оболонок, де електрони сильно взаємодіють з кристалічним полем, що впливає на відстань між енергетичними рівнями. Оскільки хвильова функція 5*d* рівнів практично незмінна для всіх лантанідів, взаємодія з кристалічним поле для них майже однакова.

Описані вище характеристики були детально дослідженні в роботах Пітера Доренбоса [20-26], де було сформовано базис з чотирьох моделей, які дають можливість прогнозувати позиції 4f та 5d рівнів іонів лантанідів. Це модель червоного зміщення (redshift model), модель зміщення центроїда (centroid shift model), модель переміщення заряду (charge transfer model, CT) та модель хімічного зсуву (chemical shift model). Далі детально розглянуто кожну зі згаданих вищих моделей.

Модель червоного зміщення була розроблена в 2000-му році [20] і створена пояснити червоне зміщення перших  $4f \rightarrow 5d$  переходів. Червоне зміщення D(Q,A) визначається як пониження енергії  $E_{fd}(n,Q,A)$  переходів  $4f \rightarrow 5d_1$  іону лантаніду з зарядом Q у сполуці A у порівнянні з вільним іоном у вакуумі  $E_{fd}(n,Q,free)$ . Ця модель постулює, що червоне зміщення однакове для всіх іонів лантанідів, незалежно від кількості електронів n в 4f оболонці, в однакових позиціях у структурі матриці. В такому випадку, якщо відома енергія  $E_{fd}(n,Q,A)$  для одного іону лантаніду, то енергія для всіх інших іонів лантанідів може бути передбачена за формулою:

$$E_{fd}(n,Q,A) = E_{fd}(n,Q,free) - D(Q,A)$$
1.28

де  $E_{fd}(n, Q, free)$  – енергія переходів  $4f \rightarrow 5d_1$  вільних іонів лантанідів у вакуумі, яку можна екстраполювати на основі експериментальних даних.

Формула (1.28) створена для розрахунку енергії найнижчих 5d<sub>1</sub>-рівнів, хоча також досить добре описує енергію вищих 5d<sub>i</sub>-рівнів. В рамках цієї моделі встановлюється взаємозв'язок між розміром червоного зміщення та кристалічної структурою і хімічними властивостями сполуки. Оскільки червоне зміщення подібне для всіх лантанідів, дослідники фокусуються здебільшого на іоні Се<sup>3+</sup>, який має найпростішу електронну конфігурацію. Червоне зміщення зумовлене комбінацією розщеплення кристалічного поля та зміщення центроїду енергетичних позицій 5*d* рівнів, які незалежні між собою. Розщеплення кристалічного поля залежить від розміру та форми першої аніонної координаційної сфери іону Ce<sup>3+</sup>. Зміщення центроїду  $\epsilon_c(1,3+,A)$ , визначається як зміщення значення середньої енергії переходів  $4f \rightarrow 5d_i$  (*i*=1-5) у порівнянні з розрахованим значенням для вільного іону Ce<sup>3+</sup> в вакуумі (6,35 еВ).

В рамках моделі зміщення центроїду, яка була розроблена у 2001 та 2002 роках [22, 23], встановлюється взаємозв'язок між зміщенням центроїду та Коли хвильові функції 5-ти 5*d* хімічним середовищем. орбіталей перекриваються, сферично-симетрична функція електронного розподілу має центр в ядрі лантаніду. Ковалентність між аніонними лігандами та 5d орбіталями і поляризованість аніонів у першій координаційної сфері лантаніду є найважливішими взаємодіями. При цьому важливими є типи аніону ліганду (F, Cl, Br, I, O, S, Se, N) та координаційного катіону. Модель зміщення центроїду пояснює головні закономірності і може передбачити величину зміщення центроїду в оксидах та фторидах. Вхідною інформацію для цієї моделі служить інформація про довжину зв'язку Ln-аніон разом з середньою електронегативністю катіонів.

Модель переносу заряду, розроблена в період з 2003 по 2005 років [24], покликана описати позицію рівнів основного стану лантаніду по відношенню до вершини валетної зони. Основна ідея базується на тому, що енергія  $E^{CT}(n,3+,A)$  переносу електрона з валентної зони до трьох-валетного лантаніду вносить вклад у енергію основного 4f-стану двох-валетного лантаніду  $E_{4f}(n+1,2+,A)$ , як додаткова енергія до енергії вершини валентної зони  $E_V(A)$ . Енергія переносу заряду у різних Ln<sup>3+</sup> в однакових позиціях матриці, також зазнає певного характерного зміщення. Це може бути виражено формулою:

$$E_{4f}(n+1,2+,A) = E_V(A) + E^{CT}(6,3+,A) + \Delta E(n+1,7,2+)$$
 1.29

де  $\Delta E(n + 1, 7, 2+)$  є різницею, усередненою серед багатьох сполук, між енергією переносу заряду до трьох-валетного лантаніду з *n* електронами

в 4f оболонці та енергією переносу заряду до Eu<sup>3+</sup> (n=6). Коли енергія переносу заряду відома для одного лантаніду, зазвичай Eu<sup>3+</sup>, можна розраховувати її для всіх інших лантанідів. Модель переносу заряду визначає енергію основного стану двох-валетного лантаніду по відношенню до  $E_V(A)$ . Використовуючи дані отримані на основі інших технік, схожа модель була розроблена для основного стану енергії трьох-валетного лантаніду, де визначається серія енергій  $\Delta E(n, 6, 3+)$ . В межах моделі переносу заряду значення  $E_V(A)$  не може бути визначено, тому зручно далі сприймати його за нуль. Об'єднуючи моделі переносу заряду для обох типів валентності лантаніду (Q = +2 та Q = 3+) з моделлю червоного зміщення, можна розрахувати енергію 4f станів відносно матриці, що представлено на рис. 1.13.



Рис. 1.13. Емпірична модель енергії зв'язку 4f та 5d електронів лантанідів в якості домішок у кристалах LaF<sub>3</sub>. Крива 1 з'єднує енергію зв'язку 4f електронів двохвалентних іонів у найнижчій конфігурації 4f<sup>n+1</sup>. Крива 2 аналогічна кривій 1, але стосується тривалентних іонів з конфігурацією 4f<sup>n</sup>. Криві 3 та 4 з'єднують енергію зв'язку 5d<sub>1</sub>, енергію екситонів та рівень дна зони провідності [27]

На рис. 1.13, показано подвійний зиґзаґ, який з'єднує енергії зв'язку 4f станів у двох-валетних лантанідів (крива 1) та трьох валетних лантанідів (крива 2). Модель переносу заряду стверджує, що форму цих кривих можна вважати інваріантом при зміні типу неорганічної сполуки. На рис. 1.13 першою стрілкою зображено збудження іону Gd<sup>3+</sup> у структурі LaF<sub>3</sub>, що починається з основного стану  ${}^{8}S_{7/2}$  та завершується збудженим станом  ${}^{6}P_{7/2}$ , що вимагає

енергію близько 4 еВ. Після збудження, мінімальна додаткова енергія, яка потрібна, щоб перенести найслабше зв'язаний електрон з багато-електронного збудженого стану до вакууму, також знаходиться в околі 4 еВ. На рис. 1.13 також показано енергії збуджених  $4f^n$  станів для всіх двох- та трьох-валетних лантанідів, що були отримані у фундаментальному теоретичному дослідженні [28]. Коли відомо енергії червоного зміщення D(3+,A) та D(2+,A), модель червоного зміщення може бути використана для позиціонування енергії  $5d_1$  рівнів для кожного лантаніду, що представлено кривими 3 та 4.

Останньою з серії є модель хімічного зсуву, що була опублікована у 2012 році [25, 26] і дозволяє визначити енергію зв'язку 4f електронів іонів лантаніду у сполуках  $E_{4f}(n,Q,A)$ , відносно рівня вакууму. Ця модель пов'язує хімічний зсув, що визначається як  $E_{4f}$  (n+1,2+,vacuum)- $E_{4f}$  (n+1,2+,A), двох-валентного лантаніду з хімічним зсувом  $E_{4f}$  (n,3+,vacuum)- $E_{4f}$  (n,3+,A) того ж трьохвалетного лантаніду в хімічному середовищі. Ця модель пояснює чому формула, отримана на основі моделі переносу заряду, дає достатньо точну кількісну оцінку енергії. Модель також передбачає, що крива 4f зигзагу матиме невеликий нахил при зміні типу сполуки. Найважливіше, з моделлю хімічного зсуву стає можливим визначення значень енергії 4f станів відносно вакууму з інформації про різницю енергії  $U(n,A)=E_{4f}$  (n,3+,A)- $E_{4f}$  (n+1,2+,A), яка може бути отримана з моделі переносу заряду і зображена другою стрілкою на рис. 1.13 для n=6. Іншими словами, можливо отримати абсолютне значення енергії зв'язку з інформації про відносне значення енергії зв'язку.

В роботі [26] показано, що хімічне середовище, яке спричиняє хімічний зсув та визначає енергію Кулонівського відштовхування енергії U(6,A) для іонів Еu, впливає на зміщення центроїду Ce<sup>3+</sup>. Емпіричне співвідношення представлено виразом:

$$U(6, A) = 5,44 + 2,834e^{-\epsilon_c(1,3+,A)/2,2}$$
 1.30

Для більшості сполук значення для  $\epsilon_c(1,3+,A)$  може бути визначене із значно більшою точністю (зазвичай ± 0,05 eB) ніж значення U(6,A) (± 0,2 eB). Величина зміщення центроїду сильно залежить від поляризовності

аніонів лігандів що оточують Ce<sup>3+</sup>. Ця поляризованість має тенденцію зростати у серії F < O < Cl < N < Br < I < S < Se, яка відома як нефелоксетична серія [29]. Відомо також, що зі збільшенням середньої електронегативності катіону, величина зміщення центроїду має тенденцію зменшуватись. Це дозволяє зробити грубу оцінку зміщення центроїду, базуючись на катіону в матриці. Для моделювання залежності між зміщенням центроїду та хімічним середовищем, концепція спектроскопічної поляризовності аніонів  $\alpha_{sp}$  представлена в роботі [22]. Модель передбачає, що кожен аніон в першій координаційній сфері Ce<sup>3+</sup> незалежно вносить вклад до зміщення центроїду. Модель зміщення центроїду співвідноситься з  $\alpha_{sp}$  наступним чином:

$$\frac{1}{\alpha_{sp}} = \frac{1,79*10^{13}}{\epsilon_c} \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{(R_i - f\Delta R)^6}$$
 1.31

де енергія в еВ, а відстані в пкм.

Підсумовування здійснюється по N координаційним аніонам, що розташовані на відстані  $R_i$  від Ce<sup>3+</sup>, а різниця  $\Delta R$  визначена між кристалічним іонним радіусом Ce<sup>3+</sup> та катіоном, який він замінює. Параметр *f* запроваджений для врахування релаксації ґратки в околі Ce<sup>3+</sup>. Значення цього параметру вибирається 0,6 для всіх N координаційних лігандів. За формулою (1.31), спостережуване зміщення центроїду може бути виражено у значенні  $\alpha_{sp}$ . Формула, яка описує залежність  $\alpha_{sp}$  від зваженої середньої електронегативності  $\chi_{av}$  виражається наступним чином:

$$\alpha_{sp} = \alpha_0(X) + \frac{b(X)}{\chi^2_{av}}$$
 1.32

де  $\alpha_0(X)$  – гранична спектроскопічна поляризованість аніону X. Параметр b(X) можна інтерпретувати як сприйнятливість аніону X до змін його поляризовності у зв'язку з утворенням зв'язків з координаційними катіонами.

# ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1

- 1. Розглянуто основні механізми взаємодії радіаційного випромінювання в різного роду матеріалах, В залежності від типу радіаційного випромінювання (альфа-частинки, бета-частинки, гамма-кванти). Описано процеси утворення електронних збуджень та їх перенесення до люмінесцентних центрів у неорганічних кристалах. Пояснено особливості емісії люмінесцентних центрів у матеріалах, систематизовано їх основні типи.
- 2. Наведено характеристики сцинтиляційних матеріалів основні та детекторів. Ефективність світловиходу сцинтилятора залежить від ефективності взаємодії радіаційного випромінювання з кристалом, перенесення збудження до центрів свічення та самої люмінесценції. Спинтиляпійний відклик у неорганічних визначається кристалах передачею збудженням від первинних електронів і дірок до центру свічення та час життям центру свічення у збудженому стані.
- 3. Представлено особливості люмінесценції у фторидних кристалах з домішками лантанідів, в тому числі у сильноконцентрованих системах. Люмінесценції у цих кристалах є результатом двох конкурентних процесів радіаційного та нерадіаційного шляху релаксації електронних збуджень, з найбільшим вкладом електронних енергетичних рівнів 4f i 5d орбіталей іонів лантанідів. Електронні переходи у фторидних кристалах церію можна класифікувати наступними типами: внутрішньоцентровий механізм, іонізуючий механізм, утворення та переміщення екситонів, утворення та переміщення систонів, алектронно-діркових пар, збудження гарячими електронами, збудження Оже релаксаціє остовної дірки.
- 4. Сучасні моделі Доренбоса дають можливість прогнозувати позиції 4f та 5d рівнів іонів лантанідів. До цих моделей належать: модель червоного зміщення (redshift model), модель зміщення центроїда (centroid shift model), модель переміщення заряду (charge transfer model, CT) та модель хімічного зсуву (chemical shift model).

### РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ

### 2.1. Теорія функціонала густини

Сучасне розуміння електронної структури речовини базується на методах квантової механіки та статистичної фізики. В основі опису динаміки частинок лежить рівняння Шредінгера:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(r_1, s_1, \dots, r_N, s_N, t)}{\partial t} = \widehat{H}\psi(r_1, s_1, \dots, r_N, s_N, t)$$
 2.1

де  $\psi(r_1, s_1, ..., r_N, s_N, t)$  – хвильова функція електронів (ядра вважаються нерухомі), що залежить від N координат (під просторовою координатою розуміється набір трьох змінних, що визначаються радіус-вектором r) та спінів,  $\hat{H}$  – оператор Гамільтона. Якщо оператор Гамільтона не залежить явно від часу, то хвильова функція може бути записана у вигляді:

$$\psi(r_1, s_1, \dots, r_N, s_N, t) = e^{-iEt/\hbar}\psi(r_1, s_1, \dots, r_N, s_N, t)$$
 2.2

де E енергія системи, а  $\psi(r_1, s_1, ..., r_N, s_N, t)$  задовольняє стаціонарне рівняння Шредінгера:

$$\widehat{H}\psi(r_1, s_1, \dots, r_N, s_N, t) = E\psi(r_1, s_1, \dots, r_N, s_N, t)$$
 2.3

Оператор Гамільтона на фоні нерухомих ядер можна записати:

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i,j} \frac{Z_j e^2}{|r_i - R_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}$$
 2.4

де перший доданок описує кінетичну енергію *N* електронів, другий – рух електронів у полі ядер, а останній – електрон-електронну взаємодію.

Як відомо, ядра важчі за електрони, тому ядра приймаються нерухомими, а хвильова функція представлена у вигляді добутку електронної та ядерної функції. Основою подібного підходу є метод Борна-Оппенгеймера, який відомий з теорії твердого тіла [30, 31].

Для розрахунку статистичних середніх необхідно знати основні стани системи та спектр елементарних збуджень. Під основним станом мається на увазі розв'язок рівняння (2.3) для найнижчої енергії, а збудження є розв'язок для вищої енергії.

*Наближення невзаємодіючих електронів*. Для невзаємодіючих електронів Гамільтоніан (2.4) сильно спрощується:

$$\widehat{H} = \sum_{i} \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + v_{ext}(\mathbf{r}_i) \right), v_{ext}(\mathbf{r}_i) = \sum_{j} \frac{\mathbf{Z}_j e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|}$$
 2.5

тому розв'язок рівняння Шредінгера має вид:

$$\psi(r_1, s_1, \dots, r_N, s_N) = \prod_i \psi(r_i, s_i)$$
 2.6

Одночастинкові стани визначаються відповідно до:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + v_{ext}(\mathbf{r}_i)\right)\psi_{i\sigma} = \varepsilon_{i\sigma}\psi_{i\sigma} \qquad 2.7$$

Дві тотожні частинки хвильової функції необхідно зробити антисиметричними. Термодинамічне середнє оператора Â для невзаємодіючих електронів розраховується відповідно до формули:

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_{i\sigma} f(\varepsilon_{i\sigma}) \left\langle \psi_{i\sigma} \middle| \hat{A} \middle| \psi_{i\sigma} \right\rangle$$
 2.8

де введена функція Фермі:

$$f(\varepsilon_{i\sigma}) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{i\sigma}-\mu)}+1}$$
 2.9

де β – обернена температура, μ – хімічний потенціал.

Наприклад, середня енергія розраховується за формулою:

$$E(T) = \sum_{i\sigma} f(\varepsilon_{i\sigma})\varepsilon_{i\sigma}$$
 2.10

а густина частинок буде рівною:

$$n(r) = \sum_{i\sigma} f(\varepsilon_{i\sigma}) \psi_{i\sigma}(r)(r) \psi_{i\sigma}^{*}(r)$$
 2.11

Таким чином, всі характеристики ферміонного газу невзаємодіючих частинок знаходиться простим підсумовуванням типу (2.10) та (2.11).

*Наближення Хартрі-Фока*. Наближення Хартрі-Фока історично починається з робіт Д. Хартрі [32] та В. Фока [33]. Фок запропонував багатоелектронну функцію шукати у вигляді:

$$\psi(r_1, s_1, \dots, r_N, s_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} det[\psi_j(r_i, s_i)]$$
 2.12

де  $\psi_j(r_i, s_i)$  розглядається як матриця з елементами  $\psi_j(i) \equiv \psi_j(r_i, s_i)$ (детермінант Слетера).

Використовуючи (2.12) спочатку розраховується середнє типу:
$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \sum_{i\sigma} \int dr \, \psi_{i\sigma}^*(r) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + v_{ext}(r_i) \right) \psi_{i\sigma}(r) +$$

$$\frac{1}{2} \sum_{i,j,\sigma,\sigma'} \int \int dr dr' \, \psi_{i\sigma_i}^*(r) \psi_{j\sigma_j}^*(r') \frac{e^2}{|r-r'|} \psi_{i\sigma_i}(r) \psi_{j\sigma_j}(r') -$$

$$\frac{1}{2} \sum_{i,j,\sigma} \int \int dr dr' \, \psi_{i\sigma}^*(r) \psi_{j\sigma}^*(r') \frac{e^2}{|r-r'|} \psi_{i\sigma}(r') \psi_{j\sigma}(r)$$

Перший доданок у правій частині (2.13) описує одночастинковий вклад, другий і третій – відповідають за кулонівське відштовхування та обмін. Варіюючи (2.13) відносно одночастинкової функції, отримуємо (введено невизначений множник Лагранжа  $\varepsilon_{i\sigma}$ , враховуючи умови нормування):

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + U(\mathbf{r}_i)\right)\psi_{i\sigma}(r) + \int dr'\psi_{j\sigma_j}^*(r')\frac{e^2}{|r-r'|}\psi_{j\sigma_j}(r')\psi_{i\sigma_i}(r) - \sum_j \int dr'\psi_{j\sigma}^*(r')\psi_{i\sigma}(r')\frac{e^2}{|r-r'|}\psi_{j\sigma}(r) = \varepsilon_{i\sigma}\psi_{i\sigma}(r) \qquad 2.14$$

Формула (2.14) і є рівнянням Хартрі-Фока, яке за своєю суттю є варіаційним, так як одночастинкові функції можна інтерпретувати як варіаційні параметри, що дозволяють отримати найкраще наближення для багатоелектронної системи у класі детермінантів Фока-Слетера.

Теорема Купмана дозволяє встановити зміст параметра  $\varepsilon_{i\sigma}$  [30]. Як виявилось, ця енергія з високою точністю співпадає з енергією одночастинкових збуджень.

*Обмін та кореляція.* Властивості електронного газу можна характеризувати набором кореляційних функцій. Для початку необхідно розглянути одночастинкову функцію:

$$n(r) = N \sum_{s} \int dr_{2} \dots \int dr_{N} \psi^{*}(r_{1}, s_{1}, \dots, r_{N}, s_{N}) \psi(r_{1}, s_{1}, \dots, r_{N}, s_{N})$$
 2.15  
За допомогою цієї густини можна записати середню енергію електрона у  
зовнішньому полі, як:

$$V_{ext} = \int dr v_{ext}(r) n(r)$$
 2.16

Аналогічно вклад Хартрі записується у вигляді:

$$V_{H} = \frac{e^{2}}{2} \int dr dr' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|}$$
 2.17

Щоб записати обмінну енергію необхідно визначити парну кореляційну функцію, що визначається формулою:

$$n_2(r\sigma, r'\sigma') =$$

 $N(N-1)\sum_{s}\int dr_{3}\psi^{*}(r\sigma, r'\sigma', r_{3}s_{3}, ..., r_{N}s_{N})\psi^{*}(r\sigma, r'\sigma', r_{3}s_{3}, ..., r_{N}s_{N})$  2.18 де передбачено, що хвильова функція нормована на одиницю. Для некорельованих частинок парна функція розпадається на добуток, тому міру кореляцій будемо характеризувати як  $\Delta n(r\sigma, r'\sigma') = n(r\sigma, r'\sigma') - n(r\sigma)n(r'\sigma')$ .

Парні кореляційні функції описують розподіл електронної густини в системі взаємодіючих електронів. Нижче, на базі таких функцій, побудований функціонал електронної густини та проведено аналіз отриманих виразів.

Окрему увагу варто приділити питанню чисельного розв'язку рівняння Шредінгера для невзаємодіючих частинок. Як було показано вище, така задача зводиться до одночастинкової. Якщо спін-орбітальна взаємодія відсутня, то можна розглядати лише просторовий рух електронів. Наприклад, якщо взяти рівняння одновимірне Шредінгера, використати то можна вузлове представлення для чисельних розрахунків, якщо взяти М вузлів на дискретній сітці для представлення хвильової функції. Хвильову функцію, таким чином, можна інтерпретувати як вектор довжини М. У випадку задачі на власні значення вводиться матриця, що представлена Гамільтоніаном на дискретній кількості вузлів, а розмір матриці рівний М×М. Методи діагоналізації на заповненій матриці потребують виконання ~ M<sup>3</sup> операцій. У двовимірному випадку для оцінки розмірності матриці можна взяти  $M^2 \times M^2$ , у тривимірному –  $M^3 \times M^3$ . Таким чином, у тривимірному випадку потрібно ~  $M^6$  операцій. Хоча розмірність матриці може бути великою, задача на власні функції і власні значення може бути вирішена при правильному виборі кількості вузлів сітки.

Наведені підходи демонструють ріст розмірності матриці з ростом кількості частинок.

Основні положення методу функціонала густини (DFT – density functional theory) базуються на тому факті, що найважливіші властивості системи взаємодіючих частинок можуть бути виражені за допомогою функціонала

електронної густини n(r). Це скалярна функція трьох змінних, що визначають всю інформацію про основний стан системи та її спектр збудження. Існування такого функціонала для багатоелектронної системи, що знаходиться при температурі рівній нулю, вперше було доказано в роботі Кона та Гоенберга [34]. Проте в цих роботах не має конкретного способу побудови такого функціонала. Практичний спосіб побудови функціонала густини приведено в роботі Кона та Шема [35]. Після цього з'явилось велика кількість публікацій, в яких виконана побудова функціонала густини і на його основі виконано розрахунок конкретних фізичних систем.

*Метод Томаса-Фермі: приклад функціонала густини.* Метод Томаса-Фермі можна вважати предтечею метода Кона-Шема, оскільки саме в ньому, вперше, було показана можливість описати властивості взаємодіючих частинок на мові електронної густини.

Вперше метод був запропонований в роботах Томаса та Фермі у 1927 році [36, 37]. В основі методу лежить припущення того, що кінетична енергія взаємодіючих електронів, що рухаються в зовнішньому полі, може бути апроксимована виразом для вільних електронів:

$$\frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}\int dr(n(r))^{5/3}$$
 2.19

Варто відмітити, що тут обрано атомну систему одиниць, коли довжина вимірюється в борівських радіусах  $a=\hbar^2/me^2$ , а енергія в одиницях  $e^2/a$ . Комбінуючи вирази (2.19). (2.16) та (2.17) можна знайти:

$$E_{TF}[n] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int dr (n(r))^{5/3} + \int dr v_{ext}(r) n(r) + \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|}$$
 2.20

Необхідно врахувати умову фіксації числа частинок в системі:

$$\int dr n(r) = N \tag{2.21}$$

Щоб здійснити варіацію по густині, необхідно внести множник Лагранжа, який дозволить звільнитись від зв'язку. Для цього можна ввести функціонал:

$$\Omega_{TF}[n] = E_{TF}[n] - \mu(\int dr n(r) - N)$$
2.22

Варіюючи функціонал, отримаємо:

$$\int dr \left\{ \frac{1}{2} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} (n(r))^{\frac{2}{3}} + v(r) - \mu \right\} \delta n(r) = 0 \qquad 2.23$$

де

$$v(r) = v_{ext}(r) + \int dr'^{\frac{n(r')}{|r-r'|}}$$
 2.24

є повний потенціал, в якому рухається електрон. В цьому виразі другий доданок обумовлений іншими електронами (самоузгоджене поле).

Умова стаціонарності:

$$\frac{1}{2}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}}(n(r))^{\frac{2}{3}} + v(r) - \mu = 0 \qquad 2.25$$

Цей вираз можна записати у вигляді:

$$n(r) = \left(\frac{2}{(3\pi^2)^{\frac{2}{3}}}(\mu - \nu(r))\right)^{3/2}$$
 2.26

Якшо зовнішньому розглянути електрон, рухається ШО У самоузгодженому полі v(r) та прийняти справедливими квазікласичне наближення та статистику Фермі, то можна отримати формулу (2.26). З іншої сторони, самоузгоджене поле описується рівнянням Пуассона, розв'язок якого виражено формулою (2.24). Якщо відома густина електронів у зовнішньому потенціалі, можна розрахувати енергію електронного газу та інші характеристики.

Теорія Томаса-Фермі була вдосконалена за різними напрямками:

- 1. були враховані квантові поправки
- 2. обмінні ефекти
- 3. температури

Оскільки метод Томаса-Фермі базується на квазікласичному наближенні, цей підхід не може бути використаний для опису реальних систем.

*Теорія Кона-Гоенберга.* Теорія Томаса-Фермі вказує на одну важливу властивість взаємодіючого газу: середня енергія визначається лише густиною n(r). Вираз (2.20) є наближеним, проте може залишитись справедливим і у більш загальному випадку.

Теореми Кона та Гоенберга встановлюють точну відповідність між електронною густиною, зовнішнім потенціалом та хвильовою функцією. Теорема 1: Будь яка система взаємодіючих електронів, що знаходяться у зовнішньому потенціалі  $v_{ext}(r)$ , визначається однозначно (з точністю до незначної константи), електронною густиною основного стану n(r).

В умовах теореми система взаємодіючих електронів описується як:

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i v_{ext}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}$$
 2.27

Перший доданок описує кінетичну енергію електронів, другий – енергію електронів у зовнішньому полі, а останній – взаємодію електронів.

Для аналізу зручно використати представлення вторинного квантування, визначивши ферміонні оператори народження та знищення:

$$\hat{\psi}(r) = \sum_{i\sigma} \hat{c}_{i\sigma} \psi_{i\sigma}(r), \ \hat{\psi}^+(r) = \sum_{i\sigma} \hat{c}_{i\sigma}^+ \psi_{i\sigma}^*(r)$$
 2.28

де  $\hat{c}_{i\sigma}^+$  та  $\hat{c}_{i\sigma}$  – оператори народження та знищення відповідно. Ці оператори задовольняють антикомутаційному співвідношенню:

$$\hat{c}_{i\sigma}\hat{c}^{+}_{i\prime\sigma\prime} + \hat{c}^{+}_{i\prime\sigma\prime}\hat{c}_{i\sigma} = \delta_{ii\prime}\delta_{\sigma\sigma\prime} \qquad 2.29$$

а функція  $\psi_{i\sigma}(r)$  була визначена раніше.

Гамільтоніан (2.27) можна переписати у вигляді (в атомних одиницях):

$$H = T + V_{ext} + U 2.30$$

де

$$T = \frac{1}{2} \int dr \nabla \hat{\psi}^{+}(r) \nabla \hat{\psi}(r)$$
 2.31

$$V_{ext} = \int dr v_{ext}(r) \hat{\psi}^+(r) \,\hat{\psi}(r) \qquad 2.32$$

$$U = \frac{1}{2} \int dr dr' \hat{\psi}^{+}(r') \hat{\psi}^{+}(r) \frac{1}{|r-r'|} \hat{\psi}(r) \hat{\psi}(r')$$
 2.33

Електронна густина визначається усередненням оператора густини  $\hat{\psi}^+(r)\hat{\psi}(r)$  по основному стану  $\psi$  співвідношенням:

$$n(r) = \left\langle \psi \middle| \hat{\psi}^{+}(r) \hat{\psi}(r) \middle| \psi \right\rangle$$
 2.34

Середню енергію можна розрахувати виходячи з виразу:

$$E = \langle \psi | H | \psi \rangle = \langle \psi | V + T + U | \psi \rangle = \int dr v_{ext}(r) n(r) + \langle \psi | V + U | \psi \rangle$$
 2.35

Теорема 2: Існує універсальний функціонал електронної густини *E[n]*, справедливий для будь якого зовнішнього потенціалу *v<sub>ext</sub>(r)*. Для деякого

визначеного потенціалу  $v_{ext}(r)$  екстремум E[n] досягається для електронної густини основного стану n(r).

Відповідно до першої теореми Кона-Гоенберга існує взаємооднозначна відповідність між зовнішнім потенціалом та густиною електронів. Ця властивість визначає клас електронних густин, які у свою чергу однозначно визначають будь-який функціонал від густини, наприклад, середню енергію E[n]. Так, як усі властивості однозначно визначаються густиною, існує функціонал:

$$E_{HK}[n] = T[n] + E_{int}[n] + \int dr v_{ext}(r)n(r)$$
 2.36

або

$$E_{HK}[n] = F_{HK}[n] + \int dr v_{ext}(r) n(r) \qquad 2.37$$

де

$$F_{HK}[n] = T[n] + E_{int}[n]$$
 2.38

Функціонал  $F_{HK}[n]$  визначається всіма внутрішніми властивостями системи: кінетичною енергією та взаємодією електронів.

*Рівняння Кона-Шема.* Ідея Кона та Шема полягає в заміні Гамільтоніана складної системи (2.27) на систему, для якої функціонал густини може бути розрахований в явному вигляді. Варто зауважити, цей пункт є найбільш слабким місцем в теорії, оскільки виконати такі розрахунки не завжди можливо.

Підхід Кона-Шема базується на двох гіпотезах:

- 1. Точна електронна густина основного стану може бути замінена на густину вільних частинок допоміжної системи.
- Допоміжний Гамільтоніан вибирається такий, який буде мати звичайну кінетичну енергію та ефективний локальний потенціал, який відповідальний за кулонівську взаємодію, кореляцію та обмін.

Рівняння Кона-Шема:

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\psi_{i\sigma}(r) + v_{KS}(r)\psi_{i\sigma}(r) = \varepsilon_{i\sigma}\psi_{i\sigma}(r) \qquad 2.39$$

де потенціал Кона-Шема визначається виразом:

$$v_{KS}(r) = v_{ext}(r) + v_H(r) + v_{XC}(r)$$
 2.40

$$v_H(r) = \int dr' \frac{n(r')}{|r-r'|}$$
 2.41

$$v_{XC}(r) = \frac{\delta V_{XC}}{\delta n(r)}$$
 2.42

$$n(r) = \sum_{i\sigma} |\psi_{i\sigma}(r)|^2$$
 2.43

Рівняння Кона-Шема має вигляд одночастинкового рівняння Шредінгера для частинки, що рухається в самоузгодженому потенціалі, структуру якого видно з виразу (2.40). Зміст перших двох доданків, що визначають потенціал, вже згадувався, при обговоренні потенціалу Хартрі. Всі відмінності від рівняння Хартрі містяться в обмінно-кореляційному потенціалі, а також в інтерпретації власного значення  $\varepsilon_{i\sigma}$ .

Рівняння Кона-Шема може розглядатись як формальне узагальнення теорії Хартрі. Якщо був би відомий точний вираз для обмінно-кореляційної енергії, то існував би спосіб точного опису багатоелектронних ефектів.

*Обмінно-кореляційна енергія*. Підхід, що використовувався в цій роботі, для обрахунку обмінно-кореляційної енергії буде детально представлений в розділах 2.4 та 2.5, а в цьому відступі наведено лише базову інформацію, яка є необхідною для комплексного розуміння DFT алгоритму.

Для обмінно-кореляційної енергії може бути знайдена доволі точна апроксимація, яка і обумовлює успіх теорії Кона-Шема в практичному використанні. Найпростіша апроксимація – наближення локальної густини (LDA – local density approximation), яка описується формулою:

$$V_{XC}^{LDA} = \int dr v_{XC}(n(r))n(r)$$
 2.44

де  $v_{xc}(n)$  – обмінно-кореляційна енергія, яка припадає на одну частинку однорідного електронного газу. Обмінна частина енергії для однорідного газу була розрахована в роботі [38] і в атомних одиницях записується наступним чином:

$$v_X(n) = -\frac{0.458}{r_s(n)}$$
 2.45

де  $r_{\rm s}(n) = \left(\frac{3}{4\pi n}\right)^{1/3}$ .

Кореляційна частина енергія для однорідного газу були розрахована вперше Вігнером [38]:

$$\nu_{\rm C}(n) = -\frac{0.44}{r_s(n) + 7.8}$$
 2.46

Існує інтерполяційна формула, що дозволяє отримати вираз для обміннокореляційної енергії з точністю ± 1:

$$v_{XC}(n) = -\frac{1,222}{r_s(n)} - 0,66 * \ln(1 + \frac{11.4}{r_s(n)})$$

2.47

Узагальнене градієнтне наближення (GGA – generalized gradient approximation) – теорія, яка враховує неоднорідний розподіл градієнтної густини. В цьому підході формула для обмінно-кореляційної енергії розкладається за степенями градієнта густини. Вираз для розкладу має наступний вид:

$$V_{XC}^{GGA} = V_{XC}^{LDA} + \int dr f(n(r), |\nabla n(r)|)n(r)$$
 2.48

Рівняння Кона-Шема дозволяє знайти електронну густину та енергію основного стану багатоелектронної системи в рамках одночастинкового рівняння (2.39).

Для зручності опишемо алгоритм представлений на рис. 2.1:

- 1. Спочатку задається деяка початкова густина *n(r)*
- На наступному кроці розраховується ефективний потенціал, за формулами (2.40), (2.41) та (2.47)
- 3. Розраховується хвильова функція  $\psi_{i\sigma}$  та енергії  $\varepsilon_{i\sigma}$  за формулою (2.39)
- 4. На останньому кроці ітерації розраховується уточнене значення електронної густини:

$$n(r) = \sum_{i\sigma} |\psi_{i\sigma}(r)|^2$$
 2.49

Після чого процедура повторюється, поки не буде виконано деякі критерії збіжності.

Схематично процес ітерацій виглядає так:

$$n_0 \rightarrow V_1 \rightarrow n_1 \rightarrow V_2 \rightarrow \dots n_i \rightarrow V_{i+1} \rightarrow \dots$$



Рис. 2.1. Блок схема розрахунку рівнянь Кона-Шема. На першому етапі знаходиться початкова густина заряду, далі розраховується самоузгоджений потенціал, потім розв'язується рівняння Кона-Шема, розв'язок якого дозволяє знайти точніше значення електронної густини. Далі процедуру повторюють, поки не буде досягнута збіжність.

Очевидно, що найпростіший метод контролю – це збіжність функціонала повної енергії. За розрахованими значеннями густини відбувається розрахунок спостережуваних характеристик системи.

Оскільки метод функціонала густини відомий достатньо давно, існує велика кількість його модифікацій, що використовується на практиці. Одним з популярних підходів є метод приєднаних проекційних хвиль PAW, що буде описаний в розділі 2.3, після того як буде представлено алгоритм геометричної оптимізації моделі кристалічної комірки для формування вхідних параметрів будь яких *ab initio* розрахунків.

## 2.2. Геометрична оптимізація моделі кристалічної гратки

Моделювання кристалічної гратки, яка далі може бути використана для формування вхідних параметрів DFT алгоритму, здійснюється за допомогою спеціалізованого програмного забезпечення: ASE [39], VESTA [40], Avogadro [41] та інші. Вхідними даними для моделювання ґратки зазвичай служать результати Х-променевого аналізу. Проте, на практиці, використання експериментальних не завжди дозволяє отримати даних оптимальний результат. Причиною цього може бути похибка обладнання спектрометрів або внесення модифікації до хімічного складу моделі. Зокрема, якщо ж експериментальні дані Х-променевого аналізу існують лише для структури без домішок (наприклад LaF<sub>3</sub>) і при цьому існує необхідність створити модель для легованого кристала (наприклад LaF3:Ce), потрібно додати новий хімічний елемент в структуру, після чого виникає певне внутрішнє напруження, яке необхідно мінімізувати, для отримання добрих результатів подальших DFT розрахунків. Існує велика кількість алгоритмів, які дозволяють провести геометричну релаксацію, але на практиці найпопулярнішим є метод на основі Бройдена-Флетчера-Гольдфарба-Шанно процедури оптимізації (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno, BFGS), алгоритм якого детально описаний далі [42].

Розкладемо функцію енергії  $E(x^k)$  та вектор її градієнту  $g(x^k)$  в ряд Тейлора:

$$E(x^{k+1}) = E(x^k) + g^k s^k + \frac{1}{2} s^k H^k s^k + \dots$$
 2.50

$$g^{k+1} = g(x^{k+1}) + H^k s^k + \cdots$$
 2.51

$$s^k = x^{k+1} - x^k 2.52$$

де *H* – матриця Гесе.

Точки екстремуму, такі як точки мінімуму або максимуму, характеризуються g=0. Вважаючи, що  $g^{k+1} \approx 0$  для достатньо великих значень k, що обмежить розклад (2.51) другим членом, що формує рівняння Ньютона в напрямку пошуку мінімуму.

$$s^k = -H^{-1}g^k 2.53$$

83

У випадку точно визначеного *H*, *s<sup>k</sup>* вважається справжнім "Ньютонівським" кроком в напрямку екстремуму. Послідовність таких кроків визначає Ньютонівську процедуру.

Оскільки розрахунок матриці *H*, аналітично чи чисельно, процес значно повільніший ніж отримання енергії та градієнтів, використовуються підходи для апроксимації *H*. Найбільш широковживаними підходами залишаються квазіньютонівські методи. Так, як більшість оптимізаційних алгоритмів ітеративно розв'язують рівняння (2.53) відносно *s<sup>k</sup>*, обернена матриця Гесе зазвичай розв'язується прямо.

Квазіньютонівські методи визначають різницю градієнтів отриманих в двох різних точках гіперповерхні потенціальної енергії:

$$\gamma^k = g^{k+1} - g^k \tag{2.54}$$

з різницею координатів:

$$\delta^k = \alpha^k s^k = x^{k+1} - x^k \tag{2.55}$$

для яких, квадратична функція, повинна задовольняти рівняння:

$$\gamma^k = H\delta^k \tag{2.56}$$

Квазіньютонівські методи мають обмеження:

$$G^{k+1}\gamma^k = \delta^k \tag{2.57}$$

$$G^{k+1} \approx (H^{k+1})^{-1}$$
 2.58

Метод Муртага-Сарджента визначається формулою:

$$G^{k+1} = G^k + \varepsilon^k = G^k + a|u\rangle\langle u| \qquad 2.59$$

де використовується нотація Дірака. Використовуючи рівняння (2.57) отримаємо:

$$G^{k}|\gamma^{k}\rangle = a|u\rangle\langle u|\gamma^{k}\rangle = |\delta^{k}\rangle$$
 2.60

Обираючи сталу *a* у рівнянні (2.60) як  $\langle u | \gamma^k \rangle$  і підставляючи у рівняння (2.59) отримаємо:

$$G^{k}|\gamma^{k}\rangle = G^{k} + \frac{(|\delta^{k}\rangle - G^{k}|\gamma^{k}\rangle)(\langle\delta^{k}| - \langle\gamma^{k}|G^{k}\rangle)}{\langle\gamma^{k}|\delta^{k} - G^{k}\gamma^{k}\rangle}$$
2.61

що формує базис для всіх методів першого рангу.

Метод BFGS  $\epsilon$  методом другого рангу.

$$G^{k+1} = G^k + a|u\rangle\langle u| + b|v\rangle\langle v| \qquad 2.62$$

Різні набори  $|u\rangle$  і  $|v\rangle$  та *a* і *b* відрізняють ці підходи. Вибір BFGS [43] призводить до:

$$G_{BFGS}^{k+1} = G^{k} + \frac{\langle \left\langle \delta^{k} \middle| \gamma^{k} \right\rangle + \left\langle \gamma^{k} \middle| G^{k} \middle| \gamma^{k} \right\rangle \rangle}{|\left\langle \delta^{k} \middle| \gamma^{k} \right\rangle|^{2}} - \frac{|\delta^{k} \langle \gamma^{k} \middle| G^{k} + G^{k} \middle| \gamma^{k} \rangle \langle \delta^{k} \middle|}{\left\langle \delta^{k} \middle| \gamma^{k} \right\rangle}$$

2.63

Якщо використовуються Декартові координати,  $G^1$  зазвичай представлений одиничною матрицею. В такому випадку, на першому кроці,  $s^1$  відповідає напрямку найкрутішого спуску. Послідуючі ітерації оновлюють G, збільшуючи точність, оскільки рух відбувається вздовж поверхні.

Формула першого рангу має два суттєвих недоліки. Додатня визначеність  $G^k$  може бути втрачена під час оновлення. По-друге, знаменник рівняння (2.61) може швидко перетворюватись у нуль, що призводить до чисельних неточностей.

Проте, формула BFGS забезпечує додатню визначеність для матриці Гесе під час всіх оновлень, оскільки значення генеруються вздовж шляху пошуку  $s^k$ , що формується в напрямку зменшення енергії. Формула BFGS може бути перевагою над точним визначенням матриці Гесе *H* в областях, де вона має від'ємні власні значення. Напрямок пошуку, в такому випадку, буде мати підйом вздовж нормальних мод молекул, які мають негативні власні значення.

Для *G<sup>k</sup>*, що оновлюються згідно формули BFGS, напрямок пошуку *s<sup>k</sup>* визначається виразом:

$$s^k = -G^k g^k \tag{2.64}$$

Потім виконується лінійний пошук, щоб визначити, як далеко в цьому напрямку має просуватися крок  $\delta^k$ :

$$x^{k+1} = x^k + a^k s^k 2.65$$

$$\delta^k \approx a^k s^k \qquad 2.66$$

Найпростіший лінійний пошук вимагає лише  $E^{k+l} < E^k$ , для пошуку мінімуму. Точний лінійний пошук знаходить значення  $a^k$ , для якого  $E(x^k + a^k s^k)$ 

буде мінімумом. Через що виникає конкуренція між кількістю розрахунків енергії, необхідних для мінімізації  $E(x^k+a^ks^k)$  вздовж заданого  $s^k$ , та прийняття майже будь-якого руху вздовж  $s^k$ , що зменшує енергію або градієнт та знаходить новий напрямок  $s^k$  в новій геометрії.

В роботі [42] досліджено і запропоновано оновлену стратегію пошуку. На *k*-тому кроці лінійного пошуку розглядається інтервал ( $a^{k}_{l}$ ,  $a^{k}_{2}$ ) можливих значень  $a^{k}$ . Початкові значення,  $a^{k}_{l} = 0$ , а  $a^{k}_{2}$  визначається формулою:

$$a_2^k s^k < \Delta = 0,4 \text{ a. o.}$$
 2.67

що також слугує умовою, яка запобігає виникненню довільно великих змін координат. Значення 0,4 а.о., довільне, і більші значення можуть бути використанні для більших молекул. Початкове значення  $a^k$  береться за 1, крім перших ітерацій, де  $a^l$  береться, як 0,4. Тому в перших ітераціях  $G^l=1$ , а рух відбувається вздовж напрямку найкрутішого спуску. Значення  $a^l = 0,4$  емпіричне і майже завжди задовольняє умовам лінійного пошуку, навіть за неточних початкових геометрій.

Якщо початкове значення  $a^k > a^k_2$ , то  $a^k$  скидається до  $a^k_2$ , розраховується  $E^{k+1} = E(x^k + a^k s^k)$  та оцінюється наступний вираз:

$$E^{k} - E^{k+1} \ge -\rho a^{k} \langle s^{k} | g^{k} \rangle$$
 2.68

де  $\langle s^k | g^k \rangle$  перший член розкладу енергії в ряд Тейлора, який є від'ємним при її зменшенні. Значення  $\rho = \frac{1}{2}$  відповідає точному лінійному пошуку і будь-яке додатнє значення призводить до зменшення енергії. Маючи детальний опис алгоритму BFGS, далі представлено покроковий алгоритм оптимізації геометрії:

- 1. В якості початкової геометрії обирається значення x<sub>1</sub>.
- 2. Розраховуються значення енергії  $E^{l}$  та градієнту  $g^{l}$ .
- 3. Обирається напрямок пошуку  $s^k$  використовуючи рівняння (2.64).
- 4. Виконується процедура лінійного пошуку.

- Виконується перевірка умови збіжності. Якщо збіжність досягнута, процедура оптимізації вважається завершеною. Якщо ні, алгоритм слідує наступним крокам.
- 6. Формується нова матриця Гесе і цикл починається з кроку 1.

Успішність використання такої процедури може бути виміряний кількістю циклів, що були необхідні для знаходження точок екстремуму. Чим менше розрахунків енергії було здійснено, тим кращим вважається метод. Дослідження впливу методів релаксації змодельованої геометричної гратки на енергетичну структуру кристалів LaF<sub>3</sub>:Ln, на прикладі LaF<sub>3</sub>:Lu, представлено в розділі 4.4.

### 2.3. Метод приєднаних проекційних хвиль (PAW)

Формалізм. Через вимоги ортогональності, хвильові функції DFT мають швидкоосцилюючі компоненти поблизу ядер, оскільки всі стани є ненульовими в цій області. Далі, лише валентні стани є ненульовими, що призводить до більш гладких хвильових функцій в цій ділянці. Для коректного представлення, осцилююча поведінка в остовних областях вимагає великої кількості плоских хвиль, або ж дуже детальної сітки. Один зі шляхів вирішення цієї проблеми полягає у використання псевдопотенціалів, в яких колективна система ядер та остовних електронів описується ефективних, значно гладкішим, потенціалом. Рівняння Кона-Шема, в такому випадку, можуть бути окремо розв'язані лише для валентних електронів. Псевдопотенціали можуть бути сконструйовані таким чином, щоб точний потенціал формувався лише поза радіусом сфери, що оточує остовні електрони. Такий підхід дозволяє зменшити кількість хвильових функцій до розрахунку, оскільки псевдопотенціали повинні розраховуватись лише один раз для кожного типу атома, через що окремі розрахунки вимагаються лише для валентних електронів. Це виправдовує нехтування релятивіськими ефектами у рівняннях Кона-Шема, оскільки валетні електрони є нерелятивіським (псевдопотенціали, що описують остовні стани, розраховані з врахуванням релятивіських ефектів.

Недоліком такого підходу є факт того, що повні хвильові функції поблизу ядер втрачені. Це може впливати на розрахунок певних властивостей, таких як гіперпараметри та градієнти електричного поля.

Схожий підхід носить назву метод розширених плоских хвиль (APW augmented-plane-wave method), в якому простір розділений на сфери, що центровані навколо атомів, в середині якої хвильові функції розглядаються як часткові атомні функції, та область зв'язку, поза сферами, де визначені функції обгортки. Такі часткові функції та функції обгортки об'єднуються в точках на границях сфери.

Більш загальний підхід називається методом приєднаних проекційних хвиль (PAW projector augmented wave), і визначає APW, як частковий випадок. Вперше цей підхід був запропонований в 1994 році Блохом [44] і детально описаний далі.

Оператор перетворення. Поведінка хвильових функцій дуже відрізняється в залежності від областей в просторі. В області зв'язку вони достатньо гладкі, але поблизу ядер виникають швидкі осциляції, які достатньо складні в чисельному представленні. Для вирішення цієї проблеми, визначено оператор лінійної трансформації  $\hat{T}$ , який здатний отримати справжні хвильові функції всіх електронів Кона-Шема  $|\psi_n\rangle$  з гладких допоміжних хвильових функцій  $|\tilde{\psi}_n\rangle$ :

$$|\psi_n\rangle = \hat{T}|\tilde{\psi}_n\rangle \tag{2.70}$$

де *n* визначає квантовий стан, що містить в собі хвильовий вектор *k*, індекс зони та індекс спіну.

За допомогою такої трансформації можна отримати трансформовані рівняння Кона-Шема:

$$\hat{T}^{+}\hat{H}\hat{T}\big|\tilde{\psi}_{n}\big\rangle = \epsilon_{n}\hat{T}^{+}\hat{T}\big|\tilde{\psi}_{n}\big\rangle$$
2.71

які потрібно розрахувати замість звичайних рівнянь Кона-Шема. Для цього необхідно визначити  $\hat{T}$  в зручний спосіб, такий, щоб отримані з розв'язку рівняння (2.71) допоміжні хвильові функції були гладкими.

Оскільки справжні хвильові функції стають гладкими на певній відстані від ядра, оператор  $\hat{T}$  повинен модифікувати лише хвильові функції поблизу ядер:

$$\hat{T} = 1 + \sum_{a} \hat{T}^{a}$$
 2.72

де *a* індекс атома, а  $\hat{T}^a$  оператор трансформації, який немає ефекту за межами сфери доповненої області  $|r-R^a| < r^a_c$ . Радіус обрізання  $r^a_c$  повинен бути обраний таким чином, щоб не виникало перетинання між різними доповненими сферами.

В середині доповнених сфер, можна розкласти справжні хвильові функції за базисом хвиль  $\phi_i^a$ , і для кожної з таких часткових хвиль, можна визначити додаткову гладку часткову хвилю  $\tilde{\phi}_i^a$ , таку що:

$$|\phi_i^a\rangle = (1+\hat{T}^a) \left| \tilde{\phi}_i^a \right\rangle \Leftrightarrow \hat{T}^a \left| \tilde{\phi}_i^a \right\rangle = |\phi_i^a\rangle - \left| \tilde{\phi}_i^a \right\rangle$$
 2.73

Оскільки  $\hat{T}^a$  не має впливу за межами доповненої сфери, з формули (2.73) очікується, що часткова хвиля та її гладкий аналог мають бути ідентичними поза межами доповненої сфери:

$$\forall a, \ \phi_i^a(r) = \tilde{\phi}_i^a(r),$$
для  $r > r_c^a$  2.74

де  $\phi_i^a(r) = \langle r | \phi_i^a \rangle$  та аналогічно для  $\tilde{\phi}_i^a$ .

Якщо гладкі часткові функції утворюють повний набір всередині доповненої сфери, можна розкласти гладкі хвильові функції всіх електронів, як:

$$\left|\tilde{\psi}_{n}\right\rangle = \sum_{i} P_{ni}^{a} \left|\tilde{\phi}_{i}^{a}\right\rangle$$
, для  $\left|r - R^{a}\right| < r_{c}^{a}$  2.75

де  $P_{ni}^a$  – невизначені коефіцієнти розкладу.

Оскільки  $|\phi_i^a
angle = \hat{T} |\tilde{\phi}_i^a
angle$ , розклад

$$|\psi_n\rangle = \hat{T} |\tilde{\psi}_n\rangle = \sum_i P_{ni}^a |\phi_i^a\rangle$$
, для  $|r - R^a| < r_c^a$  2.76

має однакові коефіцієнти розкладу  $P_{ni}^a$ .

Оскільки вимагається, щоб оператор  $\hat{T}$  був лінійним, коефіцієнти  $P_{ni}^a$  повинні бути лінійними функціоналами відносно  $|\tilde{\psi}_n\rangle$ , іншими словами:

$$P_{ni}^{a} = \left\langle \tilde{p}_{i}^{a} \middle| \tilde{\psi}_{n} \right\rangle = \int dr \, \tilde{p}_{i}^{a*}(r - R^{a}) \tilde{\psi}_{n}(r)$$
 2.77

де  $|\tilde{p}_i^a\rangle$  фіксовані функції названі функціями гладкого проектора.

Оскільки не існує перетину між доповненими сферами, очікується, що розклад гладкої хвильової функції всіх електронів  $|\tilde{\psi}_n\rangle = \sum_i |\tilde{\phi}_i^a\rangle \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\psi}_n \rangle$  визначений через параметр *a*. Тому, функції гладкого проектора мають задовольняти виразу:

$$\sum_{i} \left| \tilde{\phi}_{i}^{a} \right\rangle \langle \tilde{p}_{i}^{a} | = 1$$
 2.78

всередині кожної доповненої сфери, що також вимагає виконання формули

$$\langle \tilde{p}_{i1}^{a} | \tilde{\phi}_{i2}^{a} \rangle = \delta_{i1,i2}$$
, для  $|r - R^{a}| < r_{c}^{a}$  2.79

тобто функції проектора повинні бути ортонормовані відносно гладких часткових функцій всередині доповненої сфери. Немає обмежень для  $\tilde{p}_i^a$  за межами доповненої сфери, тому для зручності можна визначити ці функції як локальні, іншими словами  $\tilde{p}_i^a(r) = 0$ , для  $r > r_c^a$ .

Зауважимо, що рівняння повноти (2.78) еквівалентно до вимоги генерації правильних коефіцієнтів розкладу в рівняннях (2.75)-(2.76) оператором  $\tilde{p}_i^a$ , а вираз (2.79) — лише підтекст для такого обмеження. Перетворення (2.78) у явне обмеження для функцій проектора достатньо складна процедура, але відповідно до результатів Блоха [44], найбільш загальна форма функцій проектора наступна:

$$\langle \tilde{p}_i^a | = \sum_i (\{ \langle f_k^a | \tilde{\phi}_l^a \rangle \})_{ij}^{-1} \langle f_j^a |$$
 2.80

де  $|f_j^a\rangle$  довільний набір лінійно незалежних функцій. Функції проектора будуть локалізовані, у випадку коли  $|f_j^a\rangle$  є локалізованими.

Користуючись рівнянням повноти (2.78), можна побачити, що:

$$\hat{T}^{a} = \sum_{i} \hat{T}^{a} \left| \tilde{\phi}_{i}^{a} \right\rangle \langle \tilde{p}_{i}^{a} \right| = \sum_{i} (\left| \phi_{i}^{a} \right\rangle - \left| \tilde{\phi}_{i}^{a} \right\rangle) \langle \tilde{p}_{i}^{a} \right|$$
2.81

де перша рівність вірна для всього простору, оскільки (2.78) знаходиться всередині доповненої сфери, а за її межами оператор  $\hat{T}^a$  рівний нулю, що дозволяє множити його на будь-яке значення. Друга рівність виникає внаслідок (2.74), так як  $|\phi_i^a\rangle - |\tilde{\phi}_i^a\rangle = 0$  за межами доповненої сфери. Отже:

$$\widehat{T} = 1 + \sum_{a} \sum_{i} (|\phi_{i}^{a}\rangle - \left|\widetilde{\phi}_{i}^{a}\rangle) \langle \widetilde{p}_{i}^{a}|$$
2.82

Для того, щоб підбити підсумки, отримано електронну хвильову функцію всіх електронів Кона-Шема  $\psi_n(r) = \langle r | \psi_n \rangle$ :

$$\psi_n(r) = \tilde{\psi}_n(r) + \sum_a \sum_i (\phi_i^a(r) - \tilde{\phi}_i^a(r)) \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\psi}_n \rangle$$
 2.83

де гладкість доповненої хвильової функції  $\tilde{\psi}_n(r)$  отримано за допомогою розв'язання рівняння власних значень (2.71).

Для майбутньої зручності, визначено розклад:

$$\psi_n^a(r) = \sum_n \phi_i^a(r) \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\psi}_n \rangle$$
 2.84

$$\tilde{\psi}_{n}^{a}(r) = \sum_{n} \tilde{\phi}_{i}^{a}(r) \left\langle \tilde{p}_{i}^{a} \middle| \tilde{\psi}_{n} \right\rangle$$
 2.85

В цих термінах, хвильова функція всіх електронів Кона-Шема:

$$\psi_n(r) = \tilde{\psi}_n(r) + \sum_a (\psi_n^a(r - R^a) - \tilde{\psi}_n^a(r - R^a))$$
 2.86

*Апроксимація замороженого остова.* В наближенні замороженого остова, вважається, що всі остовні стани природно локалізовані в середині доповненої сфери, і ці остовні стани ізольованих атомів не змінюються при формуванні молекул чи твердих тіл. Тому, остовні стани Кона-Шема ідентичні до атомних остовних станів:

$$|\psi_n^c\rangle = |\phi_a^{a,core}\rangle \qquad 2.87$$

де індекс *n* зліва стосується виду атома, а *a* – атомного стану. В такій апроксимації лише валетні стани беруться в розклад (2.76) та (2.75).

*Очікувані значення*. Очікуване значення оператора  $\hat{O}$ , в рамках наближення замороженого остова, розраховується як:

$$\langle \hat{O} \rangle = \sum_{n}^{\nu al} f_n \langle \psi_n | \hat{O} | \psi_n \rangle + \sum_{a} \sum_{a}^{core} \langle \phi_a^{a,core} | \hat{O} | \phi_a^{a,core} \rangle$$
 2.88

Враховуючи, що  $\langle \psi_n | \hat{O} | \psi_n \rangle = \langle \tilde{\psi}_n | \hat{T}^+ \hat{O} \hat{T} | \tilde{\psi}_n \rangle$ , та опускаючи індекс стану для зручності нотації, можна отримати:

$$\begin{split} \langle \psi_{n} | \hat{\partial} | \psi_{n} \rangle &= \langle \tilde{\psi} + \sum_{a} (\psi^{a} - \tilde{\psi}^{a}) | \hat{\partial} | \tilde{\psi} + \sum_{a} (\psi^{a} - \tilde{\psi}^{a}) \rangle = \\ \langle \tilde{\psi} | \hat{\partial} | \tilde{\psi} \rangle + \sum_{aa'} \langle \psi^{a} - \tilde{\psi}^{a} | \hat{\partial} | \psi^{a'} - \tilde{\psi}^{a'} \rangle + \sum_{a} (\langle \tilde{\psi} | \hat{\partial} | \psi^{a} - \tilde{\psi}^{a} \rangle + \langle \psi^{a} - \tilde{\psi}^{a} | \hat{\partial} | \tilde{\psi} \rangle) \\ &= \langle \tilde{\psi} | \hat{\partial} | \tilde{\psi} \rangle + \sum_{a} (\langle \psi^{a} | \hat{\partial} | \psi^{a} \rangle - \langle \tilde{\psi}^{a} | \hat{\partial} | \tilde{\psi}^{a} \rangle) \\ &+ \sum_{a} (\langle \psi^{a} - \tilde{\psi}^{a} | \hat{\partial} | \tilde{\psi} - \tilde{\psi}^{a} \rangle + \langle \tilde{\psi} - \tilde{\psi}^{a} | \hat{\partial} | \psi^{a} - \tilde{\psi}^{a} \rangle) \\ &+ \sum_{a \neq a'} \langle \psi^{a} - \tilde{\psi}^{a} | \hat{\partial} | \psi^{a'} - \tilde{\psi}^{a'} \rangle \end{split}$$

Вводячи ермітову матрицю густини:

$$D_{i1,i2}^{a} = \sum_{n} f_{n} P_{ni1}^{a*} P_{ni2}^{a} = \sum_{n} f_{n} \langle \tilde{\psi}_{n} | \tilde{p}_{i1}^{a} \rangle \langle \tilde{p}_{i2}^{a} | \tilde{\psi}_{n} \rangle$$
 2.90

можна зробити висновок, що для будь-якого локального оператора  $\hat{O}$ , очікуване значення становить:

$$\langle \hat{O} \rangle = \sum_{n}^{val} f_n \langle \tilde{\psi}_n | \hat{O} | \tilde{\psi}_n \rangle + \sum_{a} \sum_{i1,i2} (\langle \phi_{i1}^a | \hat{O} | \phi_{i2}^a \rangle) D_{i1,i2}^a$$
$$+ \sum_{a} \sum_{a}^{core} \langle \phi_a^{a,core} | \hat{O} | \phi_a^{a,core} \rangle$$
2.91

Густини. Електронна густина є важливою величиною в підході DFT, оскільки всі спостережувані величини розраховуються як фунціонали густини. На практиці, кінетична енергія розраховується як функціонал орбіталей, і деякі окремі обмінно-кореляційні функціонали також покладаються на орбіталі отримані з рівнянь Кона-Шема, але все це, неявним чином, залишається функціоналом густини.

Для розрахунку електронної густини необхідно отримати очікуване значення оператора проектора в дійсному просторі  $|r\rangle\langle r|$ :

$$n(r) = \sum_{n} f_{n} \langle \psi_{n} | r \rangle \langle r | \psi_{n} \rangle$$
 2.92

де  $f_n$  дає кількісну оцінку заселеності рівнів.

Оскільки оператор проектора є локальним, на практиці можна використовувати наступний вираз, для розрахунку:

$$n(r) = \sum_{n}^{val} f_n \left| \tilde{\psi}_n \right|^2 + \sum_{a} \sum_{i_{1,i_{2}}} (\phi_{i_{1}}^a \phi_{i_{2}}^a - \tilde{\phi}_{i_{1}}^a \tilde{\phi}_{i_{2}}^a) D_{i_{1,i_{2}}}^a + \sum_{a} \sum_{a}^{core} |\phi_a^{a,core}|^2$$
 2.93  
2.4. Гібридний функціонал обмінно-кореляційної взаємодії

Використовуючи точні розв'язки Хартрі-Фока або DFT, головною цілю залишається знаходження точного значення загальної енергії системи. На жаль, досягнення такого представлення енергії неможливе, що змушує вдаватись до апроксимацій. В DFT, енергія електронних взаємодій виражена сумою класичного Кулонівського відштовхування між електронними густинами в усередненому полі (енергія Хартрі) та адитивним вкладом, ціль якого компенсувати всі кореляції та спінові взаємодії. Цей адитивний вклад, під назвою обмінно-кореляційна взаємодія, заснований на спрощеннях, що дають можливість відновити точне енергетичне представлення системи. Такий апроксимований функціонал є функцією густини електронного заряду системи, а точність DFT сильно залежить від точності цього функціоналу енергії системи. В загальному випадку, складно змоделювати залежність обміннокореляційного функціоналу від густини електронного заряду, так як він не достатньо точно репрезентує особливості багатьох тіл N-електронного основного стану системи. З цієї причини, системи з фізичними властивостями, які визначаються електронної взаємодію багатьох тіл (корельовані системи) досить погано піддаються DFT розрахункам. Для таких систем, неточність представлення електронної структури називають "проблемою ширини забороненої зони", що, в свою чергу, викликає труднощі при використанні DFT для передбачення точних міжмолекулярних взаємодій, утворення енергій та проміжних станів.

Складність використання підходу DFT для точного опису сильно корельованої системи може бути адресована схильності обмінно-кореляційних функціоналів до надмірної делокалізації валетних електронів та надмірної стабілізації основних станів металів [45]. Причиною такої делокалізації є неможливість апроксимувати обмінно-кореляційну енергію таким чином, щоб повністю виключити взаємодію електрона самого з собою з виразу енергії Хартрі. Тому, залишковий фрагмент такої самовзаємодії електрона присутній і зумовлює виникнення надлишкової делокалізації хвильової функції [45]. Це послужило поштовхом до формування гібридних функціоналів, які враховують лінійну комбінацію декількох обмінно-кореляційних густин та точного представлення обмінного функціонала Хартрі-Фока. Гібридні функціонали дозволяють нівелювати взаємодію електрона з самим собою, за допомогою явного впровадження обмінного члена Фока.

Популярні функціонали, що базуються на GGA, дозволяють отримати достатньо високу точність для комплексів важких елементів. Більше того, така одноелектронна схема дає просту хімічну інтерпретацію. Недоліком популярного гібридного підходу B3LYP є той факт, що обмінно-кореляційна енергія  $E_{XC}$  розроблена та параметризована таким чином, щоб апроксимувати

набір експериментальних даних, які здебільшого зібрані для легких елементів з першого та другу ряду періодичної таблиці. Справедливим буде питання про коректність такого підходу у застосуванні для важких хімічних елементів, таких як рідкісноземельні.

Пердю, Бурке та Ернцергоф запропонували альтернативний функціонал GGA v якому всі параметри визначаються через фундаментальні константи [46]. Такий функціонал отримав назву РВЕ, з першої літери кожного прізвища авторів (Perdew, Burke, Ernzerhof). Відразу після публікації нового підходу, були опубліковані результати дослідження його ефективності [47]. Більше того, Адамо і Бароне [48] сформували новий гібридний функціонал HF/DFT, який базується на вищезгаданому функціоналі PBE GGA, в якому обмінний внесок Хартрі-Фока фіксується апріорі. Новий метод отримав назву PBE0.

Дослідження коректності використання функціоналів РВЕ та РВЕ0 в розрахунках енергетичної структури рідкісноземельних елементів виконанні в роботі [49]. Модельними комплексами обрано структури LnX<sub>3</sub> (X=F, Cl, Br, I i Ln=La, Gd, Lu). Першою причиною такого вибору служить наявність достатньої кількості експериментальних даних [50-57]. Друга причина пов'язана з самою природою обраних лантанідів: La, Gd та Lu, оскільки вони, в їх трьохвалентному стані (4f<sup>0</sup>, 4f<sup>7</sup>, 4f<sup>14</sup> відповідно), не демонструють спін-орбітальної взаємодії першого та другого порядку.

Приведення функціоналу РВЕ до гібридної форми РВЕ0, де вклад компоненти Хартрі-Фока фіксований апріорі, представлено формулою:

$$E_{XC}^{PBE0}[\rho] = E_{XC}^{PBE}[\rho] + \frac{1}{4}(E_X^{HF}[\psi] - E_X^{PBE}[\psi])$$
 2.94

де  $E_{XC}^{PBE}$  та  $E_X^{PBE}$  – PBE GGA функціонал обмінно-кореляційної енергії, та її обмінний вклад відповідно,  $E_X^{HF}$  – обмінна взаємодія Хартрі-Фока. Обмінна енергія в теорії Хартрі-Фока визначається формулою:

$$E_X^{HF}[\psi] = -\frac{1}{2} \sum_{nn'}^{occ} \delta_{\sigma_n \sigma_{n'}} \int dr dr' \frac{\psi_n(r)\psi_{n'}^*(r)\psi_n^*(r)\psi_{n'}(r')}{|r-r'|}$$
 2.95

де *n* і *n'* – головні квантові числа на зайнятих електронами орбіталях, а  $\sigma_n$ ,  $\sigma_{n\prime}$  – спіни електронів.

Кінцева формула для розрахунку в методі РАШ наступна:

де

$$-\frac{1}{2}\sum_{L,M}\frac{4\pi}{2L+1}\sum_{d_id_jd_kd_l}F_{d_id_jd_kd_l}^L\sum_{m_im_jm_km_l}\langle m_i|LM|m_j\rangle\langle m_k|LM|m_l\rangle\sum_{\sigma}\rho_{ik}^{\sigma}\rho_{jk}^{\sigma}$$
  
де  $\langle m_i|LM|m_j\rangle$  – коефіцієнти Гаунта,  $F_{d_id_jd_kd_l}^L$  – інтеграли Слетера,  $\rho_{ik}^{\sigma}$  – густина електронів.

 $E_{\mu}^{HF}[1b] =$ 

# 2.5. Використання поправок Хаббарда у розрахунках зонно-енергетичної структури рідкісноземельних елементів

З попередніх розділів відомо, що вузькі 4f зони в рідкісноземельних комплексах не можуть бути добре представлені стандартною моделлю LDA та GGA через ефекти сильної електронної кореляції. Щоб справитись з цими недоліками, був створений метод DFT+U [58], в якому здійснена процедура підгонки під спектральні дані. Такий підхід є прямою альтернативою використання гібридного функціонала обмінно-кореляційної взаємодії РВЕО, так як обидва підходи створенні для врахування сильно корельованих електронів. Тоді, як в підході DFT+U головним недоліком є неоднозначність параметру Хаббарда U, а в гібридних функціоналах – велика залежність від обчислювальних потужностей.

Іншим значним недоліком методу DFT+U є неможливість адекватного прогнозування властивостей систем з делокалізованими електронами, як наприклад метали. Відносна успішність використання корекцій Хаббарда пов'язана з достатньо прямолінійним підходом до розуміння електронних взаємодій простим додаванням напівемпіричної підгонки чисельного параметра U [45]. Цей параметр взаємодії легко піддається контролю, роблячи при цьому DFT+U надійним інструментом для отримання кількісних оцінок впливу електронних кореляцій на фізичні властивості системи.

Однією з найбільш відомих реалізацій алгоритму DFT+U є метод LDA+U, який широко використовується, через свою простоту реалізації базуючись на

2 96

коді LDA, що трохи ускладнює процес його розрахунку. Нижче представлено фундаментальне формулювання такого підходу.

Ізолятори Мотта та модель Хаббарда. Відповідно до зонної теорії, передбачалось, корельовані матеріали ЩО сильно будуть добрими провідниками. Натомість, під час експерименту виявилось, що такого роду матеріали володіють ізоляційними властивостями. Таке значне відхилення від зонної теорії було помічене дослідником Моттом, який наголосив, що міжелектронні сили не можуть бути знехтуваними, оскільки призводять до існування енергетичної щілини у таких матеріалах (ізолятори Мотта) [59]. У таких речовинах, щілина існує між зонами з подібними властивостями, наприклад між рівнями однієї орбіталі, як 3d, і спричинена розщепленням кристалічного поля (правилом Гунда). Такі ізоляційні властивості основного стану випливають з сильного Кулонівського відштовхування між електронами, що змушує їх локалізуватись на орбіталях окремих атомів (локалізація Мотта) [60]. Цей Кулонівський потенціал, відповідальний за локалізацію, описується членом U, і коли електрони сильно локалізовані, вони не можуть вільно переміщатись між атоми, лише "перестрибувати" між сусідніми атомами, з амплітудою t, яка пропорційна дисперсії валентних електронних станів. Формування енергетичної щілини може пояснюватись як конкуренція між Кулонівським потенціалом U між 3d електронами та інтегралом перенесення t в рамках сильно зв'язаної апроксимації 3d електронів між сусідніми атомами. Тому, ширина забороненої зони може бути описана параметрами U та t, а також додатковим членом z, який характеризує кількість сусідніх атомів [61]:

$$E_{g} = U - 2zt \qquad 2.97$$

Оскільки проблема пов'язана з зонною моделлю систем, існують альтернативні підходи для опису корельованих систем. Однією з найпростіших моделей є модель Хаббарда [62], яка здатна враховувати так зване "локальне відштовхування", що випливає з Кулонівського відштовхування між електронами однієї атомної орбіталі, а тому здатне пояснити переходи між провідниковою та ізолюючою поведінкою системи. Базуючись на цій моделі, можна сформувати новий Гамільтоніан з адитивним членом Хаббарда, що явно описує електронні взаємодії. Цей адитивний Гамільтоніан Хаббарда записується в його найпростішій формі наступним чином:

$$H_{\text{Hub}} = t \sum_{(i,j),\sigma} \left( c_{i,\sigma}^+ c_{j,\sigma} + h. c. \right) + U \sum_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow}$$
 2.98

Як і передбачалось, Гамільтоніан Хаббарда повинен залежати від членів t та U, з індексами сусідніх атомів (i, j), та  $c_i^+, c_j, n_i$  – операторів створення, знищення та кількості електронів відповідного спіну. Величина "стрибків" t пропорційна до дисперсії валентних електронів, в той же час Кулонівське відштовхування Uпропорційне добутку чисел, що характеризують заселеність атомних станів в однакових позиціях.

Модель DFT+U сформована для покращення опису основного стану корельованих систем. Головною перевагою методу в рамках DFT є його відносна простота у імплементації в існуючий DFT код. Така "U" корекція може бути додана до локальних та близьких до локальних (semilocal) функціоналів густини утворюючи LDA+U та GGA+U підходами. Основна участь поправок Хаббарда полягає у врахуванні сильної локальної Кулонівської взаємодії локалізованих електронів через додатковий член Хаббарда. Гамільтоніан Хаббарда описує сильно корельовані системи електронних станів (d та f орбіталей), враховуючи решту валентних електронів стандартними DFT апроксимаціями. У практичній реалізації DFT+U, сила локальних взаємодій описується парою параметрів: локальним Кулонівським членом U та локальним обмінним членом J. Параметри I та J можуть бути отримані з ab initio розрахунків, але зазвичай обираються напівемпіричним способом.

Метод LDA+U створений для корекції апроксимованого обміннокореляційного функціоналу, отриманого засобами DFT. Такий підхід ідентичний стандартному методу LDA для валентних електронів, і має модифікацію лише для сильно корельованих електронних станів (d та fорбіталі). Тому, повна енергія системи  $E_{LDA+U}$  є сумою стандартного функціоналу енергії LDA для всіх станів та енергії функціоналу Хаббарда, що описує корельовані стани. Через наявність адитивного члену Хаббарда, відбувається подвійне врахування помилки для корельованих станів, тому величина "подвійного-врахування"  $E_{dc}$  повинна бути вилучена з повної енергії LDA, що описує електронні взаємодії в усередненому полі.

$$E_{\text{LDA}} + U[\rho(r)] = E_{LDA}(\rho(r)) + E_{Hub}[\{n_{mm}^{I\sigma}\}] - E_{dc}[n^{I\sigma}]$$
 2.99

де  $n_{mm}^{I\sigma}$  локалізовані орбіталі, з заселеністю що визначається індексом *I*, індексом стану *m* та спіном  $\sigma$ . Тим не менш, член  $E_{dc}$  не може бути однозначно визначеним для кожної системи, на практиці використовуються різні підходи. Найбільш відомим з них є повністю локалізоване обмеження (FLL – fully localized limit) [63]. Популярність методу зумовлена його можливістю збільшувати ширину орбіталей Кона-Шема та ефективно враховувати локалізації Мотта. Базуючись на цьому формулюванні, функціонал LDA+U можна записати наступним чином:

$$E_{\text{LDA}+U}[\rho(r)] = \sum_{l} \left[ \frac{U^{l}}{2} \sum_{m,\sigma \neq m',\sigma'} n_{m}^{l\sigma} n_{m'}^{l\sigma'} - \frac{U^{l}}{2} n^{l} (n^{l} - 1) \right]$$
 2.100

В формулі (2.100), з правої сторони, другим та третім членами є функціонал Хаббарда та поправка "подвійного-врахування", відповідно. Залежність від заселеності очікувана, оскільки поправка Хаббарда може бути використана лише для станів з кореляційним ефектом. Заселеність розраховується як проекція зайнятих орбіталей Кона-Шема на стани локалізованого базису:

$$n_{mm}^{I\sigma} = \sum_{k\nu} f_{k\nu}^{\sigma} \langle \psi_{k\nu}^{\sigma} | \phi_{m\prime}^{I} \rangle \langle \phi_{m}^{I} | \psi_{k\nu}^{\sigma} \rangle$$
 2.101

де коефіцієнт  $f_{kv}^{\sigma}$  репрезентує заселеність станів Кона-Шема (визначається *k*точкою, зоною, та спіном), визначену розподілом Фермі-Дірака для відповідних власних значень одночастинкової енергії. Відповідно до цього формулювання, частка заселеності локалізованих орбіталей зменшується.

Спрощена формі LDA+U, яка зазвичай використовується на практиці, базується на заміні параметра взаємодії U, ефективний параметром:  $U_{eff} = U - J$ , де J характеризує обмінну-взаємодію, що враховує правило Гунда. Відомо, що параметр J критичний при описі електронної структури деяких класів матеріалів, з сильною спін-орбітальною взаємодією.

#### 2.6. Розрахунок енергетичної структури в програмному забезпеченні Abinit

Всі розрахунки проводились в рамках теорії функціонала густини DFT, з використанням методу приєднаних проекційних хвиль PAW [64] за допомогою Abinit [65] – програмного забезпечення, з відкритим вихідним кодом, що розповсюджується з ліцензією GNU General Public License. Цей інструмент реалізує теорію функціоналу густини через розв'язок рівнянь Кона-Шема в базисі плоских хвиль, використовуючи метод самоузгодженого спряженого градієнту для визначення мінімуму енергії. Обчислювальна ефективність досягається за рахунок використання швидкого перетворення Фур'є [66]. В додаток до розрахунку повної енергії, сил та внутрішнього напруження в кристалах та молекулах, Abinit дозволяє також здійснити геометричну оптимізацію структури.

Емпіричним шляхом було з'ясовано, ЩО найточніший результат розрахунків електронної енергетичної структури кристалів CeX<sub>3</sub> (X=F, Cl, Br, I) вдається отримати використовуючи гібридний функціонал обміннокореляційної взаємодії РВЕО, алгоритм якого був детально висвітлений у розділі 2.4. Цей підхід, хоч і вимагає більшу кількість обчислювальних потужностей, проте, дозволяє отримати вищу точність у розрахунках, за рахунок меншої кількості використаних апроксимацій. Нижче наведено основне співвідношення для цього функціоналу, який представлений як сума двох компонент: обмінно-кореляційного функціоналу РВЕ [44-48] та зваженої параметром а різниці обмінних функціоналів Хартрі-Фока та РВЕ:

$$E_{xc}^{PBE0} = E_{xc}^{PBE} + \alpha (E_x^{HF} - E_x^{PBE})$$
 2.102

Розрахунки з використанням обмінно-кореляційного функціоналу РВЕ0 в програмному забезпеченні Abinit здійснювались з енергією обрізання 40 Хартрі ( ~ 1089 еВ) та 120 Хартрі ( ~ 3265 еВ) для РАШ сфери, з сіткою Монхроста-Пака розмірністю  $10 \times 10 \times 10$  з типовим для гексагональних структур зміщенням (0 0 1/2). Відповідна розмірність сітки для здійснення швидкого перетворення Фур'є становить  $100 \times 100 \times 54$  для самоузгоджених розрахунків, та

густіша 150×150×54 – для розрахунку електронної густини. Вибір кількості *k*-точок обумовлений потребою опису сильно локалізованих станів лантанідів.

Для того, щоб коректно розрахувати заселеність 4f станів до уваги також брались спінові властивості системи. Допустимі відхилення для максимальної сили та напруження, при самоузгоджених розрахунках, встановлені у розмірі 0,003 еВ / Å та 0,005 ГПа відповідно. В якості параметру *а* використовувалось значення 0,25 для CeF<sub>3</sub> / CeCl<sub>3</sub> та 0,125 для CeBr<sub>3</sub> / CeI<sub>3</sub>, що є достатньо типовим вибором в подібних системах [67]. Всі чотири CeX<sub>3</sub> кристали мають 8 атомів в їх елементарних комірках.

На першому кроці розрахунків проведено геометричну оптимізацію структури (розділ 2.2) кристалів. Отримані оптимізовані параметри ґраток CeX<sub>3</sub> наведено в Таблиці 2.

Дослідження енергетичної структури серії кристалів LaF<sub>3</sub>:Ln (Ln = Ce-Lu) здійснювалось схожим чином, з використанням методу PAW реалізованим у програмному забезпеченні Abinit. Відмінність полягає у застосування поправок Хаббарда (підхід DFT+U, розділ 2.5) замість гібридного функціоналу обмінно-кореляційної взаємодії PBE0. Метод DFT+U дозволяє врахувати кореляційні ефекти f та d орбіталей іонів Ln, з обмеженими обчислювальними потужностями. Експерименти з використанням гібридного функціоналу PBE0 з різними значеннями параметру змішування a (від 0,05 до 0,95), за обмеженої обчислювальної потужності, дозволяють отримати достатньо точні значення позиції 4f рівнів Ln, або коректне розщеплення станів 5d Ln. Енергія обрізання становить 30 Хартрі (~ 816 еВ) та 90 Хартрі (~ 2449 еВ) для РАW сфери, з k сіткою Монхроста-Пака розмірністю  $8 \times 8 \times 8$ . Дані параметрів Хаббарда були взяті з роботи [58] і наведено в таблиці 3.

#### Таблиця 2

Оптимізовані параметри елементарних комірок CeX<sub>3</sub>: a, b, c, об'єм V

Кристал	a, Å	b, Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å <sup>3</sup>
CeF <sub>3</sub>	7,131	7,131	7,286	321,8

CeCl <sub>3</sub>	7,5222	7,5222	4,3186	211,6
CeBr <sub>3</sub>	7,9771	7,9771	4,4922	247,6
CeI <sub>3</sub>	8,8455	8,8455	4,6627	315,9

Таким чином, встановлено, що зміни в кореляційному потенціалі 5d станів La суттєво впливають на ширину забороненої зони та на розщеплення 4f станів La. Натомість, зміна параметру для f рівнів, змінює їх позицію відносно вершини валетної зони.

# Таблиця 3

Параметри Хаббарда Uf та Ud [58]

Ln	$U_f$ , eB	$U_d$ , eB
La	5,5	9,0
Ce	2,5	-
Pr	4,0	-
Nd	3,1	8,5
Pm	3,4	8,1
Sm	3,3	-
Eu	3,0	-
Gd	4,6	9,5
Tb	5,0	9,0
Dy	5,0	-
Но	4,9	8,4
Er	4,2	-
Tm	4,8	-
Yb	3,0	8,0
Lu	5,5	8,2



Рис. 2.2. Модель елементарної комірки ґратки LaF<sub>3</sub>:Се

Для формування моделей примітивних комірок кристалів LaF<sub>3</sub>:Ln було взято примітивну комірку LaF<sub>3</sub> [68], з параметрами гратки a=b=7.247 Å та c=7.391 Å, після чого один з іонів La послідовно замінювався іоном з серії Ce-Lu. Наступним кроком здійснювалась процедура геометричної релаксації, для формування коректного локального оточення іону заміщення. Графічне представлення такої моделі представлено на рис. 2.2.

В обох випадках, CeX<sub>3</sub> та LaF<sub>3</sub>:Ln, до уваги брались 200 енергетичних рівні, що дозволило проводити аналіз дисперсії станів зони провідності.

#### 2.7. Розрахунок ефективної маси носіїв зарядів

Маса електрона в періодичному потенціалі кристала відрізняється від маси вільного електрона, що визначає суть терміну ефективної маси. Відповідно до гіпотези де Бройля, рухомий електрон володіє хвильовими властивостями. Так, швидкість електрона v рівна груповій швидкості  $v_g$  пов'язаної з ним хвилі (хвильового пакету). Групова швидкість може бути розрахована за формулою:

$$v_g = \frac{dw}{dk}$$
 2.103

де w – кутова швидкість (2 $\pi$ v), а k – хвильовий вектор, що характеризує напрям поширення хвилі.

Відповідно до теорії квантової механіки, енергія електрона *Е* визначається як:

$$E = \hbar w$$
 2.104

Підставляючи формулу (2.104) в (2.103) отримаємо:

$$v_g = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}$$
 2.105

Для того, щоб отримати прискорення електрона, необхідно здійснити диференціювання формули (2.105) по часу:

$$a = \frac{dv_g}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \left(\frac{dE}{dk}\right)$$
$$a = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dk} \left(\frac{dE}{dk}\right) \frac{dk}{dt}$$
$$a = \frac{1}{\hbar} \left(\frac{d^2E}{dk^2}\right) \frac{dk}{dt}$$
2.106

Імпульс електрона в квантовій механіці визначається як:

$$p = \hbar k$$
 2.107

Диференціюючи імпульс (2.107) по часу отримаємо:

$$\frac{dp}{dt} = \hbar \frac{dk}{dt}$$
 2.108

Об'єднуючи рівняння (2.106) та (2.108), вираз спрощується до:

$$a = \frac{1}{\hbar} \left(\frac{d^2 E}{dk^2}\right) \frac{dp}{dt}$$
 2.109

Використовуючи другий закон Ньютона  $\frac{dp}{dt} = m^* a$  рівняння (2.108) зводиться до:

$$a = \frac{1}{\hbar^2} \left( \frac{d^2 E}{dk^2} \right) m^* a \tag{2.110}$$

Звідки можна отримати вираз для ефективної маси *m*\*:

$$m^* = \hbar^2 \left(\frac{d^2 E}{dk^2}\right)^{-1}$$
 2.111

Для вільної частинки закон дисперсії квадратичний і, таким чином, ефективна маса є константою, при цьому рівною масі спокою електрона  $m_0$ . У кристалі ситуація більш складна і закон дисперсії відрізняється від квадратичного. Тим не менш, крива закону дисперсії E(k) поблизу екстремумів зазвичай добре апроксимується параболою, і в такому випадку ефективна маса  $m^*$  також буде константою, хоч і відрізнятиметься від  $m_0$ . При цьому  $m^*$  може виявитись позитивною (поблизу дна зони провідності) та від'ємною (поблизу вершини валентної зони). Далі від екстремумів, в ізотропних кристалах, ефективна маса, як правило, сильно залежить від енергії *E* і нею перестають оперувати.

Тензорна природа ефективної маси в анізотропних кристалах ілюструє той факт, що в кристалічній ґратці електрон рухається як квазічастинка, параметри руху якої залежать від напрямку відносно кристалографічних осей кристала. При цьому значення  $m^*$  залежить не від енергії, а від стану, обумовленого вектором k.

В даній роботі, ефективна маса розраховувалась як послідовний етап подальшої обробки отриманих відомостей про зонну енергетичну структуру кристала. Для аналізу вихідних даних Abinit використовувався програмний пакет Abipy, який засобами мови програмування Python дозволяє отримати різноманітні фізичні характеристики, як похідні від відомостей про енергетичну структуру кристала. Створене програмне забезпечення, з використанням вищезгаданих пакетів, дозволяє отримати ефективну масу носіїв заряду на будь-якому попередньо розрахованому енергетичних рівні в околі заданої *k*-точки, при цьому здійснивши апроксимацію параболоїдом в тривимірному *k*-просторі. Всі представленні значення  $m^*$  в цій роботі, одержані в околі високосиметричної точки  $\Gamma$ , в якій, у більшості випадків, енергія зони провідності досягає мінімуму відносно заданого енергетичного рівня.

#### 2.8. Методика спектральних люмінесцентних вимірювань

Для можливості порівняльного аналізу та підтвердження коректності теоретичних розрахунків, проведено серію експериментальних досліджень люмінесцентних характеристик кристалів LaF<sub>3</sub>:Ce, CeF<sub>3</sub> та CaF<sub>3</sub>:Ce.

Монокристали LaF<sub>3</sub>:Се, CeF<sub>3</sub> та CaF<sub>3</sub>:Се вирощені методом Стокбаргера в інертній атмосфері. Вимірювання з використанням Х-променевої фотоелектронної спектроскопії (XPS) кристалів LaF<sub>3</sub> та CeF<sub>3</sub> здійснювалось за допомогою спектрометра Scienta ESCA-300. Використання електронної гармати обумовлено запобіганням виникнення заряду на поверхнях кристалів.

Вимірювання люмінесцентних параметрів кристалів здійснювалось на станції SUPERLUMI (DESY, HASYLAB), використовуючи синхротронне

випромінювання [69]. Причиною виникнення синхротронного випромінювання є рух зарядженої частинки по коловій орбіті. Серед головних особливостей результуючого неперервного спектру випромінювання цієї установки (в області від видимого до рентгенівського світла) можна зазначити його монохроматичність та короткі наносекундні імпульси. Принципова схема представлена на рис. 2.3. В якості прискорювача заряджених частинок використовується DORIS III з енергією електронів 4,5 ГеВ, середнім значенням струму ~ 100 мА та інтенсивністю випромінювання ~ 10<sup>12</sup> фотон / с [69].

На шляху променя синхротронного випромінювання, після вхідної щілини, знаходиться первинний двометровий монохроматор нормального падіння, обладнаний змінними відбивними ґратками, для вимірювання у різних діапазонах спектру. Кроковий двигун використовується для їх обертання.

Люмінесценція досліджуваного кристала надходить до вторинного монохроматора SpectraPro-300i, номінальний режим роботи якого знаходиться у спектральному діапазоні від 200 до 1000 нм. Фотони реєструвались фотопомножувачем SI-440-UV, у режимі ліку одиничних фотонів. Імпульсний режим роботи синхротронного прискорювача генерує імпульси випромінювання тривалістю 120 пс, з періодом повторення 210 нс, з точністю до 0.05 нс. Також, таке обладнання дозволяє проводити люмінесцентні вимірювання з розподіленням у часі. Докладний опис станції SUPERLUMI подано у роботі [69].



Рис. 2.3. Схематичне представлення установки SUPERLUMI

Спектр збудження люмінесценції в області енергій 4-20 eB, спектр люмінесценції на щілині 0,5 нм в області 200-800 нм та вимірювання часових констант загасання люмінесценції з часовим розділення 0,2 нс отримано за температури 10 К.

## ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2

 Розглянуто фізичні та математичні принципи, що формують основу теорії функціоналу густини (DFT) – сучасного підходу до теоретичного дослідження енергетичної структури кристалів. Описано метод приєднаних проекційних хвиль (PAW), який базується на заміні швидко осцилюючих частин хвильових функції. поблизу остовів, гладкими кривими, завдяки представленому оператору проекції.

- 2. Наведено детальним математичний опис використаних підходів геометричної оптимізації кристалів, що базуються на процедурі оптимізації Бройдена-Флетчера-Гольдфарба-Шанно (BFGS).
- 3. Описано фізичний зміст та деталі реалізації підходів, що врахують ефекти сильної кореляції електронів на *d* та *f* орбіталях в рамках DFT: гібридний функціонал обмінно-кореляційної взаємодії PBE0 та метод поправок Хаббарда DFT+U. Показано, що з використанням функціоналу PBE0 можна отримати достатньо точні значення ширини забороненої у кристалах CeX<sub>3</sub> (X = F, Cl, Br, I), а метод DFT+U, натомість, дозволяє коректно розрахувати енергетичну структуру кристалів LaF<sub>3</sub>:Ln (Ln=Ce-Lu) з обмеженими обчислювальними потужностями.
- Представлено методологію експериментальних досліджень та технічні параметри вимірювальних установок, що дають змогу досліджувати спектрально-кінетичні властивості кристалів.

# РОЗДІЛ З. ЕНЕРГЕТИЧНА СТРУКТУРА ТА МЕХАНІЗМИ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ В КРИСТАЛАХ CeX<sub>3</sub> (X=F, Cl, Br, I)

## 3.1. Особливості формування енергетичної структури кристала CeF<sub>3</sub>

Люмінесцентні властивості кристалів CeF<sub>3</sub> були об'єктом численних наукових досліджень з моменту, коли цей матеріал почав розглядатись як перспективний сцинтилятор для детекторів іонізуючого випромінювання у фізиці високих енергій [70-72]. Для розуміння особливостей природи люмінесценції необхідними є знання про енергетичну структуру цих кристалів. Максимуми основних піків люмінесценції кристала CeF<sub>3</sub> припадають на 290 нм та 340 нм. Смуга люмінесценції в околі 290 нм (282 та 308 нм при 10 К) більшістю дослідниками приписується до переходів  $5d \rightarrow 4f$  іону Ce<sup>3+</sup> [70-73], що служить основним підходом для інтерпретації цієї смуги. Проте, зважаючи на той факт, що іони церію є структурними атомами кристала, є підстава припустити про можливість взаємодії між іонами, що призводитиме до виникнення екситонів Френкеля [74-78], як спостерігалось у кристалах CeBr<sub>3</sub> [79]. Відповідно це буде прикладом переконливого доказу існування 4f-5d екситонів церію. Попри те, що частина випромінювальних переходів відсутня в області фундаментального краю поглинання, кількісні теоретичні розрахунки дозволяють зрозуміти основні механізми формування енергетичних зон в кристалах CeF<sub>3</sub> [67, 80-84].

Варто також відзначити позитивний вплив якісної енергетичної схеми, під час аналізу експериментальних спектроскопічних даних [75, 77, 85], на розуміння люмінесцентних та абсорбційних процесів у кристалах CeF<sub>3</sub>. Зокрема, концепція формування енергетичних зон в кристалах CeF<sub>3</sub> грунтовно представлена в роботі [77] і базується на комбінації енергетичних зон, утворених електронними енергетичними станами в полі дірок 4f Ce та 2p F<sup>0</sup>. Тому, електронна структура CeF<sub>3</sub> та інших сполук з церієм, як елемента матриці матеріалу, може розглядатись у вигляді суперпозиції станів LaF<sub>3</sub> зі станами церієвої підсистеми [77]. Базуючись на інформації, отриманої з розрахунків з перших принципів, в цьому та наступному розділі особливу увагу зосереджено на особливостях зони провідності кристала та поведінки електрона в полі дірок 4f Се та 2p F<sup>0</sup>.

Для розуміння процесів люмінесценції в CeF<sub>3</sub> використовувались результати розрахунків енергетичної структури методом PAW та гібридного функціоналу обмінно-кореляційної взаємодії PBE0. Цей підхід не дозволяє отримати абсолютно точні значення енергетичних щілин між різними рівнями, проте забезпечує інформацією про природу та електронну густину станів, порядок зон та відкриває певні закономірності у формування зонної структури. Частина енергетичної зонної схеми представлено на рис. 3.1.



Рис. 3.1. Фрагмент *ab initio* розрахунків електронної структури CeF<sub>3</sub> методом PAW. В центрі наведено загальну густину станів. Справа наведено парціальну густину станів зони провідності.

На цій діаграмі можна побачити остовні стани 5*p* Ce<sup>3+</sup> та стани що формують валетну зону кристала – 2*p* F<sup>-</sup>. Вузька зона 4*f* Ce<sup>3+</sup> знаходиться на 4,5 еВ вище вершини валентної зони, що достатньо добре узгоджується з експериментальними даними X-променевої фотоелектронної спектроскопії (рис. 3.2в). На рис. 3.1 також представлено парціальні густини станів в області збудження церієвих рівнів. Як можна побачити з рис. 3.1, стани 5*d* Ce<sup>3+</sup> є домінантними в цій ділянці. Вклад інших станів в цій енергетичній області досить малий – на рівні похибки розрахунків. Тому, нижня частина зони
провідності здебільшого утворена 5d станами церію. Значення енергетичної щілини між станами 4f та 5d церію недооцінене і рівне 3 еВ, що дещо менше експериментального значення (5 еВ).



Рис. 3.2. Положення енергетичних рівнів іонів церію в LaF<sub>3</sub> [86] (а), наглядна енергетична схема CeF<sub>3</sub> (б) та спектр Х-променевої фотоелектронної спектроскопії XPS кристалів LaF<sub>3</sub> та CeF<sub>3</sub> (в).

Розглянемо детальніше особливості формування зони провідності. Менша дисперсія станів 5dl (рис. 3.1) на дні зони провідності в околі Г точки, у порівнянні з аналогічними верхніми рівнями 5d2, вказує на більшу ефективну масу в 5d1 під-зоні зони провідності. Сепарація зони провідності на дві підзони (5d1 та 5d2) з різними ефективними масами також спостерігається в кристалах CeCl<sub>3</sub> та CeBr<sub>3</sub> (розділ 3.4). Використовуючи методологію розрахунку ефективних мас, описану в розділі 2.7, отримано наступні значення для під-зон 5d1 та 5d2 відповідно:  $m_{5d1}^* = 4,9m_0$  та  $m_{5d2}^* = 0,9m_0$ . Така особливість дозволяє розглядати переходи між рівнями 4f та 5dl як локальні переходи в межах іону церію (внутрішньо церієві переходи), що призводить до формування екситонів Френкеля. Більша ефективна маса носіїв заряду в підлокалізацію електронів, зоні 5d1 полегшує ШО сприяє формуванню автолокалізованих екситонів Френкеля внаслідок фононної релаксації збудженої електронної компоненти.

Оскільки, розрахунки з перших принципів недооцінюють енергетичні параметри, у порівняння з їх реальними значеннями, було сконструйовано гіпотетичну наглядну енергетичну схему (рис. 3.2б), яка базується одночасно на теоретичних розрахунках та експериментальних даних. Для створення такої енергетичної схеми, використовувались дані Х-променевої фотоелектронної спектроскопії (рис. 3.2в), емпірична схема енергетичних позицій рівнів в LaF<sub>3</sub> Доренбоса [86] (рис. 3.2а) та енергетичні параметри отримані зі спектру збудження люмінесценції CeF<sub>3</sub>. Фотоелектронний спектр XPS вказує на близькість в позиціонуванні станів 2p F<sup>-</sup> валентної зони для обох кристалів CeF<sub>3</sub> та LaF<sub>3</sub>, що дозволяє розмістити їх 2p F стани на одному рівні в енергетичній шкалі, відносно вакууму. Позицію 4f рівнів також було взято з даних XPS (рис. 3.2в) Доренбоса [86]. На рис. 3.26, структура зони провідності та сконструйована відповідно до результатів розрахунків енергетичної зонної структури CeF<sub>3</sub>. На схемі також акцентовано увагу на зоні провідності, а саме на наявності двох відокремлених під-зон 5d1 та 5d2 з різними ефективними масами. Наявність різних під-зон зони провідності вказує на можливість утворення двох типів переходів: (1) внутрішніх  $4f \rightarrow 5d1$  та (2) переходів  $4f \rightarrow 5d2$ з іонізацією церію.

## 3.2. Механізми люмінесценції кристала CeF<sub>3</sub>

В рамках запропонованої енергетичної схеми можна пояснити деякі особливості люмінесценції кристала CeF<sub>3</sub>. Переходи між 4f та локалізованими 5d1 станами зумовлюють появу екситонів Френкеля з люмінесценцією звичайного іону Ce<sup>3+</sup> з піками при 282 нм та 305 нм (рис. 3.3а). Спектр збудження в області 4-6 еВ сильно структурований внаслідок розщеплення 5d рівнів низькосиметричним кристалічним полем. Провали у спектрі CeF<sub>3</sub> в точках 5,01 еВ, 5,30 еВ, 5,66 еВ та 6,45 еВ корелюють з максимумами 5d<sub>1</sub>,...,5d<sub>5</sub> у спектрах збудження церієвої люмінесценції в LaF<sub>3</sub>:Се обумовлені 4 $f \rightarrow 5d$  переходами (рис. 3.3б). Наявні провалини у спектрах збудження люмінесценції CeF<sub>3</sub> при 280 нм спричинені нерадіаційними втратами на поверхневих дефектах. Вищезгадана схожість між спектрами збудження люмінесценції

кристалів CeF<sub>3</sub> та LaF<sub>3</sub>:Се аналізувалась раніше, в роботі [4]. За енергії 7,1 eB спостерігається провал у спектрі збудження CeF<sub>3</sub>, який може бути спричиненим наявністю енергетичної щілини між під-зонами *5d1* та *5d2* зони провідності. Беручи до уваги позицію піку смуги збудження люмінесценції *5d<sub>1</sub>* в околі 5,01 еВ та позицію провалини в області 7,1 еВ, відстань між під-зонами *5d1* та *5d2* становить 2,1 еВ.



Рис. 3.3. Спектри люмінесценції (крива 1) та збудження люмінесценції (крива 2) для: (a) 4f→5d церієві екситони в CeF<sub>3</sub>; (б) іони Ce<sup>3+</sup> в LaF<sub>3</sub>:Ce; (в) фаза CeF<sub>3</sub> в кристалі CaF<sub>2</sub>:Ce (35%); (г) іони Ce<sup>3+</sup> в CaF<sub>2</sub>:Ce (0,02%). В усіх випадках T = 10K.

Експериментальним шляхом в роботі [87] було отримано значення близьке до 3 еВ для переходів з релаксованих *5d1* станів у зону провідності

(5d2). Базуючись на цих даних, а також беручи до уваги величину Стоксового зсуву ( $\Delta S = 1 \text{ eB}$ ) та його рівномірний розподіл між основним та збудженим станами, можна встановити, що відстань між нерелаксованими 5d1 станами та 5d2 під-зоною рівна 2,5 eB, що достатньо близько до 2,1 eB, як це було визначено зі спектру збудження люмінесценції. Структура спектру збудження в області 7-10 eB, в рамках запропонованої енергетичної схеми, може відповідати переходам з 4f станів на делокалізовані 5d2 стани зони провідності, що супроводжується іонізацією церію (Ce<sup>3+</sup> - e<sup>-</sup> = Ce<sup>4+</sup>).

Природа піку за енергії 10,8 eB (рис.3.3а) може бути зумовлена утворенням екситонів, які відповідають переходам  $2p \to 5d2$ . Екситонна люмінесценція, пов'язана з появою аніонного екситону, відсутня, імовірно через дезактивацію дірки  $2p \to 5^0$  електронним переходом з  $4f \, \text{Ce}^{3+}$  [88].

Еволюцію формування під-зони провідності 5d2 можна зрозуміти аналізуючи спектр збудження люмінесценції кристала CaF<sub>2</sub> в залежності від концентрації іонів церію [89]. Для зразку CaF<sub>2</sub>:Ce (0,02%) в області 4–7 eB, наявні смуги, що відповідають внутрішнім  $4f \rightarrow 5d$  переходам в іонах церію. В діапазоні 7–10 eB люмінесценція церієвих іонів відсутня. Інша поведінка притаманна зразку CaF<sub>2</sub>:Ce (35%). В області 7–10 eB виникає смуга неструктурованого збудження люмінесценції, що є характеристикою переходів з 4f на 5d2 стани зони провідності в кристалі CeF<sub>3</sub>. Поява такої структури в спектрах збудження люмінесценції може вказувати на утворення фази CeF<sub>3</sub> в кристалі CaF<sub>2</sub>:Ce (35%).

Додаткова інформація, про особливості енергетичної структури зони провідності кристала CeF<sub>3</sub>, може бути отримана з аналізу смуги спектра збудження люмінесценції з довжиною хвилі 340 нм (рис. 3.4б). Особливістю цієї люмінесценції є наявність смуги збудження в області прозорості кристала CeF<sub>3</sub>. Максимум збудження люмінесценції розташований поблизу краю поглинання матриці за енергій 4 еВ та 7,1 еВ (рис. 3.4б). Останній розташований в області відносної прозорості матриці, що відповідає падінню збуджуючого світла в енергетичну щілину між під-зонами 5d2 та 5d1 зони провідності. Тому, люмінесценція в околі 340 нм збуджується здебільшого поза областю фундаментального краю поглинання матриці в енергетичному діапазоні, де звичайні іони церію не поглинають. Інтенсивність цієї люмінесценції в області поглинання з переходами  $4f \rightarrow 5d1$  значно слабша, а люмінесценція, в цьому випадку, спричинена здебільшого реабсорбцією емісії екситону 4f-5d. Підтвердити це також можливо за допомогою аналізу кривих затухання люмінесценції.



Рис. 3.4. Спектри люмінесценції (1) та збудження люмінесценції (2) для: (а) церієвих екситонів в CeF<sub>3</sub>; (б) збурений центр Ce в кристалах CeF<sub>3</sub>; (в) Ce<sup>3+</sup> іони в LaF<sub>3</sub>:Ce. В усіх випадках T = 10K.

На рисунку 3.5 показано криву затухання люмінесценції 4f-5d екситону (крива 1), криву затухання люмінесценції смуги в околі 340 нм при збудженні в області прозорості матриці (270 нм) (2) та в області утворення екситону 4f-5d ( $\lambda_{exc}=220$  нм) (крива 3). Згортка (крива 4) кривої затухання люмінесценції екситону (крива 1) та люмінесценції в околі 340 нм, збудженої в області

прозорості (крива 2), збігається з кінетикою затухання смуги з піком в околі 340 нм збудженою хвилею 340 нм в області прозорості матриці (крива 3). Цей збіг підтверджує випромінювальний механізм переносу енергії з *4f-5d* екситонів до випромінювальних центрів, що відповідають за люмінесценцію в околі 340 нм. До схожого висновку про механізм переносу енергії приходять і автори в роботі [90].



Рис. 3.5. Кінетика затухання люмінесценції екситонів церію 4*f*-5*d* ( $\lambda_{em}$ =290 нм) при збудженні люмінесценції хвилею  $\lambda_{exc}$ =220 нм (1), смуги люмінесценції  $\lambda_{em}$ =340 нм при збудженні за  $\lambda_{exc}$ =340 нм (2) та  $\lambda_{exc}$ =220 нм (3). Крива (4) – згортка кривих 1 та 2. В усіх випадках T = 10K.

## 3.3. Люмінесцентні характеристики кристалів CeCl<sub>3</sub>, CeBr<sub>3</sub> та CeI<sub>3</sub>

Власна люмінесценція кристалів CeX<sub>3</sub> (тут і далі X=Cl, Br, I), як і кристалів LaX<sub>3</sub>:Ce, де іони церію є домішкою, виявляють люмінесцентні характеристики типові для  $5d \rightarrow 4f$  випромінювальних переходів, проте в концентрованих системах, очікується що така люмінесценція повинна бути екситонною. Раніше, в роботі [74], було висунуто гіпотезу, що люмінесценція таких систем може бути спричинена емісією автолокалізованих екситонів Френкеля. Певні докази існування таких екситонів можна спостерігати у

спектрах поглинанням з розділенням по часу (time-resolved absorption spectra) зі збуджених станів, які властиві автолокалізованим екситонам у CeBr<sub>3</sub> [79]. Іншим підходом до аналізу імовірності формування автолокалізованих екситонів в таких системах можна вважати пошук зонної структури, що буде сприяти автолокалізації заряду носіїв. В цьому та наступному розділах представлено результати досліджень енергетичної структури концентрованих систем CeX<sub>3</sub> з метою аналізу їх люмінесцентних параметрів. Як і випадку попередньо розглянутого кристала CeF<sub>3</sub>, основна увага буде приділятись механізмам формування зони провідності цих кристалів, що безпосередньо впливає на механізми формування екситонів Френкеля.

Кристал CeCl<sub>3</sub> володіє високим значенням світловиходу люмінесценції величиною 46000 фотон / MeB [91], що майже у 20 разів більше вищерозглянутого CeF<sub>3</sub> (2400 фотон / MeB [92]). В роботі [93] експериментально встановлено наявність температурної залежності часу загасання люмінесценції, для структурного схожого кристала LaCl<sub>3</sub>:Ce (5%), що імовірно спричинено переходами з 5*d* станів церію до зони провідності. У кристалах CeCl<sub>3</sub> такі переходи відсутні, що передбачає кращі значення температурної стабільності константи загасання люмінесценції.

Позиції спостережуваних піків в емісійних спектрах люмінесценції, при збудженні випромінювання з енергією 4 еВ та 5,4 еВ, в кристалах CeCl<sub>3</sub> ідентичні позиціям піків для випадку кристала LaCl<sub>3</sub>:Ce і становлять 3,7 еВ та 3,4 еВ відповідно [94]. Порівняльний аналіз кристалів LaCl<sub>3</sub>, LaCl<sub>3</sub>:Ce (2%), LaCl<sub>3</sub>:Ce (4%), LaCl<sub>3</sub>:Ce (10%), LaCl<sub>3</sub>:Ce (30%) та CeCl<sub>3</sub> наведено в роботі [95]. З даних, наведених у вищезгаданій роботі, легко побачити, що чистий кристал CeCl<sub>3</sub> має гірші сцинтиляційні властивості, ніж кристали LaCl<sub>3</sub>:Ce (4%), та LaCl<sub>3</sub>:Ce (10%). В наступному розділі описано особливості механізмів люмінесценції у цих кристалах, з огляду на їх енергетичну структуру, що частково пояснює такого роду особливості.

Серед всіх відомих кристалічних фторидних сполук церію, кристал CeBr<sub>3</sub> володіє найвищим значенням світловиходу люмінесценції, що становить 68000 фотони / MeB [96]. В спектрі випромінювання кристала спостерігається типовий дублет піків з енергіями 3,35 еВ та 3,17 еВ [97].

Проводячи паралелі з сцинтиляційними характеристиками LaBr<sub>3</sub>:Се, варто зазначити кращі значення часового [98, 99] та енергетичного [100] розділення, більшу густину матеріалу [101] та відсутність власної радіоактивності [102, 103]. Порівнюючи трьох-валетний бромід церію з вищерозглянутим хлоридом, можна зауважити, що бромід володіє меншим значенням константи часу загасання люмінесценції (14,3 нс та 48 нс для CeBr<sub>3</sub> та CeCl<sub>3</sub> відповідно [104]).

На відмінно від кристалів CeCl<sub>3</sub> та CeBr<sub>3</sub>, кристал CeI<sub>3</sub> володіє відносно поганими сцинтиляційними властивостями, зокрема дуже низьким значенням світловиходу люмінесценції [105]. Схожий за структурою та хімічним складом кристал LaI<sub>3</sub>:Се не випромінює за кімнатної температури взагалі [106]. Піки свічення кристала CeI<sub>3</sub> розташовані в околах енергій 2,67 еВ та 2,41 еВ при температурі 77 К [107]. Незважаючи на бідні сцинтиляційні характеристики CeI<sub>3</sub>, кристал CeBr<sub>2</sub>I пропонує краще світловихід ніж чистий CeBr<sub>3</sub> – 80000 фотон / MeB [108].

# 3.4. Енергетична структура та механізми люмінесценції кристалів CeCl<sub>3</sub>, CeBr<sub>3</sub> та CeI<sub>3</sub>

Як видно з графіків парціальної густини станів на рис. 3.6, рис. 3.10 та рис. 3.12, валетна зона кристалів утворена станами галогенів 3p Cl, 4p Br, 5p I, відповідно. Зона провідності, в усіх вищезгаданих кристалах, утворена 5d станами іону Ce<sup>3+</sup>. Стани 4f Ce розміщуються в середині забороненої зони.

Аналізуючи зонні структури, в кожному з випадків, встановлено, що енергетична відстань між вершиною валентної зони та нижньою межею зони 5d іону Ce<sup>3+</sup> становлять 4,6 eB, 3,6 eB та 2,4 eB відповідно. Отримані результати добре узгоджуються з агрегованими експериментальними дослідженнями [109]. Збільшення ефективних розмірів зовнішніх орбіталей іонів зменшує Кулонівську взаємодію відповідних електрони, тим самим зменшуючи їх

енергію зв'язку. Помічена кореляція закономірності зменшення розрахованого значення ширини забороненої зони також спостерігалась у сполук барію [110]: BaCl<sub>2</sub> (6,45 eB), BaBr<sub>2</sub> (5,39 eB), BaI<sub>2</sub> (4,14 eB) та сполук лютецію [111]: LuCl<sub>3</sub> (6,63 eB), LuBr<sub>3</sub> (5,30 eB), LuI<sub>3</sub> (4,15 eB).

*CeCl*<sub>3</sub>. Використаний метод розрахунків показує, що валентна зона кристала утворена *3p* станами Cl та *4f* станами Ce<sup>3+</sup>, які розділені енергетичною щілиною розміром ~ 3 еВ. Зона провідності *5d* може бути умовно поділена на дві підзони: *5d1*, в діапазоні енергій 4,6-7,1 еВ, та *5d2*, для енергій вище 7,2 еВ.

Виділені підзони зони провідності мають яскраво виражені відмінності у ефективних масах носіїв заряду. Таким чином, в околі Г точки, ефективна маса електрона становить 3,6m<sub>0</sub> для 5d1 під-зони, та 0,5m<sub>0</sub> для 5d2 під-зони. Така відмінність у ефективних масах обумовлює різну мобільність носіїв заряду в цих під-зонах. Таким чином, можна очікувати, що електрон в під-зоні 5dl зазнає сильної локалізації, а люмінесценція таких релаксованих станів буде подібною до люмінесценції  $5d \rightarrow 4f$  іонів Ce<sup>3+</sup>. Локалізація електронних збуджень внаслідок великої ефективної маси електронів в підзоні 5d1 добре узгоджується існування автолокалізованих 3 концепцію екситонів іону Се<sup>3+</sup> [112]. Поява під-зони 5d1 спричинена потенціалом взаємодії електронів 5d Се в полі дірки  $4f^{0}$ . Енергетичні стани під-зони 5d2, з відносно малою ефективною масою електронів, відповідають випадку іонізації іонів Се<sup>3+</sup>, або іншими словами, появі вільних електронів у зоні провідності внаслідок переходів 4f→5d2. Дисперсія станів 5d2 повинна бути визначеною потенціалом взаємодії електрона в цій під-зоні з дірками 3p Cl<sup>0</sup> валентної зони. Можна припустити, що загальна енергетична структура CeCl<sub>3</sub> є результатом перекриття електронних станів сформованих у полі дірок  $4f^0$  та 3p Cl<sup>0</sup> В роботі [72] автори дійшли до схожої інтерпретації енергетичної структури у випадку CeF<sub>3</sub> (що було висвітлено в розділі 3.2). Базуючись на результатах аналізу експериментальних даних та теоретичних розрахунків, автори зазначають, що енергетична зонна структура CeF<sub>3</sub> (як і інших сполук, де церій виступає складовою матриці) може розглядатись, як суперпозиція станів LaF<sub>3</sub> зі станами

церієвої підсистеми. В рамах запропонованого підходу, у випадку CeCl<sub>3</sub> межа внутрішніх переходів становить 1,5 eB, ширина екситонної смуги *5d1* становить 2,3 eB, а енергія міжзонного переходу *3p* Cl<sup>-</sup>  $\rightarrow$  *5d2* Ce<sup>3+</sup> - 6,9 eB (рис. 3.7).







Рис. 3.7. Електронна зонна структура кристала CeCl<sub>3</sub>

Така концепція енергетичної структури CeX<sub>3</sub>, як накладання енергетичних структур LaX<sub>3</sub> та церієвих домішкових станів в системах LaX<sub>3</sub>:Ce, дозволяє проводити порівняння розрахованих енергетичних параметрів 4f та 5d рівнів в CeX<sub>3</sub> з енергією цих станів у LaX<sub>3</sub>:Ce. На рис. 3.8

показано спектри люмінесценції та збудження люмінесценції іонів церію в матрицях LaX<sub>3</sub>, що дозволяє визначити енергію внутрішніх переходів  $4f \rightarrow 5d$  та ширину 5d зони. Результати представленні для мікрокристалів LaX<sub>3</sub>:Се вбудованих в матрицю NaX. Використання вбудованих мікрокристалів для дослідження покращує умови експерименту, оскільки дозволяє уникнути гігроскопічності матриці LaX<sub>3</sub>, а результати еквівалентні монокристалам [114-116].



Рис. 3.8. Спектри люмінесценції (1) та збудження люмінесценції (2) центрів Се<sup>3+</sup> в мікрокристалах LaX<sub>3</sub>:Се вбудованих в кристали NaX за температури T=9K [114-116]. Вертикальні стрілки вказують межу 4*f*→5*d* переходів в іонах церію. Горизонтальні стовпці вказують діапазон переходів 4*f*→5*d* та ширину 5*d* зони.

Для побудови схеми енергетичних рівнів LaCl<sub>3</sub>:Се, використано енергетичні параметри представлені на рис. 3.8 (межа переходів  $4f \rightarrow 5d$ становить 3,9 eB, ширина 5d зони – 1,85 eB), а забороненої зони LaCl<sub>3</sub> – 7 eB [86]. Енергетичні рівні Ce<sup>3+</sup> розташовані відповідно до моделі Доренбоса енергетичних рівнів іонів лантанідів, відносно валетної зони та зони провідності [86]. Схема енергетичних рівнів, відповідно до експериментальних даних, для системи LaCl<sub>3</sub>:Се (та для аналогічно отриманих LaBr<sub>3</sub>:Се та LaI<sub>3</sub>:Се) показано на рис. 3.96.

Використаний підхід дає задовільні результати енергії переходів 3p Cl  $\rightarrow 5d2$  Ce, спричинених взаємодію 5d електрона з діркою 3p Cl (6,9 eB та 7,0 eB, розраховане та експериментальне значення, відповідно) та для енергетичних позицій 4f станів (3,0 eB та 1,7 eB над вершиною валентної зони, відповідно). Однак, енергетичні параметри, що визначають внутрішні переходи в Ce<sup>3+</sup> недооцінені (1,85 eB та 3,9 eB, розраховані та експериментальні значення, відповідно).



Рис. 3.9. Схема розрахованої енергетичної зонної структури кристала CeX<sub>3</sub> (а) та відтворена схема зі спектрів рис. 3.8 та [86, 109] для кристалів LaX<sub>3</sub>:Ce (б).

*CeBr*<sub>3</sub>, *CeI*<sub>3</sub>. Відношення між розрахованими та експериментальними параметрами, зазначеними для CeCl<sub>3</sub>, доступні також для випадків CeBr<sub>3</sub> та CeI<sub>3</sub> (рис. 3.10, рис. 3.11, рис. 3.12 та рис. 3.13). Розраховані енергії переходів з *пр* X станів валентної зони в *5d2* Се зону провідності достатньо близькі за значеннями до експериментальних (рис. 3.9). Позиція *4f* зони відносно вершини валетної зони в CeX<sub>3</sub> зберігає закономірність притаманну для *4f* станів церію в LaX<sub>3</sub>:Се (рис. 3.9).



Рис. 3.11. Електронна зонна структура кристала CeBr<sub>3</sub>

У кристалі CeBr<sub>3</sub>, як і у випадку CeCl<sub>3</sub>, 5d зона сформована локальними 5d станами, що забезпечує наявність ефективної, подібну до екситонної, люмінесценції  $5d \rightarrow 4f$ . Варто зазначити, що у випадку CeI<sub>3</sub> енергія під-зони 5dl перекривається з під-зонною 5d2 та дном зони провідності, сформованим нелокальними 5d2 станами церію (рис. 3.13). Останнє спостереження передбачає відсутність  $5d \rightarrow 4f$  люмінесценції за кімнатної температури, що експериментально доведено для кристалів CeI<sub>3</sub> та LaI<sub>3</sub>:Ce [107, 116].







Рис. 3.13. Електронна зонна структура кристала CeI<sub>3</sub>

## ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ З

- 1. Представлено результати розрахунків з перших принципів енергетичної структури кристалів CeF<sub>3</sub> методом PAW, які відкривають особливості структури зони провідності, зокрема наявність енергетично розділених підзон з різними ефективними масами електронів:  $m_{5dl}^* = 4.9m_0$  та  $m_{5d2}^* =$  $0.9m_0$ . Такі значення ефективних мас передбачають наявність локалізованих станів електронів 5dl підзони та делокалізованих станів 5d2 підзони. З такої точки зору, переходи  $4f \rightarrow 5d1$  можуть відповідати внутрішнім переходам в іоні Ce<sup>3+</sup>, що сприяє утворенню екситонів Френкеля, а переходи 4f→5d2 можуть бути пов'язані з іонізацію іонів церію. Енергетична щілина між підзонами 5d2 та 5d1 проявляється як провалина в спектрах збудження люмінесценції екситона в околі 7,1 eB, або як максимум люмінесценції з піком при 340 нм в спектрі збудження в околі 7,1 eB. Механізм переносу енергії з церієвих екситонів Френкеля до люмінесцентних центрів, що відповідають за смуги при 340 нм, є випромінювальним. Аніонний екситон, що відповідає переходу  $2p \text{ F} \rightarrow 5d2$ відповідає за смугу з піком при 10,8 еВ у спектрі збудження церієвої люмінесценції.
- 2. Показано, що валентна зона кристалів CeX<sub>3</sub> (X=F, Cl, Br, I) формується *пр* станами галогенів (n=2,3,4,5), а *4f* стани формують вузьку зону, яка розташована вище валентної зони.
- 3. Виявлено, що у кристалах CeCl<sub>3</sub> та CeBr<sub>3</sub> стани 5d Ce формують підзону 5dl з відносно великим значенням ефективної маси носіїв заряду (3,6 $m_0$  та 2,3 $m_0$ , відповідно). 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 Ce у кристалах CeCl<sub>3</sub> та CeBr<sub>3</sub>. Вільні носії заряду у зоні провідності виникають внаслідок переходів з валентної зони *пр* X до зони

5d2 Се з ефективними масами  $0,5m_0$  та  $0,1m_0$  для CeCl<sub>3</sub> та CeBr<sub>3</sub> відповідно.

- 4. Встановлено, що у випадку CeI<sub>3</sub> підзони 5*d1* та 5*d2* перекриваються, що ускладнює виникнення 5*d→4f* люмінесценції за кімнатної температури.
- 5. Розраховано енергію переходів  $np \ X \rightarrow 5d2$  Се, що становить 6,9 еВ, 5,7 еВ та 2,4 еВ для CeCl<sub>3</sub>, CeBr<sub>3</sub> та CeI<sub>3</sub> відповідно, що добре узгоджується з експериментальними значеннями ширини забороненої зони у кристалах LaCl<sub>3</sub>, LaBr<sub>3</sub> та LaI<sub>3</sub> (7,0 еВ, 5,9 еВ та 3,8 еВ, відповідно). Розрахована енергетична зонна структура кристалів CeX<sub>3</sub> відповідає очікуванням того, що енергетична структура CeX<sub>3</sub> є результатом суперпозиції енергетичних станів електрона у полі дірок 4f<sup>0</sup> та  $np \ X^0$ .

# РОЗДІЛ 4. ОСОБЛИВОСТІ ПОЗИЦІОНУВАННЯ ЕНЕРГЕТИЧНИХ РІВНІВ В КРИСТАЛАХ LaF<sub>3</sub>:Ln (Ln = Ce-Lu)

## 4.1. Електронна енергетична структура кристала LaF3:Се

Іони Ce<sup>3+</sup>, в якості активаторів у швидких сцинтиляторах, часто використовуються завдяки серії властивостей, що вирізняють їх серед інших кристалів, зокрема температурну стабільність люмінесцентних параметрів, малі константи загасання люмінесценції та високу швидкодію. Всі ці параметри, в більшій мірі, визначаються особливістю позиціонування рівнів 5d та 4f в енергетичній структурі матриці.

Експериментальні дослідження спектрів люмінесценції кристала LaF<sub>3</sub>:Се виявляють дві інтенсивні смуги випромінювання іонів церію з характерною дублетною структурою, викликаною спін-орбітальною взаємодію. Основні піки характеризуються наступними енергетичними положеннями: 3,1 eB, 3,4 eB, 4,1 eB та 4,4 eB [117].

Результати обчислення парціальної та загальної густини станів LaF<sub>3</sub>:Се представлено на рис. 4.1 та рис. 4.2 відповідно. Основний вклад у формування валентної зони (в діапазоні енергій від -3 еВ до 0 еВ) вносять стани 2p іонів фтору. Дно зони провідності (від 9,6 еВ) утворене станами 5d La.



Рис. 4.1. Парціальна густина станів кристала LaF<sub>3</sub>:Се



Рис. 4.2. Загальна густина станів кристала LaF<sub>3</sub>:Се

Дещо нижче (від 8 еВ до 10 еВ) розташовані 5 піків *5d* станів церію. Таке розщеплення є очікуваним для симетрії РЗс1, де іон Се<sup>3+</sup> знаходиться в координаційному оточенні 9 іонів F<sup>-</sup>. Стани *4f* Се знаходяться у середині забороненої зони в околі 5 еВ. Отримане значення ширини забороненої зони становить  $E_g = 9,6$  еВ і добре узгоджується з експериментальним значенням 9,7 еВ [118].



Рис. 4.3. Схематичне представлення [86] та зонна енергетична структура LaF<sub>3</sub>:Се

Для здійснення порівняльного аналізу, на рис. 4.3, разом з розрахованою зонною структурою кристала LaF<sub>3</sub>:Се (праворуч), наведено емпіричну схему розташування власних та домішкових рівнів кристала з роботи [86]. Як можна побачити з наведених рисунків, розрахована енергетична позиція станів 4f Се (в околі 5 еВ) коректно відповідає експериментальну значенню 5,2 еВ. Цей факт узгодження теоретично отриманої зонно-енергетичної структури досліджуваного кристала з експериментально визначеним положенням рівнів іону церію додатково підтверджує адекватність використаної методології розрахунків.

# 4.2. Особливості позиціонування електронних станів 4f та 5d іона Pr в матриці LaF<sub>3</sub>

На рис. 4.4 та 4.5 представлено розраховану парціальну та загальну густини станів кристала LaF<sub>3</sub>:Pr, де можна помітити, що вершина валетної зони утворена станами 2p F, а дно зони провідності – 5d La.



Рис. 4.4. Парціальна густина станів LaF<sub>3</sub>:Pr

Біля дна зони провідності, у забороненої зоні, знаходяться п'ять піків 5d Pr, як і для Ce у випадку кристала LaF<sub>3</sub>:Ce, оскільки вони характеризуються ідентичним координаційним оточенням. В околі середини забороненої зони знаходяться піки 4f Pr, які характеризуються високою інтенсивністю. Ширина

валентної зони кристала становить 3 eB. Відстань між найнижчим та найвищим рівнями 4f Pr становить 4,4 eB. Енергетична щілина між вершиною валентної зони та найнижчим станом 4f Pr рівна 2,1 eB. Величина розщеплення станів 5d Pr дорівнює 1,4 eB, а положення центроїду рівнів 5d Pr становить 8,67 eB.



Рис. 4.5. Загальна густина станів LaF<sub>3</sub>:Pr



Рис. 4.6. Зонна енергетична структура кристала LaF<sub>3</sub>:Pr

Розраховану зонну енергетичну структуру кристала LaF<sub>3</sub>:Pr представлено на рис. 4.6. Енергетичні рівні розміщенні вздовж високосиметричних точок М-Г-К-L-А-Н-Г. Рівні дна зони провідності 5*d* La погано піддаються аналізу, через значення перекриття з станами 5*d* Pr, проте відокремлення можливе, оскільки є помітна різниця у дисперсії станів відносно хвильового вектора *k*.

Мінімальне значення величини ширини забороненої зони знаходиться в точці  $\Gamma$  і становить 9,6 еВ. Розрахована ефективна маса носіїв заряду, які знаходяться на верхніх станах 5d Pr, становить 0,33 $m_0$ , а рівні дна зони провідності, утворені станами лантану, такою помітною дисперсією не володіють.



Рис. 4.7. Розташування енергетичних зон кристала LaF<sub>3</sub>:Pr і домішкових рівнів іонів Pr<sup>3+</sup> відтворене з експериментальних даних та розрахована густина електронних станів

Для порівняння, на рис. 4.7, представлено енергетичні зони та домішкові рівні кристала LaF<sub>3</sub>:Pr, де зліва показано схему отриману з експериментальних даних, а праворуч – розраховану густину станів. Для побудови наглядної схеми було використано експериментальне значення ширини забороненої зони кристала (11 eB) [27], щілину між вершиною валентної зони та найнижчим 4f станом  $Pr^{3+}$  (3 eB) [27] та позиції рівнів 4f Pr з робіт [27, 119]. Добре видно, що розраховані значення положення рівнів дещо відрізняються віл експериментальних. Наприклад, розрахована ширина забороненої зони на 1,5 eB менша, щілина між вершиною валентної зони та найнижчим 4f станом Pr занижена на 1,8 еВ. Вагомою відмінністю є менше, на 2,2 еВ, значення

найвищого стану 4f Pr<sup>3+</sup> (<sup>1</sup>S<sub>0</sub>). Попри це, отримана схема узгоджується з експериментальною на якісному рівні. Експериментально також підтверджується генетичне походження станів 5d Pr, розташованих поблизу дна зони провідності. Також, важливим є достатньо точно визначене взаємне позиціонування станів 4f Pr<sup>3+</sup> (<sup>1</sup>S<sub>0</sub>) по відношенню до рівнів 5d Pr, оскільки саме вони визначають основні люмінесцентні характеристики іону Pr<sup>3+</sup> в матриці LaF<sub>3</sub>, через наявність внутрішньоконфігураційних  $4f \rightarrow 4f$  переходів, які виражаються як ступінчасте випромінювання з квантовим виходом більше одиниці.

## 4.3. Енергетична зонна структура кристалів LaF3:Sm та LaF3:Pm

В цьому розділі представлено результати теоретичних розрахунків парціальних та загальних густин станів, разом з енергетичними зонними структурами, кристалів LaF<sub>3</sub>:Sm та LaF<sub>3</sub>:Pm. Енергетичні рівні іонів Sm<sup>3+</sup> та  $Pm^{3+}$  займають еквівалентні позиції і відрізняються лише в розщепленні енергетичних рівнів та наявністю додаткових станів поблизу дна зони провідності у випадку іона Sm<sup>3+</sup>. Енергетичні рівні іона  $Pm^{3+}$  мають схожі з іоном  $Pr^{3+}$  лазерні властивості [120], але оскільки всі його ізотопи радіоактивні, а сам елемент є рідкісним, дослідження цього іону мають зазвичай виключно академічний інтерес.

Натомість, іони Sm<sup>3+</sup> широко використовуються в оптоелектроніці та лазерній техніці. В наукові літературі, в достатній мірі, також представлені дослідження розщеплення рівнів 4f Sm, на основі теоретичної моделі Джадда-Офельта (Judd–Ofelt) [121].

Отримані парціальна та загальна густини станів кристала LaF<sub>3</sub>:Рт представлено на рис. 4.8 та рис. 4.9, відповідно. З графіків можна побачити, що ширина станів 2p F становить 3 eB, а рівні 5d Pm зазнають сильного розщеплення шириною 1,6 eB з позицію центроїда в околі 8,6 eB. Піки 4f Pm характеризуються високою інтенсивністю та відносно малою шириною, що є досить типовим для цих станів. Позиції цих піків визначаються енергіями 0,4 eB, 2,9 eB, 5 eB та 5,5 eB, що відповідає експериментальним даним з роботи

[27]. Основною відмінністю від експериментальних досліджень є величина розщеплення рівнів, яка дещо менша від отриманих результатів, що може бути наслідком малої енергії кореляції.



Рис. 4.9. Загальна густина станів LaF<sub>3</sub>:Рm

Аналогічні дані для випадку LaF<sub>3</sub>:Sm представлено на рис. 4.10 та рис. 4.11. Порівнюючи ці графіки з даними для LaF<sub>3</sub>:Pm, можна помітити, що стани 5d Sm характеризуються схожою шириною та позицію центроїду, проте мають менш виражене розщеплення, з певним розмиттям піків та трохи більшою енергією ніж 8,5 еВ. Рівні 4f Sm володіють схожими властивостями до

рівнів Рт і мають наступні енергетичні позиції: 0,9 eB, 1,0 eB, 1,2 eB, 4,4 eB та 4,6 eB.

Важливо відзначити, що не зважаючи на недостатнє розщеплення цих рівнів, розраховані позиції достатньо добре корелюють з експериментальними даними [27], окрім відсутності третьої групи 4f станів, які розташовані дещо нижче 5d рівнів іону Sm. Такий недолік отриманих результатів, як і відносно невелике розмиття 5d рівнів, можна пов'язати з малою поправкою Хаббарда для рівнів 5d La.



Рис. 4.10. Парціальна густина станів LaF<sub>3</sub>:Sm



Рис. 4.11. Загальна густина станів LaF<sub>3</sub>:Sm

Зонні структури кристалів LaF<sub>3</sub>:Pm та LaF<sub>3</sub>:Sm, розраховані вздовж лінії високо-симетричних точок М-Г-К-L-А-Н-Г представлено на рис. 4.12 та рис. 4.13 відповідно. Вершини валентних зон та дна зон провідності, як і у раніше розглянутих кристалах, сформовані станами 2p F та 5d La, відповідно. Рівні активаторів розташовані у забороненій зоні та характеризуються малою дисперсією відносно хвильового вектора k.



Рис. 4.12. Електронна енергетична зонна структура LaF<sub>3</sub>:Рm



Рис. 4.13. Електронна енергетична зонна структура LaF<sub>3</sub>:Sm

Також, з розрахованих зонних структур, можна побачити дещо сильнішу взаємодію станів 5*d* La в області 5*d* рівнів активатора у випадку іона Sm.

Важливо відзначити, що у випадку LaF<sub>3</sub>:Sm ширина зони становить 9,4 eB, що на 0,2 eB менша від типового для серії LaF<sub>3</sub>:Ln значення, і що ще раз підтверджує вищезгадану неточність поправок Хаббарда у випадку рівнів самарію.

## 4.4. Вплив домішок Yb<sup>3+</sup> та Lu<sup>3+</sup> на енергетичну структуру LaF<sub>3</sub>

На сьогодні в науковій літературі практично відсутні в певніій мірі відомості про синтез та дослідження кристалів LaF<sub>3</sub>:Lu, а найбільш відомими та подібними за енергетичною структурою кристалами є LuF<sub>3</sub>:Ce та LiLuF<sub>3</sub>:Ce. Енергетичні властивості цих кристалів досліджувались в роботі [122], де було встановлено, що переходи  $4f^{13}5d \rightarrow 4f^{14}$  іону Lu<sup>3+</sup> знаходяться в області вакуумного ультрафіолету, а стани, які розташовані поблизу валентної зони, сприяють ефективному захопленню термалізованих дірок. Матриця LuF<sub>3</sub> також характеризується відсутністю нуль-фононної лінії, що свідчить про сильну електрон-фононну взаємодію [123] та часто індукує підсилення інтенсивності свічення в червоному спектрі [124]. Стани 4f Lu, попри їх енергетичну близькість до валентної зони LuF<sub>3</sub>, не приймають участі у формуванні хімічних зв'язків з лігандами [125].

Експериментальні дослідження кристала LaF<sub>3</sub>:Yb ведуться вже досить довгий час, так як іони Yb<sup>3+</sup> знайшли широке практичне використання в якості сенсибілізатора [127]. Встановлено, що поглинання енергії в кристалі LaF<sub>3</sub>:Yb описується переходом  ${}^{2}F_{7/2} \rightarrow {}^{2}F_{5/2}$ , з характерним часом 2 мс [127]. Матриці YF<sub>3</sub> володіють схожими структурними і енергетичними властивостями з вищезгаданими матрицями LuF<sub>3</sub> [124].

Кристал LaF<sub>3</sub>:Lu був обраний для дослідження методів та впливу релаксації змодельованої кристалічної комірки на її енергетичні властивості, після заміщення в оригінальній матриці LaF<sub>3</sub> одного з іонів лантану іоном лютецію. На рис. 4.14 представлено зміни в парціальній густині станів кристалі після застосування різних способів оптимізації комірки, а саме: зліва вгорі – вплив зміни позиції атомів при сталому об'ємі гратки; справа вгорі – вплив зміни об'єму ґратки без зміни позиції атомів; внизу – без релаксації ґратки. Результати отримані за допомогою обох методів оптимізації дають практично однакові значення для позицій 4f та 5d станів іону Lu<sup>3+</sup> і відрізняються лише інтенсивністю. Натомість парціальна густина станів, яка була розрахована з використанням моделі кристалічної комірки без оптимізації, має на 1 еВ нижче значення енергії 4f станів ніж у перших двох результатах, а між станами 5d Lu та зоною провідності спостерігається енергетична щілина, яка відсутня в графіках отриманих з оптимізацією.



Рис. 4.14. Вплив релаксації змодельованої комірки на парціальну густину станів після заміщення атома La на атом Lu в матриці LaF<sub>3</sub>. Зліва вгорі – зміна позицій атомів при сталому об'ємі ґратки; справа вгорі – зміна об'єму ґратки без зміни позиції атомів, внизу – без релаксації.

В емпіричній моделі [27] позиції станів 4f Lu знаходяться на 1 eB нижче вершини валентної зони, що робить результати отримані після геометричної оптимізації будь-яким з алгоритмів точнішими, ніж ті, що були отримані без релаксації структури. Такі висновки справедливі і для випадку LaF<sub>3</sub>:Yb.

На графіках нижче (рис. 4.15 та рис. 4.16) представлено парціальні густини станів кристалів LaF<sub>3</sub>:Yb та LaF<sub>3</sub>:Lu відповідно.

В обох кристалах вершина валентної зони, як це і очікувалось, формується 2*p* станами фтору, а дно зони провідності – 5*d* станами лантану. Найбільш інтенсивні піки відповідають станами домішок.



Рис. 4.15. Парціальна густина станів LaF<sub>3</sub>:Yb



Рис. 4.16. Парціальна густина станів LaF<sub>3</sub>:Lu

У випадку LaF<sub>3</sub>:Yb, стани 4f Yb складаються з двох груп, одна з яких сильно перекривається з валентною зоною, а інша знаходиться на 0,3 eB вище

неї. Якщо порівнювати отримані результати, для цього кристала, з експериментальними даними [27], то можна помітити, що перша група станів не має фізичної природи і є артефактом самих розрахунків. Натомість, пік з енергією 0,3 еВ узгоджується з експериментальними даними з високою точністю. Також варто зауважити, що в отриманих результатах відсутні стани з енергією в околі 1,5 еВ. Стани 5d Lu частково перекриваються зі станами дна зони провідності, з боку вищих енергій, і мають форму характерну для розщеплення кристалічним полем.

На графіку парціальної густини станів LaF<sub>3</sub>:Lu помітно лише один пік 4f Lu з енергією -3,75 eB, що на 2,7 eB менше у порівнянні з експериментальними даними. Стани 5d Lu мають ту ж форму і енергії що і у випадку кристала LaF<sub>3</sub>:Yb.



Рис. 4.17. Загальна густина станів LaF<sub>3</sub>:Yb

На рис. 4.17 представлено загальну густину станів кристала LaF<sub>3</sub>:Yb, де, у порівнянні з графіком парціальних густин станів, стає відразу помітно перерозподіл інтенсивності піків, через що пік 4f Yb<sup>3+</sup> з енергією 0,3 eB становить не більше ~10% від інтенсивності валентної зони, а пік, що перекривається з валентною зоною – пропорційно підмішується у стани 2p F. Ширина валентної зони становить 3 eB, а ширина піків 5d Yb<sup>3+</sup>, що не перекриваються з зоною провідності – 1,2 eB.



Рис. 4.18. Загальна густина станів LaF<sub>3</sub>:Lu

Загальна густина станів LaF<sub>3</sub>:Lu зображена на рис. 4.18. Можна помітити, що 4f стани Lu<sup>3+</sup> майже в чотири рази інтенсивніші за стани Yb, що може бути спричинено підмішуванням станів ітербію у стани валентної зони. Відомості відносно ширини валентної зони та 5d Lu практично не відрізняються з раніше наведеними для кристала LaF<sub>3</sub>:Yb.

На рис. 4.19 та рис. 4.20 наведено електронну зонну структуру кристалів LaF<sub>3</sub>:Yb та LaF<sub>3</sub>:Lu відповідно. Розрахована ширина забороненої зони становить 9,6 eB, що добре узгоджується з експериментальними даними і раніше представленими результатами розрахунків LaF<sub>3</sub>:Ln. Якщо провести порівняння між зонними структурами досліджуваних кристалів, можна помітити дві ключові відмінності. Перша – наявність стану 4f над вершиною валентної зони у LaF<sub>3</sub>:Yb та під валентною зоною у випадку LaF<sub>3</sub>:Lu. Друга відмінність є досить неочікуваною і полягає у наявності незначної щілини між станами 5d Yb та дном зони провідності в Г точці у випадку LaF<sub>3</sub>:Yb, що не спостерігається у випадку LaF<sub>3</sub>:Lu.



Рис. 4.20. Зонна структура кристала LaF<sub>3</sub>:Lu

## 4.5. Енергетичні положення 4f станів іонів Ln<sup>3+</sup> в кристалах LaF<sub>3</sub>:Ln

На рисунку 4.21 представлено діаграму енергетичних положень 4f станів іонів  $Ln^{3+}$  у кристалах LaF<sub>3</sub>:Ln. Для формування діаграми було взято узагальнену енергетичну структуру кристалів LaF<sub>3</sub>:Ln, з даних наведених у попередніх розділах. Використано інформацію про те, що вершина валентної зони, шириною 3 eB, утворена 2p станами F, дно зони провідності формується 5d станами La. За нуль енергії вибрано значення вершини валентної зони.



Рис. 4.21. Енергетичні положення 4f станів іонів Ln<sup>3+</sup> у серії кристалів LaF<sub>3</sub>:Ln

Значення ширини забороненої зони вибрано як величину 9,6 еВ. Положення 4f станів отримано з парціальної густини станів для кожного іону  $Ln^{3+}$  у кристалах LaF<sub>3</sub>:Ln. Всі інтенсивності піків густин станів масштабовані відносно найбільшого значення в рамках кожного іону.



Рис. 4.22. Емпірична модель енергії зв'язку 4f та 5d електронів лантанідів в якості домішок у кристалах LaF<sub>3</sub>. Крива 1 з'єднує енергію зв'язку 4f електронів двох-валентних іонів у найнижчій конфігурації 4f<sup>n+1</sup>. Крива 2 аналогічна кривій 1, але стосується тривалентних іонів з конфігурацією 4f<sup>n</sup>. Криві 3 та 4 з'єднують енергію зв'язку 5d<sub>1</sub>, енергію екситонів та рівень дна зони провідності [27].

На рис. 4.22, для зручності, продубльовано рис. 1.13, де представлено емпіричну модель Доренбоса [27], побудова якої була детально розглянута у розділі 1.4.3.

Порівнюючи розраховані дані (рис. 4.21) з емпіричними (рис. 4.22) можна помітити, що позиції 4f станів іонів Ce<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Pm<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Lu<sup>3+</sup> достатньо добре збігаються. При збільшенні кількості електронів в іоні лантаноїду точність погіршується, що супроводжується заниженням енергії позицій електронів та їх зсуву у валентну зону. Така поведінка відповідає загальній тенденції у найнижчих енергіях 4f станів, що показана кривою 1 на рис. 4.22. Проте, розрахована величина розщеплення 4f станів La для іонів Tb<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> вимагає покращення в майбутньому, що може бути досягнуто використанням кращих даних PAW та точніших поправок Хаббарда.

## ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4

- Використовуючи метод приєднаних проекційних хвиль РАШ та корекції Хаббарда, в рамках DFT+U, проведено розрахунок зонно-енергетичних структур, загальних та парціальних густин станів для серії кристалів LaF<sub>3</sub>:Ln (Ln=Ce-Lu). На основі окремо наведених порівнянь розрахованих величин з їх експериментально отриманими аналогами можна стверджувати про коректність розрахунків та їх достатню точність для проведення подальшого аналізу.
- 2. Мале значення поправок Хаббарда, може призводити до заниження ширини забороненої зони, як це було показано для випадку LaF<sub>3</sub>:Sm з розрахованою величиною 9,4 eB, що на 0,2 eB менша типового для LaF<sub>3</sub>:Ln значення. Іншим можливим артефактом розрахунків, спричиненим неточністю величини поправок Хаббарда, є поява піків у валентній зоні, як це видно з графіків парціальних густин станів кристала LaF<sub>3</sub>:Yb.
- 3. Встановлено, що валентні зони кристалів LaF<sub>3</sub>:Ln формуються 2p станами фтору, дно зони провідності утворюється 5d рівнями La, а вузькі 4f стани Ln характеризуються високою густиною та здебільшого розташовані у середині забороненої зони. Розрахована ширина забороненої зони становить 9,6 eB.
- 4. Кристал LaF<sub>3</sub>:Се характеризується найпростішою з серії LaF<sub>3</sub>:Ln (Ln=Ce-Lu) електронною енергетичною структурою і характеризується інтенсивним піком 4f станів церію в середині забороненої зони, на відстані 5 еВ від вершини валентної зони.
- 5. Взаємне розташування 4f та 5d рівнів домішкових іонів  $Pr^{3+}$  дозволяє спостерігати лише люмінесценцію внаслідок електронних переходів з рівня  ${}^{1}S_{0}$ , що виражається як ступінчасте випромінювання з квантовим виходом більше 1.
- 6. Сформовано діаграму енергетичних положень 4*f* станів іонів Ln<sup>3+</sup> у кристалах LaF<sub>3</sub>:Ln та проведено порівняльний аналіз з популярною

емпіричною моделлю. Показано, що для іонів Tb<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, попри збереження загальної тенденції до пониження мінімуму енергії *4f* станів, величина розщеплення цих станів має певні розходження з емпіричною моделлю. Натомість, для іонів Ce<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Pm<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> та Lu<sup>3+</sup> розраховані значення, на базі парціальних густин станів, добре узгоджується з експериментальними даними.

#### ВИСНОВКИ

- 1. Сформовано моделі кристалічних комірок та проведено теоретичні розрахунки парціальної густини станів, загальної густини станів та зонної структури, методом приєднаних проекційних хвиль (PAW) в рамках функціоналу густини теорії (DFT), серій кристалів: для двох CeX<sub>3</sub> (X=F, Cl, Br, I) та LaF<sub>3</sub>:Ln (Ln=Ce-Lu). Показано ефективність використання гібридного функціоналу обмінно-кореляційної взаємодії PBE0 у випадку CeX<sub>3</sub> (X=F, Cl, Br, I) та застосування поправок Хаббарда (DFT+U) для кристалів LaF<sub>3</sub>:Ln (Ln=Ce-Lu). Для порівняльного аналізу та підтвердження коректності теоретичних розрахунків методом Стокбаргера, в інертній атмосфері, вирощено монокристали LaF<sub>3</sub>:Се, CeF<sub>3</sub> проведено серію експериментальних та CaF<sub>3</sub>:Ce та досліджень спектрально-кінетичних властивостей кристалів.
- 2. Показано, що валентна зона кристалів CeX<sub>3</sub> (X=F, Cl, Br, 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<sub>3</sub>, CeCl<sub>3</sub> та CeBr<sub>3</sub> сформовані станами *5d Ce* і мають особливість у вигляді енергетично розділених підзон *5d1* та *5d2* з різними ефективними масами електронів. У випадку кристала CeI<sub>3</sub> ці підзони перекриваються, що ускладнює виникнення люмінесценції  $5d \rightarrow 4f$  за кімнатної температури. Розрахована енергетична зонна структура кристалів CeX<sub>3</sub> (X=F, Cl, Br, I) відповідає очікуванням того, що енергетична структура CeX<sub>3</sub> є результатом суперпозиції енергетичних станів електрона у полі дірок *4f*<sup>0</sup> та *np* X<sup>0</sup>.
- 3. Встановлено, що у випадку кристала CeF<sub>3</sub> ефективні маси підзон 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 5d1 підзоні та делокалізованих станів 5d2 підзони. З такої точки зору, переходи 4f  $\rightarrow$  5d1 можуть відповідати внутрішнім переходам в іоні Ce<sup>3+</sup>, що сприяє утворенню екситонів Френкеля, а переходи 4f-5d2 можуть бути
пов'язані з іонізацію іонів церію. Енергетична щілина між підзонами 5d2 та 5d1 проявляється як провалина в спектрах збудження люмінесценції екситона в околі 7,1 eB, або як максимум люмінесценції з піком при 340 нм в спектрі збудження в околі 7,1 eB. Механізм переносу енергії з церієвих екситонів Френкеля до люмінесцентних центрів, що відповідають за смуги при 340 нм, є випромінювальним. Аніонний екситон, що відповідає переходу  $2p \ F \rightarrow 5d2$  Ce, асоціюється зі смугою з піком при 10,8 eB у спектрі збудження церієвої люмінесценції.

- 4. Виявлено, що у кристалах CeCl<sub>3</sub> та CeBr<sub>3</sub> стани 5d Ce формують підзону 5dl з відносно великим значенням ефективної маси носіїв заряду (3,6 $m_0$ та 2,3 $m_0$ , відповідно). Як і у випадку CeF<sub>3</sub>, 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 Ce у кристалах CeCl<sub>3</sub> та CeBr<sub>3</sub>. Вільні носії заряду у зоні провідності виникають внаслідок переходів з валентної зони np X до зони 5d2 Ce з ефективними масами 0,5 $m_0$  та 0,1 $m_0$  для CeCl<sub>3</sub> та CeBr<sub>3</sub>, відповідно. Розраховано енергію переходів np X  $\rightarrow$  5d2 Ce, що становить 6,9 eB, 5,7 eB та 2,4 eB і добре узгоджується з експериментальними значеннями ширини забороненої зони у кристалах LaX<sub>3</sub> (7,0 eB, 5,9 eB та 3,8 eB, відповідно).
- 5. Показано, що валентні зони кристалів LaF<sub>3</sub>:Ln формуються 2p станами фтору, дно зони провідності утворюється 5d рівнями La, а вузькі 4f стани Ln характеризуються високою інтенсивністю густини станів та здебільшого розташовані у забороненої зони. Дещо нижче (від 8 еВ до 10 еВ) дна зони провідності розташовані 5 піків 5d станів Ln<sup>3+</sup>, що було очікувано для симетрії P3c1, де іон Ln<sup>3+</sup> знаходиться в координаційному оточенні 9 іонів F<sup>-</sup>. Розрахована ширина забороненої становить 9,6 еВ.
- 6. Сформовано діаграму енергетичних положень 4f станів іонів Ln<sup>3+</sup> у кристалах LaF<sub>3</sub>:Ln та проведено порівняльний аналіз з популярною

емпіричною моделлю. Показано, що для іонів Tb<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, попри збереження загальної тенденції до пониження мінімуму енергії 4*f* станів, величина розщеплення 4*f* станів має певні розходження з емпіричною моделлю. Натомість, для іонів Ce<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Pm<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> та Lu<sup>3+</sup> розраховані значення, на базі парціальних густин станів, добре узгоджуються з експериментальними даними.

#### СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- Herz, R. H. "The Recording of Electron Tracks in Photographic Emulsions." Physical Review 75.3 (1949): 478.
- Moses, W. W., et al. "The origins of scintillator non-proportionality." IEEE Transactions on Nuclear Science 59.5 (2012): 2038-2044.
- 3. Shi, Chaoshu, et al. "The dynamics properties on luminescence of CeF<sub>3</sub> crystals." Surface Review and Letters 9.01 (2002): 371-374.
- Pedrini, Ch, et al. "One-and two-photon spectroscopy of Ce<sup>3+</sup> ions in LaF<sub>3</sub>-CeF<sub>3</sub> mixed crystals." Journal of Physics: Condensed Matter 4.24 (1992): 5461.
- 5. Gektin, Alexander, and Mikhail Korzhik. Inorganic scintillators for detector systems. Springer: Berlin, Germany, 2017.
- Vāle, G. "Energy transfer from colour centres to the dopant in alkali halides." Journal of luminescence 72 (1997): 726-728.
- Van Loef, E. V. D., et al. "Properties and mechanism of scintillation in LuCl<sub>3</sub>: Ce<sup>3+</sup> and LuBr<sub>3</sub>: Ce<sup>3+</sup> crystals." Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment 496.1 (2003): 138-145.
- Dorenbos, Pieter. "Fundamental Limitations in the Performance of Ce<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, and Eu<sup>2+</sup> – Activated Scintillators." *IEEE Transactions on Nuclear Science* 57.3 (2010): 1162-1167.
- 9. Henderson, B. "G. F. Imbusch, Optical Spectroscopy of Inorganic Solids." (1989).
- Alekhin, Mikhail S., et al. "Improvement of γ-ray energy resolution of LaBr<sub>3</sub>: Ce<sup>3+</sup> scintillation detectors by Sr<sup>2+</sup> and Ca<sup>2+</sup> co-doping." Applied Physics Letters 102.16 (2013): 161915.
- Hemmilä, I. "Luminescent lanthanide chelates—a way to more sensitive diagnostic methods." Journal of Alloys and Compounds 225.1-2 (1995): 480-485.

- Beverloo, H. B., et al. "Inorganic phosphors as new luminescent labels for immunocytochemistry and time-resolved microscopy." Cytometry: The Journal of the International Society for Analytical Cytology 11.7 (1990): 784-792.
- Riwotzki, K., et al. "Liquid-phase synthesis of doped nanoparticles: colloids of luminescing LaPO<sub>4</sub>: Eu and CePO<sub>4</sub>: Tb particles with a narrow particle size distribution." The Journal of Physical Chemistry B 104.13 (2000): 2824-2828.
- Stouwdam, Jan W., et al. "Lanthanide-doped nanoparticles with excellent luminescent properties in organic media." Chemistry of Materials 15.24 (2003): 4604-4616.
- Heer, Stephan, et al. "Highly efficient multicolour upconversion emission in transparent colloids of lanthanide-doped NaYF<sub>4</sub> nanocrystals." Advanced Materials 16.23-24 (2004): 2102-2105.
- Pedrini, C., et al. "Fluorescence properties of CeF<sub>3</sub> and of some other cerium doped crystals and glasses under VUV and X-ray synchrotron excitation." MRS Online Proceedings Library (OPL) 348 (1994).
- Singh, J., and H. Baessler. "Solution of the Onsager Ion Recombination Model in One Dimension." physica status solidi (b) 63.1 (1974): 425-430.
- Nikl, M., et al. "Efficient radioluminescence of the Ce<sup>3+</sup>-doped Na–Gd phosphate glasses." Applied physics letters 77.14 (2000): 2159-2161.
- 19. Pedrini, C., et al. "Time-resolved luminescence of CeF<sub>3</sub> crystals excited by X-ray synchrotron radiation." Chemical physics letters 206.5-6 (1993): 470-474.
- Dorenbos, Pieter. "The 4f<sup>n</sup>↔4f<sup>n</sup>-15d transitions of the trivalent lanthanides in halogenides and chalcogenides." Journal of luminescence 91.1-2 (2000): 91-106.
- Dorenbos, Pieter. "f→ d transition energies of divalent lanthanides in inorganic compounds." Journal of Physics: Condensed Matter 15.3 (2003): 575.
- Dorenbos, Pieter. "5 d-level energies of Ce<sup>3+</sup> and the crystalline environment. I.
   Fluoride compounds." Physical Review B 62.23 (2000): 15640.
- 23. Dorenbos, Pieter. "Relating the energy of the [Xe]5d<sup>1</sup> configuration of Ce<sup>3+</sup> in inorganic compounds with anion polarizability and cation electronegativity." Physical Review B 65.23 (2002): 235110.

- 24. Dorenbos, Pieter. "Systematic behavior in trivalent lanthanide charge transfer energies." Journal of Physics: Condensed Matter 15.49 (2003): 8417.
- 25. Dorenbos, Pieter. "Modeling the chemical shift of lanthanide 4 f electron binding energies." Physical Review B 85.16 (2012): 165107.
- Smet, Philippe F., et al. "Temperature and wavelength dependent trap filling in M<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>: Eu (M= Ca, Sr, Ba) persistent phosphors." Journal of Luminescence 132.3 (2012): 682-689.
- Dorenbos, Pieter. "Ce<sup>3+</sup> 5d-centroid shift and vacuum referred 4f-electron binding energies of all lanthanide impurities in 150 different compounds." Journal of Luminescence 135 (2013): 93-104.
- 28. Dieke, Go Ho, and H. M. Crosswhite. "The spectra of the doubly and triply ionized rare earths." Applied optics 2.7 (1963): 675-686.
- Jørgensen, Chr Klixbüll. "Electron transfer spectra of lanthanide complexes." Molecular Physics 5.3 (1962): 271-277.
- 30. Kittel, Charles, and Ching-yao Fong. Quantum theory of solids. Vol. 5. New York: Wiley, 1963.
- Kittel, Charles, and Paul McEuen. Introduction to solid state physics. John Wiley & Sons, 2018.
- Hartree, Douglas R. "The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods." Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. Vol. 24. No. 1. Cambridge university press, 1928.
- Fock, Vladimir. "N\u00e4herungsmethode zur L\u00f6sung des quantenmechanischen Mehrk\u00f6rperproblems." Zeitschrift f\u00fcr Physik 61.1-2 (1930): 126-148.
- Hohenberg, P., and W. J. P. R. Kohn. "Density functional theory (DFT)." Phys. Rev 136 (1964): B864.
- 35. Kohn, Walter. "Density functional and density matrix method scaling linearly with the number of atoms." Physical Review Letters 76.17 (1996): 3168.

- Thomas, Llewellyn H. "The calculation of atomic fields." Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society. Vol. 23. No. 5. Cambridge University Press, 1927.
- 37. Fermi, Enrico. "Atti Accad. Naz. Lincei, Cl." Sci. Fis. Mat. Nat (1927).
- 38. March, Norman Henry, William H. Young, and Sangarapillai Sampanthar. The many-body problem in quantum mechanics. Courier Corporation, 1995.
- Larsen, Ask Hjorth, et al. "The atomic simulation environment—a Python library for working with atoms." Journal of Physics: Condensed Matter 29.27 (2017): 273002.
- 40. Momma, Koichi, and Fujio Izumi. "VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis." Journal of Applied crystallography 41.3 (2008): 653-658.
- 41. Hanwell, Marcus D., et al. "Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform." Journal of cheminformatics 4.1 (2012): 1-17.
- 42. Head, John D., and Michael C. Zerner. "A Broyden—Fletcher—Goldfarb— Shanno optimization procedure for molecular geometries." Chemical physics letters 122.3 (1985): 264-270.
- 43. Fletcher, Roger. "A new approach to variable metric algorithms." The computer journal 13.3 (1970): 317-322.
- 44. Blöchl, Peter E. "Projector augmented-wave method." Physical review B 50.24 (1994): 17953.
- 45. Himmetoglu, Burak, et al. "Hubbard-corrected DFT energy functionals: The LDA+ U description of correlated systems." International Journal of Quantum Chemistry 114.1 (2014): 14-49.
- 46. Perdew, John P., Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. "Generalized gradient approximation made simple." Physical review letters 77.18 (1996): 3865.
- 47. Jaffe, John E., Zijing Lin, and Anthony C. Hess. "Gaussian-basis LDA and GGA calculations for alkali-metal equations of state." Physical Review B 57.19 (1998): 11834.

- 48. Adamo, Carlo, and Vincenzo Barone. "Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model." The Journal of chemical physics 110.13 (1999): 6158-6170.
- 49. Vetere, Valentina, Carlo Adamo, and Pascale Maldivi. "Performance of the parameter free PBE0 functional for the modeling of molecular properties of heavy metals." Chemical physics letters 325.1-3 (2000): 99-105.
- 50. Hauge, R. H. "J. Less Common Met., 23 (1971) 359.(b) JW Hastie, RH Hauge and JL Margrave." J. Less Common Met 39 (1975): 309.
- Myers, Clifford E., and Dana T. Graves. "Thermodynamic properties of lanthanide trihalide molecules." Journal of Chemical and Engineering Data 22.4 (1977): 436-439.
- 52. Kovács, Attila, and Rudy JM Konings. "Structure and vibrations of lanthanide trihalides: an assessment of experimental and theoretical data." Journal of Physical and Chemical Reference Data 33.1 (2004): 377-404.
- 53. Hargittai, Magdolna. "The molecular geometry of gas-phase metal halides." Coordination chemistry reviews 91 (1988): 35-88.
- 54. Zasorin, E. Z. "Molecular structure of rare earth trihalides according to electron diffraction and spectral data." Zhurnal Fizicheskoj Khimii 62.4 (1988): 883-895.
- Ruščić, B., G. L. Goodman, and J. Berkowitz. "Photoelectron spectra of the lanthanide trihalides and their interpretation." The Journal of Chemical Physics 78.9 (1983): 5443-5467.
- 56. Di Bella, Santo, et al. "Photoelectron Spectroscopy of f-Element Organometallic Complexes. 12. A Comparative Investigation of the Electronic Structure of Lanthanide Bis (polymethylcyclopentadienyl) hydrocarbyl Complexes by Relativistic ab Initio and DV-X. alpha. Calculations and Gas-Phase UV Photoelectron Spectroscopy." Organometallics 13.10 (1994): 3810-3815.
- Kovács, A., R. J. M. Konings, and A. S. Booij. "High-temperature infrared spectra of LaCl<sub>3</sub>, LaBr<sub>3</sub>, and LaI<sub>3</sub>." Chemical physics letters 268.3-4 (1997): 207-212.

- Topsakal, Mehmet, and R. M. Wentzcovitch. "Accurate projected augmented wave (PAW) datasets for rare-earth elements (RE= La–Lu)." Computational Materials Science 95 (2014): 263-270.
- 59. Brandow, B. H. "Electronic structure of Mott insulators." Advances in Physics 26.5 (1977): 651-808.
- Tolba, Sarah A., et al. "The DFT+ U: Approaches, accuracy, and applications." Density Functional Calculations-Recent Progresses of Theory and Application (2018): 3-30.
- Cococcioni, Matteo. "The LDA+ U approach: a simple Hubbard correction for correlated ground states." Correlated Electrons: From Models to Materials Modeling and Simulation 2 (2012).
- 62. Bruus, Henrik, and Karsten Flensberg. "Introduction to Many-body quantum theory in condensed matter physics." University of Copenhagen (2002).
- 63. Petukhov, A. G., et al. "Correlated metals and the LDA+ U method." Physical Review *B* 67.15 (2003): 153106.
- 64. Torrent, Marc, et al. "Implementation of the projector augmented-wave method in the ABINIT code: Application to the study of iron under pressure." Computational Materials Science 42.2 (2008): 337-351.
- 65. Gonze, Xavier, et al. "ABINIT: First-principles approach to material and nanosystem properties." Computer Physics Communications 180.12 (2009): 2582-2615.
- 66. Nussbaumer, Henri J. "The fast Fourier transform." Fast Fourier Transform and Convolution Algorithms. Springer, Berlin, Heidelberg, 1981. 80-111.
- 67. Chornodolskyy, Ya M., et al. "Energy band structure peculiarities and luminescent parameters of CeX<sub>3</sub> (X= Cl, Br, I) crystals." Journal of Luminescence 237 (2021): 118147.
- Materials Data on LaF<sub>3</sub> (SG:165) by Materials Project // 10.17188/1272758. –
   2014. Retrieved from https://materialsproject.org/materials/mp-905/.

- Zimmerer, Georg. "SUPERLUMI: A unique setup for luminescence spectroscopy with synchrotron radiation." Radiation Measurements 42.4-5 (2007): 859-864.
- 70. Moses, W. W., and S. E. Derenzo. "Cerium fluoride, a new fast, heavy scintillator." IEEE Transactions on Nuclear Science 36.1 (1989): 173-176.
- 71. Anderson, D. F. "Cerium fluoride: a scintillator for high-rate applications." Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment 287.3 (1990): 606-612.
- 72. Kamenskikh, Irina, et al. "Decay kinetics of CeF<sub>3</sub> under VUV and X-ray synchrotron radiation." Symmetry 12.6 (2020): 914.
- 73. Moses, W. W., et al. "Scintillation mechanisms in cerium fluoride." Journal of luminescence 59.1-2 (1994): 89-100.
- Wojtowicz, A. J., et al. "Optical spectroscopy and scintillation mechanisms of Ce<sub>x</sub>La<sub>1-x</sub>F<sub>3</sub>." Physical Review B 49.21 (1994): 14880.
- Wojtowicz, A. J., E. Berman, and A. Lempicki. "Stoichiometric cerium compounds as scintillators, II. CeP<sub>5</sub>O<sub>14</sub>." IEEE Transactions on Nuclear Science (Institute of Electrical and Electronics Engineers);(United States) 39.5 (1992).
- 76. Williams, R. T., E. D. Thoma, and P. H. Bunton. "Energy localization and decay in highly ionic crystals." MRS Online Proceedings Library (OPL) 348 (1994).
- 77. Kochan, Orest, et al. "Energy Structure and Luminescence of CeF<sub>3</sub> Crystals." Materials 14.15 (2021): 4243.
- 78. Chen, Henry. "Scintillation mechanisms in inorganic scintillators: an excitonic and alkali halides focused review." Proc. of SPIE Vol. Vol. 12241. 2022.
- 79. Li, Peiyun, et al. "Picosecond absorption spectroscopy of self-trapped excitons and Ce excited states in CeBr<sub>3</sub> and La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>Br<sub>3</sub>." Physical Review B 99.10 (2019): 104301.
- 80. Klier, K., et al. "Electronic structure of CeF<sub>3</sub> and TbF<sub>3</sub> by valence-band XPS and theory." Journal of Physics and Chemistry of Solids 70.9 (2009): 1302-1311.
- Guss, Paul, et al. "Results for aliovalent doping of CeBr<sub>3</sub> with Ca<sup>2+</sup>." Journal of Applied Physics 115.3 (2014): 034908.

- 82. Narayan, R. D., R. Miranda, and Peter Rez. "Simulating gamma-ray energy resolution in scintillators due to electron-hole pair statistics." Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 269.22 (2011): 2667-2675.
- Nishida, Ikuo, Kazuyoshi Tatsumi, and Shunsuke Muto. "Local Electronic and Atomic Structure of Ce<sup>3+</sup>-Containing Fluoride/Oxide Determined by TEM-EELS and First-Principles Calculations." Materials transactions (2009): 0903230716-0903230716.
- Saini, Sapan Mohan, and Saurabh Samant. "First principle study of electronic and optical properties of CeF<sub>3</sub> compound." AIP Conference Proceedings. Vol. 1536. No. 1. American Institute of Physics, 2013.
- Shimamura, Kiyoshi, et al. "Growth and scintillation characteristics of CeF<sub>3</sub>, PrF<sub>3</sub> and NdF<sub>3</sub> single crystals." Journal of crystal growth 264.1-3 (2004): 208-215.
- 86. Dorenbos, Pieter. "Lanthanide 4f-electron binding energies and the nephelauxetic effect in wide band gap compounds." Journal of Luminescence 136 (2013): 122-129.
- 87. Auffray, E., et al. "Picosecond transient absorption rise time for ultrafast tagging of the interaction of ionizing radiation with scintillating crystals in high energy physics experiments." Journal of Instrumentation 9.07 (2014): P07017.
- Marabelli, F., P. Wachter, and G. Kaindl. "Optical spectroscopy of the covalent insulator CeF<sub>4</sub>." Physical Review *B* 46.16 (1992): 10012.
- Gektin, A., et al. "Luminescence of heavily Ce-doped alkaline-earth fluorides." Journal of Luminescence 129.12 (2009): 1538-1541.
- Nikl, M., et al. "Energy transfer processes in CeF<sub>3</sub> single crystals." Solid state communications 87.3 (1993): 185-188.
- Van Loef, E. V. D., et al. "High-energy-resolution scintillator: Ce<sup>3+</sup> activated LaCl<sub>3</sub>." Applied physics letters 77.10 (2000): 1467-1468.
- 92. Guillot-Noël, O., et al. "Optical and scintillation properties of cerium-doped LaCl<sub>3</sub>, LuBr<sub>3</sub> and LuCl<sub>3</sub>." Journal of luminescence 85.1-3 (1999): 21-35.

- 93. Ren, Guohao, et al. "Growth, thermo-stability and radiation damage of ceriumdoped lanthanum chloride (LaCl<sub>3</sub>:Ce) scintillation crystal." Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment 579.1 (2007): 11-14.
- 94. Andriessen, J., et al. "Experimental and theoretical study of the spectroscopic properties of Ce<sup>3+</sup> doped LaCl<sub>3</sub> single crystals." Optics communications 178.4-6 (2000): 355-363.
- 95. Van Loef, E. V. D., et al. "Scintillation properties of LaBr<sub>3</sub>:Ce<sup>3+</sup> crystals: fast, efficient and high-energy-resolution scintillators." Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment 486.1-2 (2002): 254-258.
- 96. Shah, Kanai S., et al. "CeBr<sub>3</sub> scintillators for gamma-ray spectroscopy." IEEE Transactions on Nuclear Science 52.6 (2005): 3157-3159.
- 97. Quarati, F. G. A., et al. "Scintillation and detection characteristics of highsensitivity CeBr<sub>3</sub> gamma-ray spectrometers." Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment 729 (2013): 596-604.
- Glodo, Jarek, et al. "CeBr<sub>3</sub> for time-of-flight PET." 2006 IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record. Vol. 3. IEEE, 2006.
- 99. Wiener, R. I., et al. "Timing and energy characteristics of LaBr<sub>3</sub> [Ce] and CeBr
  3 scintillators read by FBK SiPMs." 2011 IEEE Nuclear Science Symposium
  Conference Record. IEEE, 2011.
- 100. Guss, Paul, et al. "Comparison of CeBr<sub>3</sub> with LaBr<sub>3</sub>: Ce, LaCl<sub>3</sub>: Ce, and NaI: Tl detectors." Hard X-Ray, Gamma-Ray, and Neutron Detector Physics Xii. Vol. 7805. SPIE, 2010.
- 101. Giaz, A., et al. "Preliminary investigation of scintillator materials properties: SrI<sub>2</sub>: Eu, CeBr<sub>3</sub> and GYGAG: Ce for gamma rays up to 9 MeV." Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment 804 (2015): 212-220.

- 102. Lutter, Guillaume, et al. "Radiopurity of a CeBr<sub>3</sub> crystal used as scintillation detector." Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment 703 (2013): 158-162.
- 103. Di Giovanni, A., et al. "Characterisation of a CeBr<sub>3</sub> (LB) detector for space application." Journal of Instrumentation 14.09 (2019): P09017.Wei, Hua, et al.
- 104. "The scintillation properties of CeBr<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> single crystals." Journal of luminescence 156 (2014): 175-179.
- 105. Shah, K. S. "New scintillation detectors for PET." Delft University of Technology, 2010
- 106. Birowosuto, M. D., et al. "Scintillation properties of LuI<sub>3</sub>: Ce<sup>3+</sup>-high light yield scintillators." IEEE Transactions on nuclear science 52.4 (2005): 1114-1118.
- 107. Kunkely, Horst, and Arnd Vogler. "Can halides serve as a charge transfer acceptor? Metal-centered and metal-to-ligand charge transfer excitation of cerium (III) halides." Inorganic Chemistry Communications 9.1 (2006): 1-3.
- 108. Loyd, Matthew, et al. "Investigation of CeBr<sub>3-x</sub>I<sub>x</sub> scintillators." Journal of Crystal Growth 531 (2020): 125365.
- 109. Birowosuto, M. D., and P. Dorenbos. "Novel γ-and X-ray scintillator research: on the emission wavelength, light yield and time response of Ce<sup>3+</sup> doped halide scintillators." physica status solidi (a) 206.1 (2009): 9-20.
- 110. Singh, David J. "Structure and optical properties of high light output halide scintillators." Physical Review B 82.15 (2010): 155145.
- 111. Birowosuto, M. Danang, et al. "Optical spectroscopy and luminescence quenching of LuI3: Ce<sup>3+</sup>." Journal of luminescence 118.2 (2006): 308-316.
- 112. Wojtowicz, A. J., A. Lempicki, and E. Berman. Scintillation mechanism in stoichiometric cerium compounds. No. CONF-9209253-5. Boston Univ., MA (United States). Dept. of Chemistry; ALEM Associates, Boston, MA (United States), 1992.

- 113. Li, Peiyun, et al. "Picosecond absorption spectroscopy of self-trapped excitons and transient Ce states in LaBr<sub>3</sub> and LaBr<sub>3</sub>: Ce." Physical Review B 97.14 (2018): 144303.
- 114. Vistovskyy, V. V., et al. "Luminescence of Ce doped LaCl<sub>3</sub> microcrystals incorporated into a single-crystalline NaCl host." Journal of Physics: Condensed Matter 20.32 (2008): 325218.
- 115. Vistovskiĭ, V. V., et al. "Luminescence properties of LaBr<sub>3</sub>: Ce microcrystals dispersed in NaBr matrix." Optics and Spectroscopy 109.3 (2010): 352-357.
- 116. Pushak, A. S., et al. "Luminescent properties of LaI<sub>3</sub>-Ce microcrystals embedded in NaI host." Functional Materials (2015).
- 117. Lindner, R., et al. "Luminescence and damage thresholds of cerium-doped LaF<sub>3</sub> for ns-pulsed laser excitation at 248 nm." Applied Physics B 68.2 (1999): 233-241.
- 118. Wiemhöfer, H-D., S. Harke, and U. Vohrer. "Electronic properties and gas interaction of LaF<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub>." Solid State Ionics 40 (1990): 433-439.
- 119. "Jain, Anubhav, et al. "Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation."" Apl Materials 1.1 (2013): 011002. doi: 10.17188/1272758
- 120. Shinn, Michelle D., et al. "Spectroscopic and laser properties of Pm<sup>3+</sup>." IEEE journal of quantum electronics 24.6 (1988): 1100-1108.
- 121. Ha, Hoang Manh, et al. "Optical properties and Judd–Ofelt analysis of Sm ions in Lanthanum trifluoride nanocrystals." Journal of Materials Science: Materials in Electronics 28.1 (2017): 884-891.
- 122. Blanc, W., et al. "On the role of the 4f-Lu level in the scintillation mechanisms of cerium-doped lutetium-based fluoride crystals." Radiation Effects and Defects in Solids 150.1-4 (1999): 41-46, doi: 10.1080/10420159908226205
- 123. Guerbous, L., and O. Krachni. "The 4f-5d luminescence transitions in ceriumdoped LuF<sub>3</sub>." Journal of Modern Optics 53.14 (2006): 2043-2053, doi: 10.1080/09500340600792424

- 124. Yang, Xiaoliang, et al. "Luminescence properties of rare earth doped YF<sub>3</sub> and LuF<sub>3</sub> nanoparticles." Journal of Applied Physics 103.9 (2008): 093101, doi: 10.1063/1.2903582
- 125. Ramakrishnan, Raghunathan, Alexei V. Matveev, and Notker Rösch. "The DFT+ U method in the linear combination of Gaussian-type orbitals framework: Role of 4f orbitals in the bonding of LuF<sub>3</sub>." Chemical Physics Letters 468.4-6 (2009): 158-161, doi: 10.1016/j.cplett.2008.12.021
- 126. Hewes, Ralph A., and James F. Sarver. "Infrared excitation processes for the visible luminescence of Er<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, and Tm<sup>3+</sup> in Yb<sup>3+</sup>-sensitized rare-earth trifluorides." Physical Review 182.2 (1969): 427, doi: 10.1103/PhysRev.182.427
- 127. Kingsley, J. D., G. E. Fenner, and S. V. Galginaitis. "KINETICS AND EFFICIENCY OF INFRARED-TO-VISIBLE CONVERSION IN LaF<sub>3</sub>:Yb, Er." Applied Physics Letters 15.4 (1969): 115-117, doi: 10.1063/1.1652927

### додатки

### Додаток А

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

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 LaF<sub>3</sub> :Се // Вісник Львівського університету. Серія Фізична. 2019. 56. С. 133 – 139. https://doi.org/10.30970/vph.56.2019.133

2. **Karnaushenko, V. O.,** Chornodolskyy Ya. M., Vistovskyy V. V., Syrotyuk S. V., Voloshinovskii A. S. Energy band structure of LaF<sub>3</sub>:Sm and LaF<sub>3</sub>:Pm crystals // Journal of Physical Studies. 2020, Vol. 24 Issue 4, p. 4703. <u>https://doi.org/10.30970/jps.24.4703</u>

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<sub>3</sub> // Вісник Львівського університету. Серія Фізична. 2020. 57. С. 122 – 131.

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

4. Chornodolskyy Ya. M., Karnaushenko V. O., Vistovskyy V. V., Syrotyuk S. V., Gektin A. V., Voloshinovskii A. S. Energy band structure peculiarities and luminescent parameters of CeX<sub>3</sub> (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 Chornodolskyy, Jarosław Selech, **Vladyslav Karnaushenko**, Krzysztof Przystupa, Aleksei Kotlov, Taras Demkiv et al. "Energy Structure and Luminescence of CeF<sub>3</sub> Crystals." *Materials* 14, no. 15 (2021): 4243. https://doi.org/10.3390/ma14154243

6. Chornodolskyy, Yaroslav, Vladyslav Karnaushenko, Jaroslaw Selech, Vitaliy Vistovskyy, Taras Demkiv, Krzysztof Przystupa, Stepan Syrotyuk, and

Anatolii Voloshinovskii. "Computer Modelling of Energy Structure of Yb<sup>3+</sup> and Lu<sup>3+</sup> Doped LaF<sub>3</sub> 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<sub>3</sub>. 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 LaF<sub>3</sub>:Ce<sup>3+</sup>. Збірник тез Міжнародної конференції студентів та молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "Еврика-2019", Львів, Україна, С. В5.

3. Карнаушенко **B.**, Чорнодольський Я., Сиротюк С., Волошиновський А. (2019, 9-12 вересня). Енергетична структура кристалів CeF<sub>3</sub> та LaF<sub>3</sub> з домішками іонів лантанідів. Збірник тез Міжнародної школинауковців студентів семінару для молодих та молодих науковців "Функціональні матеріали для технічних та біомедичних застосувань", Харків, Україна, 9.

4. **Karnaushenko V.,** Chornodolskyy Y., Vistovskyy V., Syrotyuk S., Voloshinovskii A. (2020, 17-19 June). Electronic energy structure calculation of LaF<sub>3</sub>:Pm and LaF<sub>3</sub>:Sm crystals. Book of Abstracts XXII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids "eISPCS'20", Lviv, Ukraine, 66.

5. **Karnaushenko V.,** Chornodolskyy Y., Vistovskyy V., Syrotyuk S., Voloshinovskii A. (2020, 7-10 September). Theoretical study of energy structure of  $CeX_3$  (X=Cl, Br, 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<sub>3</sub> активованого іонами Pr<sup>3+</sup> та Nd<sup>3+</sup>. Збірник тез Міжнародної конференції студентів та молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "Еврика-2020", Львів, Україна, С. В10.

7. **Karnaushenko V.,** Chornodolskyy Y., Vistovskyy V., Syrotyuk S., Voloshinovskii A. (2020, 23-27 November). Theoretical research of electron energy structure of CeBr<sub>2</sub>I and CeBrI<sub>2</sub> crystals. Paper presentation certificate 20<sup>th</sup> 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 LaF<sub>3</sub>:Lu та LaF<sub>3</sub>:Yb. Збірник тез Міжнародної конференції студентів та молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "Еврика-2021", Львів, Україна, С. ВЗ.

9. **Karnaushenko V.,** Chornodolskyy Y., Vistovskyy V., Syrotyuk S., Voloshinovskii A. (2021, 6-10 September). Energy structure of mixed-halide cerium scintillators:  $CeF_{3-x}Cl_x$  and  $CeCl_{3-x}Br_x$ . Book of Abstracts International workshop for young scientists "Functional materials for technical and biomedical applications", Kharkiv, Ukraine, 30.

### Відомості про апробацію результатів дисертації:

1. Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "ЕВРИКА", Львів, травень 2018, 2019 р. (очна форма участі, усна доповідь).

2. Міжнародна школа-семінар для молодих науковців "Функціональні матеріали для технічних та біомедичних застосувань", Харків, вересень 2019, 2020 р. (очна форма участі, усна доповідь).

3. Міжнародний семінар з Фізики та хімії твердих тіл "elSPCS'20", Львів, червень 2020 р. (форма участі - дистанційна, усна доповідь).

4. 20th International conference on defects in insulating materials "ICDIM2020", Сержипі, Бразилія, листопад 2020 р. (форма участі - дистанційна, стендова доповідь).

5. Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "ЕВРИКА", Львів, 2020, 2021 р. (форма участі - дистанційна, усна доповідь).

 Міжнародна школа-семінар для молодих науковців "Функціональні матеріали для технічних та біомедичних застосувань", Харків, вересень 2021 р. (форма участі - дистанційна, усна доповідь).