

# Облікова картка дисертації (ОКД)

Шифр спецради: ДФ 35.051.107

Відкрита

Вид дисертації: 08

Державний обліковий номер: 0823U100416

Дата реєстрації: 27-06-2023



## 1. Відомості про здобувача

ПІБ (укр.): Карнаушенко Владислав Олександрович

ПІБ (англ.): Karnaushenko Vladyslav Oleksandrovych

Шифр спеціальності, за якою відбувся захист: 105

Дата захисту: 23-06-2023

На здобуття наукового ступеня: Доктор філософії (д.філ)

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

## 2. Відомості про установу, організацію, у вченій раді якої відбувся захист

Назва організації: Львівський національний університет імені Івана Франка

Підпорядкованість: Міністерство освіти і науки України

Код ЄДРПОУ: 02070987

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

Телефон: 380322616048

E-mail: zag\_kan@lnu.edu.ua

WWW: <http://www.lnu.edu.ua>

## 3. Відомості про організацію, де виконувалася (готувалася) дисертація

Назва організації: Львівський національний університет імені Івана Франка

Підпорядкованість: Міністерство освіти і науки України

Код ЄДРПОУ: 02070987

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

Телефон: 380322616048

E-mail: zag\_kan@lnu.edu.ua

WWW: <http://www.lnu.edu.ua>

## 4. Відомості про організацію, де працює здобувач

Не працює

## 5. Наукові керівники та консультанти

### Наукові керівники

Чорнодольський Ярослав Миколайович (к. ф.-м. н., доц., 01.04.10)

## 6. Офіційні опоненти та рецензенти

### Офіційні опоненти

Столярчук Ігор Дмитрович (д. ф.-м. н., професор, 01.04.10)

Шпотюк Олег Йосипович (д. ф.-м. н., професор, 01.04.07)

### Рецензенти

Лучечко Андрій Петрович (д. ф.-м. н., доц., 01.04.10)

Бордун Олег Михайлович (д. ф.-м. н., професор, 01.04.05)

## 7. Підсумки дослідження та кількісні показники

**Підсумки дослідження:** 40 - Нове вирішення актуального наукового завдання

**Кількість сторінок:** 161

**Кількість додатків:** 1

**Ілюстрації:** 51

**Таблиці:** 3

**Схеми:**

**Використані першоджерела:** 127

**Кількість публікацій:** 15

**Кількість патентів:**

**Впровадження результатів роботи:**

**Мова документа:** Українська

**Зв'язок з науковими темами:** № 0119U002205

## 8. Індекс УДК тематичних рубрик НТІ

**Індекс УДК:** 535.37, 535.37; 538.915

**Тематичні рубрики:** 29.31.23

## 9. Тема та реферат дисертації

### Тема (укр.)

Енергетичні положення 4f та 5d рівнів іонів лантанідів у фторидних сполуках

### Тема (англ.)

Energy positions of 4f and 5d levels of lanthanide ions in fluoride compounds

### Реферат (укр.)

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

Хаббарда (DFT+U) у розрахунках для кристалів  $\text{LaF}_3:\text{Ln}$  ( $\text{Ln}=\text{Ce}-\text{Lu}$ ). Для порівняльного аналізу і підтвердження коректності теоретичних розрахунків методом Стокбаргера, в інертній атмосфері, вирошено монокристали  $\text{LaF}_3:\text{Ce}$ ,  $\text{CeF}_3$  та  $\text{CaF}_3:\text{Ce}$  та проведено серію експериментальних досліджень спектрально-кінетичних властивостей люмінесцентних характеристик зазначених кристалів. Базуючись на отриманих в роботі даних, вдалось продемонструвати, що валентна зона кристалів  $\text{CeX}_3$  ( $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) формується р станами галогенів ( $n=2,3,4,5$ ), а 4f стани формують вузьку зону, яка розташована вище валентної зони. Зони провідності у кристалах  $\text{CeF}_3$ ,  $\text{CeCl}_3$  та  $\text{CeBr}_3$  сформовані станами 5d церію, що мають особливість у вигляді енергетично розділених під-зон 5d1 та 5d2 з різними ефективними масами електронів. У випадку  $\text{CeI}_3$  ці під-зони перекриваються, що ускладнює виникнення люмінесценції 5d $\rightarrow$ 4f за кімнатної температури. Порівнюючи отримані експериментальні та теоретичні дані вдалось підтвердити концепцію представлення енергетичної структури  $\text{CeX}_3$ , як результат накладання енергетичних структур  $\text{LaX}_3$  та церієвих домішкових станів в системах  $\text{LaX}_3:\text{Ce}$ , що дозволило провести порівняння розрахованих енергетичних параметрів 4f та 5d рівнів в  $\text{CeX}_3$  з енергією цих станів у  $\text{LaX}_3:\text{Ce}$ . Продемонстровано, що розрахована енергетична зонна структура кристалів  $\text{CeX}_3$  ( $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) відповідає очікуванням того, що енергетична структура  $\text{CeX}_3$  є результатом суперпозиції енергетичних станів електрона у полі дірок 4f0 та р X0. Для кристалу  $\text{CeF}_3$  розраховані ефективні маси під-зон 5d1 та 5d2 становлять  $m^*5d1 = 4,9m_0$  та  $m^*5d2 = 0,9m_0$  відповідно. Такі значення ефективних мас передбачають наявність локалізованих станів електронів в під-зоні 5d1 та делокалізованих станів під-зони 5d2. З такої точки зору, переходи 4f $\rightarrow$ 5d1 можуть відповідати внутрішнім переходам трьох-валентного іону церію, що сприяє утворенню екситонів Френкеля, а переходи 4f $\rightarrow$ 5d2 можуть бути пов'язані з іонізацією іонів церію. Енергетична щілина між під-зонами 5d2 та 5d1 проявляється як провалина в спектрах збудження люмінесценції екситону в околі 7,1 еВ, або як максимум люмінесценції з піком при 340 нм в спектрі збудження в околі 7,1 еВ. Механізм переносу енергії з церієвих екситонів Френкеля до люмінесцентних центрів, що відповідають за смуги при 340 нм, є випромінювальним. Аніонний екситон, що відповідає переходу 2р F $\rightarrow$ 5d2, асоціюється зі смугою з піком при 10,8 еВ у спектрі збудження церієвої люмінесценції. У кристалах  $\text{CeCl}_3$  та  $\text{CeBr}_3$  виявлено, що стани 5d церію формують підзону 5d1 з відносно великим значенням ефективної маси носіїв заряду (3,6 $m_0$  та 2,3 $m_0$ , відповідно). Як і у випадку  $\text{CeF}_3$ , такі ефективні маси носіїв заряду сприяють безбар'єрній автолокалізації електронів, що добре узгоджується з моделлю автолокалізованих екситонів Френкеля в цих сполуках. Цей ефект є передумовою існування типових люмінесцентних переходів 5d $\rightarrow$ 4f церію у кристалах  $\text{CeCl}_3$  та  $\text{CeBr}_3$ . Вільні носії заряду у зоні провідності виникають внаслідок переходів з валентної зони р X- до зони 5d2  $\text{Ce}^{3+}$  з ефективними масами 0,5 $m_0$  та 0,1 $m_0$  для  $\text{CeCl}_3$  та  $\text{CeBr}_3$  відповідно. Розраховано енергію переходів р X- п 5d2  $\text{Ce}^{3+}$ , що становить 6,9 еВ, 5,7 еВ та 2,4 еВ, що добре узгоджується з експериментальними значеннями ширини забороненої зони у кристалах  $\text{LaX}_3$  (7,0 еВ, 5,9 еВ та 3,8 еВ, відповідно). У випадку кристалів  $\text{LaF}_3:\text{Ln}$  продемонстровано, що верхня частина валентної зони формуються 2р станами фтору, нижня частина зони провідності утворюється 5d рівнями лантану, а вузькі 4f стани лантанодів характеризуються високою інтенсивністю густини станів та здебільшого розташовані у забороненої зони. Дещо нижче (від 8 еВ до 10 еВ) нижньої частини зони провідності розташовані 5 піків 5d станів  $\text{Ln}^{3+}$ , що було очікувано для симетрії P3c1, де іон  $\text{Ln}^{3+}$  знаходиться в координаційному оточенні 9 іонів фтору. Розрахована ширина забороненої становить 9,6 еВ.

## Реферат (англ.)

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  $\text{CeX}_3$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) and  $\text{LaF}_3:\text{Ln}$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}-\text{Lu}$ ). In this work, computer models of crystal cells were created, provided calculations of partial density of states, total density of states and energy band structure using projector augmented wave method (PAW) within density functional theory (DFT) framework for two groups of crystal series:  $\text{CeX}_3$  ( $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) and  $\text{LaF}_3:\text{Ln}$  ( $\text{Ln}=\text{Ce}-\text{Lu}$ ). In particular, it has been demonstrated the effectiveness of using the PBE0 exchange-correlation hybrid functional in the case of  $\text{CeX}_3$  ( $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) and it has been obtained sufficiently accurate positions of the 4f and 5d levels of lanthanide ions, thanks to the inclusion of Hubbard corrections (DFT+U) in the calculations for  $\text{LaF}_3:\text{Ln}$  crystals ( $\text{Ln}=\text{Ce}-\text{Lu}$ ). Single crystals  $\text{LaF}_3:\text{Ce}$ ,  $\text{CeF}_3$  and  $\text{CaF}_3:\text{Ce}$  have been grown in an inert atmosphere and a series of experimental studies of the spectral-kinetic properties of the luminescent characteristics have been performed for the purpose of comparative analysis and confirmation of the theoretical calculations correctness. It is shown that the valence band of  $\text{CeX}_3$  crystals ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) 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  $\text{CeF}_3$ ,  $\text{CeCl}_3$ , and  $\text{CeBr}_3$  crystals are formed by 5d cerium states which have a feature in the form of energetically separated subbands 5d1 and 5d2 with different effective electron masses. In the case of  $\text{CeI}_3$  these subbands overlap, what makes the occurrence of luminescence 5d $\rightarrow$ 4f at room temperature complicated. By comparing the obtained experimental and theoretical data, easy to confirm the concept that the energy structure of  $\text{CeX}_3$  is a result of the superimposition of the energy structures of  $\text{LaX}_3$  and cerium impurity states in the  $\text{LaX}_3:\text{Ce}$  systems, which allowed compare the calculated energy parameters of the 4f and 5d levels in  $\text{CeX}_3$  with the energy of these states in  $\text{LaX}_3:\text{Ce}$ . It has been demonstrated that the calculated energy band structure of  $\text{CeX}_3$  ( $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) crystals corresponds to the expectation that the energy structure of  $\text{CeX}_3$  is the result of the energy states superposition of the electron in the field of holes 4f 0 and np X0. It

was found that in the case of CeF<sub>3</sub> the effective masses of 5d<sub>1</sub> and 5d<sub>2</sub> subbands are  $m^*5d_1 = 4.9m_0$  and  $m^*5d_2 = 0.9m_0$ , respectively. Such values of effective masses assume the presence of localized states of electrons in the 5d<sub>1</sub> subband and delocalized states in the 5d<sub>2</sub>. From this point of view, the 4f<sub>n</sub>5d<sub>1</sub> transitions may correspond to the internal transitions in the Ce<sup>3+</sup> ion, which promotes the formation of Frenkel excitons, and the 4f<sub>n</sub>5d<sub>2</sub> transitions may be associated with the ionization of cerium ions. The energy gap between subbands 5d<sub>2</sub> and 5d<sub>1</sub> 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<sub>n</sub>5d<sub>2</sub> 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 5d<sub>1</sub> 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<sub>n</sub>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 5d<sub>2</sub> Ce<sup>3+</sup> 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-5d<sub>2</sub> Ce<sup>3+</sup> 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 5d lanthanum levels, and narrow 4f lanthanide band is characterized by high intensity of state densities and are mostly located within the forbidden band. There are 5 peaks 5d of Ln<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 P<sub>3c1</sub>, where the Ln<sup>3+</sup> ion is in the coordination environment of 9 fluorine ions.

---

**Голова спеціалізованої вченої ради:** Стадник Василь Йосифович (д. ф.-м. н., професор, 01.04.10)

**Головуючий на засіданні:** Стадник Василь Йосифович (д. ф.-м. н., професор, 01.04.10)

Підпис

М.П.

**Відповідальний за подання документів:** Жак О. В. (Тел.: 380636075982)

Підпис

**Керівник відділу реєстрації наукової діяльності  
УкрІНТЕІ**



Юрченко Т.А.