

# Облікова картка дисертації

## I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0418U005196

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 17-12-2018

Статус: Захищена

Реквізити наказу МОН / наказу закладу:



## II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Гаврилюк Євгеній Олегович

2. Havryliuk Yevhenii Olehovich

Кваліфікація:

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Вид дисертації: кандидат наук

Аспірантура/Докторантура: так

Шифр наукової спеціальності: 01.04.10

Назва наукової спеціальності: Фізика напівпровідників і діелектриків

Галузь / галузі знань: Не застосовується

Освітньо-наукова програма зі спеціальності: Не застосовується

Дата захисту: 12-12-2018

Спеціальність за освітою: Фізика

Місце роботи здобувача: Інститут фізики напівпровідників імені В.Є.Лашкарьова НАН України

Код за ЄДРПОУ: 05416952

Місцезнаходження: пр. Науки, 41, м. Київ, Київська обл., 03028, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

### **III. Відомості про організацію, де відбувся захист**

**Шифр спеціалізованої вченої ради (разової спеціалізованої вченої ради):** Д 26.199.02

**Повне найменування юридичної особи:** Інститут фізики напівпровідників імені В.Є.Лашкарьова  
НАН України

**Код за ЄДРПОУ:** 05416952

**Місцезнаходження:** пр. Науки, 41, м. Київ, Київська обл., 03028, Україна

**Форма власності:**

**Сфера управління:** Національна академія наук України

**Ідентифікатор ROR:** Не застосовується

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

**Повне найменування юридичної особи:** Інститут фізики напівпровідників імені В.Є.Лашкарьова  
НАН України

**Код за ЄДРПОУ:** 05416952

**Місцезнаходження:** пр. Науки, 41, м. Київ, Київська обл., 03028, Україна

**Форма власності:**

**Сфера управління:** Національна академія наук України

**Ідентифікатор ROR:** Не застосовується

### **V. Відомості про дисертацію**

**Мова дисертації:**

**Коди тематичних рубрик:** 29.19.31

**Тема дисертації:**

1. Фононні спектри кристалів та нанорозмірних структур напівпровідникових четверних халькогенідів металів
2. Phonon spectra of crystals and nanosized structures of semiconductors of quaternary chalcogenides of metals

**Реферат:**

1. Досліджені фононні спектри четверних халькогенідів металів типу  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ , які є перспективними для використання у фотовольтаїці. Інтерпретація особливостей поляризаційних низькотемпературних спектрів Раманівського розсіювання світла монокристалів  $\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$  та віднесення спектральних смуг до конкретних типів власних коливань ґратки виконані на основі співставлення експериментальних результатів із теоретичними розрахунками. Встановлено особливості трансформації фононного спектру зі зміною компонентного складу у змішаних сполуках  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{GexS}_4$ , які полягають у одночасному прояві як одномодового, так і двохмодового типів перебудови спектру в залежності від того, які атоми приймають участь у відповідних коливаннях. Для плівкових зразків CZTSe продемонстровано залежність зміни стехіометрії та якості кристалічної ґратки зі зміною товщини плівки. Досліджено особливості поведінки

фононних спектрів при переході від об'ємних матеріалів до нанокристалів сполуки  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , а також всіх можливих її вторинних фаз. Показано вплив умов утворення плівки наночастинок та обробки їх методом флеш-відпалу на якість кінцевого матеріалу. Встановлено особливості перебудови фононного спектру зі зміною компонентного складу в сполуках  $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$ , перспективних для нелінійної оптики середнього ІЧ діапазону, та показано можливу присутність вторинних дефектних фаз  $\text{GeS}$  та  $\text{Se}$  у вигляді мікрочлених в об'ємному матеріалі.

2. Investigation of the phonon spectra of quaternary chalcogenides of metals, such as  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ , which are promising for use in photovoltaic, was done. The interpretation of the peculiarities of the polarization low-temperature Raman scattering spectra of orthorhombic wurtzstannite  $\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$  single crystals, prepared by the chemical transport method, and the assignment of spectral bands to specific types of lattice eigenmodes was made on the basis of comparison of experimental results with theoretical calculations, based on density functional lattice dynamics theory. The transformation of the vibrational spectrum of  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_4$  single crystals upon variation of composition is studied experimentally by low temperature Raman scattering. It is shown that fully symmetric "breathing" modes of  $\text{GeS}_4$  and  $\text{SnS}_4$  octahedra exhibit the so-called two-mode type of behavior, despite the closeness of their frequencies (360 and 340  $\text{cm}^{-1}$ , respectively). This implies the existence of corresponding modes with a virtually unchanged frequency over the entire composition range ( $0 \leq x \leq 1$ ) and their weak interaction with other modes of the system. Density functional lattice dynamics calculations confirm this experimental finding. Other vibrational modes are found to show the typical one-mode type of transformation with composition. Resonant Raman scattering experiments, which are realized for the Ge-rich alloys of  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_4$ , allowed the observation of the second- and the third-order scattering processes. Along with overtones and combinations of LO-lines that are typical for resonant Raman spectra of polar semiconductors, we also observed overtones of non-polar fully symmetric A-lines, as well as the combinations  $n\text{A} + m\text{LO}$ . The effects of structural (positional) disorder of mixed crystals were analyzed based on Raman scattering as well as the photoluminescence results. For film samples CZTSe the dependence of the change of stoichiometry and the quality of a crystal lattice with a change in film thickness is demonstrated. The peculiarities of the behavior of phonon spectra in the transition from bulk materials to nanocrystals (NCs) of the compound  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , as well as all possible secondary phases, are studied. Size-selected CZTS NCs reveal phonon confinement that manifests itself in an upward shift of the main phonon peak by about 3–4  $\text{cm}^{-1}$  by varying the NC diameter from 3 to 2 nm. A non-monotonous shift and narrowing of the main peak are attributed to the special shape of the phonon dispersion in this material. The possibility of secondary phases formation in the same synthesis conditions was shown. The Raman spectra of most of them are qualitatively similar to the spectra of bulk materials. One The Raman spectra for Zn–Sn–S was not studied before. The strongly different from convention picture was Raman spectra for ZnS NCs. The absence of LO mode, but the presence of a lot of two-phonon modes we explain by very strong electron-two-phonon interaction due to ultrasmall ( $\approx 2$  nm) size of ZnS NCs. The influence of the conditions of the formation of nanoparticle films and their processing by flash annealing method on the quality of the final material is shown. The method of sample preparation, the nature of the supporting substrate and the photoexcitation regime are found to crucially influence the Raman spectra of the CZTS samples. Particularly, the possible oxidation and hydrolysis of CZTS NCs with the concomitant formation of a Cu–S phase are systematically investigated. The flash-lamp annealing with low power density found to be very useful to improving quality of CZTS nanocrystals. The improving of quality of NCs also was observed and for high annealing power density, in the same time, the decay of CZTS NCs to secondary phases in intermediate power density was observed. The peculiarities of the rearrangement of the phonon spectrum with the change in the component composition in  $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$  compounds promising for the nonlinear optics of the medium IR range have been established, and the possible presence of secondary defective phases  $\text{GeS}$  and  $\text{Se}$  is shown as microinclusions in the bulk material.

**Державний реєстраційний номер ДіР:**

**Пріоритетний напрям розвитку науки і техніки:**

**Стратегічний пріоритетний напрям інноваційної діяльності:**

**Підсумки дослідження:**

**Публікації:**

**Наукова (науково-технічна) продукція:**

**Соціально-економічна спрямованість:**

**Охоронні документи на ОПВ:**

**Впровадження результатів дисертації:**

**Зв'язок з науковими темами:**

## **VI. Відомості про наукового керівника/керівників (консультанта)**

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Валах Михайло Якович

2. Valakh Mykhailo

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

**Ідентифікатор ORCID ID:** Не застосовується

**Додаткова інформація:**

**Повне найменування юридичної особи:**

**Код за ЄДРПОУ:**

**Місцезнаходження:**

**Форма власності:**

**Сфера управління:**

**Ідентифікатор ROR:** Не застосовується

## **VII. Відомості про офіційних опонентів та рецензентів**

**Офіційні опоненти**

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Хижун Олег Юліанович

2. Khyzhun Oleh Yulianovych

**Кваліфікація:** д. ф.-м. н., 01.04.07

**Ідентифікатор ORCID ID:** Не застосовується

**Додаткова інформація:**

**Повне найменування юридичної особи:**

**Код за ЄДРПОУ:**

**Місцезнаходження:**

**Форма власності:**

**Сфера управління:**

**Ідентифікатор ROR:** Не застосовується

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Ажнюк Юрій Миколайович

2. Azhniuk Yuriy

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

**Ідентифікатор ORCID ID:** Не застосовується

**Додаткова інформація:**

**Повне найменування юридичної особи:**

**Код за ЄДРПОУ:**

**Місцезнаходження:**

**Форма власності:**

**Сфера управління:**

**Ідентифікатор ROR:** Не застосовується

**Рецензенти**

## **VIII. Заключні відомості**

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

Кочелап В'ячеслав Олександрович

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

Кочелап В'ячеслав Олександрович

**Відповідальний за підготовку  
облікових документів**

**Реєстратор**

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



Юрченко Т.А.