

ISSN 1561-2430 (Print)

ISSN 2524-2415 (Online)

УДК 548.736.5, 539.26, 538.913, 538.953

<https://doi.org/10.29235/1561-2430-2018-54-2-229-233>

Поступила в редакцию 02.11.2017

Received 02.11.2017

А. У. Шелег¹, В. Ф. Гременок¹, А. С. Середя^{1,2}, В. Г. Гуртовой¹,
В. А. Чумак¹, И. Н. Цырельчук²

¹Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь²Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Беларусь

ПОЛУЧЕНИЕ И РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Cu}_2\text{CdSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$

Аннотация. Методом однотемпературного синтеза из элементарных компонентов синтезированы четверные полупроводниковые соединения $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$ и твердые растворы $\text{Cu}_2\text{CdSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$. Рентгенографическим методом показано, что полученные поликристаллические образцы являются однофазными. Из дифракционных спектров полнопрофильным анализом по методу Ритвелда с использованием программного пакета Fullprof определены параметры элементарной ячейки синтезированных соединений и твердых растворов $\text{Cu}_2\text{CdSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$. Установлено, что с ростом концентрации серы параметры элементарной ячейки плавно уменьшаются по линейному закону в соответствии с правилом Вегарда, что свидетельствует об образовании в системе $\text{Cu}_2\text{CdSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ непрерывного ряда твердых растворов в области $0 \leq x \leq 1$. Рассчитан параметр тетрагональных искажений кристаллической решетки исследованных соединений η . Значения η близки к единице для всех изученных составов, что свидетельствует о малых искажениях кристаллической решетки полученных образцов.

Ключевые слова: четверные полупроводники, параметры элементарной ячейки, рентгенографические исследования, твердые растворы, тетрагональные искажения

Для цитирования. Получение и рентгенографические исследования твердых растворов $\text{Cu}_2\text{CdSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ / А. У. Шелег [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. фіз.-мат. навук. – 2018. – Т. 54, № 2. – С. 229–233. <https://doi.org/10.29235/1561-2430-2018-54-2-229-233>

A. U. Sheleg¹, V. F. Gremenok¹, A. S. Sereda^{1,2}, V. G. Hurtavy¹, V. A. Chumak¹, I. N. Tsyrelchuk²

¹Scientific and Practical Materials Research Center of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus²Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Belarus

SYNTHESIS AND X-RAY INVESTIGATION OF $\text{Cu}_2\text{CdSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ SOLID SOLUTIONS

Abstract. The quaternary semiconductors $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$ and $\text{Cu}_2\text{CdSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ solid solutions were synthesized by the one-temperature method from the elementary components. The X-ray diffraction method showed that the obtained polycrystalline samples are single-phased. The unit cell parameters of the synthesized compounds and $\text{Cu}_2\text{CdSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ solid solutions were determined from diffraction spectra by the full-profile analysis using the Rietveld method with the Fullprof software package. It has been established that with an increase in sulfur concentration, the unit cell parameters decrease smoothly linearly in accordance with the Vegard rule, which indicates the formation of a continuous series of solid solutions in the $\text{Cu}_2\text{CdSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ system within the range $0 \leq x \leq 1$. The parameter of crystal lattice tetragonal distortions η of the investigated compounds is calculated. The η values are close to 1 for all the compositions studied, which indicates a small crystal lattice distortion of the obtained samples.

Keywords: quaternary semiconductors, cell parameters, X-ray investigations, solid solutions, tetragonal distortions

For citation. Sheleg A. U., Gremenok V. F., Sereda A. S., Hurtavy V. G., Chumak V. A., Tsyrelchuk I. N. Synthesis and X-ray investigation of $\text{Cu}_2\text{CdSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ solid solutions. *Vestsi Natsyianal'nai akademii navuk Belarusi. Seriya fizika-matematychnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physics and Mathematics series*, 2018, vol. 54, no. 2, pp. 229–233 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-2430-2018-54-2-229-233>

Введение. Четверные соединения $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$ и $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ являются представителями большого семейства халькогенидных полупроводников типа $\text{Cu}_2B^{II}C^{IV}X_4$ (где $B = \text{Zn, Cd}$; $C = \text{Si, Ge, Sn}$; $X = \text{S, Se, Te}$), которые по своим физико-химическим свойствам представляют большой как научный, так и практический интерес и поэтому в последнее время находятся под пристальным вниманием исследователей. Ряд кристаллов этого семейства обладают нелинейными оптическими характеристиками и могут найти широкое применение в оптоэлектронике. Некоторые из них являются хорошими высокотемпературными термоэлектрическими материалами [1, 2]. Однако основная масса кристаллов соединений этого семейства перспективны для использования в ка-

честве поглощающих слоев в преобразователях солнечного излучения в электрический ток [3–8]. Но, несмотря на большие усилия исследователей по получению и изучению свойств соединений типа $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{II}}\text{C}^{\text{IV}}\text{X}_4$, максимальный КПД преобразования солнечного излучения к настоящему времени получен на уровне ~11,1–12,6 % для $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ [9]. Одной из причин низкого КПД этих материалов является то, что существующие технологии их синтеза и получения тонких пленок не обеспечивают высокого качества структуры и оптимальных параметров электрических характеристик, необходимых для солнечных элементов. При синтезе этих соединений или получении пленок возникает целый ряд проблем, которые не позволяют увеличить эффективность фотоэлектрического преобразования данных материалов. Так, значительное отклонение от стехиометрического состава этих соединений приводит к высокой концентрации собственных структурных дефектов разной природы и образованию нежелательных примесей в виде двойных или тройных фаз.

Соединения $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$ и $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ являются типичными полупроводниками с *p*-типом проводимости, шириной запрещенной зоны равной 0,96 и 1,4 эВ соответственно. Они кристаллизуются в тетрагональную кристаллическую структуру с пространственной группой *I-42m* с параметрами элементарной ячейки $a = 5,832 \text{ \AA}$, $c = 11,389 \text{ \AA}$ для $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$ [10] и $a = 5,592 \text{ \AA}$, $c = 10,857 \text{ \AA}$ для $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ [11].

Поскольку кристаллы соединений $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$ и $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ обладают интересными физическими свойствами, а также перспективны в практическом плане, значительный интерес представляют твердые растворы на их основе, поскольку, варьируя состав, можно получать новые материалы с непрерывно изменяющимися физическими свойствами и выбрать из них те, которые по своим физическим характеристикам наиболее пригодны для практического использования. Целью данной работы был синтез четверных соединений $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$, а также твердых растворов $\text{Cu}_2\text{CdSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ и определение их кристаллографических характеристик в зависимости от состава.

Методика получения образцов. Синтез четверных соединений $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$ и твердых растворов $\text{Cu}_2\text{CdSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ проводили в вертикальной однозонной печи, а исходными веществами служили элементарные компоненты: медь, кадмий, олово чистоты 99,999 %, сера и селен марки ОСЧ. Однотемпературный метод синтеза обеспечивает чистоту получаемого вещества и отсутствие потерь компонентов. Синтез проводился в двойных кварцевых ампулах. Исходные компоненты в соотношениях, соответствующих формульному составу, в количестве ~15 г загружали в ампулу, которую затем вакуумировали. Потом ее помещали в другую вакуумированную ампулу с предварительно припаянным к ней кварцевым штоком, которую устанавливали в вертикальной однозонной печи. Второй конец припаянного штока присоединяли к механическому вибратору. Следует отметить, что все ампулы подвергались предварительной химико-термической обработке – были протравлены в «царской водке», тщательно промыты дистиллированной водой и высушены в термошкафу при $T \sim 120 \text{ }^\circ\text{C}$. Двойные ампулы использовали для того, чтобы предохранить синтезируемый состав от окисления на воздухе в случае, если внутренняя ампула в процессе синтеза растрескается. Температуру в печи изменяли поэтапно, с двухчасовым выдерживанием, и поднимали до значений, на 20–30 °C превышающих температуру плавления соединения, либо до температуры ликвидуса соответствующего твердого раствора. При достижении нужной температуры включали вибрационное перемешивание и выдерживали в течение 4 ч. Затем вибрацию отключали и уменьшали температуру со скоростью 5 град/ч до полного затвердевания состава. Для гомогенизации полученных слитков соединений и твердых растворов проводили их изотермический отжиг в вакууме при $T = 750 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 300 ч.

Методика эксперимента. Рентгенографические исследования соединений $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$ и твердых растворов $\text{Cu}_2\text{CdSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 в монохроматическом CuK_α -излучении. В качестве монохроматора применяли монокристаллическую пластинку графита, которую устанавливали на пути следования отраженного пучка. Образцами служили порошки полученных соединений и твердых растворов, запрессованные в пластмассовые кюветы. Дифрактограммы записывали с шагом $0,03^\circ$ по шкале 2θ и выдержкой 3 с. Параметры элементарной ячейки определялись из записанных дифракционных спектров методом Ритвельда с использованием программного пакета Fullprof [12].

Результаты исследований и их обсуждение. На рис. 1 приведены дифрактограммы соединений $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ и $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$ и твердых растворов на их основе $\text{Cu}_2\text{CdSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ для $x = 0,25; 0,5; 0,75$. На дифрактограммах наблюдаются рефлексы, характерные только для тетрагональной структуры этих соединений, что свидетельствует об однофазности полученных образцов. Кроме того, видно, что в системе $\text{Cu}_2\text{CdSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ при замещении атомов селена атомами серы с меньшим атомным радиусом все рефлексы с ростом x смещаются в область больших углов, т. е. происходит сжатие кристаллической решетки.

По полученным дифрактограммам были определены параметры элементарной ячейки исследуемых соединений и твердых растворов. На рис. 2 приведены зависимости параметров a и c поликристаллических образцов твердых растворов $\text{Cu}_2\text{CdSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ от состава. Видно, что параметры a и c с ростом x плавно уменьшаются по линейному закону, что соответствует правилу Вегарда и свидетельствует об образовании в системе $\text{Cu}_2\text{CdSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ непрерывного ряда твердых растворов в области $0 \leq x \leq 1$. Для сравнения на рис. 2 крестиками обозначены значения параметров элементарной ячейки для соединений $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ и $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$, взятых из [10, 11]. Видно, что результаты, полученные в настоящей работе, хорошо согласуются с литературными данными.

Значения структурных параметров твердых растворов $\text{Cu}_2\text{CdSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$

The structure parameters values of $\text{Cu}_2\text{CdSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ solid solutions

x	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	η	η [14]
0,0	5,832	11,405	387,909	0,978	0,976
0,25	5,775	11,275	376,028	0,976	–
0,50	5,708	11,123	362,401	0,974	–
0,75	5,653	10,992	351,264	0,972	–
1,0	5,586	10,867	339,087	0,973	0,971

Одной из важных характеристик исследуемых соединений, непосредственно связанной с электронной структурой, а следовательно, с эффективностью фотопреобразования, является параметр тетрагональных искажений кристаллической решетки, который определяется как отклонение соотношения $\eta = c/2a$ от единицы, где a и c – параметры элементарной ячейки [13]. В таблице приведены значения a , c и η для исследованных твердых растворов $\text{Cu}_2\text{CdSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$, а также значения η для соединений $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ и $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$, взятые из [14], и значения объема элемен-

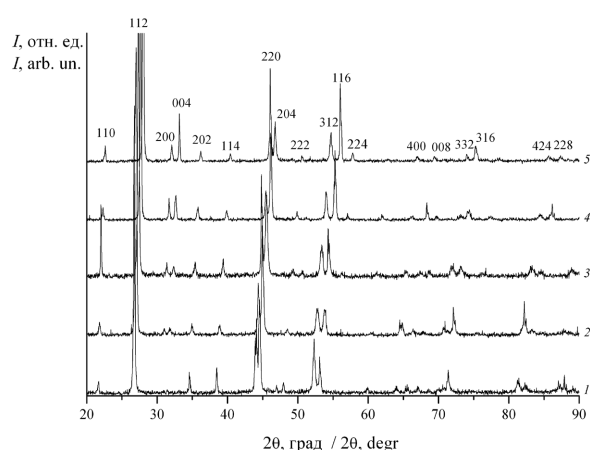


Рис. 1. Дифрактограммы соединений $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ и $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$ и твердых растворов на их основе $\text{Cu}_2\text{CdSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$: 1 – $x = 0$; 2 – $x = 0,25$; 3 – $x = 0,5$; 4 – $x = 0,75$; 5 – $x = 1$

Fig. 1. X-ray patterns of $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$ and their solid solutions $\text{Cu}_2\text{CdSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$: 1 – $x = 0$; 2 – $x = 0.25$; 3 – $x = 0.5$; 4 – $x = 0.75$; 5 – $x = 1$

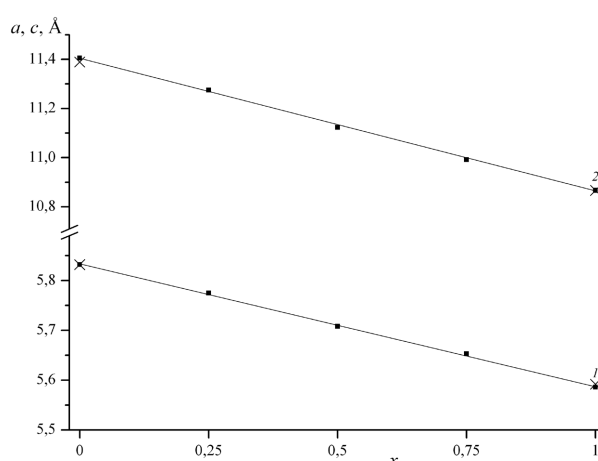


Рис. 2. Зависимости параметров элементарной ячейки поликристаллических образцов твердых растворов $\text{Cu}_2\text{CdSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ от состава: 1 – a ; 2 – c

Fig. 2. Crystal cell parameter dependences of polycrystalline solid solutions $\text{Cu}_2\text{CdSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ on the composition: 1 – a ; 2 – c

тарной ячейки V . Видно, что практически для всех составов твердых растворов значения η близки к единице, а для соединений – хорошо совпадают с литературными данными. Это свидетельствует о малых искажениях кристаллической решетки образцов соединений $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$ и твердых растворов на их основе, полученных нами одотемпературным методом.

Заключение. Из элементарных компонентов Cu, Cd, Sn, Se, S одотемпературным методом синтезированы четверные полупроводниковые соединения $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$ и система $\text{Cu}_2\text{CdSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$. Рентгенографическим методом определены кристаллографические параметры полученных образцов и показано, что в системе $\text{Cu}_2\text{CdSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ в области $0 \leq x \leq 1$ образуется непрерывный ряд твердых растворов. Установлена зависимость параметров и объема элементарной ячейки кристаллов твердых растворов $\text{Cu}_2\text{CdSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ от состава. Показано, что значения a , c и V с ростом концентрации серы уменьшаются.

Список использованных источников

1. Thermoelectric properties of tetrahedrally bonded wide-gap stannite compounds $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_4$ / X. Y. Shi [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – Vol. 94, № 12. – P. 122103. <https://doi.org/10.1063/1.3103604>
2. $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ Nanocrystals: Synthesis and Thermoelectric Properties / M. Ibáñez [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – Vol. 134, № 9. – P. 4060–4063. <https://doi.org/10.1021/ja211952z>
3. Beyond 11% Efficiency: Characteristics of State-of-the-Art $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ Solar Cells / T. K. Todorov [et al.] // *Adv. Energy Mater.* – 2013. – Vol. 3, № 1. – P. 34–38. <https://doi.org/10.1002/aenm.201200348>
4. The role of structural properties on deep defect states in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ studied by photoluminescence spectroscopy / M. Grossberg [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2012. – Vol. 101, № 10. – P. 102102–102102-4. <https://doi.org/10.1063/1.4750249>
5. Spectroscopic ellipsometry study of $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ poly-crystals / M. León [et al.] // *Mat. Chem. Phys.* – 2013. – Vol. 141, № 1. – P. 58–62. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.04.024>
6. Thermoelectric properties of indium doped $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$ / R. Chetty, A. Bali, R.C. Mallik // *Intermetallics.* – 2016. – Vol. 72. – P. 17–24. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2016.01.004>
7. Кристаллографические и оптические характеристики тонких пленок твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ / А. У. Шелег [и др.] // *Журн. приклад. спектроскопии.* – 2014. – Т. 81, № 5. – С. 704–709.
8. Шелег, А. У. Получение и рентгенографические исследования твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ / А. У. Шелег, В. Г. Гуртовой, В. А. Чумак // *Кристаллография.* – 2015. – Т. 60, № 5. – С. 826–830. <https://doi.org/10.7868/s0023476115040207>
9. Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency / W. Wang [et al.] // *Adv. Energy Mater.* – 2014. — Vol. 4, № 7. – P. 36–45. <https://doi.org/10.1002/aenm.201301465>
10. Thermal analysis and synthesis from the melts of Cu-based quaternary compounds Cu-III-IV-VI_4 and $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$ (II=Zn, Cd; III=Ga, In; IV=Ge, Sn; VI=Se) / H. Matsushita [et al.] // *J. Crystal Growth.* – 2000. – Vol. 208, № 1/4. – P. 416–422. [https://doi.org/10.1016/s0022-0248\(99\)00468-6](https://doi.org/10.1016/s0022-0248(99)00468-6)
11. Modification of the optoelectronic properties of $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ through low-temperature annealing / M. Pilvet [et al.] // *J. Alloys and Compd.* – 2017. – Vol. 723. – P. 820–825. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.307>
12. Rodríguez-Carvajal, J. Recent developments of the program FULLPROF / J. Rodríguez-Carvajal // *Commission on powder diffraction (IUCr). Newsletter.* – 2001. – Vol. 26. – P. 12–19.
13. Siebentritt, S. Kesterites – a challenging material for solar cells / S. Siebentritt, S. Schorr // *Progress in Photovoltaics: Research and Applications.* – 2012. – Vol. 20, № 5. – P. 512–519. <https://doi.org/10.1002/ppp.2156>
14. Structural properties and quasiparticle band structures of Cu-based quaternary semiconductors for photovoltaic applications / Y. Zhang [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 2012. – Vol. 111, № 6. – P. 063709-1–063709-6. <https://doi.org/10.1063/1.3696964>

References

1. Shi X. Y., Huang F. Q., Liu M. L., Chen L. D. Thermoelectric properties of tetrahedrally bonded wide-gap stannite compounds $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_4$. *Applied Physics Letters*, 2009, vol. 94, no. 12, pp. 122103. <https://doi.org/10.1063/1.3103604>
2. Ibáñez M., Zamani R., LaLonde A., Cadavid D., Li W., Shavel A., Arbiol J., Morante J. R., Gorse S., Snyder G. J., Cabot A. $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ Nanocrystals: Synthesis and Thermoelectric Properties. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, vol. 134, no. 9, pp. 4060–4063. <https://doi.org/10.1021/ja211952z>
3. Todorov T. K., Tang J., Bag S., Gunawan O., Gokmen T., Zhu Y., Mitzi D. B. Beyond 11% Efficiency: Characteristics of State-of-the-Art $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 2013, vol. 3, no. 1, pp. 34–38. <https://doi.org/10.1002/aenm.201200348>
4. Grossberg M., Krustok J., Raudoja J., Raadik T. The role of structural properties on deep defect states in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ studied by photoluminescence spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 2012, vol. 101, no. 10, pp. 102102–102102-4. <https://doi.org/10.1063/1.4750249>
5. León M., Levchenko S., Serna R., Nateprov A., Gurieva G., Merino J. M., Schorr S., Arushanov E. Spectroscopic ellipsometry study of $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ poly-crystals. *Materials Chemistry and Physics*, 2013, vol. 141, no. 1, pp. 58–62. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.04.024>

6. Chetty R., Bali A., Mallik R. C. Thermoelectric properties of indium doped $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$. *Intermetallics*, 2016, vol. 72, pp. 17–24. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2016.01.004>
7. Sheleg A. U., Hurtavy V. G., Mudryi A. V., Zhivulko V. D., Valakh M. Ya., Yuhimchuk V. A., Babichuk I. S., Xie H., Saucedo E. Crystallographic and Optical Characteristics of Thin Films of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ Solid Solutions. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2014, vol. 81, no. 5, pp. 776–781. <https://doi.org/10.1134/s1063774515040203>
8. Sheleg A. U., Hurtavy V. G., Chumak V. A. Synthesis and X-ray diffraction study of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ solid solutions. *Crystallography Reports*, 2015, vol. 60, no. 5, pp. 758–762. <https://doi.org/10.1134/s1063774515040203>
9. Wang W., Winkler M. T., Gunawan O., Gokmen T., Todorov T. K., Zhu Y., Mitzi D. B. Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency. *Advanced Energy Materials*, 2014, vol. 4, no. 7, pp. 36–45. <https://doi.org/10.1002/aenm.201301465>
10. Matsushita H., Maeda T., Katsui A., Takizawa T. Thermal analysis and synthesis from the melts of Cu-based quaternary compounds Cu-III-IV-VI_4 and $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$ (II=Zn, Cd; III=Ga, In; IV=Ge, Sn; VI=Se). *Journal of Crystal Growth*, 2000, vol. 208, no. 1–4, pp. 416–422. [https://doi.org/10.1016/s0022-0248\(99\)00468-6](https://doi.org/10.1016/s0022-0248(99)00468-6)
11. Pilvet M., Kauk-Kuusik M., Grossberg M., Raadik T., Mikli V., Traksmaa R., Raudoja J., Timmo K., Krustok J. Modification of the optoelectronic properties of $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ through low-temperature annealing. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, vol. 723, pp. 820–825. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.307>
12. Rodríguez-Carvajal J. Recent developments of the program FULLPROF. *Commission on powder diffraction (IUCr) Newsletter*, 2001, vol. 26, pp. 12–19.
13. Siebentritt S., Schorr S. Kesterites – a challenging material for solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2012, vol. 20, no. 5, pp. 512–519. <https://doi.org/10.1002/pip.2156>
14. Zhang Y., Sun X., Zhang P., Yuan X., Huang F., Zhang W. Structural properties and quasiparticle band structures of Cu-based quaternary semiconductors for photovoltaic applications. *Journal of Applied Physics*, 2012, vol. 111, no. 6, pp. 063709-1–063709-6. <https://doi.org/10.1063/1.3696964>

Інфармацыя аб аўтарах

Шелег Александр Устинович – доктор фізіка-матэматычных навук, прафесар, галоўны навучны супрацоўнік, Научно-практычны цэнтр Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі па матэрыялаведучым (ул. П. Бровкі, 19, 220072, г. Мінск, Рэспубліка Беларусь). E-mail: sheleg@physics.by

Гременок Валерий Феликсович – доктор фізіка-матэматычных навук, заведучы лабараторыяй фізікі палупроводніков, Научно-практычны цэнтр Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі па матэрыялаведучым (ул. П. Бровкі, 19, 220072, г. Мінск, Рэспубліка Беларусь). E-mail: gremenok@physics.by

Серёда Александр Сергеевич – магістр, асістэнт кафедры праектавання інфармацыйна-камп'ютэрных сістэм, Беларускі дзяржаўны ўніверсітэт інфармацікі і радыоэлектронікі (ул. П. Бровкі, 6, 220013, г. Мінск, Рэспубліка Беларусь). E-mail: sereda@bsuir.by

Гуртовой Виталий Геннадьевич – навучны супрацоўнік, Научно-практычны цэнтр Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі па матэрыялаведучым (ул. П. Бровкі, 19, 220072, г. Мінск, Рэспубліка Беларусь). E-mail: hurtavy@physics.by. <https://orcid.org/0000-0003-1451-4988>

Чумак Виталий Александрович – маладшы навучны супрацоўнік, Научно-практычны цэнтр Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі па матэрыялаведучым (ул. П. Бровкі, 19, 220072, г. Мінск, Рэспубліка Беларусь). E-mail: chumak@physics.by

Цырельчук Игорь Николаевич – кандыдат тэхнічных навук, дацэнт, дэкан факультэта інавацыйнага неперапыннага адукацыі, Беларускі дзяржаўны ўніверсітэт інфармацікі і радыоэлектронікі (ул. П. Бровкі, 6, 220013, г. Мінск, Рэспубліка Беларусь). E-mail: tsyrelchuk@bsuir.by

Information about the authors

Alexander U. Sheleg – D. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Chief Researcher, Scientific-Practical Materials Research Center of the National Academy of Sciences of Belarus (19, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sheleg@physics.by

Valery F. Gremenok – D. Sc. (Physics and Mathematics), Head of the Laboratory of Semiconductors Physics, Scientific-Practical Materials Research Center of the National Academy of Sciences of Belarus (19, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: gremenok@physics.by

Alexander S. Sereda – Master of Technical Sciences, Assistant of Information and Computer-Aided Systems Design Department, Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (6, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sereda@bsuir.by

Vitali G. Hurtavy – Researcher, Scientific-Practical Materials Research Center of the National Academy of Sciences of Belarus (19, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: hurtavy@physics.by. <https://orcid.org/0000-0003-1451-4988>

Vitaly A. Chumak – Junior Researcher, Scientific-Practical Materials Research Center of the National Academy of Sciences of Belarus (19, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: chumak@physics.by

Igor N. Tsyrelchuk – Ph. D. (Physics and Mathematics), Associate Professor, Dean of the Faculty of Innovative Lifelong Learning, Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (6, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tsyrelchuk@bsuir.by