

УДК 535.376

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЧЕТВЕРНОГО СОЕДИНЕНИЯ $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$ И МЕДЬДЕФИЦИТНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$ ($0 < x \leq 0.15$)

© 2021 г. И. Н. Один^{1, *}, М. В. Гапанович², О. Ю. Урханов², М. В. Чукичев¹, Г. Ф. Новиков^{1, 2}

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

²Институт проблем химической физики Российской академии наук,
пр. Академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*e-mail: i.n.odin@mail.ru

Поступила в редакцию 28.07.2020 г.

После доработки 03.09.2020 г.

Принята к публикации 04.09.2020 г.

Впервые определены кристаллографические характеристики четверного соединения $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$ и медьдефицитных твердых растворов на его основе $\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$ ($0 < x \leq 0.15$). Установлено, что в спектрах катодолюминесценции при 78 К $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$ полоса с максимумом 1.39 эВ, по всей вероятности, обусловлена антиструктурными дефектами Cu_{Mg} и Mg_{Cu} , образующимися при замещении атомов между медной и магниевой подрешетками в кестеритной структуре, а в спектре $\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$ кроме полосы 1.39 эВ имеется полоса с максимумом 1.34 эВ, обусловленная ассоциатами дефектов $\text{Cu}^{2+} \cdot V_{\text{Cu}}$.

Ключевые слова: кестерит, кристаллографические характеристики, медьдефицитные твердые растворы, катодолюминесценция, ассоциаты дефектов

DOI: 10.31857/S0002337X21010115

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы в мире интенсивно развивается альтернативная энергетика, в частности создание солнечных батарей [1]. Одним из многообещающих неорганических материалов для солнечных батарей являются твердые растворы на основе соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) и $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) со структурой кестерита [1]. Однако эффективность солнечных батарей на их основе составляет всего 12% при теоретически возможном значении 30% [2]. Низкий КПД этих батарей обусловлен, по всей вероятности, фундаментальными особенностями кристаллических структур CZTS и CZTSe. Из-за одинакового электронного строения ионов Zn^{2+} и Cu^+ (18-электронная оболочка), близости атомных номеров меди и цинка (29 и 30 соответственно) и равенства радиусов ионов Zn^{2+} и Cu^+ [3] в кристаллической решетке $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ типа кестерита образуется большое количество антиструктурных дефектов Cu_{Zn} и Zn_{Cu} [1, 4], являющихся ловушками для фотогенерированных носителей тока [5]. Поэтому существенный научный и практический ин-

терес представляет замена цинка на магний в структуре $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. Электронное строение ионов Cu^+ и Mg^{2+} различно (18-электронная внешняя оболочка Cu^+ и 8-электронная оболочка благородного газа для Mg^{2+}). Атомные номера меди и магния существенно различаются: 29 и 12 соответственно. Кроме того, соединения магния отличаются более высокой ионностью по сравнению с аналогичными соединениями цинка. Так, соединение $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$ имеет ширину запрещенной зоны 1.7 эВ [6], что значительно выше, чем 1.0 эВ у $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. Безусловно, соединение $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$ (CMTSe) перспективно в качестве материала для солнечных элементов. Отметим, что магний, как и цинк, является широко распространенным элементом, при этом нетоксичным.

Соединение $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$ мало изучено. В работе [6] для $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$ определены параметры тетрагональной решетки: $a = 5.7 \text{ \AA}$, $c = 11.4 \text{ \AA}$, при этом индифференцирование рентгенограммы не проводилось и вследствие низкой точности – до первого знака после точки – такие данные не могут приниматься во внимание. Таким образом, для соедине-

ния $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$ экспериментальные структурные данные отсутствуют. Кристаллографические характеристики $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$ необходимы, поскольку это полупроводниковое соединение применяется для получения термоэлектрических материалов [6, 7].

Далее, медьдефицитные твердые растворы $\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$ могут представить интерес для получения поглощающего слоя тонкопленочных солнечных батарей, поскольку, если судить по аналогии с материалами CIGS [8] и CZTS [9], недостаток меди может обуславливать нужные свойства – необходимый p -тип проводимости, а также повышать электропроводность материала.

Целью настоящей работы являются синтез, установление фазового состава, определение кристаллографических и люминесцентных характеристик четверного соединения $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$ и медьдефицитных твердых растворов на его основе ($\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез поликристаллических образцов $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$ и $\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$ проводили в два этапа. На первом этапе требуемые количества меди, магния, олова, селена отжигали в вакуумированных ($p_{\text{ост}} = 2 \times 10^{-3}$ мм рт. ст.) графитизированных кварцевых ампулах при температуре 750°C в течение 48 ч. Использовали Cu, Sn, Se марки 5N и магний с содержанием 99.9%. Для предотвращения взрыва в процессе синтеза нагрев до указанной температуры проводили со скоростью $1^\circ\text{C}/\text{мин}$. После вскрытия ампул их содержимое растирали в агатовой ступке, вновь запаивали под вакуумом и проводили гомогенизирующий отжиг при температуре 650°C в течение 600 ч.

Фазовый состав полученных образцов исследовали методом рентгенофазового анализа, съемку проводили на дифрактометре ДРОН-4 (излучение $\text{CuK}\alpha_1$). При обработке дифрактограмм использовали комплекс программного обеспечения WinX^{POW}.

Плотность определяли пикнометрически в бромформе квалификации “х.ч.”, дважды перенанном.

Спектры катодолюминесценции (КЛ) записывали при 78 К. Возбуждение люминесценции проводили импульсным электронным пучком с энергией 40 кэВ. Спектры КЛ регистрировали монохроматором ДФС-13. Погрешность в определении длины волны в спектре составила ± 1 нм, а погрешность в расчете энергии фотонов – 0.01 эВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Образцы $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$ и $\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$ – кристаллические вещества черного цвета, устойчивые по отношению к воде и воздуху при комнатной температуре.

Кристаллографические характеристики соединения $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$ и твердых растворов $\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$

Соединение $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$. На рентгенограмме четверного соединения $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$ все линии проиндексированы (с использованием 26 линий на рентгенограмме) в тетрагональной сингонии (табл. 1). На рентгенограмме не обнаружены линии примесных фаз. Впервые определены с достаточно высокой точностью параметры тетрагональной элементарной ячейки соединения $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$: $a = 5.721(3)$, $c = 11.435(5)$ Å, $V = 374.31(6)$ Å³. Сверхструктурные линии на дифрактограммах не обнаружены. Пикнометрическая плотность $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$ составила 5.188 ± 0.007 г/см³. Из полученных данных рассчитано число формульных единиц $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$ в элементарной ячейке $Z = 1.9993 \approx 2$, что соответствует структуре как кестерита, так и станнита. Рентгеновская плотность равна 5.197 г/см³.

По имеющимся на рентгенограмме рефлексам $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$ определена пр. гр. $I\bar{4}2m$. На рентгенограмме $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$ имеется линия $00l$, где l – четное число, не кратное четырем и равное 2; в случае родственной пр. гр. $I\bar{4}2d$ такая линия запрещена. Далее, в случае пр. гр. $I\bar{4}2d$ из линий hhl разрешены только те, для которых сумма $2h + l$ кратна 4, а для $I\bar{4}2m$ из линий hhl разрешены, кроме того, те линии, где сумма $2h + l$ является четным числом, не кратным 4, а именно – линии 114, 222, 118, 226. Таким образом, на рентгенограмме соединения $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$ имеются линии с индексами 002, 114, 222, 226, 118, что однозначно свидетельствует о пр. гр. $I\bar{4}2m$ для структуры $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$. Таковую пр. гр. имеют и кестерит, и станнит. Выбор в пользу решетки типа кестерита основывается на следующем.

Известно, что соединение $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ имеет структуру кестерита [1]. В кристаллической решетке соединения $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ наблюдается разупорядочение: часть атомов меди входит в подрешетку цинка, а часть атомов цинка – в подрешетку меди [1]. Для соединения $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ структура кестерита считается более стабильной (по сравнению со структурой станнита) вследствие указанного катионного беспорядка в слое Cu–Zn [1]. Мы

Таблица 1. Индексирование рентгенограммы четверного соединения $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$

| $I, \%$ | $d_{\text{эксп}}, \text{\AA}$ | hkl | $10^4/d_{\text{эксп}}^2 (Q_{\text{эксп}})$ | $10^4/d_{\text{расч}}^2 (Q_{\text{расч}})$ | $\Delta = (Q_{\text{эксп}} - Q_{\text{расч}})$ |
|---------|-------------------------------|-----------------|--|--|--|
| 1 | 5.717 | 0 0 2 | 306.09 | 305.98 | +0.11 |
| 2.5 | 5.113 | 1 0 1 | 382.17 | 382.29 | -0.12 |
| 1.5 | 4.043 | 1 1 0 | 611.78 | 611.61 | +0.17 |
| 100 | 3.3017 | 1 1 2 | 917.28 | 917.42 | -0.14 |
| 3 | 3.1721 | 1 0 3 | 994.03 | 993.92 | +0.11 |
| 1 | 2.5579 | 2 0 2 | 1529.4 | 1529.2 | +0.2 |
| 2.5 | 2.3332 | 2 1 1 | 1604.6 | 1605.0 | -0.4 |
| 1 | 2.1268 | 1 1 4 | 1836.1 | 1835.5 | +0.4 |
| 1.5 | 2.4960 | 1 0 5 | 2218.4 | 2217.9 | +0.5 |
| 86 | 2.0218 | 2 2 0; 2 0 4 | 2446.9 | 2446.4 2447.2 | +0.5 -0.3 |
| 1.5 | 1.9065 | 2 2 2 | 2751.9 | 2752.4 | -0.5 |
| 0.5 | 1.8801 | 3 0 1 | 2828.2 | 2828.6 | -0.4 |
| 0.5 | 1.8078 | 3 1 0 | 3058.7 | 3058.1 | +0.6 |
| 41 | 1.7246 | 3 1 2 1 1 6; | 3364.3 | 3363.8 3364.6 | +0.5 -0.3 |
| 1.5 | 1.7050 | 3 0 3 | 3441.4 | 3440.8 | +0.6 |
| 4 | 1.6480 | 2 2 4 | 3671.4 | 3670.4 | +1.0 |
| 1 | 1.5292 | 3 1 4 | 4280.9 | 4282.0 | -1.1 |
| 0.5 | 1.4641 | 3 2 3 | 4662.7 | 4663.9 | -1.2 |
| 7.5 | 1.4303 | 4 0 0; 0 0 8 | 4894.4 | 4892.8 4896.0 | +1.6 -1.6 |
| 1.5 | 1.3870 | 2 2 6 | 5199.7 | 5200.6 | -0.9 |
| 1 | 1.3439 | 1 1 8 | 5508.3 | 5507.6 | +0.9 |
| 13 | 1.3121 | 3 3 2; 3 1 6 | 5811.2 | 5810.4 5812.0 | +0.8 -0.8 |
| 1 | 1.2769 | 4 2 0 | 6112.7 | 6111.7 | +1.0 |
| 1 | 1.2481 | 4 2 2 | 6416.6 | 6417.6 | -0.9 |
| 13 | 1.1676 | 4 2 4 | 7341.2 | 7340.1 | +1.1 |
| 6.5 | 1.1010 | 3 3 6 | 8257.4 | 8258.4 | -1.0 |

Таблица 2. Сравнение относительных интенсивностей слабых линий на дифрактограммах соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$ и твердого раствора $\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$ с $x = 0.15$

| hkl | Относительные интенсивности линий | | |
|-------|-----------------------------------|------------------------------|--|
| | $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ | $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$ | $\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$ ($x = 0.15$) |
| 002 | 1 | 1 | 1 |
| 101 | 3.5 | 2.5 | 2.5 |
| 110 | 2 | 1.5 | 2 |
| 103 | 3 | 3 | 2.5 |
| 202 | 1 | 1 | 1 |
| 211 | 3.5 | 2.5 | 2.5 |
| 114 | 1 | 1 | 1 |
| 105 | 2 | 1.5 | 1.5 |
| 222 | 1 | 1.5 | 1 |
| 301 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| 310 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| 303 | 2 | 1.5 | 1.5 |
| 314 | 1 | 1 | 1 |
| 323 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| 226 | 1 | 1.5 | 1 |
| 118 | 0.5 | 1 | 1 |

Таблица 3. Содержание Cu^+ , Cu^{2+} и V_{Cu} в кристаллической решетке твердых растворов $\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$

| x | Содержание, доли | | |
|------|------------------|------------------|-----------------|
| | Cu^+ | Cu^{2+} | V_{Cu} |
| 0 | 2 | 0 | 0 |
| 0.05 | 1.90 | 0.05 | 0.05 |
| 0.10 | 1.80 | 0.10 | 0.10 |
| 0.15 | 1.70 | 0.15 | 0.15 |

сравнили интенсивности слабых линий на рентгенограммах соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ и $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$. Обнаружено, что интенсивность слабых линий, которые и характеризуют структуру кестерита, приблизительно равны для этих двух соединений (табл. 2): можно полагать, что соединение $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$ также имеет структуру кестерита. Доказательством принадлежности структуры $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$ к типу кестерита служит сравнение отношения интенсивностей двух самых ярких линий на рентгенограммах: $Q = I_{220,204} : I_{112}$. Для $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$ Q равно 0.85 (табл. 1), для $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (типа кестерита) $Q = 0.90$, а в случае решетки типа станнита значение Q не превышает 0.4. На рис. 1а представлена кристаллическая структура $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ в случае полного упорядочения [1, 4], а на рис. 1б – структура $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ с антиструктурными дефектами Cu_{Zn} , Zn_{Cu} [1, 4], которые возникают, когда атомы меди и цинка находятся на кратчайшем расстоянии друг от друга, т.е. в первую очередь в слое $\text{Cu}-\text{Zn}$ [1, 4]. На рис. 1в представлена возможная структура $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$ – по аналогии со структурой соединения $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$; здесь изображены дефекты Cu_{Mg} , Mg_{Cu} .

Твердые растворы $\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$. Параметры тетрагональной элементарной ячейки $\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$ уменьшаются при увеличении x . Для $\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$ установлена пр. гр. $I\bar{4}2m$. Обнаружено, что интенсивности слабых линий приблизительно равны для $\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (табл. 2): можно полагать, что твердые растворы $\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$ также имеют структуру кестерита. Доказательством принадлежности структуры $\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$ к типу кестерита также служит сравнение отношения интенсивностей двух самых сильных линий на рентгенограммах: $Q = 0.86$ для $\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$ с $x = 0.15$, $Q = 0.90$ для $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (кестерит) (для решетки типа станнита $Q < 0.4$). Параметры элементарной ячейки $\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$ с $x = 0.15$ составляют $a = 5.709$ (3) Å, $c = 11.415$ (5) Å, $V = 372.21$ (6) Å³. В кристаллической решетке $\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$ образуются вакансии V_{Cu} (□). Для сохранения электронейтральности кристалла на z вакансий в подрешетке меди z атомов меди приобретают степень окисления 2+ (табл. 3). Поэтому формулу твердых растворов $\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$ следует представить в виде $\text{Cu}_{2-y}^{+}\text{Cu}_{y/2\text{Cu}^{2+}}^{2+}\text{MgSnSe}_4$ ($0 < y \leq 0.10$), $y = x/1.5$.

Отмеченное выше уменьшение параметров элементарной ячейки $\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$ объясняется тем, что Cu^{2+} имеет меньший радиус, чем Cu^+ [3].

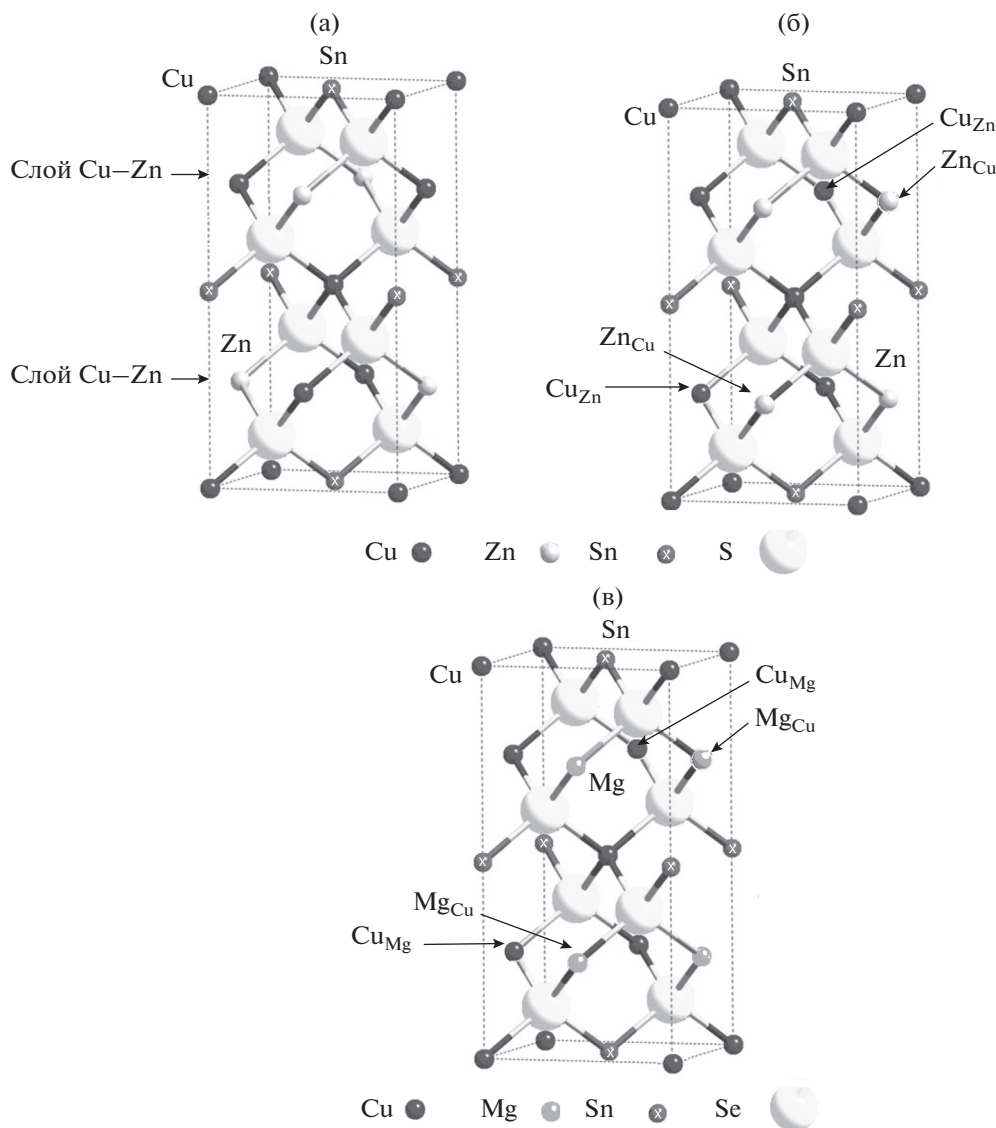


Рис. 1. Кристаллическая структура $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ в случае полного упорядочения [1, 4] (а), структура $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ с антиструктурными дефектами Cu_{Zn} , Zn_{Cu} [1, 4] (б) и возможная структура $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$ с антиструктурными дефектами Cu_{Mg} , Mg_{Cu} (в).

Таким образом, в кристаллических решетках $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$ и $\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$ происходит разупорядочение: часть атомов меди входит в подрешетку магния, а часть атомов магния – в подрешетку меди. Это обусловлено тем, что радиусы ионов Cu^+ и Mg^{2+} для координационного числа 4 близки: 0.74 и 0.71 Å соответственно [3] (каждый из ионов меди, магния, олова, селена в структуре кестерита тетраэдрически окружен ионами противоположного знака).

Спектры катодолюминесценции. В спектрах КЛ при 78 К соединения $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$ и твердых растворов $\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$ ($0 < x \leq 0.15$) не обнаружены экситонные линии, которые однозначно свиде-

тельствовали бы о точном значении ширины запрещенной зоны E_g . В спектре КЛ (рис. 2) $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$ имеется полоса 1.39 эВ, отвечающая энергетическим уровням внутри запрещенной зоны, т.е. $E_g \geq 1.39$ эВ: соединение $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$ значительно более широкозонное, чем его цинковый аналог $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ($E_g = 1.0$ эВ). В кристаллической структуре соединения $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$ происходит разупорядочение: часть атомов меди переходит из медной подрешетки в подрешетку магния с образованием дефекта Cu_{Mg} (атомы меди на местах Mg; акцептор), а часть атомов магния переходит в подрешетку меди, образуя дефект Mg_{Cu} (донор). Полоса 1.39 эВ обусловлена

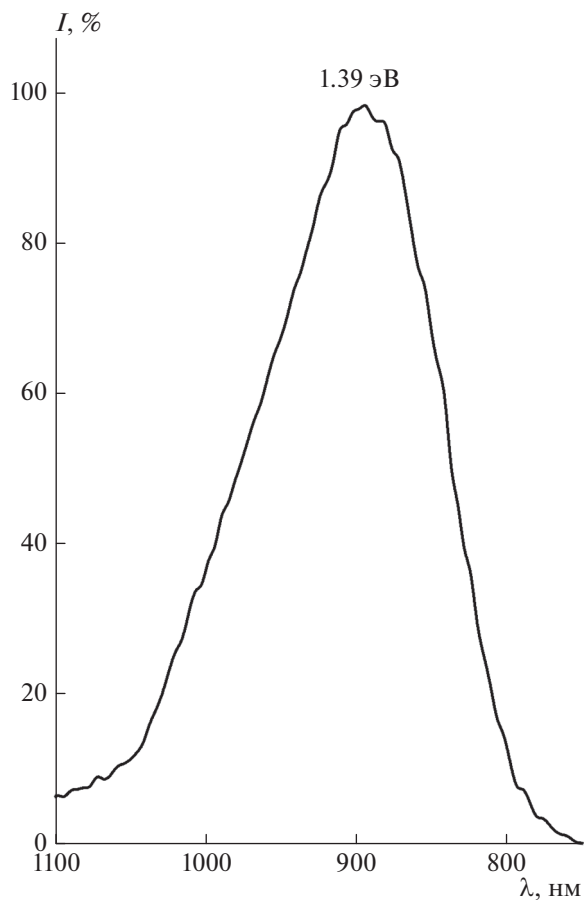


Рис. 2. Спектр КЛ четверного соединения $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$ при 78 К.

тем, что дефекты Cu_{Mg} и Mg_{Cu} создают близко расположенные энергетические уровни в запрещенной зоне, что приводит к образованию широкой полосы 1.39 эВ (рис. 2).

В спектре КЛ (78 К) твердого раствора $\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$ с $x = 0.15$ (рис. 3) наблюдается полоса с максимумом 1.34 эВ кроме полосы 1.39 эВ, рассмотренной выше. Полоса 1.34 эВ связана с наличием меди в степени окисления 2+: Cu^{2+} на местах Cu^+ создает положительно заряженный дефект, который связывается с отрицательно заряженной вакансией меди V_{Cu} в ассоциат дефектов $\text{Cu}^{2+} \cdot V_{\text{Cu}}$. Концентрация вакансий в подрешетке меди равна концентрации Cu^{2+} (табл. 3), эти концентрации велики, следовательно, преобладающими дефектами при 78 К являются ассоциаты дефектов $\text{Cu}^{2+} \cdot V_{\text{Cu}}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые определены кристаллографические характеристики четверного соединения $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$ и

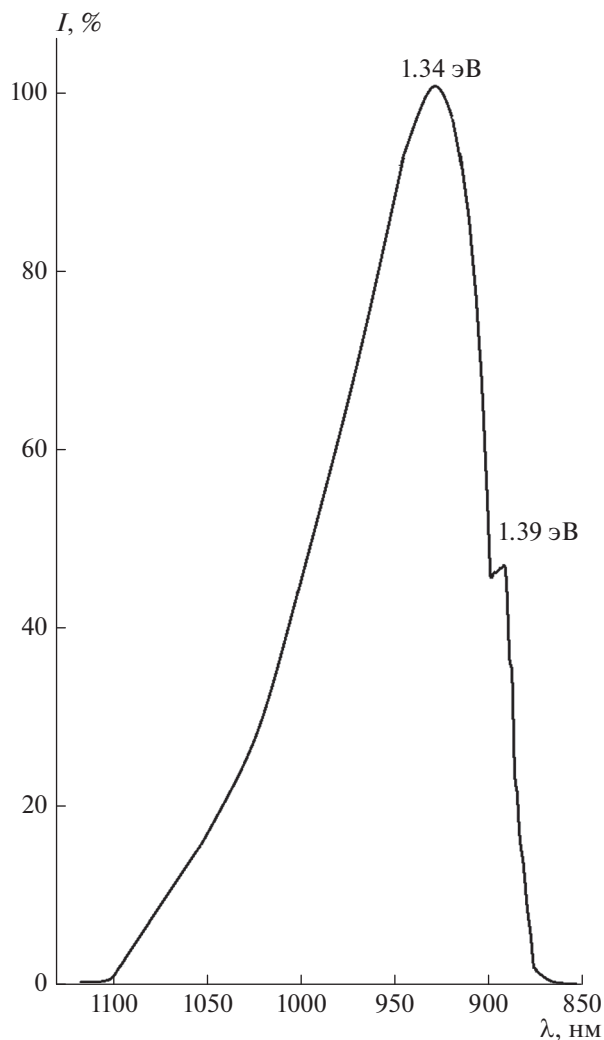


Рис. 3. Спектр КЛ твердого раствора $\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$ с $x = 0.15$ при 78 К.

твердых растворов $\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$ ($0 < x \leq 0.15$). В кристаллических решетках $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$ и $\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$ происходит разупорядочение: часть атомов меди входит в подрешетку магния, а часть атомов магния — в подрешетку меди. Различие в электронной структуре ионов Cu^+ и Mg^{2+} приводит к большей степени ионности и более высокому значению ширины запрещенной зоны соединения $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$ по сравнению с аналогичным соединением $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$.

Впервые установлено, что в спектрах КЛ при 78 К $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$ полоса с максимумом 1.39 эВ, по всей вероятности, обусловлена антиструктурными дефектами Cu_{Mg} и Mg_{Cu} , образующимися при замещении атомов между медной и магниевой подрешетками в кестеритной структуре, а в спектре твердых растворов $\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$ кроме полосы

1.39 эВ имеется полоса с максимумом 1.34 эВ, обусловленная преобладающими дефектами – ассоциатами $\text{Cu}^{2+} \cdot V_{\text{Cu}}$. Образование указанных дефектов необходимо учитывать при анализе электрофизических и оптических свойств образцов на основе $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках госзадания № АААА-А19-119070790003-7.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ракитин В.В., Новиков Г.Ф.* Солнечные преобразователи третьего поколения на основе четверных соединений меди со структурой кестерита // Успехи химии. 2017. Т. 86. № 2. С. 99–112.
2. *Ито К.* Copper Zinc Tin Sulfide Based Thin Film Solar Cells. West Sussex: John Wiley & Sons, 2014. 413 p.
3. Handbook of Chemistry and Physics / Ed Lide D.R. Boca Raton: CRC Press, 2005. 2660 p.
4. *Schorr S.* The Crystal Structure of Kesterite Type Compounds: A Neutron and X-Ray Diffraction Study // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2011. V. 95. P. 1482–1488.
5. *Zhong B., Tse K., Zhang Y.Y. et al.* Induced Effects by the Substitution of Zn in $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$ (X = S and Se) // Thin Solid Films. 2016. V. 603. P. 224–239.
6. *Kumar V.P., Guilmeau E., Raveau B. et al.* A New Wide Band Gap Thermoelectric Quaternary Selenide $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$ // J. Appl. Phys. 2015. V. 118. P. 155101-1–155101-8.
7. *Sharma S., Kumar P.* Quaternary Semiconductors $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$ as Potential Thermoelectric Materials // J. Phys. Commun. 2017. V. 1. P. 045014-1–P. 045014-8.
8. *Гапанович М.В., Один И.Н., Рабенюк Е.В. и др.* Особенности дефектной структуры и процессов гибели фотогенерированных носителей тока в халькопиритных твердых растворах $\text{Cu}_{1-x}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ ($0 \leq x \leq 0.30$) // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 7. С. 694–698.
9. *Гапанович М.В., Один И.Н., Чукичев М.В. и др.* Структурные данные и люминесцентные свойства твердых растворов $\text{Cu}_{2-x}\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_{2-x}\text{Zn}_{1+0.5x}\text{SnS}_4$ // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 9. С. 943–947.