

ISSN 1561-8358 (Print)

ISSN 2524-244X (Online)

<https://doi.org/10.29235/1561-8358-2026-71-3-243-254>

УДК 538.911;538.958;621.383



Оригинальная статья

**В. В. Хорошко^{1*}, С. А. Мигалевич¹, Е. В. Лоско^{1,3}, Т. Н. Осмоловская^{1,2},
В. Ф. Гременок^{1,2}, И. И. Кузьмар¹, А. В. Станчик²**

¹Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки 6, 22013, Минск, Республика Беларусь

²ГО «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению»,
ул. П. Бровки 19, 220072, Минск, Республика Беларусь

³ОАО «НИИЭВМ», ул. М. Богдановича, 155, 220040,
Минск, Республика Беларусь

**ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Cu₂CoGeS₄, Cu₂CoGeSe₄, Cu₂CoSnS₄, Cu₂CoSnSe₄:
СИНТЕЗ, СТРУКТУРНЫЕ, ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Аннотация. Представлены результаты синтеза поликристаллических образцов соединений Cu₂CoGeS₄, Cu₂CoGeSe₄, Cu₂CoSnS₄, Cu₂CoSnSe₄ и исследования их структурных и термоэлектрических свойств. Для каждого образца определены параметры элементарной ячейки, температура плавления, рассчитаны скорость звука, рентгеновская плотность и температура Дебая. Установлено, что соединения Cu₂CoGeS₄, Cu₂CoSnS₄, Cu₂CoSnSe₄ кристаллизуются в тетрагональной структуре станнита с соотношением $a/c \sim 2$; Cu₂CoGeSe₄ – в орторомбической структуре. Термоэлектрические свойства исследованных соединений закономерно изменяются в температурном диапазоне 298–523 К. Коэффициент Зеебека возрастает с температурой для всех соединений, при этом минимальные значения в ряду демонстрирует Cu₂CoSnSe₄ (135 → 195 мкВ/К), максимальные – Cu₂CoGeS₄ и Cu₂CoSnS₄ (307 → 384 мкВ/К соответственно). Удельное электросопротивление монотонно снижается: от 0,92 (Cu₂CoSnSe₄) – 3,41 (Cu₂CoSnS₄) Ом · см при 298 К до 0,13 (Cu₂CoSnSe₄) – 0,35 (Cu₂CoSnS₄) Ом · см при 523 К. Теплопроводность изменяется с 2,12 (Cu₂CoGeSe₄) по 3,50 (Cu₂CoSnS₄) Вт/(м · К) при 298 К и 1,80 (Cu₂CoGeSe₄) – 3,70 (Cu₂CoGeS₄) Вт/(м · К) при 523 К. Высокие значения коэффициента Зеебека, низкое электросопротивление и теплопроводность при повышенных температурах указывают на перспективность данных соединений для применения в термоэлектрических преобразователях. Соединения Cu₂CoGeS₄, Cu₂CoGeSe₄, Cu₂CoSnS₄, Cu₂CoSnSe₄ состоят из нетоксичных и широкодоступных элементов, что отвечает современным требованиям к экологичности термоэлектрических материалов и открывает возможности для их практического использования в термоэлектрических устройствах.

Ключевые слова: четверные полупроводниковые соединения, Рамановская спектроскопия, кристаллическая структура, термоэлектрические свойства, термоэлектрические материалы

Благодарности: работа выполнена в рамках проекта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований Т25-056 «Получение полупроводниковых материалов Cu₂Co(Sn,Ge)(S,Se)₄ и исследование их физических свойств» и в рамках Государственной программы научных исследований «Современное материаловедение, перспективные материалы и новые технологии» на 2026–2030 годы.

Конфликт интересов: авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Информация об авторах: Хорошко Виталий Викторович – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой проектирования информационно-компьютерных систем Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники, <https://orcid.org/0000-0002-5351-9397>, e-mail: khoroshko@bsuir.by; Мигалевич Сергей Александрович – старший преподаватель, начальник Центра информатизации и инновационных разработок Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники, <https://orcid.org/0000-0003-2205-3042>, e-mail: migalevich@bsuir.by; Лоско Елена Владимировна – инженер ОАО «НИИЭВМ», аспирант Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники, e-mail: elosko17@gmail.com; Осмоловская Татьяна Николаевна – младший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории 2.2. «Импульсный электролиз и многокомпонентные материалы» Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники, аспирант Научно-практического центра Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, <https://orcid.org/0009-0002-2733-1574>, e-mail: otn@bsuir.by; Гременок Валерий Феликсович – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией физики полупроводников Научно-практического центра Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, <https://orcid.org/0000-0002-3442-5299>, e-mail: gremenok@physics.by; Кузьмар Инна Иосифовна – кандидат технических наук, доцент, заведующий научно-исследовательской лабораторией 2.2. «Импульсный электролиз и многокомпонентные материалы» Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники, <https://orcid.org/0000-0002-9903-5531>, e-mail: kuzmar@bsuir.by;

* Автор, ответственный за переписку / Corresponding author.

Станчик Алена Викторовна – кандидат фізіка-матэматычных навук, доцент, вядучы навучны супрацоўнік Научно-практычнага цэнтру Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі па матэрыялаведэнню, <https://orcid.org/0000-0001-8222-8030>, e-mail: stanchik@physics.by

Вклад авторов: Хорошко Виталий Викторович – постановка задачи, разработка температурно-временных режимов, изготовление ампул, синтез образцов и анализ экспериментальных результатов, подготовка статьи; Мигалевич Сергей Александрович – контроль параметров технологических сред в период синтеза, измерение свойств образцов, анализ экспериментальных данных; Лоско Елена Владимировна – контроль параметров технологических сред в период синтеза, измерение свойств образцов, обработка и обобщение экспериментальных данных, подготовка статьи; Осмоловская Татьяна Николаевна – контроль параметров технологических сред в период синтеза, измерение свойств образцов, обработка и обобщение экспериментальных данных, анализ результатов; Гременок Валерий Феликсович – измерение свойств образцов, обработка экспериментальных данных; Кузьмар Инна Иосифовна – обработка экспериментальных данных, подготовка статьи; Станчик Алена Викторовна – измерение свойств образцов, подготовка статьи.

Для цитирования: Полупроводниковые соединения $\text{Cu}_2\text{CoGeSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{CoGeSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$: синтез, структурные, термоэлектрические свойства / В. В. Хорошко, С. А. Мигалевич, Т. Н. Осмоловская [и др.] // Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя фізіка-тэхнічных навук. – 2026. – Т. 71, № 3. – С. 243–254. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2026-71-3-243-254>

Поступила в редакцию: 19.03.2026

Доработанный вариант: 06.08.2026

Утверждена к публикации: 02.09.2026

Подписана в печать: 16.09.2026

Original article

Vitaly V. Khoroshko^{1*}, Sergey A. Migalevich¹, Elena V. Losko^{1,3}, Tatyana N. Osmolovskaya^{1,2},
Valery F. Gremenok^{1,2}, Inna I. Kuzmar¹, Aliona V. Stanchik²

¹Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,
6, P. Brovka St., 220013, Minsk, Republic of Belarus

²Scientific and Practical Material Research Center of the National Academy of Sciences of Belarus,
19, P. Brovka St., 220072, Minsk, Republic of Belarus

³OJSC “NIEVM”, 155, M. Bogdanovicha St., 220040, Minsk, Republic of Belarus

SEMICONDUCTING COMPOUNDS $\text{Cu}_2\text{CoGeSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{CoGeSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$: SYNTHESIS, STRUCTURAL, AND THERMOELECTRIC PROPERTIES

Abstract. In this paper we report on the synthesis of polycrystalline $\text{Cu}_2\text{CoGeSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{CoGeSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$, and $\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$ compounds and the investigation of their structural and thermoelectric properties. For each sample, the unit cell parameters and melting temperature were determined, and the sound velocity, X-ray density, and Debye temperature were calculated. $\text{Cu}_2\text{CoGeSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$ crystallize in a tetragonal stannite structure ($a/c \approx 2$), $\text{Cu}_2\text{CoGeSe}_4$ exhibits an orthorhombic structure. The thermoelectric properties of the compounds researched change in a predictable manner over the range 298–523 K. The Seebeck coefficient increases with temperature for all compounds; $\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$ exhibits the lowest values in the series (135→195 $\mu\text{V/K}$), whilst $\text{Cu}_2\text{CoGeSe}_4$ and $\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$ exhibit the highest (307→384 $\mu\text{V/K}$, respectively). The specific electrical resistivity decreases monotonically: from 0.92 ($\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$) to 3.41 ($\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$) $\Omega \cdot \text{cm}$ at 298 K to 0.13 ($\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$) – 0.35 ($\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$) $\Omega \cdot \text{cm}$ at 523 K. Thermal conductivity varies from 2.12 ($\text{Cu}_2\text{CoGeSe}_4$) to 3.50 ($\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$) $\text{W/(m} \cdot \text{K)}$ at 298 K and 1.80 ($\text{Cu}_2\text{CoGeSe}_4$) – 3.70 ($\text{Cu}_2\text{CoGeSe}_4$) $\text{W/(m} \cdot \text{K)}$ at 523 K. The high Seebeck coefficient values combined with low electrical resistivity at elevated temperatures indicate the potential of these compounds for thermoelectric converter applications. The compounds $\text{Cu}_2\text{CoGeSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{CoGeSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$, and $\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$ consist of non-toxic and earth-abundant elements, which meets modern eco-friendliness requirements for thermoelectric materials and opens up possibilities for their practical use in thermoelectric devices.

Keywords: quaternary semiconductor compounds, Raman spectroscopy, crystal structure, thermoelectric properties, thermoelectric materials.

Acknowledgments: this work was carried out within the framework of the project T25-056 “Synthesis of $\text{Cu}_2\text{Co}(\text{Sn,Ge})(\text{S,Se})_4$ semiconductor materials and investigation of their physical properties” of the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research, and by the State Research Program “Advanced Materials Science, Promising Materials and New Technologies” for 2026–2030.

Conflict of interest: the authors declare that there is no conflict of interest.

Information about the authors: Vitaly V. Khoroshko – Cand. Sci. (Engineering), Associate Professor, Head of the Department of Information and Computer Systems Design at Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, <https://orcid.org/0000-0002-5351-9397>, e-mail: khoroshko@bsuir.by; Sergey A. Migalevich – Senior Lecturer, Head of the Center for Engineering and Innovative Development at Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, <https://orcid.org/0000-0003-2205-3042>, e-mail: migalevich@bsuir.by; Elena V. Losko – Engineer at OJSC “NIEVM”, Postgraduate Student at Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, e-mail: elosko17@gmail.com; Tatyana N. Osmolovskaya – Junior Researcher of the Research Laboratory 2.2 “Pulse Electrolysis and Multicomponent Materials” at Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Postgraduate Student at Scientific-Practical Materials Research

Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, <https://orcid.org/0009-0002-2733-1574>, e-mail: otn@bsuir.by; *Valery F. Gremenok* – Dr. Sci. (Physics and Mathematics), Professor, Head of the Laboratory of Semiconductor Physics at Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, <https://orcid.org/0000-0002-3442-5299>, e-mail: gremenok@physics.by; *Inna I. Kuzmar* – Cand. Sci. (Engineering), Associate Professor, Head of the Research Laboratory 2.2 “Pulse Electrolysis and Multicomponent Materials” at Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, <https://orcid.org/0000-0002-9903-5531>, e-mail: kuzmar@bsuir.by; *Aliona V. Stanchik* – Cand. Sci. (Physics and Mathematics), Associate Professor, Leading Researcher at Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, <https://orcid.org/0000-0001-8222-8030>, e-mail: stanchik@physics.by

Contribution of the authors: *Vitaly V. Khoroshko* – formulation of the research problem, development of temperature-time profiles, preparing ampoules, synthesis of samples and analysis of experimental results, preparation of the article; *Sergey A. Migalevich* – monitoring of process medium parameters during synthesis, measurement of sample properties, analysis of experimental data; *Elena V. Losko* – monitoring of process environment parameters during synthesis, measurement of sample properties, processing and summarisation of experimental data, preparation of the article; *Tatyana N. Osmolovskaya* – monitoring of process environment parameters during synthesis, measurement of sample properties, processing and summarisation of experimental data, analysis of results; *Valery F. Gremenok* – measurement of sample properties, processing of experimental data; *Inna I. Kuzmar* – processing of experimental data, preparation of the article; *Aliona V. Stanchik* – measurement of sample properties, preparation of the article.

For citation: Khoroshko V. V., Migalevich S. A., Losko E. V., Osmolovskaya T. N., Gremenok V. F., Kuzmar I. I., Stanchik A. V. Semiconducting compounds $\text{Cu}_2\text{CoGeS}_4$, $\text{Cu}_2\text{CoGeSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$: synthesis, structural, and thermoelectric properties. *Vesti Natsyonal'noi akademii nauk Belarusi. Seriya fizika-tekhnichnykh nauk* = *Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2026, vol. 71, no. 3, pp. 243–254 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2026-71-3-243-254>

Received: 19.03.2026

Modified: 06.08.2026

Approved for publication: 02.09.2026

Signed to the press: 16.09.2026

Введение. Преобразование тепла в электрическую энергию рассматривается научным сообществом как одно из приоритетных направлений развития современной энергетики и материаловедения, поскольку оно позволяет одновременно повысить энергоэффективность технических систем и снизить экологическую нагрузку. Практическое внедрение термоэлектрических модулей по-прежнему ограничено их сравнительно низкой эффективностью, что в значительной степени обусловлено фундаментальными ограничениями термоэлектрических материалов [1; 2]. В связи с этим перспективным направлением является применение новых соединений, сочетающих приемлемые термоэлектрические характеристики с отсутствием токсичных компонент, доступностью элементарных составляющих, малой плотностью и высокой химико-термической стабильностью, что соответствует современным промышленным требованиям.

Типичные термоэлектрические соединения – Bi_2Te_3 , PbTe , GeTe – показывают высокие значения добротности (до 1,0–2,5), однако их широкое применение ограничивается токсичностью теллура и свинца и высокой стоимостью германия, что стимулирует поиск альтернативных материалов на основе распространенных и нетоксичных элементов. На этом фоне четверные соединения выглядят перспективной альтернативой.

Четверные соединения $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{II}}\text{C}^{\text{IV}}\text{X}^{\text{VI}}_4$ (B – Zn, Mn, Co, Cd, Fe; C – Sn, Ge, Si; X – S, Se) исследуются активно в связи с возможностью реализации на их основе широкого класса устройств: активный слой фотоэлектрических преобразователей, транспортный слой p -типа для перовскитных солнечных элементов, термоэлектрические преобразователи и др. [3–10]. Среди указанного класса материалов наиболее исследованными являются кестериты $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Ge}, \text{Sn})(\text{S}, \text{Se})_4$, на основе которых получены солнечные элементы с КПД более 12,5 % [11]. Вместе с тем значительным потенциалом применения в области термоэлектрического преобразования энергии обладают соединения, в которых позиция B^{II} занята переходными металлами, в частности кобальтом [5; 6; 12].

Среди кобальтсодержащих соединений термоэлектрическая эффективность (ZT) для $\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$ (CCoTSe) достигает значения 0,75 при 773 К, для $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ (CCoTS) и $\text{Cu}_2\text{CoGeS}_4$ (CCoGS) $ZT \approx 0,2$. Для $\text{Cu}_2\text{CoGeSe}_4$ (CCoGSe) коэффициент добротности равен приблизительно 0,55 при 773 К [5; 6; 12].

К моменту публикации вышеуказанный класс соединений исследован недостаточно подробно. Имеющиеся в литературных источниках данные по коэффициенту Зеебека, электропроводности и теплопроводности изучены лишь частично, а для соединений, в составе которых

есть германий, систематические измерения в литературе практически отсутствуют [1; 2; 8; 13], что и определило цель данной работы.

Материалы и методики исследования. Синтез образцов осуществлялся из элементарных компонентов Cu, Ge, Sn, Se, S чистотой 99,999 % и Co чистотой 99,99 % в предварительно подготовленных кварцевых ампулах. Сера и селен дополнительно очищались сублимацией. Кварцевые ампулы предварительно протравливались и подвергались термической обработке в печи при $T = 1273$ K в течение 6 ч. Масса синтезируемых кристаллов составляла 15–20 г.

Для синтеза образцов применялся однотемпературный метод. Элементарные компоненты закладывались в соотношении 2 : 1 : 1 : 4 с небольшим избытком серы/селена для создания давления ненасыщенных паров в ампуле до 5 атм [14]. Внутренние ампулы размещались в наружные, большие по внутреннему диаметру на 2 мм.

Вакуумированные до $\sim 10^{-3}$ Па ампулы помещались в трубчатую вертикальную печь, в зону с небольшим (~ 20 –30 K) повышающим градиентом к верху ампулы для предотвращения диссоциации. Последовательность температурно-временных режимов представлена на рис. 1. Приведенные режимы относятся прежде всего к синтезу образцов, содержащих серу, обладающую давлением насыщенных паров, существенно превышающим предел прочности кварца при достижении температуры синтеза [14].

При изотермических выдержках $T = 848$ K и по достижении температуры синтеза проводилось вибрационное перемешивание в течение 30 мин. Температура синтеза выбиралась исходя из имевшихся к моменту проведения исследований в литературе сведений по точкам плавления соединений $\text{Cu}_2\text{CoGeS}_4$, $\text{Cu}_2\text{CoGeSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$ [15]. В образцах с халькогеном Se быстрый нагрев осуществлялся до 1023 K, и лишь после этого следовала выдержка.

После завершения синтеза полученные образцы извлекались из ампул, перемалывались в мелкую фракцию и повторно переплавлялись в вакуумированных ампулах при тех же температурах, но с последующей более низкой скоростью охлаждения 2 K/мин. Далее следовал гомогенизирующий отжиг в течение 300 ч при $T = 1023$ K для $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{CoGeS}_4$, $\text{Cu}_2\text{CoGeSe}_4$, а для $\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$ – при $T = 973$ K.

Для исследования термоэлектрических характеристик из синтезированных образцов, методом Бриджмена–Стокбаргера в вакуумированных ампулах внутренним диаметром $10 \pm 0,1$ мм выращивались блочные кристаллы исследуемых соединений. Выращивание проводилось в области градиента 20 K/см со скоростью $\sim 0,6$ мм/ч. В стартовой точке ростовой печи устанавливалась температура на 20 K выше установленной температуры плавления, в печи отжига – на 350–400 K ниже стартовой точки. Колебания температуры на управляющей термопаре ростовой печи составляли $\pm 0,2$ K. Полученные образцы нарезались на фрагменты толщиной $3 \pm 0,1$ мм

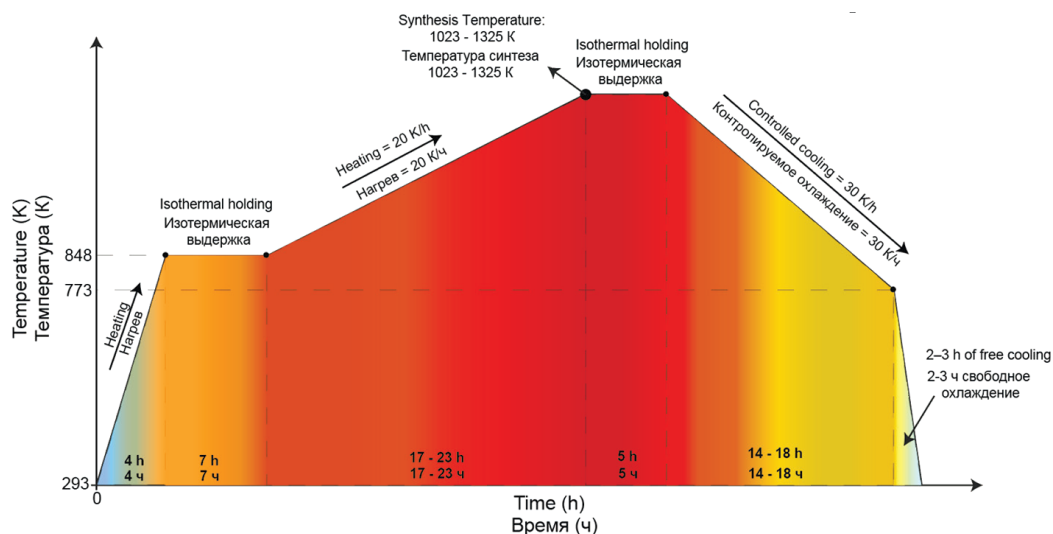


Рис. 1. Температурно-временные режимы синтеза

Fig. 1. Temperature-time synthesis regimes

и подвергались шлифовке/полировке. Омический контакт формировался гальваническим осаждением серебра в дицианоаргентатном электролите при плотности тока $0,9 \text{ А/дм}^2$ в течение 5 мин.

На образцах проводились следующие исследования: кристаллической структуры – на дифрактометре ДРОН-3М (Россия); элементный состав – на электронном растровом микроскопе Hitachi S-4800 (Япония); температур плавления – дифференциальным термическим анализом; спектров комбинационного рассеяния света – 3D сканирующим Рамановским конфокальным микроскопом высокого спектрального разрешения Confotec NR500 (Беларусь), термоэлектрические свойства измерялись по методу Хармана.

Результаты исследования и их обсуждение. Результаты элементного анализа соединения $\text{Cu}_2\text{Co}(\text{Sn,Ge})(\text{S,Se})_4$ приведены в табл. 1. По результатам исследований элементного состава видно, что состав полученных кристаллов близок к расчетным значениям.

Т а б л и ц а 1. Элементный анализ $\text{Cu}_2\text{Co}(\text{Sn,Ge})(\text{S,Se})_4$
 T a b l e 1. Elemental analysis of $\text{Cu}_2\text{Co}(\text{Sn,Ge})(\text{S,Se})_4$

Соединение Compound	Cu, ат. % Cu, at. %		Co, ат. % Co, at. %		Ge, ат. % Ge, at. %		Sn, ат. % Sn, at. %		S, ат. % S, at. %		Se, ат. % Se, at. %	
	Расч. Calc.	Эксп. Exp.	Расч. Calc.	Эксп. Exp.	Расч. Calc.	Эксп. Exp.	Расч. Calc.	Эксп. Exp.	Расч. Calc.	Эксп. Exp.	Расч. Calc.	Эксп. Exp.
$\text{Cu}_2\text{CoGeSe}_4$	25,00	25,16	12,50	12,34	12,50	12,97	—	—	—	—	50,00	45,22
$\text{Cu}_2\text{CoGeS}_4$	25,00	26,40	12,50	13,85	12,50	12,77	—	—	50,00	46,99	—	—
$\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$	25,00	26,78	12,50	12,97	—	—	12,5	12,16	—	—	50,00	48,73
$\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$	25,00	28,07	12,5	12,56	—	—	12,5	12,25	50,0	47,13	—	—

П р и м е ч а н и е: расч. – расчетное значение, эксп. – экспериментально полученное значение.
 N o t e: calc. – calculated value, exp. – experimentally obtained value.

Исследования кристаллической структуры подтвердили, что синтезированные образцы имели тетрагональную структуру станнита ($I-42m$) – CCoGS , CCoTS , CCoTSe и орторомбическую структуру ($F222$) – CCoGSe . Идентификация пиков проводилась по методу Ритвельда (CCoTS (JSPDF № 96-153-3608), CCoTSe (JSPDF № 96-153-3616), CCoGS (JSPDF № 96-153-3605), CCoGSe (JSPDF № 96-153-3612)). Рентгенограммы приведены на рис. 2.

Результаты дифференциального термического анализа (ДТА) образцов представлены на рис. 3. Термограмма включает две кривые: нижняя соответствует режиму нагрева, верхняя – режиму охлаждения. Направление протекания каждого процесса указано соответствующими стрелками.

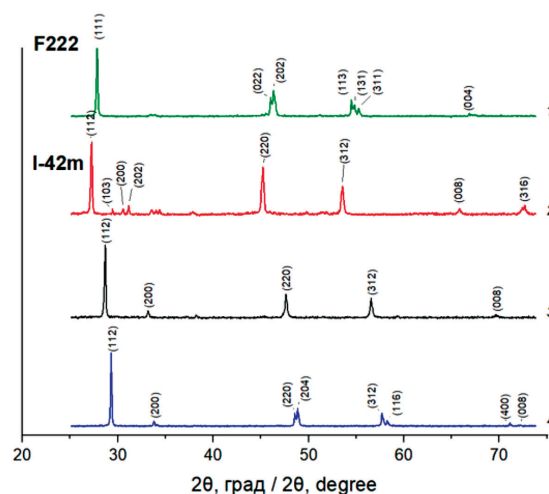


Рис. 2. Результаты рентгенофазового анализа для соединений $\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$ (кривая 2), $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ (кривая 3), $\text{Cu}_2\text{CoGeS}_4$ (кривая 4) и орторомбическую структуру $\text{Cu}_2\text{CoGeSe}_4$ (кривая 1)

Fig. 2. Results of X-ray phase analysis for $\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$ (curve 2), $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ (curve 3), $\text{Cu}_2\text{CoGeS}_4$ (curve 4) compounds and orthorhombic structure of $\text{Cu}_2\text{CoGeSe}_4$ (curve 1)

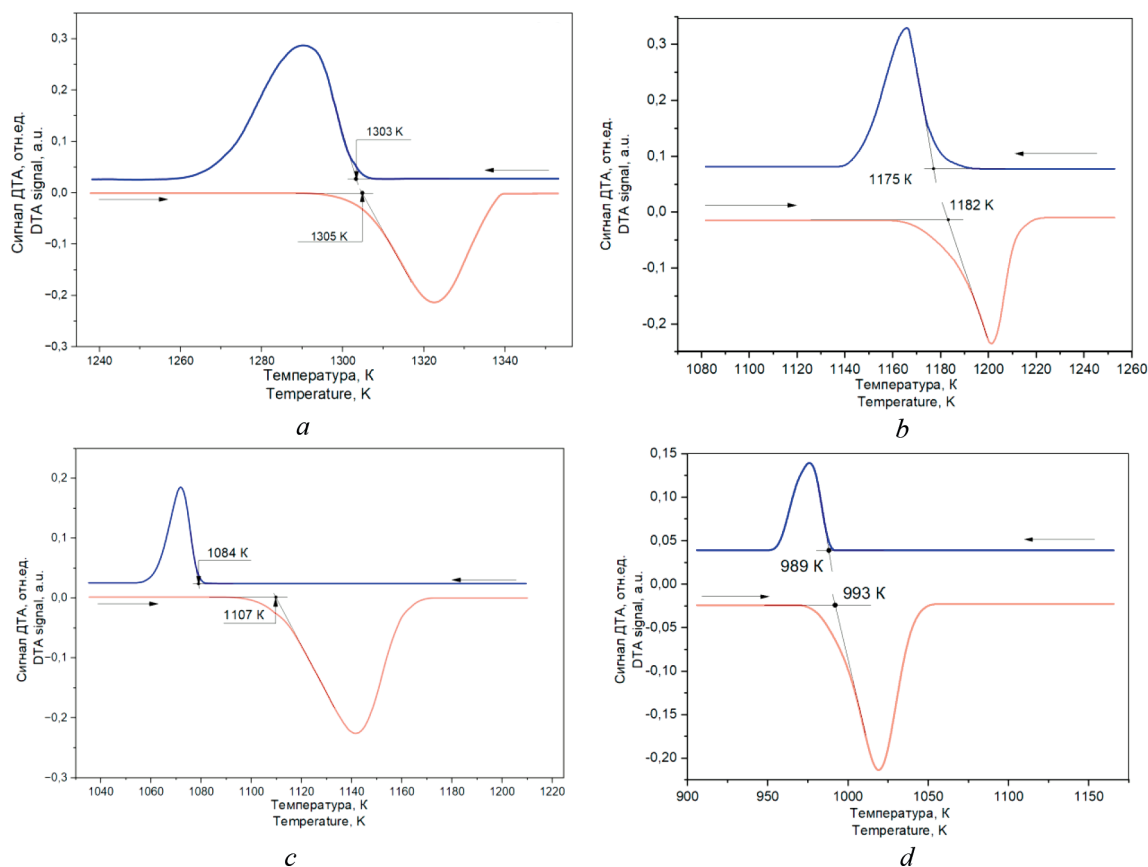


Рис. 3. Результаты дифференциального термического анализа соединений $\text{Cu}_2\text{CoGeS}_4$ (a), $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ (b), $\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$ (c), $\text{Cu}_2\text{CoGeSe}_4$ (d); верхняя кривая – режим охлаждения, нижняя кривая – режим нагрева

Fig. 3. Results of differential thermal analysis for $\text{Cu}_2\text{CoGeS}_4$ (a), $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ (b), $\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$ (c), $\text{Cu}_2\text{CoGeSe}_4$ (d) compounds; upper curve – cooling mode, lower curve – heating mode

Измерения проводились при скорости нагрева/охлаждения 10 K/мин. Температура плавления устанавливалась по пересечению прямолинейных участков соответствующих термограмм.

Из графиков видно, что для соединений CCoGS , CCoTS , CCoTSe разность температур плавления, определенная на нагрев и охлаждение, не превышает 7 K, что с учетом использования кварцевых тиглей для размещения образцов соответствует погрешности метода, и в данном случае можно говорить о конгруэнтном плавлении. Соединение CCoGSe склонно к переохлаждению: температура плавления на нагрев определена 1107 K, а на охлаждение – 1084 K. С учетом интенсивности пиков и потенциально возможной диссоциации при охлаждении за значение температуры плавления принято 1107 K. Дополнительных пиков, которые можно было бы отнести к фазовым переходам/полиморфным превращениям, выявлено не было.

На основании полученных результатов для всех четырех соединений определены параметры (табл. 2): элементарной ячейки (a , b , c), объема элементарной ячейки (V), эффективного параметра решетки (a_{eff}), молярной массы (M), температуры Дебая (θ_D), рентгеновской плотности (D_x) и скорости звука (v_s). Анализ полученных данных позволяет установить взаимосвязь между составом, кристаллической структурой и физическими характеристиками исследуемых соединений.

Температуру Дебая [15], рентгеновскую плотность [16] и скорость звука [17] рассчитывали по следующим формулам:

$$\theta_D = C \sqrt{\left(\frac{T_{\text{пл}}}{M/n} \right)} \left(\frac{1}{a_{\text{eff}}} \right); \quad (1)$$

$$D_x = \frac{ZM}{VN_A}; \quad (2)$$

Т а б л и ц а 2. Параметры соединений CCoTS, CCoTSe, CCoGS, CCoGSe

Table 2. Parameters of CCoTS, CCoTSe, CCoGS, CCoGSe compounds

Соединение Compound	a , Å	b , Å	c , Å	V , Å ³	a_{eff} , Å	M , г/моль M , g/mol	θ_D , K	D_x , г/см ³ D_x , g/cm ³	$v_s \cdot 10^5$, см/с $v_s \cdot 10^5$, cm/s
Cu ₂ CoSnS ₄	$5,398 \pm 0,005$	—	$10,87 \pm 0,01$	316,73	5,410	432,98	259	4,54	2,35
Cu ₂ CoSnSe ₄	$5,669 \pm 0,005$	—	$11,49 \pm 0,01$	369,26	5,694	620,58	188	5,58	1,80
Cu ₂ CoGeS ₄	$5,298 \pm 0,005$	—	$10,46 \pm 0,01$	293,60	5,275	386,90	295	4,38	2,62
Cu ₂ CoGeSe ₄	$5,488 \pm 0,005$	$5,556 \pm 0,005$	$5,595 \pm 0,005$	170,60	5,546	574,50	212	5,59	1,98

$$v_s = \frac{k_B \theta_D^3}{\hbar} \sqrt{\frac{V}{N 6 \pi^2}}, \quad (3)$$

где C – константа, принятая равной 300 [18]; $T_{\text{пл}}$ – температура плавления, К; M – молярная масса вещества; n – количество атомов в химической формуле, $n = 8$; a_{eff} – эффективный пара-

метр решетки: для тетрагональной структуры $a_{\text{eff}} = \sqrt[3]{\frac{a^2 c}{2}}$, для орторомбической структуры

$a_{\text{eff}} = \sqrt[3]{a \cdot b \cdot c}$; Z – число формульных единиц в одной элементарной ячейке [11]; V – объем элементарной ячейки, N_A – число Авогадро, моль⁻¹; k_B – постоянная Больцмана, Дж/К; $\hbar$ – приведенная постоянная Планка, Дж · с; N – количество атомов в ячейке [11].

Известно, что кристаллическая структура соединений групп Cu₂Co(Ge,Sn)(S,Se)₄ очень близка к структуре побочных соединений Cu₂(Sn,Ge)(S,Se)₃ и Cu₂(S,Se) [19–23]. Исследование фазовой чистоты кристаллов проводилось при помощи Рамановской спектроскопии. Результаты представлены на рис. 4.

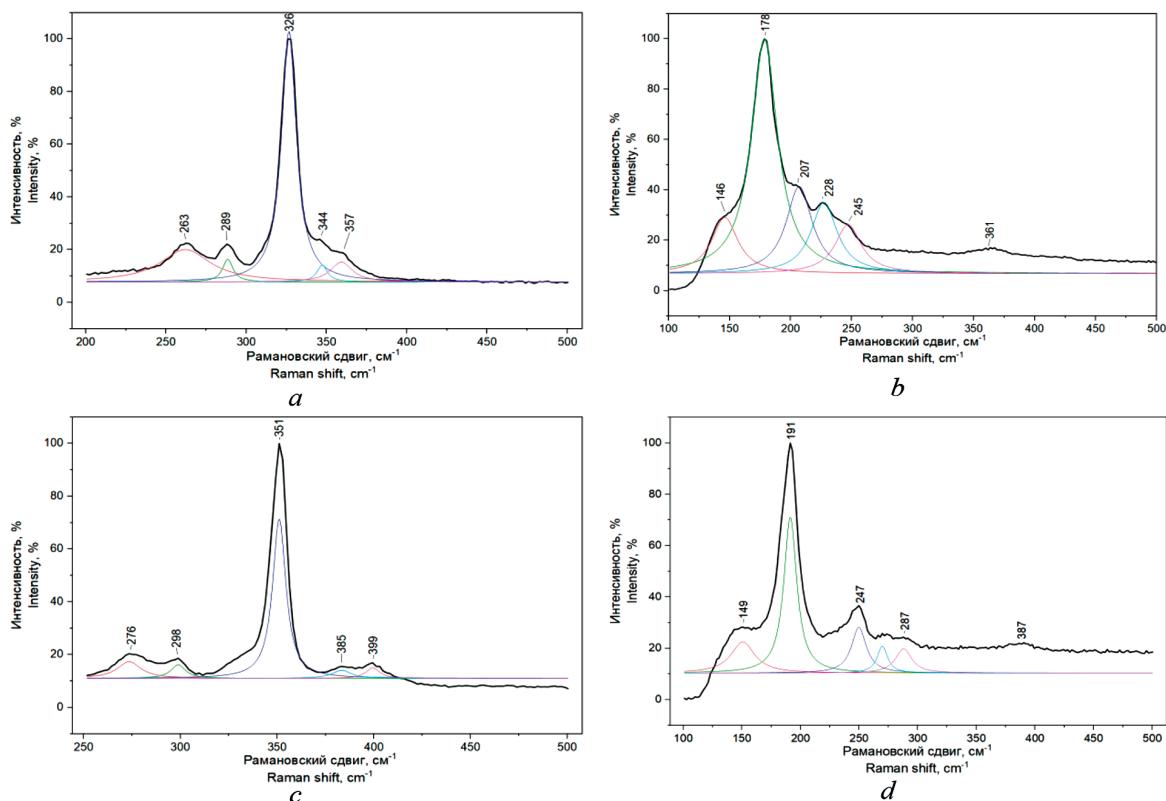


Рис. 4. Результаты Рамановской спектроскопии соединений Cu₂CoSnS₄ (a), Cu₂CoGeS₄ (b), Cu₂CoSnSe₄ (c), Cu₂CoGeSe₄ (d)

Fig. 4. Raman spectroscopy results for Cu₂CoSnS₄ (a), Cu₂CoGeS₄ (b), Cu₂CoSnSe₄ (c), Cu₂CoGeSe₄ (d) compounds

Спектры Рамановскага рассеяння CCoTS і CCoGS блізкі па структуры і набору мод, што адражае захаванне агульнага тыпу крысталічнай рэшэтка пры замене Sn на Ge. Пры пераходзе ад CCoTS да CCoGS усе пікі смяшчаюцца ў высокочастотную абласць. Сдвиг абумоўлены меншай атамнай масой і меншым іонным радыусам Ge па параўнанню са Sn: змяншэнне межатамных адстанняў прыводзіць да звышжорсткасці звязі М–S і, як следства, да росту частот фанонных мод.

Найбольш інтэнсіўны пік на $326\text{ (351)}\text{ см}^{-1}$ атнесен да моды A1 і абумоўлены поўнасіметрычнымі калеваннямі атамаў серы ў тетраэдрычным асяроддзі катіонаў металоў. Катіоннае упарадкаванне ў абодвух сістэмах падтвэрджваецца пікамі на $263(276)$ і $288(298)\text{ см}^{-1}$ [24; 25]. Высокочастотныя пікі $345(385)$ і $360(399)\text{ см}^{-1}$ адпавядаюць продольным модам трэугольнай рэшэтка станніта [26–28].

Для Cu_2GeS_3 характэрны пік пры 385 см^{-1} , які супадае па становішчы з адной з мод CCoGS. Аднак сукупнасць астатніх пікоў аднозначна адпавядае станнітавай структуры і не змяшчае іншых характэрных пікоў Cu_2GeS_3 . Для CCoTS пік пры 336 см^{-1} магчымага побочнага злучэння Cu_2SnS_3 не выяўлены. Таксама не выяўлены следы сульфіды медзі/олова/германія/кобальта: CoS_2 на $411\text{--}415\text{ см}^{-1}$; SnS_2 на $314\text{--}318\text{ см}^{-1}$; GeS на $238\text{--}240\text{ см}^{-1}$; ковеліна (CuS) і Cu_xS [15–19; 24].

Для злучэння CCoTSe выяўлены пікі: асноўнай – на 178 см^{-1} , адпавядаючай моды A1 [28]; нізкоінтэнсіўныя пікі 207 , 228 і 245 см^{-1} атнесены да высокочастотным полярным продольным оптычным (LO) модам [30]; звышжорсткасць піка на 146 см^{-1} звязана з катіонна-смясчанай модай [31]. Пік на $\sim 361\text{ см}^{-1}$ атнесен да обертона 2A1. Незначыцельнае адхіленне ад удвойлена частаты A1 і наяўнасць ушырэння абумоўлены ангармонізмам крысталічнай рэшэтка і ўкладом фаноў са ўсёй зоны Брылюэна [32–34]. Пікоў побочных злучэнняў Cu_2SnSe_3 , селенідаў кобальта/олова не выяўлены [35; 36].

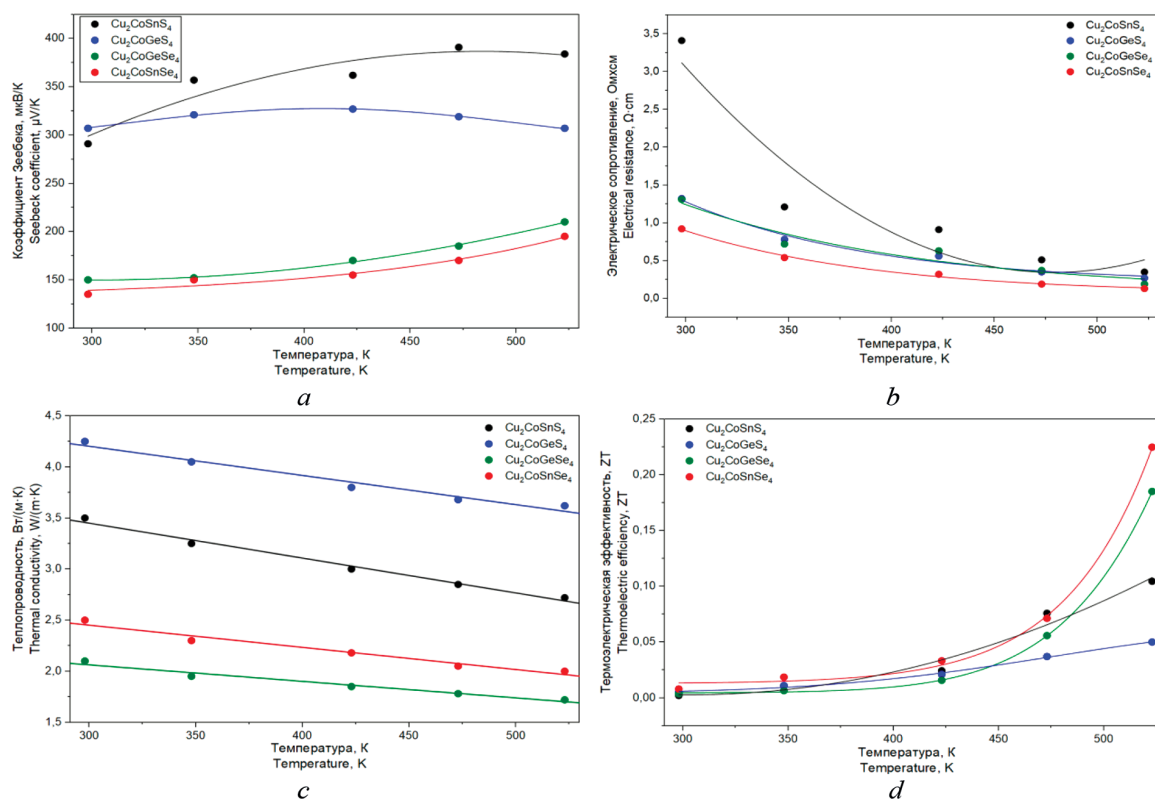


Рис. 5. Змяненні термоэлектрычных уласцівасцей злучэнняў $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{CoGeS}_4$, $\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{CoGeSe}_4$ у залежнасці ад тэмпературы: *a* – каэфіцыент Зеебека, *b* – электрычнае супраціўленне, *c* – цеплаправоднасць, *d* – термоэлектрычная эфектыўнасць

Fig. 5. Changes in thermoelectric properties of compounds $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{CoGeS}_4$, $\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{CoGeSe}_4$ depending on temperature: *a* – the Seebeck coefficient, *b* – electrical resistance, *c* – thermal conductivity, *d* – thermoelectric efficiency

Для соединения CCoGSe выявлены пики: основной – на 191 см^{-1} , соответствующий моде A_1 ; катионно-смещенная мода 150 см^{-1} , полярные – 249 и 287 см^{-1} . Пик на 383 см^{-1} – обертоном $2A_1$.

Термоэлектрические свойства образцов измерялись в диапазоне $293\text{--}523\text{ К}$ по методу Хармана. Результаты исследований приведены на рис. 5.

Из графиков видно, что в исследуемом температурном диапазоне насыщения не достигнуто и максимум термоэлектрической добротности данных материалов будет наблюдаться при существенно более высоких температурах. Все четыре соединения демонстрируют высокие значения коэффициента Зеебека (S) и низкое электрическое сопротивление (ρ) при $T = 523\text{ К}$: CCoTS – $S = 384\text{ мкВ/К}$, $\rho = 0,35\text{ Ом} \cdot \text{см}$; CCoGS – $S = 307\text{ мкВ/К}$, $\rho = 0,27\text{ Ом} \cdot \text{см}$; CCoGSe – $S = 210\text{ мкВ/К}$, $\rho = 0,19\text{ Ом} \cdot \text{см}$ и CCoTSe – $S = 195\text{ мкВ/К}$, $\rho = 0,13\text{ Ом} \cdot \text{см}$. Тем не менее образцы обладают высокой теплопроводностью, что не позволило достичь высоких значений термоэлектрической добротности. Потенциалом развития видится формирование твердых растворов между системами твердых растворов CCo(G,T)(S,Se) .

Заключение. Однотемпературным методом получены образцы соединений CCo(G,T)(S,Se) , а методом Бриджмена–Стокбаргера – блочные кристаллы. Данные рентгенофазового анализа показали, что CCoTS , CCoGS , CCoTSe кристаллизовались с тетрагональной структурой, CCoTSe – с орторомбической структурой. Для всех соединений определена температура плавления, а также рассчитаны рентгеновская плотность, скорость звука и температура Дебая. Рамановская спектроскопия подтвердила фазовую чистоту образцов: пиков побочных фаз не обнаружено.

По результатам измерений термоэлектрических свойств установлено, что сульфиды характеризуются более высоким коэффициентом Зеебека ($307\text{--}384\text{ мкВ/К}$), тогда как селениды отличаются меньшим электросопротивлением ($0,13\text{--}0,19\text{ Ом} \cdot \text{см}$). Перспективным путем улучшения характеристик является синтез твердых растворов CCo(G,T)(S,Se) . Таким образом, исследованные образцы могут использоваться для создания термоэлектрических генераторов и охлаждающих устройств, использующих эффект прямого преобразования тепловой энергии в электрическую (и наоборот) в области средних рабочих температур.

Список использованных источников

1. Research Progress of Thermoelectric Materials – A Review / Jun Wang, Yonggao Yin, Chunwen Che, Mengying Cui // *Energies*. – 2025. – Vol. 18. – Art. ID 2122. <https://doi.org/10.3390/en18082122>
2. Snyder, G. J. Complex thermoelectric materials / G. J. Snyder, E. S. Toberer // *Nature Materials*. – 2008. – Vol. 7, iss. 2. – P. 105–114. <https://doi.org/10.1038/nmat2090>
3. Bourges, C. Off-stoichiometry effect on thermoelectric properties of the new p-type sulfides compounds $\text{Cu}_2\text{CoGeS}_4$ / C. Bourges, R. A. R. Al Orabi, Y. Miyazaki // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – Vol. 826. – Art. ID 154240. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154240>
4. Recent progress in p-type thermoelectric magnesium silicide based solid solutions / J. de Boer, T. Dasgupta, U. Saparamadu [et al.] // *Materials Today Energy*. – 2017. – Vol. 4. – P. 105–121. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2017.04.002>
5. Parashchuk, T. Modulated Electronic and Thermal Transport Properties in Cu-Based Diamond-like Chalcogenides by Point Defect Engineering / T. Parashchuk // *The Journal of Physical Chemistry: C*. – 2025. – Vol. 129, iss. 6. – P. 3272–3284. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.4c07317>
6. Structure Evolution and Bonding Inhomogeneity toward High Thermoelectric Performance in $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_{4-x}\text{Se}_x$ Materials / T. Parashchuk, O. Cherniushok, O. Smitiukh [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2023. – Vol. 35, iss. 12. – P. 4772–4785. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.3c00586>
7. High Thermoelectric Performance in Non-Toxic Earth-Abundant Copper Sulfide / Ying He, T. Day, Tiansong Zhang [et al.] // *Advanced Materials*. – 2014. – Vol. 26, iss. 23. – P. 3974–3978. <https://doi.org/10.1002/adma.201400515>
8. A recent review on waste heat recovery methodologies and applications: Comprehensive review, critical analysis and potential recommendations / O. Farhat, J. Faraj, F. Hachem [et al.] // *Cleaner Engineering and Technology*. – 2022. – Vol. 6. – Art. ID 100387. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100387>
9. Semiconductor Thermoelements, and Thermoelectric Cooling / A. F. Ioffe, L. Stil'bans, E. K. Iordanishvili [et al.]. – Infosearch, 1958. – 184 p. <https://doi.org/10.1063/1.3060810>
10. Ultralow Thermal Conductivity in Diamond-Like Semiconductors: Selective Scattering of Phonons from Antisite Defects / B. R. Ortiz, W. Peng, L. C. Gomes [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2018. – Vol. 30, iss. 10. – P. 3395–3409. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b00890>
11. A high-efficiency (12.5%) kesterite solar cell realized by crystallization growth kinetics control over aqueous solution based $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$ / Kang Yin, Xiao Xu, Muyu Wang [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2022. – Vol. 10, iss. 2. – P. 779–788. <https://doi.org/10.1039/D1TA09024K>

12. Gulay, L. D. Crystal structures of the compounds $\text{Cu}_2\text{CoSi}(\text{Ge}, \text{Sn})\text{S}_4$ and $\text{Cu}_2\text{CoGe}(\text{Sn})\text{Se}_4$ / L. D. Gulay, O. P. Nazarchuk, I. D. Oleksyuk // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2004. – Vol. 377, iss. 1–2. – P. 306–311. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.02.004>
13. Multinary diamond-like chalcogenides for promising thermoelectric application / Dan Zhang, Hong-Chang Bai, Zhi-Liang Li [et al.] // *Chinese Physics B*. – 2018. – Vol. 27, № 4. – Art. ID 047206. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/27/4/047206>
14. Несмеянов, А. Н. Давление пара химических элементов / А. Н. Несмеянов; АН СССР, Отд-ние хим. наук. – М.: Акад. наук СССР, 1961. – 396 с.
15. Lindemann, F. About the Calculation of Molecular Own Frequencies / F. Lindemann // *Physical Magazine*. – 1910. – Vol. 11, № 14. – P. 609–612.
16. Cullity, B. D. Elements of X-ray diffraction / B. D. Cullity, S. R. Stock. – Pearson Education Limited, 2013. – 650 p.
17. Porras, G. S. Electrical properties of $(\text{CuIn})_{1-x}\text{Mn}_{2x}\text{Te}_2$ alloys / G. S. Porras, M. Quintero, S. M. Wasim // *Journal of Applied Physics*. – 1990. – Vol. 67, iss. 7. – P. 3382–3386. <https://doi.org/10.1063/1.345349>
18. Lattice parameter values and phase transitions for the $\text{Cu}_2\text{-II-IV-S}_4(\text{Se}_4)$ (II = Mn, Fe, Co; IV = Si, Ge, Sn) magnetic semiconductor compounds / M. Quintero, E. Moreno, S. Alvarez [et al.] // *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*. – 2014. – Vol. 34, № 1. – P. 28–38.
19. Raman studies of nearly half-metallic ferromagnetic CoS_2 / S. G. Lyapin, A. N. Utyuzh, A. E. Petrova [et al.] // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2014. – Vol. 26, iss. 39. – Art. ID 396001. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/39/396001>
20. Smith, A. J. Raman scattering studies of SnS_2 and SnSe_2 / A. J. Smith, P. E. Meek, W. Y. Liang // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. – 1977. – Vol. 10, № 8. – P. 1321–1323. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/10/8/035>
21. Chandrasekhar, H. R. Pressure dependence of the Raman spectra of the IV-VI layer compounds GeS and GeSe / H. R. Chandrasekhar, R. G. Humphreys, M. Cardona // *Physical Review B*. – 1977. – Vol. 16, № 6. – Art. ID 2981. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.16.2981>
22. Three-dimensional amorphous N-doped cobalt–copper sulfide nanostructures for efficient full water splitting / Jin-Chun He, Ding-Cen Duan, Yun-Cheng Du [et al.] // *Rare Metals*. – 2025. – Vol. 44, iss. 5. – P. 3080–3093. <https://doi.org/10.1007/s12598-024-03035-7>
23. Spectroscopic evidence of coexistence of clusters based on low (α) and high temperature (β) GeS_2 crystalline phases in glassy germanium disulfide matrix / V. M. Mitsa, R. M. Holomb, G. Lovas [et al.] // 2014 37th International Convention on Information and Communication Technology, Electronics and Microelectronics (MIPRO): Proceedings. – IEEE, 2014. – P. 7–10. <https://doi.org/10.1109/MIPRO.2014.6859522>
24. Gürel, T. Characterization of vibrational and mechanical properties of quaternary compounds $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ in kesterite and stannite structures / T. Gürel, C. Sevik, T. Çağın // *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*. – 2011. – Vol. 84, iss. 20. – Art. ID 205201. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.205201>
25. Srinivasulu, T. Synthesis and characterization of Fe-doped ZnO thin films deposited by chemical spray pyrolysis / T. Srinivasulu, K. Saritha, K. T. R. Reddy // *Modern Electronic Materials*. – 2017. – Vol. 3, № 2. – P. 76–85. <https://doi.org/10.1016/j.moem.2017.07.001>
26. Discrimination and detection limits of secondary phases in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ using X-ray diffraction and Raman spectroscopy / D. M. Berg, M. Arasimowicz, R. Djemour [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2014. – Vol. 569. – P. 113–123. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.08.028>
27. Vibrational properties of stannite and kesterite type compounds: Raman scattering analysis of $\text{Cu}_2(\text{Fe}, \text{Zn})\text{SnS}_4$ / X. Fontané, V. Izquierdo-Roca, E. Saucedo [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2012. – Vol. 539. – P. 190–194. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.06.042>
28. Ishii, M. Anion distributions and phase transitions in $\text{CuS}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x = 0\text{--}1$) studied by Raman spectroscopy / M. Ishii, K. Shibata, H. Nozaki // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1993. – Vol. 105, iss. 2. – P. 504–511. <https://doi.org/10.1006/jssc.1993.1242>
29. Crystal structure and Raman scattering characterization of $\text{Cu}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{SnS}_4$ chalcogenide compounds / F. López-Vergara, A. Galdámez, V. Manríquez, G. González // *Solid State Sciences*. – 2015. – Vol. 49. – P. 54–60. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2015.09.010>
30. Defect characterisation in $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ kesterites via resonance Raman spectroscopy and the impact on optoelectronic solar cell properties / M. Dimitrievska, F. Oliva, M. Guc [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2019. – Vol. 7, iss. 21. – P. 13293–13304. <https://doi.org/10.1039/C9TA03625C>
31. Phonon Raman spectroscopy of nanocrystalline multinary chalcogenides as a probe of complex lattice structures / V. Dzhanan, A. P. Litvinchuk, M. Ya. Valakh, D. R. T. Zahn // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2023. – Vol. 35, iss. 10. – Art. ID 103001. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aca118>
32. Raman scattering crystalline assessment of polycrystalline $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films for sustainable photovoltaic technologies: Phonon confinement model / M. Dimitrievska, A. Fairbrother, A. Pérez-Rodríguez [et al.] // *Acta Materialia*. – 2014. – Vol. 70. – P. 272–280. <https://doi.org/10.1063/1.4861593>
33. Vibrational properties of RbInSe_2 : Raman scattering spectroscopy and first-principle calculations / M. Guc, T. Kodalle, R. R. Kormath Madam Raghupathy [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2019. – Vol. 124, iss. 2. – P. 1285–1291. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b08781>
34. The band gap of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$: Effect of order-disorder / G. Rey, A. Redinger, J. Sendler [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2014. – Vol. 105, iss. 11. – Art. ID 112106. <https://doi.org/10.1063/1.4896315>
35. Raman spectrum of monoclinic semiconductor Cu_2SnSe_3 / G. Marcano, C. Rincón, S. A. López [et al.] // *Solid State Communications*. – 2011. – Vol. 151, iss. 1. – P. 84–86. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2010.10.015>
36. Photodetector based on multilayer SnSe_2 field effect transistor / Moonshik Kang, Servin Rathi, Inyeal Lee [et al.] // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2018. – Vol. 18, № 6. – P. 4243–4247. <https://doi.org/10.1166/jnn.2018.15189>

References

1. Jun Wang, Yonggao Yin, Chunwen Che, Mengying Cui. Research Progress of Thermoelectric Materials – A Review. *Energies*, 2025, vol. 18, art. ID 2122. <https://doi.org/10.3390/en18082122>
2. Snyder G. J., Toberer E. S. Complex thermoelectric materials. *Nature Materials*, 2008, vol. 7, iss. 2, pp. 105–114. <https://doi.org/10.1038/nmat2090>
3. Bourges C., Al Orabi R. A. R., Miyazaki Y. Off-stoichiometry effect on thermoelectric properties of the new p-type sulfides compounds $\text{Cu}_2\text{CoGeS}_4$. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, vol. 826, art. ID 154240. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154240>
4. Boor J. de, Dasgupta T., Saparamadu U., Müller E., Ren Z. F. Recent progress in p-type thermoelectric magnesium silicide based solid solutions. *Materials Today Energy*, 2017, vol. 4, pp. 105–121. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2017.04.002>
5. Parashchuk T. Modulated Electronic and Thermal Transport Properties in Cu-Based Diamond-like Chalcogenides by Point Defect Engineering. *The Journal of Physical Chemistry: C*, 2025, vol. 129, iss. 6, pp. 3272–3284. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.4c07317>
6. Parashchuk T., Cherniushok O., Smitiukh O., Marchuk O., Wojciechowski K. T. Structure Evolution and Bonding Inhomogeneity toward High Thermoelectric Performance in $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_{4-x}\text{Se}_x$ Materials. *Chemistry of Materials*, 2023, vol. 35, iss. 12, pp. 4772–4785. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.3c00586>
7. Ying He, Day T., Tiansong Zhang, Huili Liu, Xun Shi, Lidong Chen, Snyder G. J. High Thermoelectric Performance in Non-Toxic Earth-Abundant Copper Sulfide. *Advanced Materials*, 2014, vol. 26, iss. 23, pp. 3974–3978. <https://doi.org/10.1002/adma.201400515>
8. Farhat O., Faraj J., Hachem F., Castelain C., Khaled M. A recent review on waste heat recovery methodologies and applications: Comprehensive review, critical analysis and potential recommendations. *Cleaner Engineering and Technology*, 2022, vol. 6, art. ID 100387. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100387>
9. Ioffe A., Stil'bans L., Iordanishvili E. K., Stavitskaya T. S., Gelbtuch A., Vineyard G. *Semiconductor Thermoelements, and, Thermoelectric Cooling*. Infosearch, 1958. 184 p. <https://doi.org/10.1063/1.3060810>
10. Ortiz B. R., Peng W., Gomes L. C., Gorai P., Zhu T., Sniadok D. M., Snyder G. J. [et al.]. Ultralow Thermal Conductivity in Diamond-Like Semiconductors: Selective Scattering of Phonons from Antisite Defects. *Chemistry of Materials*, 2018, vol. 30, iss. 10, pp. 3395–3409. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b00890>
11. Kang Yin, Xiao Xu, Muyu Wang, Jiazhen Zhou, Biwen Duan, Jiangjian Shi, Dongmei Li [et al.]. A high-efficiency (12.5%) kesterite solar cell realized by crystallization growth kinetics control over aqueous solution based $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, vol. 10, iss. 2, pp. 779–788. <https://doi.org/10.1039/D1TA09024K>
12. Gulay L. D., Nazarchuk O. P., Oleksyuk I. D. Crystal structures of the compounds $\text{Cu}_2\text{CoSi}(\text{Ge}, \text{Sn})\text{S}_4$ and $\text{Cu}_2\text{CoGe}(\text{Sn})\text{Se}_4$. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, vol. 377, iss. 1–2, pp. 306–311. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.02.004>
13. Dan Zhang, Hong-Chang Bai, Zhi-Liang Li, Jiang-Long Wang, Guang-Sheng Fu, Shu-Fang. Multinary diamond-like chalcogenides for promising thermoelectric application. *Chinese Physics B*, 2018, vol. 27, no. 4, art. ID 047206. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/27/4/047206>
14. Nesmeyanov A. N. *Vapor Pressure of the Chemical Elements*. Moscow, Academy of Sciences of the USSR, 1961. 396 p. (in Russian).
15. Lindemann F. About the Calculation of Molecular Own Frequencies. *Physical Magazine*, 1910, vol. 11, no. 14, pp. 609–612.
16. Cullity B. D., Stock S. R. *Elements of X-ray Diffraction*. Pearson Education Limited, 2013. 650 p.
17. Porras G. S., Quintero M., Wasim S. M. Electrical properties of $(\text{CuIn})_{1-x}\text{Mn}_{2x}\text{Te}_2$ alloys. *Journal of Applied Physics*, 1990, vol. 67, no. 7, pp. 3382–3386. <https://doi.org/10.1063/1.345349>
18. Quintero M., Moreno E., Alvarez S., Marquina J., Rincón C., Quintero E., Grima P. [et al.]. Lattice parameter values and phase transitions for the $\text{Cu}_2\text{-II-IV-S}_4(\text{Se}_4)$ (II = Mn, Fe, Co; IV = Si, Ge, Sn) magnetic semiconductor compounds. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 2014, vol. 34, no. 1, pp. 28–38.
19. Lyapin S. G., Utyuzh A. N., Petrova A. E., Novikov A. P., Lograsso T. A., Stishov S. M. Raman studies of nearly half-metallic ferromagnetic CoS_2 . *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2014, vol. 26, iss. 39, art. ID 396001. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/39/396001>
20. Smith A. J., Meek P. E., Liang W. Y. Raman scattering studies of SnS_2 and SnSe_2 . *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1977, vol. 10, no. 8, pp. 1321–1323. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/10/8/035>
21. Chandrasekhar H. R., Humphreys R. G., Cardona M. Pressure dependence of the Raman spectra of the IV-VI layer compounds GeS and GeSe. *Physical Review B*, 1977, vol. 16, no. 6, art. ID 2981. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.16.2981>
22. Jin-Chun He, Ding-Cen Duan, Yun-Cheng Du, Zong-Qin Ding, Sha-Sha Yan, Xin Chen, Hui Zhang [et al.]. Three-dimensional amorphous N-doped cobalt–copper sulfide nanostructures for efficient full water splitting. *Rare Metals*, 2025, vol. 44, iss. 5, pp. 3080–3093. <https://doi.org/10.1007/s12598-024-03035-7>
23. Mitsa V. M., Holomb R. M., Lovas G., Veres M., Ivanda M., Kovach T. Spectroscopic evidence of coexistence of clusters based on low (α) and high temperature (β) GeS_2 crystalline phases in glassy germanium disulfide matrix. *2014 37th International Convention on Information and Communication Technology, Electronics and Microelectronics (MIPRO): Proceedings*. IEEE, 2014, pp. 7–10. <https://doi.org/10.1109/MIPRO.2014.6859522>
24. Gürel T., Sevik C., Çağın T. Characterization of vibrational and mechanical properties of quaternary compounds $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ in kesterite and stannite structures. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, 2011, vol. 84, iss. 20, art. ID 205201. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.205201>

25. Srinivasulu T., Saritha K., Reddy K. T. R. Synthesis and characterization of Fe-doped ZnO thin films deposited by chemical spray pyrolysis. *Modern Electronic Materials*, 2017, vol. 3, no. 2, pp. 76–85. <https://doi.org/10.1016/j.moem.2017.07.001>
26. Berg D. M., Arasimowicz M., Djemour R., Gütay L., Siebentritt S., Schorr S., Fontané X. [et al.]. Discrimination and detection limits of secondary phases in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ using X-ray diffraction and Raman spectroscopy. *Thin Solid Films*, 2014, vol. 569, pp. 113–123. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.08.028>
27. Fontané X., Izquierdo-Roca V., Saucedo E., Schorr S., Yukhymchuk V. O., Valakh M. Ya., Pérez-Rodríguez A., Morante J. R. Vibrational properties of stannite and kesterite type compounds: Raman scattering analysis of $\text{Cu}_2(\text{Fe, Zn})\text{SnS}_4$. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, vol. 539, pp. 190–194. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.06.042>
28. Ishii M., Shibata K., Nozaki H. Anion distributions and phase transitions in $\text{CuS}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x = 0-1$) studied by Raman spectroscopy. *Journal of Solid State Chemistry*, 1993, vol. 105, iss. 2, pp. 504–511. <https://doi.org/10.1006/jssc.1993.1242>
29. López-Vergara F., Galdámez A., Manríquez V., González G. Crystal structure and Raman scattering characterization of $\text{Cu}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{SnS}_4$ chalcogenide compounds. *Solid State Sciences*, 2015, vol. 49, pp. 54–60. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2015.09.010>
30. Dimitrievska M., Oliva F., Guc M., Giraldo S., Saucedo E., Pérez-Rodríguez A., Izquierdo-Roca V. Defect characterisation in $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ kesterites via resonance Raman spectroscopy and the impact on optoelectronic solar cell properties. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, vol. 7, iss. 21, pp. 13293–13304. <https://doi.org/10.1039/C9TA03625C>
31. Dzhan V., Litvinchuk A. P., Valakh M. Ya., Zahn D. R. T. Phonon Raman spectroscopy of nanocrystalline multi-nary chalcogenides as a probe of complex lattice structures. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2023, vol. 35, iss. 10, art. ID 103001. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/acaal8>
32. Dimitrievska M., Fairbrother A., Pérez-Rodríguez A., Saucedo E., Izquierdo-Roca V. Raman scattering crystalline assessment of polycrystalline $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films for sustainable photovoltaic technologies: Phonon confinement model. *Acta Materialia*, 2014, vol. 70, pp. 272–280. <https://doi.org/10.1063/1.4861593>
33. Guc M., Kodalle T., Kormath Madam Raghupathy R. R., Mirhosseini H., Kühne T. D., Becerril-Romero I., Pérez-Rodríguez A. [et al.]. Vibrational properties of RbInSe_2 : Raman scattering spectroscopy and first-principle calculations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, vol. 124, iss. 2, pp. 1285–1291. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b08781>
34. Rey G., Redinger A., Sendler J., Weiss T. P., Thevenin M., Guennou M., El Adib B., Siebentritt S. The band gap of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$: Effect of order-disorder. *Applied Physics Letters*, 2014, vol. 105, iss. 11, art. ID 112106. <https://doi.org/10.1063/1.4896315>
35. Marcano G., Rincón C., López S. A., Sánchez Pérez G., Herrera-Pérez J. L., Mendoza-Alvarez J. G., Rodríguez P. Raman spectrum of monoclinic semiconductor Cu_2SnSe_3 . *Solid State Communications*, 2011, vol. 151, iss. 1, pp. 84–86. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2010.10.015>
36. Moonshik Kang, Servin Rathi, Inyeal Lee, Lijun Li, Muhammad Atif Khan, Dongsuk Lim, Yoontae Lee [et al.]. Photodetector based on multilayer SnSe_2 field effect transistor. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2018, vol. 18, no. 6, pp. 4243–4247. <https://doi.org/10.1166/jnn.2018.15189>