

**ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, МИКРОСТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ТОНКИХ ПЛЕНОК Cu_2SnS_3** **Е. П. Зарецкая^{1*}, В. Ф. Гременок¹, В. А. Иванов¹, А. В. Станчик¹,
О. М. Бородавченко¹, Д. В. Жигулин², С. Осчелик³, Н. Акчай³**

УДК 539.26;538.913;548.736.5;539.216.2

¹ Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению,
220072, Минск, Беларусь; e-mail: ezaret@iftt.bas-net.by² Государственный центр “Белмикрoанализ” филиала научно-технического центра
“Белмикросистемы” ОАО “ИНТЕГРАЛ” — управляющая компания холдинга “ИНТЕГРАЛ”,
220108, Минск, Беларусь³ Университет Гази, научно-исследовательский центр фотоники, Анкара, Турция;
e-mail: sozcelik@gazi.edu.tr; neslihanakcay@baskent.edu.tr

(Поступила 21 февраля 2020)

Тонкие пленки Cu_2SnS_3 (CTS) получены путем осаждения слоев Sn/Cu методом ВЧ распыления с последующим отжигом в атмосфере Ar/S с источниками S и Sn. По данным рентгеноструктурно-го анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния света показано, что однофазные CTS-пленки моноклинной структуры со следами фазы Cu_xS формируются при температуре 520 °С. Методом сканирующей электронной микроскопии выявлена компактная и однородная микроструктура поликристаллических CTS-слоев. В спектрах фотолюминесценции пленок CTS моноклинной модификации проявляется одна широкая полоса в диапазоне энергий 0.7—1.0 эВ, обусловленная оптическими переходами электронов из зоны проводимости на глубокие энергетические уровни дефектов акцепторного типа.

Ключевые слова: солнечный элемент, Cu_2SnS_3 , тонкая пленка, кристаллическая структура, спектроскопия комбинационного рассеяния света, фотолюминесценция.

The Cu_2SnS_3 (CTS) thin films were produced by deposition of Sn/Cu layers by RF sputtering followed by annealing in an Ar/S atmosphere with S and Sn sources. According to XRD analyses and Raman spectroscopy, it was shown that single-phase CTS films of a monoclinic structure with traces of the Cu_xS phase were formed at a temperature of 520 °C. The scanning electron spectroscopy revealed a compact and homogeneous microstructure of the polycrystalline CTS layers. Photoluminescence spectra of the CTS films of monoclinic modification show one wide peak in the energy range of 0.7—1.0 eV, due to optical transitions of electrons from the conduction band to deep energy levels of acceptor-type defects.

Keywords: solar cell, Cu_2SnS_3 , thin film, crystal structure, Raman spectroscopy, photoluminescence.

Введение. Значительный прогресс в фотовольтаической индустрии во многом обусловлен развитием технологии тонкопленочных солнечных элементов (СЭ). СЭ с использованием поглощающих слоев из полупроводников на основе системы Cu-In-Ga-S(Se) (CIGS) и ее изоэлектронного аналога Cu-Zn-Sn-S(Se) (CZTS) достигли эффективности 22.6 и 12.6 % [1, 2]. Однако массовое производство

**PHASE COMPOSITION, MICROSTRUCTURE, AND OPTICAL PROPERTIES OF Cu_2SnS_3
THIN FILMS****Е. П. Zaretskaya^{1*}, V. F. Gremenok¹, V. A. Ivanoy¹, A. V. Stanchik¹, O. M. Borodavchenko¹,
D. V. Zhyhulin², S. Özçelik³, N. Akcay³** (¹ State Scientific and Production Association, Scientific-
Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, 220072, Bela-
rus; e-mail: ezaret@physics.by; ² JSC “INTEGRAL” – “INTEGRAL” Holding Managing Company, Minsk,
220108, Belarus; ³ Gazi University, Photonics Application & Research Center, Ankara, 06500, Turkey;
e-mail: sozcelik@gazi.edu.tr; neslihanakcay@baskent.edu.tr)

СЭ на основе CIGS- и CZTS-материалов ограничено сложностью получения поглощающего слоя однородного состава со структурным упорядочением, а также высокой стоимостью редких элементов In и Ga.

В последнее десятилетие в качестве альтернативного фотоактивного слоя для дешевых и нетоксичных тонкопленочных СЭ активно исследуется прямозонный полупроводник Cu_2SnS_3 (CTS). Этот материал хорошо известен как побочная фаза системы CZTS, но имеет более широкий диапазон стабильности химического потенциала [3], что упрощает контролирование состава по сравнению с четверным соединением CZTS. Cu_2SnS_3 обладает коэффициентом поглощения $\alpha > 10^4 \text{ см}^{-1}$, высокой проводимостью *p*-типа и имеет ширину запрещенной зоны в интервале 0.83—1.35 эВ в зависимости от структурной модификации [4—6]. Теоретически прогнозируемая эффективность СЭ на основе CTS составляет 30 % [7]. Однако в связи с отклонением от стехиометрии и наличием посторонних фаз достигнута эффективность 4.63 % [8, 9].

Аналогично фотопреобразователям на основе CIGS и CZTS определяющим фактором повышения преобразования является управление процессом роста и кристаллизации фотоактивного слоя Cu_2SnS_3 . Для синтеза пленок Cu_2SnS_3 применяются физические [10, 11] и химические методы осаждения, включающие в себя нанесение в различной последовательности пакетов металлов Cu/Sn, Sn/Cu/Sn (либо сульфидов CuS-SnS) с последующим отжигом в атмосфере серы (S) или сероводорода (H_2S) [12—14]. Основные проблемы формирования фотоактивного слоя Cu_2SnS_3 сопряжены с образованием многофазной смеси тройных соединений с различной стехиометрией ($\text{Cu}_2\text{Sn}_3\text{S}_7$, Cu_3SnS_4 и Cu_4SnS_4) и полиморфной кристаллизацией Cu_2SnS_3 в различных структурах (тетрагональной, кубической, моноклинной и триклинной) [5, 15—17].

Цель данной работы — исследование фазового состава, микроструктурных и оптических характеристик пленок Cu_2SnS_3 , сформированных осаждением металлов в последовательности Sn/Cu и Mo/Sn/Cu методом ВЧ распыления с последующей сульфидацией, и выбор оптимальных условий получения фотоактивных CTS-слоев для тонкопленочных фотопреобразователей.

Эксперимент. *Формирование CTS-слоя.* Для синтеза фотоактивного CTS-слоя использованы металлические слои Sn/Cu, осажденные методом ВЧ распыления на химически очищенные стеклянные подложки (марки SLG) и на подложки с пленкой Mo толщиной 300—800 нм. Осаждение металлов проведено в последовательности Sn/Cu в атмосфере Ag при базовом давлении $7.02 \cdot 10^{-6}$ Торр и температуре подложки 25 °С. Толщина каждого слоя определена временем осаждения: 50 мин для Sn и 80 мин для Cu.

Синтез CTS-слоя проведен в реакторе диффузионной печи с градиентом температур ≈ 0.1 °С/см в инертном газе Ag (N 6.0) 95 %. Система для отжига состояла из специально сконструированного графитового контейнера для подложек объемом 12.5 см³ и твердотельных источников серы массой 5—7 мг и олова массой 15 мг. Предварительно проводилось откачивание реактора и заполнение инертным газом Ag, затем реактор повторно откачивался и заполнялся Ag до давления 1 бар. На первом этапе температура повышалась от комнатной до температуры сульфидации со скоростью 4 °С/мин. Применялись два температурных режима с максимальной температурой кристаллизации ($T_1 = 520$ °С и $T_2 = 550$ °С), которая выдерживалась в течение 15 мин, затем проводилось естественное охлаждение печи с контейнером.

Методы исследования. Фазовый состав и кристаллическая структура синтезированных CTS-слоев исследованы методом рентгеновского фазового анализа (РФА) с использованием дифрактометра D8 Advance (Bruker AXS, Германия) на $\text{CuK}\alpha$ -излучении ($\lambda = 0.1542$ нм) фильтрованным многослойным Ni-графитовым монохроматором при напряжении на трубке 40 кВ и токе 40 мА. Микроструктурные характеристики пленок изучены с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) H-800 (Hitachi, Япония) с разрешением 0.2 нм. Элементный состав синтезированных пленок определен энергодисперсионным микрорентгеновским анализатором INCA 350 (Oxford Instruments, Великобритания) с разрешением 1 мкм³ и чувствительностью 0.1 ат.%. Идентификация фаз осуществлялась сравнением экспериментально установленных межплоскостных расстояний *d* с данными JCPDS (Joint Council for Power Diffraction Standards, 2013).

Спектры КР зарегистрированы на спектрометре Nanofinder Hihg End. В качестве источника возбуждения использован твердотельный лазер с $\lambda = 532$ нм. Измерения проведены при $T_k = 20$ °С геометрией на отражение в диапазоне 150—2000 нм. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) зарегистрированы с помощью дифракционного монохроматора МДР-23У, оснащенного решеткой 600 штр/мм (обратная линейная дисперсия 26 Å/мм). В качестве детектора оптических сигналов служил InGaAs

p-i-n-фотодиод типа G8370-03 (Hamamatsu, Япония). Для возбуждения люминесценции применялся диодный лазерный модуль, работающий на $\lambda \sim 405$ нм с мощностью <100 мВт.

Результаты и их обсуждение. *Микроструктура и фазовый состав пленок CTS.* Для синтеза использованы прекурсоры с отношением $\text{Cu/Sn} = 2.3$. Состав двух синтезированных серий CTS-пленок, определенный методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX), приведен в табл. 1. Основной особенностью состава пленок, синтезированных при одинаковых температурах на разных подложках, является значительное превышение концентрации меди при синтезе на стеклянных подложках. Отношение Cu/Sn для образца CTS № 10, синтезированного на стекле при $T_s = 520$ °С, составляет 3.70, а для образца Mo/CTS № 11 (синтезированного на подложке со слоем молибдена) $\text{Cu/Sn} = 2.52$. Аналогично для образца CTS № 12, сформированного на стекле при $T_s = 550$ °С, отношение $\text{Cu/Sn} = 4.14$, тогда как для образца Mo/CTS № 11 3.16. Наблюдаемый эффект может быть обусловлен различием коэффициентов теплопроводности стекла и молибдена, влияющим на кинетику формирования фаз и рост материала CTS. Поскольку теплопроводность молибдена в ~ 500 раз выше, чем стекла, теплоперенос от Mo-слоя на гетерогранице Mo/Sn/Cu обеспечивает более высокую скорость взаимодействия бинарных интерметаллических соединений Cu_xSn_y с серой и, соответственно, снижает потери олова. Для подтверждения этого предположения необходимы дальнейшие исследования.

Т а б л и ц а 1. Элементный состав (ат.%) пленок CTS на стеклянной подложке и подложке с подслоем Mo

T_s , °С	Образец	Cu	Sn	S	Mo	Cu/Sn	(Cu+Sn)/S
520	№ 9 Mo/CTS	36.66	14.54	39.80	4.12	2.52	1.43
	№ 10 CTS	41.03	11.60	42.37	–	3.70	1.23
550	№ 11 Mo/CTS	39.35	12.42	41.40	1.83	3.16	1.25
	№ 12 CTS	41.93	9.99	41.58	–	4.14	1.23

Повышение температуры рекристаллизации от $T_s = 520$ °С до 550 °С сопровождается увеличением концентрации меди при синтезе на подложках обоих типов в связи с реиспарением высоколетучих сульфидов олова Sn_xS_y . При этом суммарное соотношение компонентов в катионной подрешетке к содержанию серы в анионной подрешетке $(\text{Cu}+\text{Sn})/\text{S}$ для всех синтезированных слоев CTS незначительно превышает стехиометрическое.

Полученные в результате отжига пленки CTS однородные, не имеют видимых проколов и обладают высокой адгезией к подложке. На рис. 1 представлено СЭМ-изображение скола CTS-слоя на стеклянной подложке и CTS-слоя, синтезированного на подложке с подслоем Mo, при различных температурах сульфидации. CTS — материал, синтезированный на аморфной стеклянной подложке при $T_s = 520$ °С (рис. 1, *a*), — состоит из агломерата плотно сросшихся кристаллитов без видимых границ между зернами. Отличием CTS-материала, синтезированного на подложке с Mo-слоем при указанной температуре, является наличие промежуточного слоя толщиной ~ 400 нм, состоящего из мелких кристаллитов и обусловленного значительным рассогласованием решетки CTS-слоя и Mo ($a = 3.147$ Å) (рис. 1, *b*).

Увеличение температуры сульфидации до $T_s = 550$ °С при синтезе CTS-слоя на подложках обоих типов сопровождается разрастанием Cu-обогащенных кристаллитов как в вертикальном направлении, так и параллельно фронтальной поверхности, достигая размеров 685×1000 нм. В вертикальном направлении размер кристаллитов сопоставим с толщиной осажденного слоя 635 — 714 нм (рис. 1, *в*, *д*), что уменьшает рекомбинацию на границах зерен и является важным условием для создания приборов [18]. Однако рост и выделение в качестве отдельной фракции таких обогащенных медью кристаллитов в процессе дальнейшего синтеза оптического поглотителя приводит к синтезу CTS-пленки с шунтирующими выступами меди и является нежелательным фактором.

При исследовании фазового состава всех пленок CTS и Mo/CTS, полученных в указанных условиях, установлено образование соединения Cu_2SnS_3 моноклинной структуры, наблюдаемой при использовании температуры отжига 550 °С [3]. На рентгенограммах пленок присутствуют основные рефлексы соединения Cu_2SnS_3 моноклинной структуры (JCPDS № 1526187), рефлексы низкой интенсивности сульфида меди $\text{Cu}_{1.78}\text{S}$ (JCPDS-№ 1528226) и для пленок, осажденных на стекло/Mo, рефлекс

при 40.27° от Mo-контакта. На рис. 2 приведены рентгенограммы пленок с $\text{Cu}/\text{Sn} = 2.52$ (№ 9, Mo/CTS) и $\text{Cu}/\text{Sn} = 3.70$ (№ 10, CTS).

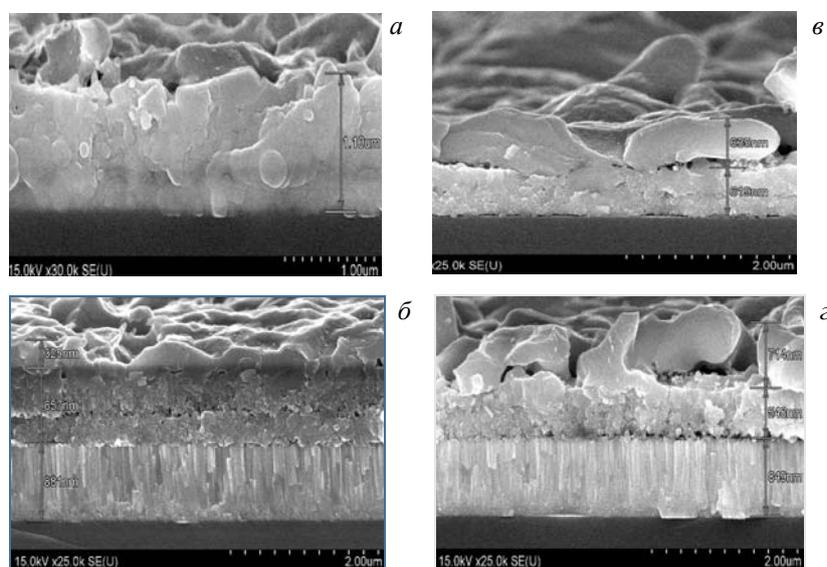


Рис. 1. СЭМ-изображение поперечного скло пленок CTS на стеклянной подложке (№ 10 (а), 12 (в)) и подложке с подслоем Mo (№ 9 (б), 11 (з)) при температурах $T_s = 520$ (а, б) и 550 °C (в, з)

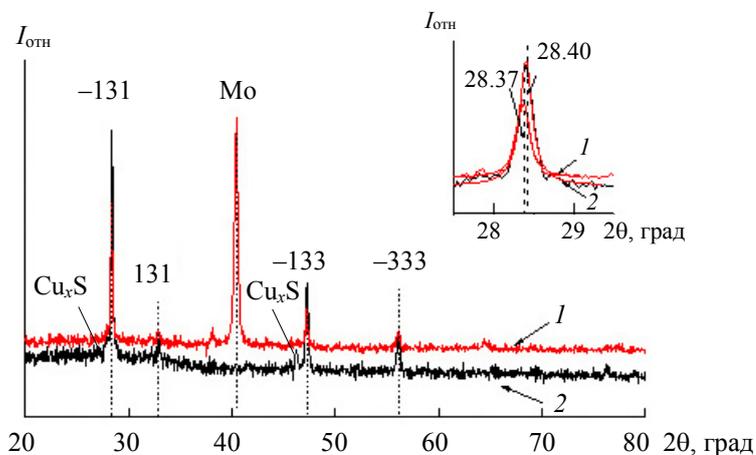


Рис. 2. Экспериментальные рентгенограммы образцов стекло/Mo/CTS (№ 9) (1) и стекло/CTS (№ 10) (2), синтезированных при $T_s = 520$ °C

Положение основного рефлекса при 28.37° для CTS-слоя с отношением $\text{Cu}/\text{Sn} = 2.52$ (образец № 9) незначительно смещается до 28.40° при увеличении содержания меди ($\text{Cu}/\text{Sn} = 3.70$, № 10), что указывает на уменьшение межплоскостного расстояния d и параметров решетки.

В табл. 2 приведены рассчитанные параметры решетки для CTS- и Mo/CTS-слоев, полученные по методу *Full prof.* с использованием программы MAUD (Materials Analysis Using Diffraction) [18—20]. Несмотря на значительные отклонения состава синтезированных пленок от стехиометрического, полученные параметры решетки находятся в хорошем соответствии с опубликованными данными для моноклинной модификации CTS [16], что согласуется с широкой областью стабильности химического потенциала соединения CTS в системе Cu-Sn-S [21]. Тем не менее однозначное выявление ряда фаз и их кристаллической структуры, включая кубическую CTS (JCPDS 01-089-2877), тетрагональную CTS (JCPDS № 1526187), на базе данных РФА затруднительно из-за перекрытия дифракционных пиков.

Т а б л и ц а 2. Рассчитанные параметры решетки для CTS- и Mo/CTS-слоев

Образец	Фаза	a , Å	b , Å	c , Å	β , град
№ 10 CTS	Cu_2SnS_3	6.65(36)	11.55(05)	6.65(47)	109.30(00)
	$\text{Cu}_{1.78}\text{S}$	5.55(12)	—	—	—
№ 9 Mo/CTS	Cu_2SnS_3	6.66(73)	11.54(46)	6.66(83)	109.60(56)
	$\text{Cu}_{1.78}\text{S}$	5.55(120)	—	—	—
	Mo	3.15(55)	—	—	—
Cu_2SnS_3 (1526187)		6.653	11.537	6.665	109.39
$\text{Cu}_{1.78}\text{S}$ (1528226)		5.582	—	—	—
Mo (4001308)		3.14683	—	—	—

КР тонких пленок CTS. С целью корректного определения фазового состава CTS-пленок, полученных при различных температурах синтеза, применена конфокальная спектроскопия КР. Согласно РФА, доминирующей фазой в полученных слоях является фаза со стехиометрией Cu_2SnS_3 моноклинной структуры. Моноклинная структура с пространственной группой (Cc) характеризуется неприводимым представлением $\Gamma = 3A^I \oplus 3A^{II}$ с шестью активными КР и ИК модами [21, 22]. Обычно в этой системе наблюдаются два доминирующих пика, приписываемых модам симметрии A^I , включающих в себя вибрацию анионов: $290 \text{ см}^{-1} — A^I$, $\Gamma_1[W1]$, $314—317 \text{ см}^{-1} — A^I$ [22].

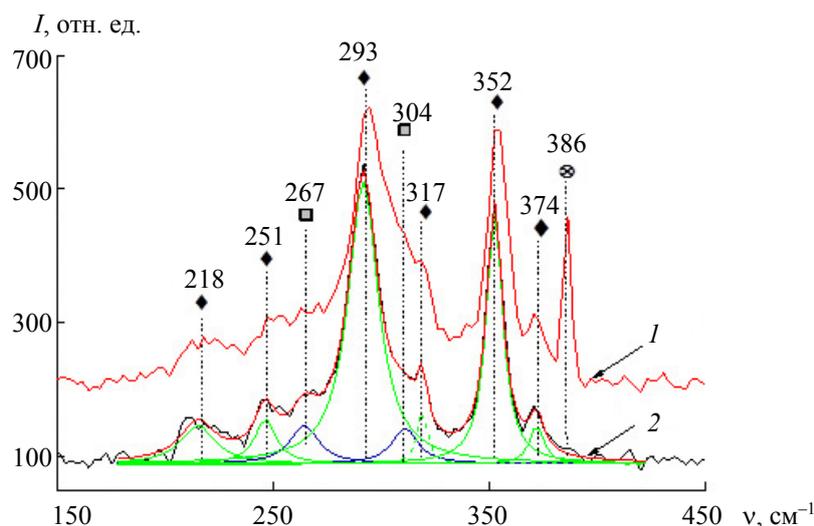


Рис. 3. Спектры КР образцов Mo/CTS (№ 9) (1) и CTS (№ 10) (2), синтезированных при $T_s = 520 \text{ }^\circ\text{C}$ (◆ — рефлексы моноклинной структуры, □ — рефлексы кубической структуры)

Для проверки однородности фазового состава спектры КР зарегистрированы по пяти случайно выбранным точкам поверхности образца. Установлен фазовый состав пленок. Типичные экспериментальные КР-спектры исследуемых CTS представлены на рис. 3. Положение пиков в спектрах КР определено с помощью аппроксимации данных функциями Лоренца. В представленных КР-спектрах наиболее интенсивные колебания проявляются от моды A^I , $\Gamma_1[W1]$ при 293 см^{-1} и моды второго порядка A^I при 352 см^{-1} Cu_2SnS_3 моноклинной структуры, наблюдаемой в пленках CTS [13—16, 23]. Однако вклад от колебаний иных фаз не может быть полностью исключен. Колебание низкой интенсивности при 267 см^{-1} связано с фазой сульфида меди Cu_{2-x}S (268 см^{-1}), выявленной при исследовании фазового состава методом РФА. Моды при 267 и 304 см^{-1} могут быть также отнесены к колебаниям фазы Cu_2SnS_3 кубической структуры. В КР-спектрах пленок Mo/CTS присутствует колебание с максимумом при 386 см^{-1} , интенсивность которого существенно изменяется при сканировании луча по точкам поверхности. Учитывая, что глубина проникновения лазерного луча для полупроводников с высоким коэффициентом оптического поглощения ($>10^4 \text{ см}^{-1}$) оценивается $\sim 200—250 \text{ нм}$, колеба-

ние при 386 см^{-1} может быть отнесено к моде E_{2g}^1 фазы сульфида молибдена MoS_2 [24] в переходной области Mo/CTS , проявляющейся в связи с наличием сквозных пор в синтезированном CTS -слое.

Фотолюминесценция пленок CTS . Оптические переходы для соединения CTS различных полиморфных модификаций находятся в диапазоне 0.83—1.35 эВ, который исследован для идентификации типа структур, формирующихся в синтезированном материале. Регистрация спектров люминесценции проведена при температуре жидкого азота (78 К) при непосредственном погружении образцов в охлаждающую жидкость.

Типичные спектры ФЛ при $T \sim 78 \text{ К}$ тонких пленок CTS , синтезированных на стеклянной подложке при $T_s = 520 \text{ °C}$ (№ 10) и $T_s = 550 \text{ °C}$ (№ 12), приведены на рис. 4. Как видно, для каждого образца проявляется только одна широкая полоса излучения в диапазоне 0.7—1.0 эВ. Резкий спад интенсивности полос в области энергий $< 0.75 \text{ эВ}$ обусловлен границей спектральной чувствительности InGaAs -детектора оптических сигналов. Максимумы излучения соответствуют энергиям ~ 0.798 и $\sim 0.792 \text{ эВ}$ для образцов № 10 и № 12. Оцененная полуширина полос ФЛ $\sim 0.105 \text{ эВ}$ приблизительно одинакова для обоих образцов. Как известно, ширина запрещенной зоны для прямых межзонных переходов в соединении Cu_2SnS_3 с моноклинной симметрией кристаллической решетки по данным оптических измерений ~ 0.91 — 0.95 эВ [25—28]. Наиболее корректными данными следует считать обнаружение экситонной люминесценции и $E_g \sim 0.94 \text{ эВ}$ [28]. С учетом этого и невысокой интенсивности люминесценции, низкого энергетического положения полос ФЛ и их большой полуширины $\sim 0.105 \text{ эВ}$ можно предположить, что появление этих полос обусловлено оптическими переходами электронов из зоны проводимости на глубокие энергетические уровни дефектов акцепторного типа с энергией активации 0.14—0.15 эВ. Поскольку отношения компонентов в катионной к анионной подрешеткам для этих образцов одинаковы $(\text{Cu}+\text{Sn})/\text{S} = 1.23$, низкая интенсивность полосы излучения образца № 12 может быть обусловлена более высокой концентрацией дефектов в его катионной подрешетке $\text{Cu}/\text{Sn} = 4.14$ по сравнению с CTS -слоем с $\text{Cu}/\text{Sn} = 3.70$ (№ 10). На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что оптимальной температурой синтеза CTS -слоев моноклинной структуры с излучательными свойствами в видимой области спектра является температура отжига 520 °C .

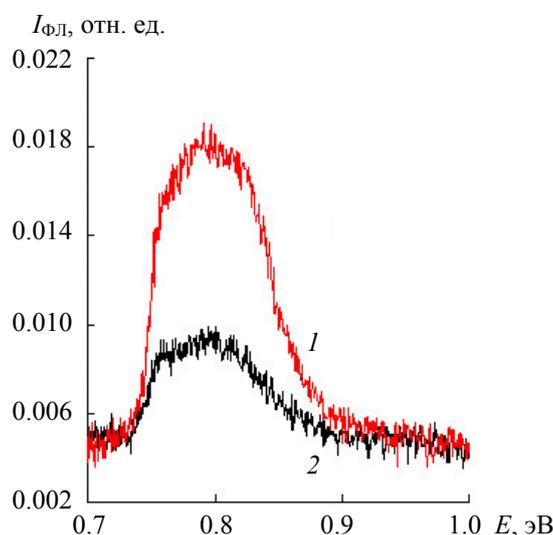


Рис. 4. Спектры ФЛ, зарегистрированные при $T \sim 78 \text{ К}$, для пленок CTS , синтезированных при $T_s = 520 \text{ °C}$ (№ 10) (1) и 550 °C (№ 12) (2)

Заключение. Описан метод синтеза пленок Cu_2SnS_3 моноклинной структуры методом реакционной диффузии халькогена S в интерметаллические слои Sn/Cu при температурах $\sim 520 \text{ °C}$. Проведены комплексные исследования фазового состава, микроструктурных и оптических характеристик синтезированных слоев Cu_2SnS_3 . Установлены взаимосвязи структурных характеристик и оптических свойств Cu_2SnS_3 пленок с режимами синтеза. Полученный материал Cu_2SnS_3 -слоев характеризуется излучательными свойствами в видимой области спектра, удовлетворяющей требованиям использова-

ния в качестве поглощающего слоя в тонкопленочных фотопреобразователях. Преимущество предлагаемого метода — возможность исключения предварительного этапа отжига слоев предшественников Cu/Sn, применяемого для формирования интерметаллических соединений Cu_xSn_y , из технологического цикла. Описанная процедура может быть легко адаптирована к промышленным технологиям в связи с использованием хорошо известных методов осаждения, таких как магнетронное распыление и низкие температуры отжига для процесса кристаллизации.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Ф18ТЮБ-006) и Совета по научно-техническим исследованиям Турции TUBITAK (TR) (грант № 118 F009).

- [1] **P. Jackson, R. Wuerz, D. Hariskos, E. Lotter, W. Witte, M. Powalla.** *Phys. Status Solidi – Rapid Res. Lett.*, **10** (2016) 583—586
- [2] **W. Wang, M. T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T. K. Todorov, Y. Zhu, D. B. Mitzi.** *Adv. Energy Mater.*, **4** (2014) 1301465(1—5)
- [3] **M. Onoda, X. Chen, A. Sato, H. Wada.** *Mater. Res. Bull.*, **35** (2000) 1563—1570
- [4] **D. Avellaneda, M. T. S. Nair, P. K. Nair.** *J. Electrochem. Soc.*, **157** (2010) D346—D352
- [5] **N. Aihara, H. Araki, A. Takeuchi, K. Jimbo, H. Katagiri.** *Phys. Status Solidi*, **10** (2013) 1086—1091
- [6] **P. A. Fernandes, P. M. P. Salomé, A. F. da Cunha.** *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **43** (2010) 215403
- [7] **A. Kuku, O. A. Fakolujo.** *Sol. Energy Mater.*, **16** (1987) 199—204
- [8] **A. Kanai, K. Toyonaga, K. Chino, H. Katagiri, H. Araki.** *Jpn. J. Appl. Phys.*, **54** (2015) 08KC06(1—4)
- [9] **M. Nakashima, J. Fujimoto, T. Yamaguchi, M. Izaki.** *Appl. Phys. Express*, **8** (2015) 042303(1—4)
- [10] **A. C. Lokhande, R. B. V. Chalapathy, M. He, E. Jo, M. Gang, S. A. Pawar, C. D. Lokhande, J. H. Kim.** *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **153** (2016) 84—107
- [11] **R. Chierchia, F. Pigna, M. Valentini, C. Malerba, E. Salza, P. Mangiapane, T. Polichetti, A. Mittiga.** *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.*, **13** (2016) 35—39
- [12] **D. Tiwari, T. K. Chaudhuri, T. Shripathi, U. Deshpande, V. G. Sathe.** *Appl. Phys. Mater. Sci. Process.*, **117** (2014) 1139—1146
- [13] **D. Tiwari, T. K. Chaudhuri, T. Shripathi, U. Deshpande, R. Rawat.** *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **113** (2013) 165—170
- [14] **J. Li, J. Huang, Y. Zhang, Y. Wang, C. Xue, G. Jiang, W. Liu, C. Zhu.** *RSC Adv.*, **6** (2016) 58786—58795
- [15] **H. Dahman, L. El Mir, J. Mater. Sci. Mater. Electron.**, **26** (2015) 6032—6039
- [16] **J. Han, Y. Zhou, Y. Tian, Z. Huang, X. Wang, J. Zhong, Z. Xia, B. Yang, H. Song, J. Tang.** *Front. Optoelectron.*, **7** (2014) 37—45
- [17] **T. K. Todorov, J. Tang, S. Bag, O. Gunawan, T. Gokmen, Y. Zhu, D. B. Mitzi.** *Adv. Energy Mater.*, **3** (2013) 34—38
- [18] **M. Ferrari, L. Lutterotti.** *J. Appl. Phys.*, **76**, N 11 (1994) 7246—7255
- [19] **H.-R. Wenk, S. Matthies, L. Lutterotti.** *Mater. Sci. Forum*, **157–162** (1994) 473—480
- [20] **L. Lutterotti, S. Matthies, H.-R. Wenk, A. J. Schultz, J. Richardson.** *J. Appl. Phys.*, **81**, N 2 (1997) 594—600
- [21] **Pawel Zawadzki, Lauryn L. Baranowski, Haowei Peng, Eric S. Toberer, David S. Ginley, William Tumas, Andriy Zakutayev, Stephan Lany.** *Appl. Phys. Lett.*, **103**, N 25 (2013) 253902
- [22] **G. Marcano, C. Rincón, Rinco'n, S. A. Lope'z, G. Sanchez Perez, J. L. Herrera- Perez, J. G. Mendoza-Alvarez, P. Rodriguez.** *Solid State Commun.*, **151**, N 1 (2011) 84—86
- [23] **G. E. Delgado, A. J. Mora, G. Marcano, C. Rincón.** *Mater. Res. Bull.*, **38** (2003) 1949—1953
- [24] **T. J. Wieting T. J. J. LVerble.** *Phys. Rev. B*, **3** (1971) 4286—4292
- [25] **J. de Wild, E. Kalesaki, L. Wirtz, P. J. Dale.** *Phys. Status Solidi RRL*, **11** (2017) 1600410
- [26] **Crovetto, R. Chen, R. B. Ettliger, A. C. Cazzaniga, J. Schou, C. Persson, O. Hansen.** *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **154** (2016) 121—129
- [27] **N. Aihara, Y. Matsumoto, K. Tanaka.** *Appl. Phys. Lett.*, **108** (2016) 092107
- [28] **T. Raadik, M. Grossberg, J. Krustok, M. Kauk-Kuusik, A. Crovetto, R. Bolz Ettinger, O. Hansen, J. Schou.** *Appl. Phys. Lett.*, **110** (2017) 261105