

기계화학적 방법에 의한 CuSbS_2 와 CuSbSe_2 나노입자의 합성

박보인^{1,2)} · 이승용^{1,3)*} · 이도권^{3,4)*}

¹⁾한국과학기술연구원 물질구조제어연구센터, 서울특별시, 02792

²⁾한국과학기술원, EEWS, 대전광역시, 34141

³⁾과학기술연합대학원대학교, 나노재료공학과, 대전광역시, 34113

⁴⁾한국과학기술연구원, 광전하이브리드연구센터, 서울특별시, 02792

Synthesis of CuSbS_2 and CuSbSe_2 Nanocrystals by a Mechanochemical Method

Bo-In Park^{1,2)} · Seung Yong Lee^{1,3)*} · Doh-Kwon Lee^{3,4)*}

¹⁾Center for Materials Architecturing, Korea Institute of Science and Technology (KIST), Seoul 02792, Korea

²⁾Graduate School of Energy, Environment, Water, and Sustainability (EEWS), Korea Advanced Institute of Science and Technology (KAIST), Daejeon 34141, Korea

³⁾Department of Nanomaterials Science and Engineering, Korea University of Science and Technology (UST), Daejeon 34113, Korea

⁴⁾Photo-electronic Hybrids Research Center, Korea Institute of Science and Technology (KIST), Seoul 02792, Korea

Received September 8, 2017; Revised December 13, 2017; Accepted December 16, 2017

ABSTRACT: CuSbS_2 (CAS) and CuSbSe_2 (CAsE) nanocrystals (NCs), which consist of earth-abundant elements, were synthesized by a mechanochemical method. Elemental precursors such as copper, antimony, sulfur, and selenium were used without adding any organic solvents or additives. The NCs were synthesized by milling for a few hours. The sudden phase changes occurred by self-ignition and propagation, as previously observed in other mechanochemical synthetic processes. The XRD, Raman, and TEM analysis were carried out to determine the crystallinity and secondary phase of the as-synthesized CAS and CAsE NCs, confirming the phase-pure synthesis of CAS and CAsE. Optical properties were investigated by UV-Vis spectroscopy and it was observed that the band gap energies were about 1.1 and 1.5 eV, respectively for CAS and CAsE, suggesting the potential for the use as solar cell materials. The NC colloids dispersed in anhydrous ethanol were prepared and coated on Mo substrates by a facile doctor-blade method. The investigation on the solar cell properties of the as-synthesized materials is underway.

Key words: CuSbS_2 , CuSbSe_2 , Mechanochemical, Milling, CAS

1. 서론

CuInGaSe_2 (CIGSe) 박막태양전지는 이미 22% 이상의 효율을 갖고 다결정 Si 태양전지의 최고효율을 초월함으로써 상용화 박막태양전지로서 주목을 받고 있다¹⁾. 그러나 CIGS에 사용되는 In, Ga과 같은 희소하고 비싼 원소들은 태양전지 제조단가를 낮추는데 한계를 지운다. 2000년대 이후, 이 희소 원소들 대신 매장량이 풍부한 원소들로 이루어진 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ (CZTSSe)가 박막태양전지 재료로서 지속적으로 관심을 받고 있다^{2,3)}. 또한, 박막태양전지 제조 공정단가를 낮추려는 시도들이 계속되고 있다⁴⁻⁶⁾.

최근 SnS, Fe_2GeS_4 (FGS), CuSbS_2 (CAS), CuSbSe_2 (CAsE)

등의 earth-abundant 원소들이 사용되는 2~3 성분계 소재들은 태양전지 광흡수층 재료로 응용될 수 있는 광학적인 특성들이 밝혀짐으로써 많은 관심을 받고 있다⁷⁻⁹⁾. 특히, CAS의 경우, Yang et al.과 Yu et al.의 보고들에 의하여 광흡수층 응용이 가능한 결정학적, 광학적 특성들이 규명되어 태양전지 재료로서의 높은 가능성이 제시되었다^{9,10)}. CAS는 밴드갭, 흡광계수 등의 광학적 특성이 CIGS와 매우 유사하여 CIGS 태양전지의 구조 및 공정 에 큰 변화를 주지 않고 적용할 수 있다는 장점을 갖고 있다^{9,11)}.

현재까지 진공 공정을 통해 CAS 박막을 증착하거나, 공정단가를 낮추기 위한 비진공 공정을 사용하여 CAS nanocrystal (NC)을 합성하여 박막을 제조하는 연구들이 보고되었으며, 이러한 연구결과들은 저가 태양전지 구현이 가능한 CAS의 잠재력을 증명해 오고 있다¹¹⁻¹³⁾.

Xue et al.는 용액법을 이용하여 CAsE 태양전지를 제작하고

*Corresponding author: patra@kist.re.kr, dklee@kist.re.kr

약 1.3%의 효율을 보고하였으며, Welch et al.은 스퍼터법으로 CASe 박막을 제작하고 태양전지에 적용하여 약 3%의 광전변환효율을 보고하였다^{4,15)}.

CAS 태양전지의 경우, Yang et al.과 Banu et al., 그리고 Wan et al.이 각각 CAS solution (or hybrid ink) 또는 동시증발법으로 CAS 광흡수층을 제조하여 태양전지에 적용하였다. 그 태양전지들의 광전변환 효율은 각각 0.5, 3.2, 1.9%의 수준으로 얻어졌다^{9,16,17)}.

대략 1.5 eV 정도의 직접 천이형 밴드갭 특성을 갖는 CAS는 S와 Se의 함량에 따라 그 광학 특성을 조절 할 수 있으며, CASe의 경우 밴드갭을 약 1.0 eV까지 낮출 수 있는 것으로 보고되고 있다¹⁸⁾.

Wada et al.과 Tan et al.은 mechanochemical method (기계화학적 합성법)를 사용하여 CAS 또는 CASe를 합성하였다^{18,19)}. 특히 Wada et al.은 $CuSbS_{1-x}Se_x$ 를 합성하여 S와 Se의 조성비에 따라 달라지는 결정학적, 광학적 특성들을 매우 자세하게 분석하였다. 그러나, 이러한 선행연구들에서는 합성 직후 후열처리를 통하여 high quality의 결정을 얻거나, 합성 중간에 이루어지는 결정변화의 단계를 자세히 보고하지 않았다.

본 연구에서는 기계화학적 합성 외에는 어떠한 후열처리도 하지 않고 높은 결정성을 갖는 $CuSbS_2$ 와 $CuSbSe_2$ 나노입자들을 합성하였다. CAS, CASe 외에 존재 할 수 있는 이차상 없이 수 시간 안에 nanoscale 크기의 높은 결정성을 지니는 CAS와 CASe 나노입자가 합성되었고, 합성된 나노입자들의 결정성과 광학적 특성을 조사하였다. 또한, 선택적으로 sulfide 또는 selenide 화합물 나노입자를 손쉽게 얻을 수 있었다. 이러한 결과들은 추후 S와 Se의 함량을 조절하여 태양전지 광흡수층으로서 최적화된 광특성을 갖는 재료를 탐색할 수 있는 가능성을 제시한다.

2. 실험

2.1 $CuSbS_2$ 와 $CuSbSe_2$ nanocrystal 합성과 박막 제조

CAS와 CASe nanocrystal 합성을 위하여 pure metallic 전구체인 Cu (Alfa Aesar, 99.9%)와 Sb (Sigma-Aldrich, 99.98%) 분말, 그리고 S (Sigma-Aldrich 99.99%)와 Se (Sigma-Aldrich, 99.99%) 분말을 준비하였다. 모든 전구체들은 추가적인 정제 처리 없이 사용하였다. $CuSbS_2$ 또는 $CuSbSe_2$ 고유의 화학정량비에 따라 Cu : Sb : S (or Se) = 1 : 1 : 2의 mol%에 맞추어 혼합 분말 총 10 g을 준비하였다. 준비된 10 g의 전구체들을 Ar 분위기의 glove-box 안에서 ZrO_2 ball (직경 5, 10 mm)과 함께 stainless still jar (80 ml)에 넣고 밀봉하였다. 기계화학적 합성을 위하여 planetary ball-mill machine (Fritsch GmbH, Pulverisette 5 classinc line)에 전구체들이 들어있는 stainless still jar를 넣고 500 rpm으로 최대 6 시간동안 milling하여 CAS와 CASe 나노입

자를 합성하였다. 합성된 나노입자들은 anhydrous ethanol (20 ml)과 ZrO_2 ball (5 mm)과 함께 80 ml teflon jar 안에서 추가적으로 wet-milling되어 colloid 형태로 얻어졌다. 이렇게 만들어진 CAS, CASe colloid를 이용하여 닥터 블레이드 코팅법으로 Mo 기판 위에 CAS와 CASe 박막을 제조하였다.

2.2 특성 분석

기계화학적 합성법으로 얻어진 CAS와 CASe 나노입자들의 결정성과 2차상 유무를 분석하기 위하여 XRD (X-ray diffraction, Bruker D8 Advance, Cu K α radiation, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)와 Raman spectroscopy (Horiba Jobin-Yvon LabRam Aramis spectrometer, Ar-ion laser excitation source, $\lambda = 514.5 \text{ nm}$) 분석을 수행하였다. 나노입자들의 미세형상, 결정상, 그리고 각 원소 분포는 HR-TEM (high-resolution transmission electron microscopy)과 STEM-EDS (scanning transmission electron microscopy-energy dispersive X-ray spectroscopy; FEI Titan 80-300)를 이용하여 관찰하였다. 광학 특성인 밴드갭 측정을 위해 UV-vis-NIR spectrometer (VARIAN Cary 5000)로 확산 반사도 (diffuse reflectance)를 분석하였다. 각 나노입자 박막의 미세구조 관찰을 위해서 SEM (scanning electron microscopy; FEI Inspect F50 with an acceleration voltage of 10 kV) 분석이 수행되었다.

3. 결과 및 고찰

각각의 전구체들이 ball milling 되는 동안 기계화학적 합성 반응으로 인하여 나타나는 급격한 상변화를 Fig. 1에 나타내었다. CAS의 경우, ball milling 시간이 3 h 30 min부터 3 h 40 min 사이에 CAS의 주요 diffraction peak들이 나타나며(Fig. 1a), CASe의 경우, 1 h 20 min부터 1 h 30 min 사이에 3성분계 상형성이 이루어졌다(Fig. 1b). 각 합성물들로부터 관찰된 주요 diffraction peak들의 회절각은 기존에 보고된 XRD 결과들과 잘 맞아 떨어진다^{13,18,20)}.

기계화학적 합성 반응은 발열 반응을 동시 다발적으로 발생 시키며 급격한 상변화를 유도하게 된다. 우리는 이러한 기계화학적 반응 기구에 대해 보고한 바 있다^{5,8)}. 전구체들이 일정한 사이즈 이하로 감소하면서 증가되는 비표면적과 그 표면 마찰특성에 의해 발열 반응이 유도되는 것으로 여겨진다^{21,22)}.

Raman 분석은 XRD 감지 한계 이하의 이차상의 존재도 확인할 수 있는데⁹⁾, Fig. 2의 결과로부터 미량의 이차상도 존재하지 않음을 알 수 있다. CAS에서 관찰되는 333 cm^{-1} 과 CASe의 212 cm^{-1} Raman shift peak은 기존에 보고된 계산 또는 실험결과들과 잘 일치하는 것으로 나타났다^{14,21,22)}. 이차상으로 존재 할 수 있는 Sb_2S_3 ($153, 190, 281, 307 \text{ cm}^{-1}$), Sb_2Se_3 ($187, 251 \text{ cm}^{-1}$), Cu_2S (or CuS) ($472, 474 \text{ cm}^{-1}$), 그리고 Cu_2Se (or $CuSe$) (260 cm^{-1}) 등은 관찰되지 않았다²³⁻²⁸⁾.

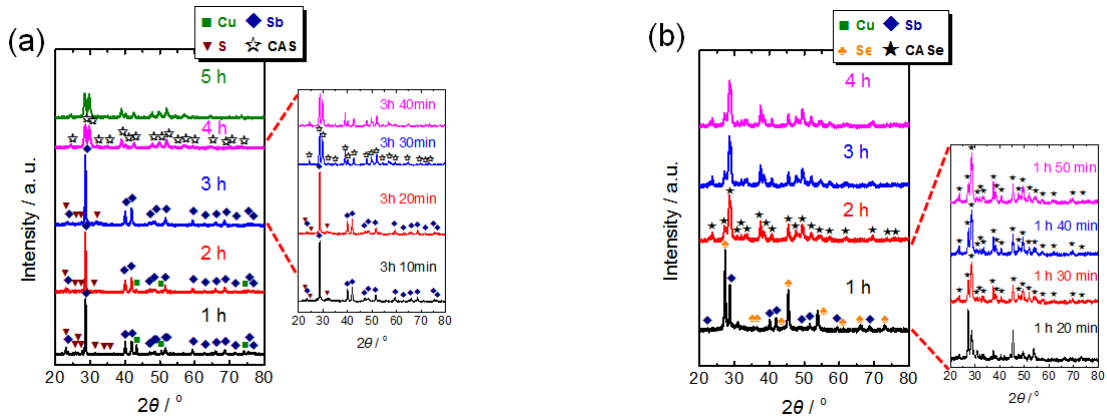


Fig. 1. X-ray diffraction patterns as a function of ball milling time: Phase evolution of (a) Cu (JCPDS #04-0836), Sb (JCPDS #35-0732), S (JCPDS #08-0247) powder mixture to CuSbS₂ (JCPDS #44-1417) and (b) Cu, Sb, Se (JCPDS #06-0362) to CuSbSe₂ (JCPDS #75-0992)

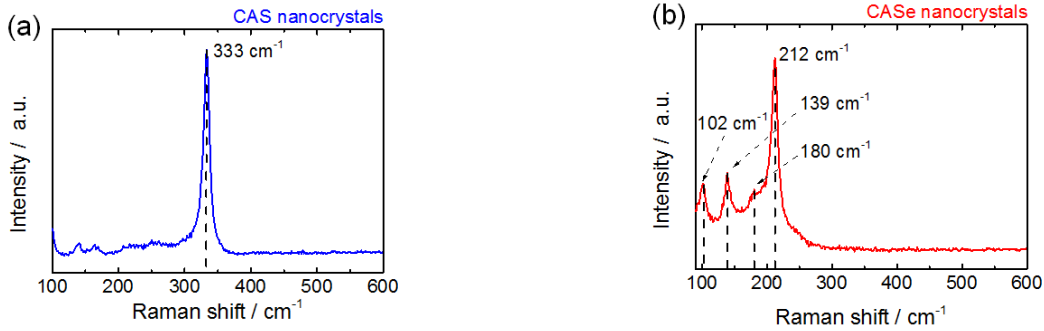


Fig. 2. Raman spectra (using an Ar-ion laser with 514.5 nm excitation) of (a) CAS and (b) CASE nanocrystal powders synthesized by ball-milling

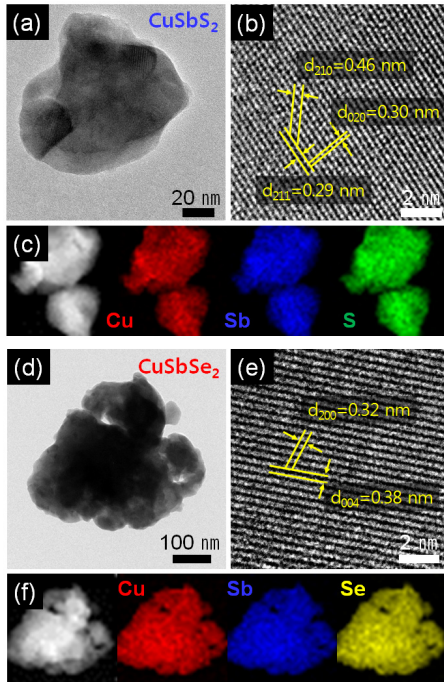


Fig. 3. (a, d) TEM image with low magnification, (b, e) high-resolution TEM images, and (c, f) STEM-EDS elemental mapping results for the as-synthesized CAS (a-c) and CASE (d-f) nanoparticles

Fig. 3의 저배율 TEM image들은 CAS와 CASE 나노입자들의 미세형상을 보여준다. 각각의 나노입자들은 대략 수십 nm 크기의 일차 입자들이 뭉친 응집체를 형성하고 있는 것으로 관찰되었다. HR-TEM image인 Fig. 3b와 3e는 선명한 결정성을 보여주고 있으며 CAS의 (210), (020), (211)면과 CASE의 (200), (004) 결정면들은 Fig. 1의 XRD 결과와 잘 일치한다. 또한, STEM-EDS mapping에서 확인할 수 있는 원소들의 고른 분포는 각 화합물의 균일한 조성비와 함께 이차상이 존재하지 않음을 보여준다(Fig. 3c, f).

합성된 CAS와 CASE 나노입자들의 밴드갭 에너지(E_g)를 Fig. 4a, b에 나타내었다. 각각의 E_g 값은 측정된 확산반사도(diffuse reflectance spectra)로부터 계산되었다(see Fig. 4c). 계산된 E_g 값들은 $F(R_\infty) \cdot h\nu = h\nu - E_g$ 의 방정식으로부터 얻어진 값들로서, $F(R_\infty)$ 은 Kubelka-Munk function, h 는 Planck's constant, ν 는 wavenumber이다²⁹. $F(R_\infty)$ 은 $[F(R_\infty) = (1 - R_\infty)^2 / (2R_\infty)]$, R_∞ 은 $R(\%) / R_{ref}(\%)$ 의 식으로부터 얻어지며, R_{ref} 는 레퍼런스의 확산반사도이다. 이 연구에서는 레퍼런스로 BaSO₄ bulk가 사용되었다. CAS와 CASE의 밴드갭 에너지는 약 1.1과 1.5 eV로 계산되었으며, 직접 천이형 밴드갭(direct band gap) 특성을 나타내고 있다.

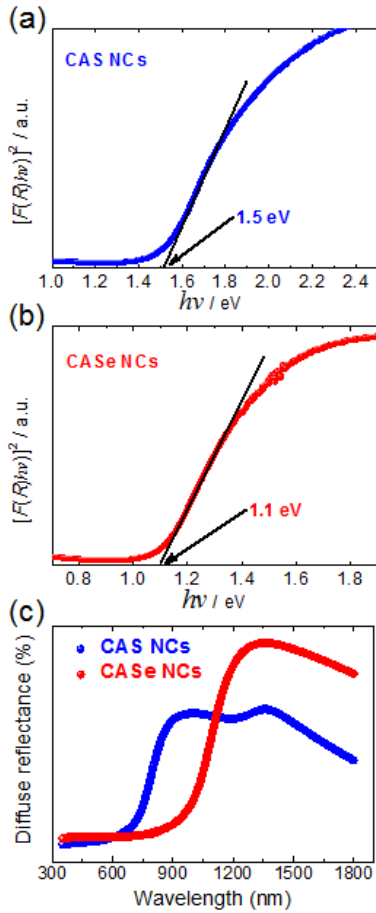


Fig. 4. $[F(R)hv]^2$ vs. hv plots (a, b) from diffuse reflectance of CAS and CAsSe NCs and their diffuse reflectance (c)

조밀하고 치밀해 보이는데, 이것은 각각의 합성된 입자의 평균 응집체 크기, 입자의 경도 등 성질이 달라, ink 제작 시에 필요한 최적의 wet-milling 시간이 다름에도 이것이 반영되지 않았기 때문으로 추정된다. CAsSe 나노입자 막의 morphology는 wet-milling 시간 최적화를 통해 개선될 수 있을 것이다. 평평하게 코팅된 CAS와 CAsSe 막은 추후 소결 조건 최적화를 통하여 치밀한 막으로 소결될 수 있고 태양전지에 적용될 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결론

기계화학적 합성법을 사용하여 $CuSbS_2$ (CAS)와 $CuSbSe_2$ (CAsSe) 나노입자를 합성하였다. 전구체들은 추가적인 정제 공정을 거치지 않은 Cu, Sb, S, Se 분말들만 사용되었으며, 어떠한 유기 용매나 첨가제도 사용되지 않았다. 합성된 나노입자들은 현미경적, 구조적 분석을 통하여 이차상을 포함하지 않으며 높은 결정성을 띄고 있는 것으로 나타났다. 최종적으로 높은 결정성을 가지는 $CuSbS_2$ 와 $CuSbSe_2$ 나노입자를 합성하고 doctor-blade 법으로 Mo 기판 위에 손쉽게 코팅막을 형성하였다. 측정된 광학적 특성에 따르면, CAS의 S와 Se의 혼합비를 조절함으로써 1.1부터 1.5 eV 까지 밴드갭 제어가 가능할 것이다. 이 연구에서 얻어진 CAS와 CAsSe 나노 입자들은 추가적인 연구를 통하여 태양 전지 광흡수층 소재 및 photoelectric device에 적용될 수 있을 것으로 기대된다.

후 기

본 연구는 한국과학기술연구원의 미래원천미래융합기술개발사업(2E2690)과 창의형융합연구사업(2NR5260)의 지원을 받아 수행되었습니다.

References

- Green, A. M., Hishikawa, Y., Warta, W., Dunlop, E. D., Levi, D. H., Hohl-Ebinger, J., Ho-Baillie, A. W. Y., "Solar cell efficiency tables (version 50)" Prog. Photovoltaics Vol. 25, pp. 668-676, 2017.
- Wang, W., Winkler, M. T., Gunawan, O., Gokmen, T., Todorov, T. K., Zhu, Y., Mitzi, D. B., "Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency" Adv. Energy Mater. Vol. 4, pp. 1301465(1)-1301465(5), 2014.
- Zhao, Y., Burda, C., "Development of plasmonic semiconductor nanomaterials with copper chalcogenides for a future with sustainable energy materials" Energy Environ. Sci., Vol. 5, pp. 5564-5576, 2012.
- Kapur, V. K., Bansal, A., Le, P., Asensio, O. I., "Non-vacuum

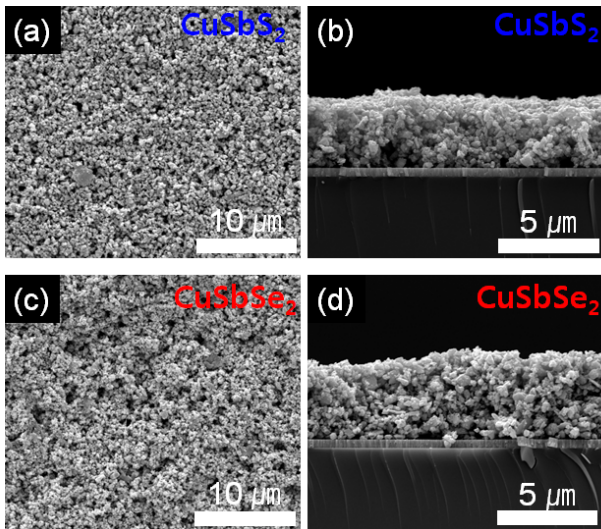


Fig. 5. SEM images of (a, b) CAS and (c, d) CAsSe thin films on Mo substrate: (a, c) top view and (b, d) cross section

Fig. 5는 ethanol 기반의 colloidal solution 형태의 나노입자 ink를 Mo 기판에 코팅하고 건조한 후 형성된 막의 SEM image이다. CAS와 CAsSe 막은 모두 mesoporous한 형태로 코팅되었다. 그러나, CAS (Fig. 5b) 박막이 CAsSe (Fig. 5d) 박막 보다 더

- processing of CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ solar cells on rigid and flexible substrates using nanoparticle precursor inks" *Thin Solid Films* Vol. 431-432, pp. 53-57, 2003.
5. Park, B.-I., Hwang, Y., Lee, S. Y., Lee, J.-S., Park, J.-K., Jeong, J., Kim, J. Y., Kim, B. S., Cho S.-H., Lee, D.-K., "Solvent-free synthesis of Cu₂ZnSnS₄ nanocrystals: a facile, green, up-scalable route for low cost photovoltaic cells" *Nanoscale*, Vol. 6, pp. 11703-11711, 2014.
 6. Habas, S. E., Platt, H. A. S., Hest, M. F. A. M. V., Ginley, D. S., "Low-cost inorganic solar cells: from ink to printed device" *Chem. Rev.* Vol. 110, pp. 6571-6594, 2010.
 7. Sinsermsuksakul, P., Sun, L., Lee, S. W., Park, H. H., Kim, S. B., Yang, C., Gordon, R. G., "Overcoming efficiency limitations of SnS-based solar cells" *Adv. Energy Mater.* pp. 1400496(1)-1400496(7), 2014.
 8. Park, B.-I., Yu, S., Hwang, Y., Cho, S.-H., Lee, J.-S., Park, C., Lee, D.-K., Lee, S. Y., "Highly crystalline Fe₂GeS₄ nanocrystals: green synthesis and their structural and optical characterization" *J. Mater. Chem. A*, Vol. 3, pp. 2265-2270, 2015.
 9. Yang, B., Wang, L., Han, J., Zhou, Y., Song, H., Chen, S., Zhong, J., Lv, L., Niu, D., Tang, J., "CuSbS₂ as a promising earth-abundant photovoltaic absorber material: a combined theoretical and experimental study" *Chem. Mater.* Vol. 26, pp. 3135-3143, 2014.
 10. Yu, L., Kokenyesi, R. S., Keszler, D. A., Zunger, A., "Inverse design of high absorption thin-film photovoltaic materials" *Adv. Energy Mater.* Vol. 3, pp. 43-48, 2013.
 11. Chen, K., Zhou, J., Chen, W., Chen, Q., Zhou, P., Liu, Y., "A green synthesis route for the phase and size tunability of copper antimony sulfide nanocrystals with high yield" *Nanoscale*, Vol. 8, pp. 5146-5152, 2016.
 12. Fadhli, Y., Rabhi, A., Kanzari, M., "Effect of annealing time and substrates nature on the physical properties of CuSbS₂ thin films" *J. Mater. Sci.: Mater. Electron*, Vol. 25, pp. 4767-4773, 2014.
 13. Ramasamy, K., Sims, H., Butler, W. H., Gupta, A., "Selective nanocrystal synthesis and calculated electronic structure of all four phases of Copper-Antimony-Sulfide" *Chem. Mater.* Vol. 26, pp. 2891-2899, 2014.
 14. Xue, D.-J., Yang, B., Yuan, Z.-K., Wang, G., Liu, X., Zhou, Y., Hu, L., Pan, D., Chen, S., Tang, J., "CuSbSe₂ as a potential photovoltaic absorber material: studies from theory to experiment" *Adv. Energy Mater.* Vol. 5, pp. 1501203(1)-1501203(9), 2015.
 15. Welch, A. W., Baranowski, L. L., Zawadzki, P., Lany, S., Wolden, C. A., Zakutayev, A., "CuSbSe₂ photovoltaic devices with 3% efficiency" *Appl. Phys. Express*, Vol. 8, pp. 082301-1-082301-4, 2015.
 16. Baru, S., Ahn, S. J., Ahn, S. K., Yoon, K., Cho, A., "Fabrication and characterization of cost-efficient CuSbS₂ thin film solar cells using hybrid inks" *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, Vol. 151, pp. 14-23, 2016.
 17. Wan, L., Ma, C., Hu, K., Zhou, R., Mao, X., Pan, S., Wong, L. H., Xu, J., "Two-stage co-evaporated CuSbS₂ thin films for solar cells" *J. Alloys Compd.*, Vol. 680, pp. 182-190, 2016.
 18. Takei, K., Maeda, T., Wada, T., "Crystallographic and optical properties of CuSbS₂ and CuSb(S_{1-x}Sex)₂" *Thin Solid Films*, Vol. 582, pp. 263-268, 2015.
 19. Zhang, H., Xu, Q., Tan, G., "Physical preparation and optical properties of CuSbS₂ nanocrystals by mechanical alloying process" *Electron. Mater. Lett.*, Vol. 12, No. 5, pp. 568-573, 2016.
 20. Ramasamy, K., Gupta, R. K., Palchoudhury, S., Ivanov, S., Gupta, A., "Layer-structured copper antimony chalcogenides (CuSbSexS_{2-x}): stable electrode materials for supercapacitors" *Chem. Mater.* Vol. 27, pp. 379-386, 2015.
 21. Sepelak, V., Duvel, A., Wilkening, M., Becker, K.-D., Heitjans, P., "Mechanochemical reactions and syntheses of oxides" *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 42, pp. 7507-7520, 2013.
 22. Friscic, T., Halasz, T., Beldon, P. J., Belenguer, A. M., Adams, F., Kimber, S. A. J., Honkimaki, V., Dinnebier, R. E., "Real-time and in situ monitoring of mechanochemical milling reactions" *Nat. Chem.* Vol. 5, pp. 66-73, 2013.
 23. Aquino, J. A. R., Vela, D. L. R., Shaji, S., Avellaneda, D. A., Krishnan, B., "Spray pyrolysed thin films of copper antimony sulfide as photovoltaic absorber" *Phys. Status Solidi C*, Vol. 13, No. 1, pp. 24-29, 2016.
 24. Bake, J., Kumar, R. S., Sneed, D., Connolly, A., Zhang, Y., Velisavljevic, N., Paladugu, J., Pravica, M., Chen, C., Cornelius, A., Zhao, Y., "Pressure induced structural transitions in CuSbS₂ and CuSbSe₂ thermoelectric compounds" *J. Alloys Compd.*, Vol. 643, pp. 186-194, 2015.
 25. Efthimiopoulos, I., Buchan, C., Wang, Y., "Structural properties of Sb₂S₃ under pressure: evidence of an electronic topological transition" *Sci. Rep.*, Vol. 6, No. 24246, pp. 1-9, 2016.
 26. Efthimiopoulos, I., Zhang, J., Kucway, M., Park, C., Ewing, R. C., Wang, Y., "Sb₂Se₃ under pressure" *Sci. Rep.*, Vol. 3, No. 2665, pp. 1-7, 2016.
 27. Minceva-Sukarova, B., Najdoskia, M., Grozdanov, I., Chunnillal, C. J., "Raman spectra of thin solid films of some metal sulfides" *J. Mol. Struct.*, Vol. 410-411, pp. 267-270, 1997.
 28. Tanaka, T., Sueishi, T., Saito, K., Guo, Q., Nishio, M., Yu, K. M., Walukiewicz, W., "Existence and removal of Cu₂Se second phase in coevaporated Cu₂ZnSnSe₄ thin films" *J. Appl. Phys.*, Vol. 111, pp. 053522-1-053522-4, 2012.
 29. Tauc, J., Grigorovici, R., Vancu, A., "Optical properties and electronic structure of amorphous germanium" *Phys. Stat. Sol.*, Vol. 15, pp. 627-637, 1966.