

МИКРОСТРУКТУРА И КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЙЯНИЕ СВЕТА ПЛЕНОК CdS, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ

Е. П. Зарецкая^{1*}, В. Ф. Гременок¹, К. П. Бускис¹, О. В. Королик², С. Т. Пашаян^{3,4},
А. С. Токмаджян⁴, А. С. Мусаелян⁴, С. Г. Петросян⁴

УДК 539.26;538.913;548.736.5;539.216.2

¹ Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь; e-mail: ezaret@ifftp.bas-net.by

² Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

³ Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения

⁴ Институт радиопластики и электроники НАН Армении, Аштарак, Армения

(Поступила 14 августа 2023)

Исследованы кристаллографическая структура, элементный состав и морфология поверхности тонких пленок сульфида кадмия (CdS), полученных методом химического осаждения из водного раствора, содержащего NH₄OH (25 %), 0.0096M CdSO₄ и 0.8M CS(NH₂)₂, на стеклянные подложки, при T = 62 ± 1 °C. Характеристики пленок получены на основе сканирующей электронной микроскопии, исследований фазового и элементного состава, а также спектров комбинационного рассеяния света. Показано, что выбранный состав раствора и режимы осаждения позволяют получать пленки CdS стехиометрического состава, сформированные нанокристаллами гексагональной модификации, пригодными для применения в фотопреобразователях солнечной энергии.

Ключевые слова: химическое осаждение, CdS, тонкая пленка, микроструктура, спектроскопия комбинационного рассеяния света.

The crystallographic structure, elemental composition and surface morphology of the cadmium sulfide (CdS) thin films chemically deposited at T = 62 ± 1 °C on glass substrates from aqueous solution consisting of NH₄OH (25 %), 0.0096M CdSO₄, and 0.8M CS(NH₂)₂ have been studied. The characteristics of these films have been obtained by the scanning electron microscopy, studies of the phase and elemental composition, as well as Raman spectra. It is shown that the selected solution's composition and deposition modes allow to synthesize CdS films with stoichiometric composition, consisting of nanocrystals of hexagonal modification suitable for solar cells applications.

Keywords: chemical deposition, CdS, thin film, microstructure, Raman spectroscopy.

Введение. Сульфид кадмия (CdS) — один из наиболее широко применяемых материалов в оптоэлектронных приборах [1], полевых транзисторах [2], светоизлучающих диодах [3, 4], полупроводниковых лазерах [5], фотоэлектрохимических элементах [6] и тонкопленочных фотопреобразователях [7]. CdS относится к полупроводникам группы II—VI n-типа проводимости с шириной прямой запрещенной зоны, зависящей от структурной модификации: E_g = 2.58 эВ для гексагональной структуры и E_g = 2.38 эВ для кубической [8]. CdS вызывает интерес как один из перспективных буферных материалов для высокоэффективных поликристаллических тонкопленочных солнечных элементов (СЭ)

MICROSTRUCTURE AND RAMAN SCATTERING OF CdS FILMS OBTAINED WITH CHEMICAL DEPOSITION METHOD

E. P. Zaretskaya^{1*}, V. Ph. Gremenok¹, K. P. Buskis¹, O. V. Korolik², S. T. Pashanyan^{3,4}, A. S. Tokmajyan⁴, A. S. Musayelyan⁴, S. G. Petrosyan⁴ (¹ Scientific and Practical Center of the National Academy of Sciences of Belarus for Materials Science, Minsk, Belarus; e-mail: ezaret@ifftp.bas-net.by; ² Belarusian State University, Minsk, Belarus; ³ Institute of Physical Research National Academy of Sciences of Armenia, Ashtarak, Armenia; ⁴ Institute of Radiophysics and Electronics National Academy of Sciences of Armenia, Ashtarak, Armenia)

(CdTe, CIGSeS, CZTS), несмотря на то что он содержит токсичный компонент и значительную вероятность выхода из строя [9]. Это связано с тем, что применение CdS в сочетании с халькогенидными поглотителями *p*-типа позволяет оптимизировать смещение (разрыв) дна зоны проводимости от -0.1 до $+0.4$ эВ и повысить эффективность преобразования СЭ [10]. Буферный слой должен удовлетворять следующим критериям: высокая прозрачность и низкое удельное сопротивление пленок CdS, толщина которых не слишком малая для предотвращения коротких замыканий и не слишком большая для предотвращения поглощения света в буферном слое [11]. Для создания высокоэффективных СЭ наиболее перспективным буферным слоем является CdS с высокостабильной гексагональной структурой и шириной запрещенной зоны $E_g = 2.58$ эВ. Особенность гексагональной фазы — неизменное формирование столбчатой структуры вдоль оси *C*, перпендикулярной подложке, что создает меньше границ зерен, препятствующих потоку фотогенерированных избыточных носителей заряда [12]. Пленки CdS удовлетворяют этим критериям. Помимо участия в формировании *p-n*-перехода пленка CdS способствует пассивации поверхностных состояний на гетерогранице со слоем поглотителя (CIGSeS, CZTS), механической защите от осаждения ZnO и удалению поверхностных оксидов.

Из многообразия физических и химических методов получения буферных слоев для СЭ на основе солей кадмия (термическое напыление в вакууме, ионно-плазменное распыление, пиролиз и др.) метод химического осаждения пленок из водного раствора солей кадмия наиболее распространен. Это обусловлено “мягкими” условиями получения пленок CdS: небольшой температурой осаждения (≤ 100 °C), возможностью регулирования толщины пленок за счет изменения времени осаждения, простотой изменения химического состава за счет введения различных реагентов. Несмотря на большое количество работ, посвященных методам синтеза и исследованию пленок CdS, структура, фазовый состав и оптические характеристики синтезированных пленок изучены недостаточно.

Цель данной работы — исследование влияния условий химического осаждения на структурные, морфологические, оптические свойства тонких пленок CdS для применения в качестве буферных слоев в тонкопленочных СЭ.

Эксперимент. Тонкие пленки CdS получены методом химического осаждения с использованием раствора, содержащего 25 % водного раствора гидроксида аммония (NH_4OH), сульфата кадмия (0.0096M CdSO_4) и тиомочевин ($0.8\text{M CS}(\text{NH}_2)_2$) в качестве источника серы. В 40 мл деионизованной воды добавляли 2.5 г порошка тиомочевин и проводили гомогенизацию раствора перемешиванием при комнатной температуре. Для получения раствора сульфата кадмия (CdSO_4) в 130 мл деионизованной воды добавляли 0.08 г порошка CdSO_4 , полученный раствор смешивали при комнатной температуре с 30 мл NH_4OH . В результате в растворе образовывались ионы аммоната кадмия $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. Далее в ванне смешивались растворы CdSO_4 и NH_4OH при нагревании до оптимальной для стабильного осаждения слоя CdS температуры 62 ± 1 °C (экспериментально установленной) с добавлением раствора мочевины.

Получены три серии пленок при времени осаждения 5, 10 и 15 мин. Осаждение пленок CdS проводилось на предварительно очищенные стеклянные подложки погружением в полученный раствор. Подложки предварительно очищались в ацетоне и этаноле, промывались в деионизованной воде в ультразвуковой ванне и обсушивались струей азота. Осажденные пленки промывались в течение 10 мин в ультразвуковой ванне для удаления “налипших” частичек CdS и сушились под струей азота.

Анализ фазового состава и кристаллической структуры синтезированных пленок CdS проведен методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Rigaku Ultima IV с монохроматическим излучением $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.15406$ нм) при скользких углах падения 1° (GIXD) сканированием в диапазоне $10\text{—}80^\circ$ с шагом $0.05^\circ/\text{мин}$. Идентификация фаз осуществлялась сравнением экспериментально установленных межплоскостных расстояний d с данными JCPDS (Joint Council for Power Diffraction Standards, 2013). Морфология поверхности и химический состав полученных пленок CdS исследованы методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеновского энергодисперсионного микроанализа (PCM) на растровом электронном микроскопе серии ZEISSEVO. Толщина пленок измерялась с помощью профилометра AMBIOS-XP 1.

Топография поверхности образцов изучалась на атомно-силовом микроскопе NT 206 (Microtest-machines Co.) в контактном режиме. Использовались кантиливеры серии NSG01 с радиусом закругления 10 нм. Изучение поверхности образцов проводилось по трем случайно выбранным площадкам с областями сканирования размерами 5×5 , 10×10 и 20×20 мкм. По каждой области с помощью программы Surface Explorer определялись среднее арифметическое и квадратичная шероховатость.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) пленок CdS зарегистрированы при комнатной температуре с помощью конфокального комбинационного спектрометра Nanofinder HE (LOTIS ТП, Беларусь-Япония) со спектральным разрешением не хуже 3 см^{-1} . Измерения проводились в геометрии обратного рассеяния без анализа поляризации рассеянного излучения. Возбуждение КР-спектров осуществлялось излучением твердотельного лазера в непрерывном режиме с $\lambda = 473 \text{ нм}$ и мощностью 200 мкВт. Диаметр лазерного пятна на поверхности образца 0.6—0.7 мкм.

Результаты и их обсуждение. Полученные по описанной методике слои CdS толщиной 80—115 нм состояли из мелких кристаллитов с высокой плотностью упаковки и обладали хорошей адгезией к подложке (рис. 1, а). Элементный состав тонких пленок в зависимости от условий формирования оценивался по измерениям энергодисперсионных рентгеновских спектров. На рис. 1, б представлен типичный спектр пленок CdS, показывающий сигналы Cd, S, Ca, Na, Al, Mg, O и Si. Наличие Ca, Na, O и Si в спектре связано с использованием стеклянной подложки. Кроме того, благодаря проводящей ленте, которая использовалась для крепления образцов к держателю образца, в спектрах наблюдаются пики Al и Mg. При исследовании элементного состава пленок CdS установлено, что при увеличении длительности осаждения (от 5 до 15 мин) концентрация кадмия в них незначительно возрастает (~1.4 ат.%) и составляет 50.56—51.93 ат.%, а содержание серы уменьшается от 49.44 до 48.07 ат.%. Для данных условий синтеза состав осажденных слоев CdS близок к стехиометрическому.

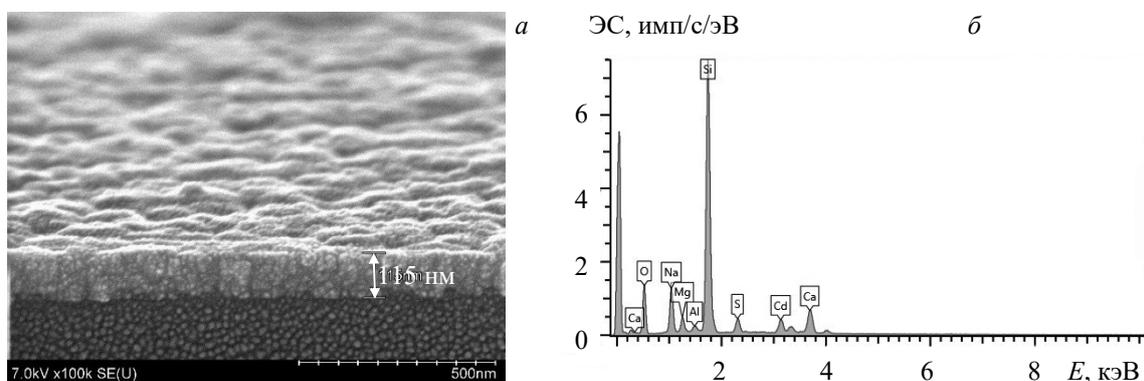


Рис. 1. СЭМ-изображение скола пленки (а) и энергодисперсионный спектр (б) пленки CdS, осажденной на подложку из стекла

На рис. 2 представлены типичные дифрактограммы пленок CdS, нанесенных на стекло при температуре осаждения $62 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5, 10 и 15 мин. На приведенных дифрактограммах основной рефлекс в области $2\theta = 26.50^\circ$ представляет собой наложение характеристических рефлексов от плоскостей (100), (002) и (101), принадлежащих только гексагональной фазе (JCPDS-№ 80-0006), при углах отражения 24.92, 26.52 и 28.32° соответственно (рис. 2, вставка) [13]. Рефлексы при $2\theta = 43.85^\circ$ и $2\theta = 52.08^\circ$ относятся к плоскостям (110) и (112) гексагональной структуры CdS, что подтверждает формирование слоя CdS в структуре вюрцита (симметрия C_{6v} ($P6_3mc$)). Относительно невысокая интенсивность пиков (110) и (112) обусловлена малой толщиной пленок. Положение рефлекса (002) при 26.52° для пленок CdS, осажденных в течение 5 мин, при увеличении длительности осаждения до 15 мин незначительно смещается в сторону больших углов до 26.56° . Это указывает на стабильное формирование кристаллической структуры тонких пленок CdS уже при длительности осаждения 5 мин.

В табл. 1 приведены рассчитанные структурные параметры слоев CdS, полученные в результате обработки характеристик основного рефлекса от плоскости (002) с помощью программы Full Prof [14—17].

Т а б л и ц а 1. Рассчитанные структурные параметры для пленок CdS

Время осаждения, мин	2θ , °	Область когерентного рассеяния L , нм	Плотность дислокаций δ , 10^{15} м^{-2}	Дефекты упаковки, SF, 10^{-3}	Микронапряжение ε , 10^{-3}
5	26.52	10.32	9.38	7.19	14.62
10	26.52	10.32	9.55	7.24	14.71
15	26.56	10.47	9.12	7.07	14.36

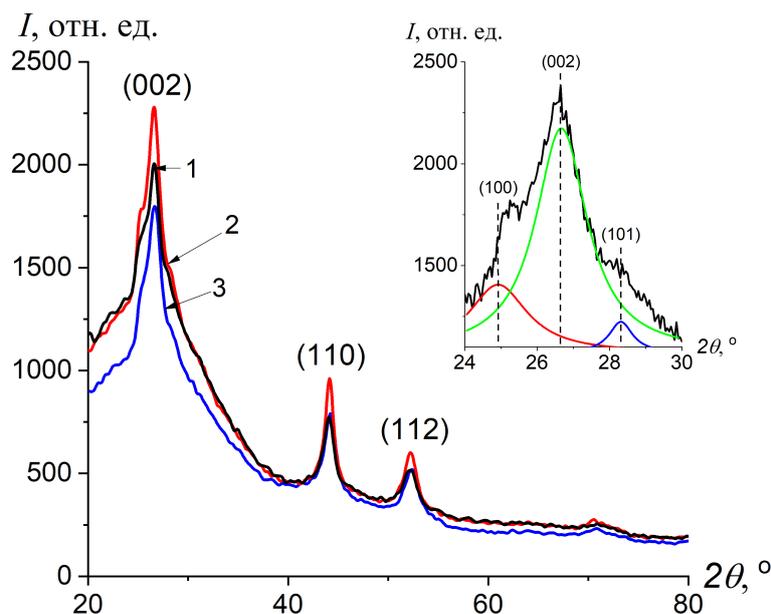


Рис. 2. Дифрактограммы пленок CdS, нанесенных на стекло при осаждении в течение 5 (1), 10 (2) и 15 мин (3),
(вставка - типичная деконволюция рефлекса (002) по Лоренцу)

Тенденция уменьшения плотности дислокаций, дефектов упаковки и микронапряжений при увеличении длительности осаждения, очевидно, обусловлена образованием сплошного слоя, сопровождаемого рекристаллизацией, со стабильной ориентацией частиц CdS.

Исследование морфологии поверхности пленок CdS методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) выявляет зависимость топографии поверхности, размера зерен (кластеров кристаллитов) и соотношения их крупной и мелких фракций от времени осаждения. На рис. 3 приведены трехмерные и двухмерные изображения слоев CdS, а также гистограммы распределения размеров зерен в них в зависимости от времени осаждения. Для осажденных в течение 5 мин образцов четко видны яркие высокие выступы и глубокие впадины. Эти пленки характеризуются наиболее высокой средней арифметической шероховатостью поверхности $R_a = 30.46$ нм и средней квадратичной шероховатостью $R_q = 64.53$ нм. Размер зерен в этих слоях 100—600 нм, причем их наибольшая часть имеет размер 200—400 нм. При увеличении длительности осаждения до 10 и 15 мин наблюдается снижение квадратичной шероховатости поверхности до $R_q = 36$ и 8 нм. Наибольшая часть зерен в этих образцах размерами 100—250 и 50—150 нм (для 10 и 15 мин). Таким образом, увеличение длительности синтеза приводит к значительному уменьшению размеров зерен, сопровождаемому сглаживанием поверхности, и является показателем их более плотной упаковки в формируемом CdS-слое. Наблюдаемый эффект связан с полным завершением процессов зародышеобразования, коалесценции и вертикального роста зерен и описан в [18].

Спектроскопия КР — неразрушающий оптический метод, основанный на эффекте Рамана [19]. Спектры КР материалов чувствительны к таким особенностям, как напряжение, дефекты, структурные нарушения и локальное расположение атомов. Известно, что CdS гексагональной (вюрцитной) кристаллической структуры имеет симметрию C_{6v} ($P6_3mc$) с четырьмя атомами на элементарную ячейку [20]. Теория групп предсказывает в точке Γ зоны Бриллюэна существование следующих оптических мод: $\Gamma_{\text{опт}} = A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$ [20, 21], где моды A_1 и E_1 являются полярными и расщепляются на поперечные (ТО) и продольные (ЛО) оптические фононы. Мода E_2 состоит из двух фононов низкой и высокой частоты. Кроме того, B_1 -моды не являются КР-активными. В случае кристаллов относительно небольших размеров в диапазоне между объемной продольной оптической фононной частотой (ЛО) и поперечной оптической фононной частотой (ТО) появляется новая мода, известная как поверхностная фононная мода (СО) [22].

Для уточнения фазового состава пленок CdS зарегистрированы их КР-спектры в диапазоне 200 — 1000 см^{-1} по пяти случайно выбранным точкам поверхности образца. Экспериментальные КР-спектры исследуемых CdS-слоев имеют сходный характер для всех рассматриваемых режимов.

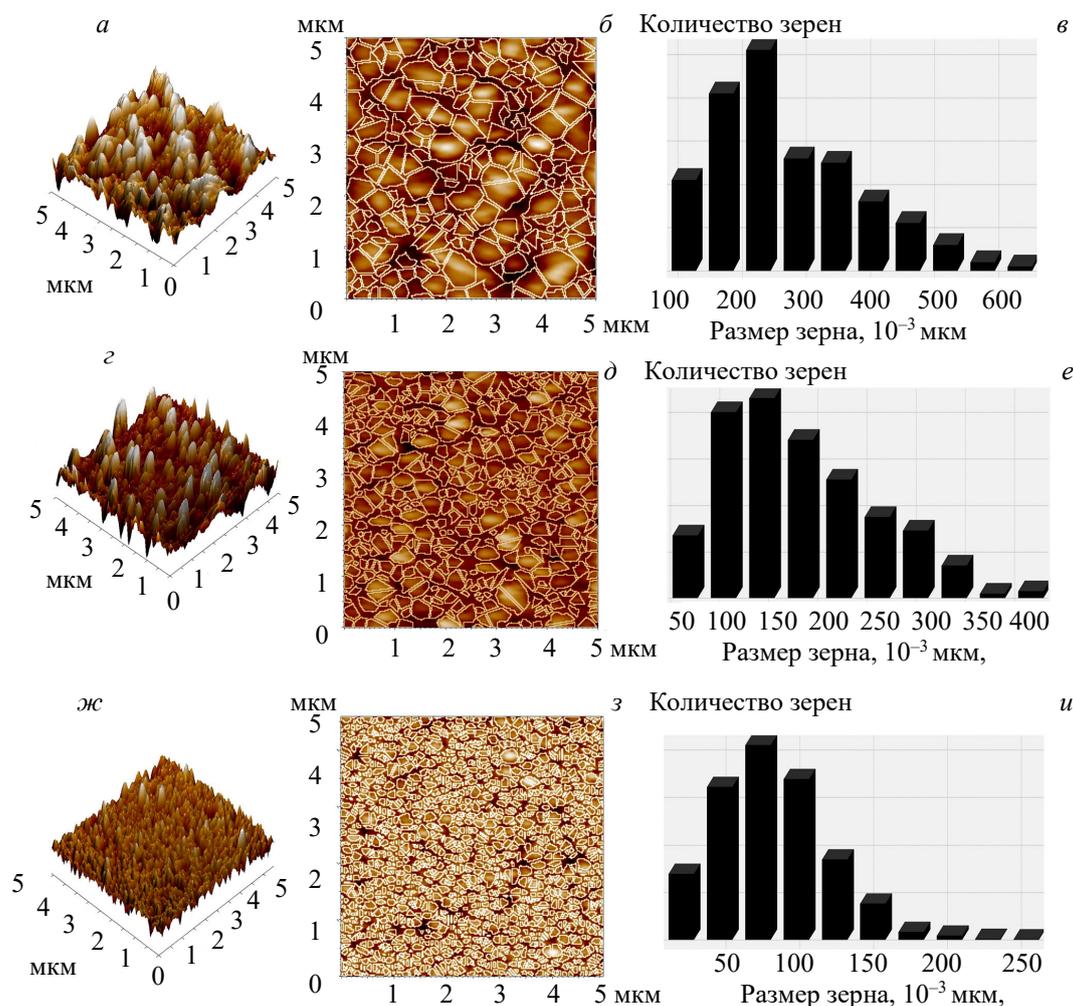


Рис. 3. Трехмерное АСМ-изображение пленок CdS (*а, з, ж*), двухмерное изображение границ зерен (*б, д, з*) и гистограммы их размеров (*в, е, и*) при времени осаждения 5 (*а–в*), 10 (*з–е*) и 15 мин (*ж–и*)

На рис. 4 представлены КР-спектры пленок CdS, полученных при длительности синтеза 15 мин, проявляющие более высокую интенсивность рефлексов.

В спектрах КР пленок CdS при возбуждении 473 нм наблюдаются асимметричные пики ~ 300 и 600 см^{-1} , которые соответствуют продольной акустической моде 1LO и ее первому обертоном 2LO [23]. Положения мод 1LO и 2LO в спектрах КР пленок CdS смещены по отношению к спектру объемного CdS из-за вероятного эффекта, обусловленного размером микрокристаллитов. При деконволюции моды 1LO можно выделить составляющие $206\text{--}218$, $248\text{--}250$, $270\text{--}273$, $294\text{--}298$, $302\text{--}303$, $335\text{--}339 \text{ см}^{-1}$, которые интерпретируются по-разному. Например, в [23] колебание при 295 см^{-1} относят к поверхностным фонновым модам, а достаточно близкий пик при 298 см^{-1} , согласно [24], относится к продольной моде 1LO кубической модификации *c*-CdS. Пик $270\text{--}280 \text{ см}^{-1}$ в [22, 25] связывают с поверхностными фонновыми модами, при этом в [26] относят его к ТО-гексагональной модификации *h*-CdS, а достаточно близкий пик 275 см^{-1} в [27] связывают с фазовым переходом структуры *h*-CdS в кубическую *c*-CdS. Пик 246 см^{-1} , согласно [22, 24, 25], относится к ТО-фононной моде *c*-CdS, однако в [27, 28] к ТО-фононным модам *c*-CdS относят пик $206\text{--}218 \text{ см}^{-1}$, а 249 см^{-1} связывают с поверхностными фонновыми модами. Колебания около 340 , $376\text{--}393$, $520\text{--}542$ и $553\text{--}568 \text{ см}^{-1}$, наблюдающиеся при деконволюции 2LO, авторы [27] относят к мультифононным модам первого и второго порядков.

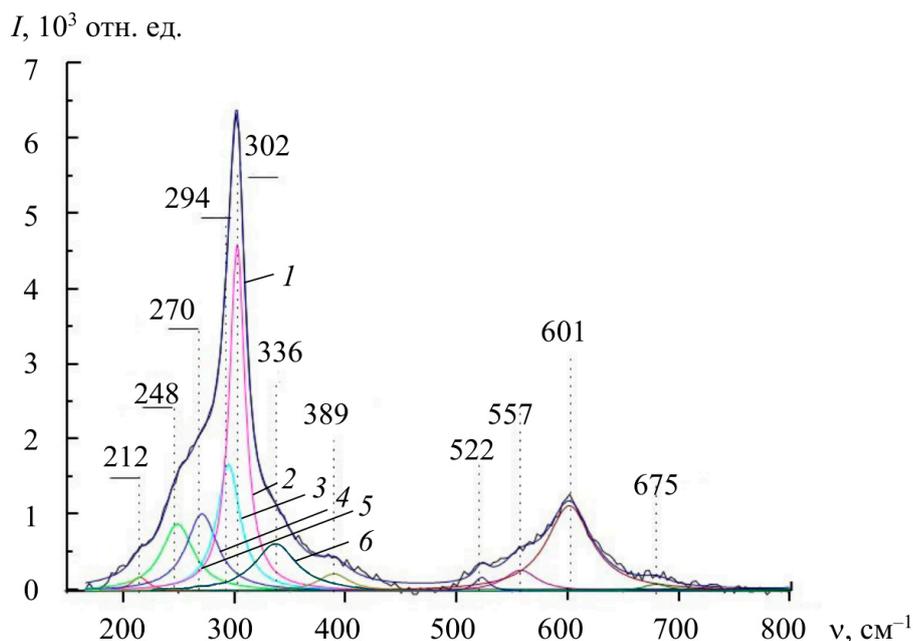


Рис. 4. Экспериментальный КР-спектр (1) пленок CdS и лоренцевы компоненты деконволюции (2—6)

Полученные в настоящей работе результаты находятся в пределах значений для тонких пленок CdS со структурой вюрцита и согласуются с данными исследования фазового состава и структуры синтезированных слоев CdS. Высокое качество полученных пленок подтверждено исследованиями их оптического поглощения и фотолюминесценции [29]. Существенным отличием предложенной модификации метода химического осаждения пленок CdS является значительное уменьшение времени синтеза (до 10—15 мин по сравнению с 70—85 мин [18]), что снижает риск деградации оптического поглотителя при формировании буферного слоя. Таким образом, метод осаждения из химической ванны, отличающийся невысокой стоимостью и относительной простотой, позволяет получать качественные поликристаллические пленки CdS стехиометрического состава на подложках с большой площадью поверхности, пригодные для применения в качестве буферного слоя в тонкопленочных СЭ.

Заключение. Методом химического осаждения из водного раствора, содержащего NH_4OH (25 %), 0.0096M CdSO_4 и 0.8M $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, при $T = 62 \pm 1$ °C на стеклянных подложках получены тонкие полупроводниковые пленки CdS толщиной 80—115 нм, определяемой временем осаждения. Характеристики пленок найдены на основе анализа энергодисперсионных рентгеновских и рентгеноструктурных спектров, комбинационного рассеяния, а также элементного состава и микрофотографий морфологии поверхности. Разработанные условия метода химического осаждения из водного раствора позволяют получать тонкие пленки CdS стехиометрического состава с гексагональной структурой вюрцита. Микроструктурные характеристики (размер зерен 100—150 нм), низкая квадратичная шероховатость поверхности ($R_q = 8$ нм) удовлетворяют требованиям для применения в качестве буферного слоя и широкозонного окна в солнечных элементах. Разработанные условия химического осаждения пленок CdS отличаются от известных аналогов относительно низкой температурой осаждения и малыми длительностями процесса, а также невысокой стоимостью. Описанный метод позволяет получать качественные поликристаллические пленки стехиометрического состава на подложках с большой площадью поверхности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № T21APM-003) и комитета науки МОНКС Республики Армения (грант № 21SC-BRFFR-1C003), а также частично в рамках ГПНИ “Материаловедение, новые материалы и технологии”.

- [1] **P. K. Nair, J. Campos, M. T. S. Nair.** *Semicond. Sci. Technol.*, **3** (1998) 134—145
- [2] **J. B. Seon, S. Lee, J. M. Kim, H. D. Jeong.** *Chem. Mater.*, **21**, N 4 (2009) 604—611
- [3] **Y. Wang, S. Ramanathan, Q. Fan, Q. Yun, H. Morkoc, S. Bandyopadhyay.** *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **6** (2006) 2077—2080
- [4] **D. I. Klevin, R. Roth, A. K. I. Lim, A. P. Alivisatos.** *Nature*, **389** (1997) 699—701
- [5] **J. Zhang, D. Li, R. Chen, Q. Xiong.** *Nature*, **493** (2013) 504—508
- [6] **A. A. Yadav, E. U. Masumdar.** *J. Alloys Compd.*, **509** (2011) 5394—5399
- [7] **X. Mathew, J. P. Enriquez, A. Romeo, A. N. Tiwari.** *Sol. Energy*, **77** (2004) 831—838
- [8] **D. Wang, Z. Hou, Z. Bai.** *J. Mater. Res.*, **26** (2011) 697—705
- [9] **J. Sterner, J. Malmstrom, L. Stolt, J. Malmström, L. Stolt.** *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, **13** (2005) 179—193
- [10] **A. Klein.** *J. Phys. Cond. Matter*, **27** (2015) 134201(1—24)
- [11] **H. Moualkia, S. Hariech, M. S. Aida, N. Attaf, E. L. Laifa.** *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **42**, N 13 (2009) 135404 (7)
- [12] **P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, O. Kiowski, A. Bauer, T.M. Friedlmeier, M. Powalla.** *Phys. Status Sol. Rapid Res. Lett.*, **9** (2015) 28—31
- [13] **K. Shirai, Y. Moriguchi, M. Ichimura, A. Usami, M. Saji.** *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35** (1996) 2057—2060
- [14] **B. E. Warren.** *X-ray Diffraction*, Dover, New York (1990) 63—66
- [15] **G. K. Williamson, R. E. Smallman.** *Philos. Mag.*, **1** (1956) 34—36
- [16] **H.-R. Wenk, S. Matthies, L. Lutterotti.** *Mater. Sci. Forum*, **157–162** (1994) 473—480
- [17] **L. Lutterotti, S. Matthies, H.-R. Wenk, A. J. Schultz, J. Richardson.** *J. Appl. Phys.*, **81**, N 2 (1997) 594—600
- [18] **A. Ashok, G. Regmi, A. Romero-Núñez, M. Solis-López, S. Velumani, H. Castaneda.** *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **31**, N 10 (2020) 7499—7518
- [19] **D. L. Andrews, A. A. Demidov.** *An Introduction to Laser Spectroscopy*, Springer Science+Business Media, LLC, Springer, Boston, MA (2002) 77—104
- [20] **B. Tell, T. C. Damen, S. P. S. Porto.** *Phys. Rev.*, **144**, N 2 (1966) 771—774
- [21] **M. A. Nusimovici, M. Balkanski, J. L. Birman.** *Phys. Rev. B*, **1** (1970) 595—603
- [22] **V. Dzhagan, A. G. Milekhin, M. Ya. Valakh, S. Pedetti, M. Tessier, B. Dubertrete, D. R. T. Zahna.** *Nanoscale*, **8** (2016) 17204—17212
- [23] **R. K. K. Nanda, S. N. Sarangi, S. N. Sahu, S. K. Deb, S. N. Behera.** *Physica B*, **262** (1999) 31—39
- [24] **O. Zelaya-Angel, F. de L. Castillo-Alvarado, J. Avendailo-Lopez, A. Escamilla-Esquivel, G. Contreras-Puente, R. Lozada-Morales, G. Torres-Delgadod.** *Solid State Commun.*, **104**, N 3 (1997) 161—166
- [25] **V. M. Dzhagan, M. Y. Valakh, C. Himcinschi, A. G. Milekhin, D. Solonenko, N. A. Yeryukov, O. E. Raevskaya, O. L. Stroyuk, D. R. T. Zahn.** *J. Phys. Chem. C*, **118**, N 33 (2014) 19492—19497
- [26] **T. T. K. Chi, G. Gouadec, Ph. Colomban, G. Wang, L. Mazerolles, N. Q. Liem.** *J. Raman Spectrosc.*, **42** (2011) 1007—1015
- [27] **Muhammad Farooq Saleem, Hua Zhang, Yi Deng, Deliang Wang.** *J. Raman Spectrosc.*, **48**, N 2 (2016) 224—229
- [28] **R. Keshav, A. Rao, M. G. Mahesha.** *Opt. Quant. Electron.*, **50** (2018) 186(1—14)
- [29] **V. F. Gremenok, K. P. Buskis, K. D. Kunin, M. S. Tivanov, L. S. Lyashenko, S. T. Pashayan, A. S. Musayelyan, A. S. Tokmajyan.** *Proc. X Int. Sci. Conf. “Actual Problems of Solids State Physics”*, 22—26 May 2023, Minsk, Belarus, publ. A. Varaksin (2023) 106—109