



بررسی اثر دمای زیرلایه بر خواص ساختاری و اپتیکی لایه جاذب CZTS (Cu₂ZnSnS₄) لایه‌نشانی شده به روش اسپری پیرولیز پنوماتیک

محمد عرب^{۱*}، اکبر اسحاقی^۱، احسان محمدشریفی^۱، حسین زابلیان^۲

۱. دانشگاه صنعتی مالک اشتر

۲. صنایع اپتیک و الکترونیک ایران

چکیده

واژگان کلیدی:

لایه جاذب CZTS (Cu₂ZnSnS₄) مورد بررسی در این مقاله به عنوان یک لایه فعال در سلول‌های خورشیدی لایه نازک نسل سوم، به دلیل فراوانی و ارزان قیمت بودن عناصر در پوسته زمین و همچنین غیر سمی بودن عناصر، امیدها را برای دستیابی به سلول خورشیدی مقرون به صرفه و دوست‌دار محیط زیست افزایش داده است. روش لایه‌نشانی مورد بررسی در این پژوهش، روش کم هزینه اسپری پیرولیز پنوماتیک است که پتانسیل تجاری سازی و تولید بدون نیاز به خلاء را داراست. در این پژوهش دماهای ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به عنوان دمای زیرلایه مورد بررسی قرار گرفت. آزمون‌های XRD، AFM، FESEM و DRS برای مشخصه‌یابی و تعیین عملکرد لایه سنتز شده انجام شد. افزایش دمای زیرلایه باعث بهبود بلورینگی، افزایش اندازه بلورک و کاهش میکرو کرنش غیر یکنواخت در لایه نازک CZTS شد. از طرفی افزایش دمای زیرلایه باعث کاهش شکاف انرژی نوری از ۱/۶۸ eV به ۱/۵۸ eV شد. علاوه بر این با افزایش دمای زیرلایه از ۲۰۰ به ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد بازتاب پراکنده و میزان عبور دمی لایه‌ها کاهش و جذب و ضریب جذب افزایش می‌یابد. دمای زیرلایه پایین می‌تواند باعث تشکیل فازهای ناخواسته روی سطح آزاد لایه جاذب شود که امری نامطلوب در کاربردهای نوری است.

لایه‌نشانی

CZTS

سلول خورشیدی

خواص نوری

اسپری پیرولیز

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۴/۲۸

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۵/۲۳

DOI: 10.22034/ISSST.2025.2066399.1655

Effect of substrate temperature on optical properties of CZTS absorber layers fabricated by pneumatic spray pyrolysis

Abstract

The CZTS (Cu₂ZnSnS₄) absorber layer investigated in this study, intended for application as the active layer in third-generation thin-film solar cells, offers a promising pathway toward cost-effective and environmentally benign photovoltaics. This is primarily due to the abundance, low cost, and non-toxicity of its constituent elements. The deposition technique employed pneumatic spray pyrolysis is a low-cost, scalable, and vacuum-free method, making it highly attractive for industrial applications. In this work, the effect of substrate temperature (200 °C, 300 °C, and 400 °C) on the structural and optical properties of CZTS thin films was systematically studied. Characterization techniques including XRD, AFM, FESEM, and DRS were used to evaluate the synthesized layers. Results show that increasing the substrate temperature enhances crystallinity, enlarges crystallite size, and reduces microstructural strain in the CZTS thin films. Additionally, the optical band gap decreased from 1.68 eV at 200 °C to 1.58 eV at 400 °C, likely due to improved crystallinity and reduced defect density. Higher substrate temperatures also led to decreased diffuse reflectance and transmittance, while absorption and absorption coefficient increased correspondingly. Conversely, lower substrate temperatures were associated with the formation of secondary phases on the film surface, which are detrimental to optical performance and solar cell efficiency.

Keywords: deposition, CZTS, solar cell, optical properties, spray pyrolysis.

* Corresponding author E-mail: m_arab3363@yahoo.com

۱- مقدمه

امکان ساخت پنل‌هایی سبک‌وزن و انعطاف‌پذیر می‌گردد. پیشرفت‌های اخیر در فناوری لایه‌نشانی، بستر مناسبی برای تولید در مقیاس وسیع فراهم کرده و ساخت سطوحی با ابعاد بزرگ را امکان‌پذیر ساخته است. افزون بر این، در برخی مواد نیمه‌رسانا، امکان مهندسی شکاف نواری از طریق تنظیم دقیق نسبت عناصر سازنده وجود دارد؛ موضوعی که می‌تواند منجر به بهینه‌سازی پاسخ نوری و افزایش میزان جذب در گستره وسیع‌تری از طیف تابشی خورشید شود. در حال حاضر، نسل جدیدی از سلول‌های خورشیدی لایه نازک با استفاده از ترکیبات متنوعی همچون سیلیکون آمورف (a-Si)، سیلیکون بس‌بلور (poly-Si)، کادمیوم تلوراید (CdTe)، و ساختارهای مبتنی بر مس، ایندیوم، گالیوم و دی‌سلنید (CIGS) توسعه یافته‌اند و بسیاری از آن‌ها به مرحله تجاری‌سازی رسیده‌اند [۲].

چالش‌ها و پیشرفت‌ها در زمینه سلول‌های خورشیدی لایه نازک را می‌توان در چند زمینه کلیدی خلاصه کرد. از یک سو، رسیدن به رسانایی الکتریکی بالا و کنترل آلاینش‌های ناخواسته در لایه‌ها از نقاط حساس فناوری‌سازی این نوع سلول‌ها است. از سوی دیگر، طراحی ساختارهایی که نور ورودی را به‌طور مؤثر در لایه‌های نازک به دام بندازند، اهمیت بسیاری دارد. تلاش برای ایجاد ساختارهای پشت‌سره‌م در کنار توسعه نسل جدید مازول‌ها با ساختار پیشرفته نیز بخشی از بهبود مستمر عملکرد به‌شمار می‌رود. در عرصه نوآوری، محور اصلی بر یافتن و استفاده از مواد فراوان و کم‌هزینه‌ای است که در پوسته زمین به وفور یافت می‌شوند. رویکردی که هدف آن کاهش قیمت تمام‌شده سلول‌های خورشیدی لایه نازک است و نقش مهمی در توسعه اقتصادی فناوری دارد [۳، ۴].

سلول خورشیدی لایه نازک CIGS به دلیل ضریب جذب بالای نور و راندمان قابل‌رقابت با سلول‌های مبتنی بر

سلول‌های خورشیدی، که از آن‌ها با عنوان سامانه‌های فتوولتائیک نیز یاد می‌شود، ابزارهایی هستند مبتنی بر فناوری نیمه‌رسانا که امکان تبدیل مستقیم انرژی تابشی خورشید به جریان الکتریسیته را فراهم می‌سازند. در نسل نخست این سلول‌ها، مواد پایه‌ای همچون سیلیکون در فرم‌های تک‌بلوری و بس‌بلوری که به‌طور کلی تحت عنوان سیلیکون بلوری شناخته می‌شوند. به‌عنوان جاذب انرژی نور و واسطه انتقال الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش مورد استفاده قرار گرفته‌اند. توسعه سلول‌های خورشیدی در سال‌های اخیر با تمرکز بر بهینه‌سازی بازدهی و ارتقای عملکرد همراه بوده و این سامانه‌ها به‌عنوان یکی از ارکان کلیدی در گذار به انرژی‌های تجدیدپذیر و پایدار مطرح شده‌اند. ساختارها و آرایش‌های مختلفی برای این سلول‌ها طراحی شده که هر یک متناسب با نیازهای خاص عملکردی و اقتصادی توسعه یافته‌اند [۱]. در این میان، سلول‌های خورشیدی لایه نازک، که به‌عنوان فناوری نسل دوم شناخته می‌شوند، به دلیل هزینه تولید پایین، انعطاف‌پذیری در کاربرد و قابلیت استفاده روی زیرلایه‌های متنوعی چون شیشه، پلیمر یا فلز، جایگاه ویژه‌ای یافته‌اند. فرآیند تولید این سلول‌ها شامل لایه‌نشانی فیلم‌های بسیار نازک از مواد جذب‌کننده نور است که امکان ساخت پنل‌هایی سبک و کم‌حجم را فراهم می‌سازد. یکی از مزایای چشم‌گیر این نوع سلول‌ها، حفظ عملکرد مؤثر حتی در شرایط محیطی نامساعد مانند دماهای بالا، تابش پراکنده در روزهای ابری یا زوایای کم تابش خورشید است. ویژگی‌ای که آن‌ها را برای کاربردهای متنوع در اقلیم‌های مختلف بسیار مناسب می‌سازد [۲].

استفاده از مقدار کمتر مواد در ساخت سلول‌های خورشیدی، یکی از مزایای کلیدی فناوری لایه نازک محسوب می‌شود که منجر به کاهش قابل‌توجه در هزینه‌های تولید و همچنین

رفته است. علاوه بر این، CZTS دارای ناحیه استوکیومتری باریکی است که کنترل نقص‌های آنتی‌سایت و غلظت نوع p ناشی از آن‌ها را در فرایند رشد پیچیده می‌سازد [۷]. هدف اصلی این پژوهش بررسی تأثیر دمای زیرلایه در فرآیند لایه-نشانی اسپری پیرولیز بر ساختار و خواص نوری لایه جاذب CZTS می‌باشد.

۲- مواد و روش‌ها

برای تهیه محلول اولیه جهت لایه‌نشانی لایه جاذب CZTS به روش اسپری پیرولیز پنوماتیک از نمک‌های حاوی یون‌های مس، روی و قلع به همراه تیوره استفاده شد. مشخصات مواد مورد استفاده در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱. مشخصات مواد اولیه تهیه شده جهت سنتز لایه نازک CZTS

*	فرمول شیمیایی	درصد خلوص
۱	CuCl ₂ .2H ₂ O	۹۹/۰
۲	ZnCl ₂	۹۸/۰
۳	CH ₄ N ₂ S	۹۹/۰
۴	SnCl ₂ .2H ₂ O	۹۹/۰

فرایند تهیه محلول نیازمند دقت بالا و رعایت کامل اصول آزمایشگاهی است تا از بروز خطا و تشکیل رسوب جلوگیری شود. با توجه به اینکه ناحیه پایدار ترکیب CZTS در نمودار فازی سه‌تایی این آلیاژ بسیار محدود است و در عین حال، انحرافات جزئی از نسبت استوکیومتری می‌تواند منجر به بهبود خواص اپتیکی و الکتریکی شود، بنابراین دقت و ظرافت در آماده‌سازی محلول نقش کلیدی در دستیابی به ساختاری با کیفیت مطلوب ایفا می‌کند [۸، ۹]. در مرحله نخست، مقدار ۵۰ میلی‌لیتر آب دوبار تقطیر به بشر منتقل شده

سیلیکون، یکی از فناوری‌های امیدوارکننده در حوزه فتوولتائیک محسوب می‌شود. راندمان آزمایشگاهی این سلول‌ها بیش از ۲۳ درصد گزارش شده و سازگاری آن‌ها با بسترهای انعطاف‌پذیر، قابلیت‌های کاربردی متنوعی را فراهم آورده است. پژوهش‌ها در زمینه سلول‌های CIGS عمدتاً بر بهبود مواد، فرآیند ساخت، افزایش راندمان و چشم‌اندازهای توسعه آینده متمرکز شده‌اند. با این حال، یکی از محدودیت‌های مهم سلول‌های خورشیدی CIGS، استفاده از عناصری نادر و گران‌قیمت مانند ایندیم و گالیم است که هزینه نهایی تولید را به‌طور قابل توجهی افزایش می‌دهد [۲]. از این رو، محققان به دنبال یافتن جایگزین‌هایی مناسب برای لایه‌های جاذب در سلول‌های خورشیدی لایه نازک هستند. مهم‌ترین جایگزین معرفی شده، ماده (CZTS) Cu_2ZnSnS_4 است که با جایگزینی عناصر کمیاب ایندیم و گالیم با روی (Zn) و قلع (Sn)، ساختاری مشابه دارد. برای عملکرد پایدار و طولانی‌مدت سلول‌های خورشیدی لایه نازک، نیازمند موادی غیرسمی و فراوان در پوسته زمین هستیم که CZTS چنین ویژگی‌هایی را داراست [۵]. این سلول‌ها به دلیل سازگاری زیست‌محیطی و خواص فتوولتائیک مطلوب، فناوری‌ای بسیار امیدوارکننده محسوب می‌شوند. فیلم‌های CZTS دارای ساختار کستریتی (kesterite) با انرژی شکاف نواری حدود ۱/۵ الکترون‌ولت بوده که جذب نور خورشید را به‌صورت کارآمد تسهیل می‌کند. این ماده نیمه‌رسانایی با شکاف نواری مستقیم است که ضریب جذب (α) آن در ناحیه مرئی بیش از 10^4 cm^{-1} است، ویژگی‌ای که موجب جذب مؤثر انرژی تابشی و تامین انرژی مورد نیاز لایه جاذب می‌شود. با وجود این ویژگی‌های مثبت، حداکثر راندمان به‌دست آمده از سلول‌های خورشیدی لایه نازک CZTS حدود ۱۱ درصد است که همچنان نسبت به رکورد‌های راندمان سلول‌های CdTe (۲۱ درصد) و CIGS (۲۲/۹ درصد) فاصله دارد [۶]. علت اصلی این کاهش راندمان، آلودگی و نقص‌های ساختاری ناشی از عناصر به کار

۰/۰۱	۱۰	CH ₄ N ₂ S
------	----	----------------------------------

پس از تهیه محلول پاشش، دستگاه لایه‌نشانی اسپری پیرولیز به‌منظور حذف هرگونه آلودگی باقی‌مانده از فرایندهای پیشین، به‌طور کامل تمیز شد. این عملیات شامل پاک‌سازی صفحه داغ و محفظه داخلی دستگاه بود. همچنین، مسیر عبور محلول از مخزن تا نوک نازل، به‌همراه سوزن اسپری، شست‌وشو و آماده‌سازی شد تا از یکنواختی پاشش و جلوگیری از انسداد احتمالی اطمینان حاصل گردد. در ادامه، بخش‌های کنترلی دستگاه مطابق با شرایط بهینه و طبق مقادیر تعیین‌شده در جدول ۳ تنظیم شدند. این پارامترها شامل آهنگ چرخش صفحه داغ، فاصله بین نازل و سطح زیرلایه، نرخ حرکت روبشی نازل و نرخ پاشش محلول بودند. علاوه بر این، فشار گاز حامل (نیترژن) در مقدار بهینه تنظیم شد تا پایداری فرآیند حفظ شود. سیستم تهویه نیز برای خروج گازهای شیمیایی و خطرناک نظیر بخارهای گوگرد و کلر، که ممکن است در حین لایه‌نشانی متصاعد شوند، در تمام طول فرآیند فعال بود.

جدول ۳. شرایط لایه‌نشانی به روش دستگاه اسپری پیرولیز

۱۵ RPM	سرعت چرخش صفحه داغ
N ₂	گاز حامل
۱/۵ bar	فشار گاز حامل
۲۰ $\frac{Cm}{min}$	سرعت حرکت روبشی نازل
۵ $\frac{m Litr}{min}$	سرعت اسپری محلول
۳۰ Cm	فاصله نازل تا صفحه داغ
۳۰ min	مدت زمان پاشش

و در دمای محیط روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. در ادامه، ۰/۰۰۰۱ مول کلرید قلع دو آبه (SnCl₂·2H₂O) به محلول اضافه شد و فرآیند هم‌زدن به مدت ۱۵ دقیقه دیگر ادامه یافت تا انحلال کامل این نمک در محیط محلول حاصل شود. در مرحله بعد، مقدار ۰/۰۰۱۲ مول کلرید روی (ZnCl₂) به محلول اضافه شد و فرآیند هم‌زدن به مدت ۱۵ دقیقه روی همزن مغناطیسی ادامه یافت تا یکنواختی کامل حاصل گردد. پس از افزودن کلرید روی، تغییر محسوسی در رنگ محلول مشاهده نشد. در ادامه، ۰/۰۰۱۷ مول کلرید مس دو آبه (CuCl₂·2H₂O) به محلول اضافه شد و محلول حاصل به مدت ۱۵ دقیقه دیگر تحت هم‌زدن قرار گرفت تا ترکیبی کاملاً یکنواخت به‌دست آید. پس از همگن شدن، محلولی با رنگ آبی مشخص تشکیل شد که بیانگر حضور یون‌های مس در ساختار محلول است. سپس، مقدار ۰/۰۱ مول تیوره (Thiourea) به محلول نهایی افزوده شد و فرآیند هم‌زدن به مدت ۲۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی ادامه یافت تا محلولی کاملاً یکنواخت و شفاف با رنگ متمایل به زرد حاصل گردد. محلول نهایی با نسبت‌های ۲:۱:۱۰ از عناصر تشکیل‌دهنده تهیه شد. این ترکیب، با در نظر گرفتن شرایط غیر استوکیومتری مورد نیاز شامل کمبود مس (Cu-poor) و فزونی روی (Zn-rich) طراحی شده‌است تا دستیابی به بازدهی مطلوب در عملکرد نهایی را امکان‌پذیر سازد. مقادیر مولی مورد استفاده برای هر یک از پیش‌سازها در جدول ۲ ارائه شده‌اند.

جدول ۲. نسبت مواد اولیه مورد استفاده

ماده اولیه	نسبت	Mol
CuCl ₂ ·2H ₂ O	۲	۰/۰۰۱۷
ZnCl ₂	۱	۰/۰۰۱۲
SnCl ₂ ·2H ₂ O	۱	۰/۰۰۰۱

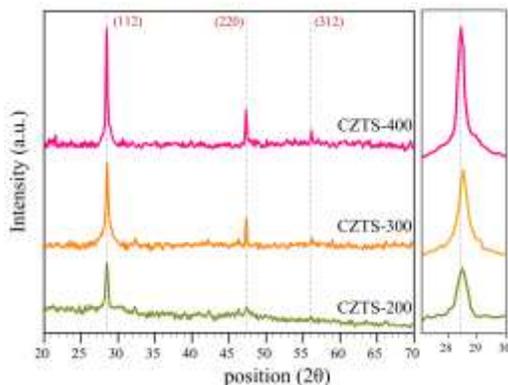
شکل ۱ طرح‌واره‌ای از کل فرآیند لایه‌نشانی در این پژوهش را نمایش می‌دهد که شامل مراحل آماده‌سازی محلول اولیه، تا لایه‌نشانی محلول می‌باشد. در پایین شکل نیز واکنش شیمیایی تشکیل فاز کسترایت Cu_2ZnSnS_4 آورده شده است. محصولات اضافی فرآیند مانند یون‌های کلر، نیتروژن، کربن، اکسیژن و هیدروژن به صورت بخار عنصری یا ترکیبی از محیط خارج می‌شوند تا لایه‌ای چگال از یون‌های مس، قلع، روی و گوگرد با فرمول شیمیایی Cu_2ZnSnS_4 رسوب کند.

پس از اتمام عملیات لایه‌نشانی نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه در همان دمای زیرلایه‌ای که لایه‌نشانی شده بودند نگه‌داشته شدند و پس از آن به تدریج در طی ۴۰ دقیقه آرام آرام سرد شدند تا به دمای محیط برسند. شکل ۲ تصاویر نمونه‌های سنتز شده را نشان می‌دهد.

بستره مورد استفاده برای لایه‌نشانی CZTS، شیشه SLG با ضخامت ۱ میلی‌متر انتخاب شد. شیشه‌های SLG با دقت به ابعاد 1×1 سانتی‌متر مربع برش داده شدند و پس از آن به طور کامل در استون و سپس آب مقطر در حمام اولتراسونیک به مدت ۱۵ دقیقه شستشو داده شدند. در ادامه شیشه‌ها در یک آون قرار گرفتند و با دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه خشک شدند تا هرگونه آلودگی از سطح آن‌ها زدوده شود. در ادامه برای لایه‌نشانی، شیشه‌های تمیز شده روی صفحه چرخان داغ قرار گرفتند و قبل از عملیات پاشش، با دریافت دما از صفحه داغ به دماهای مد نظر (۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد با دقت ± 5 درجه سانتی‌گراد) رسیدند. محلول‌های تهیه‌شده پس از انتقال به محفظه پاشش دستگاه اسپری پیرولیز، وارد مرحله لایه‌نشانی شدند. در آغاز، بستره‌های شیشه‌ای SLG روی صفحه داغ دستگاه قرار گرفتند و به مدت ۳۰ دقیقه پیش از شروع فرایند، صفحه داغ فعال شد تا به دمای مورد نظر برای بستر برسد. با رسیدن دمای بسترها به مقدار تنظیم‌شده، فرایند اسپری محلول به صورت تدریجی آغاز شد. در این مرحله، محلول آماده‌شده با آهنگ پاشش ۵ میلی‌لیتر بر دقیقه، روی بستره‌های داغ در حال چرخش پاشیده شد و لایه‌ای از یون‌های مس، روی، قلع و گوگرد روی سطح آن‌ها تشکیل گردید.

در طول این فرایند، بخارات و گازهای متصاعدشده از محلول، از جمله ترکیبات گوگرددار، به وسیله سیستم تهویه از محفظه خارج و به محیط بیرونی ایمن تخلیه شد. لازم به ذکر است که بخارات گوگرد می‌توانند بسیار سمی بوده و در صورت تماس مستقیم، خطر مسمومیت برای پژوهش‌گر یا اپراتور را به همراه داشته باشند. بنابراین، رعایت نکات ایمنی و الزامات بهداشت، ایمنی و محیط زیست (HSE) در حین انجام این فرایند کاملاً ضروری است تا از بروز خطرات و آلودگی‌های احتمالی جلوگیری به عمل آید.

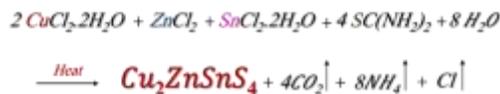
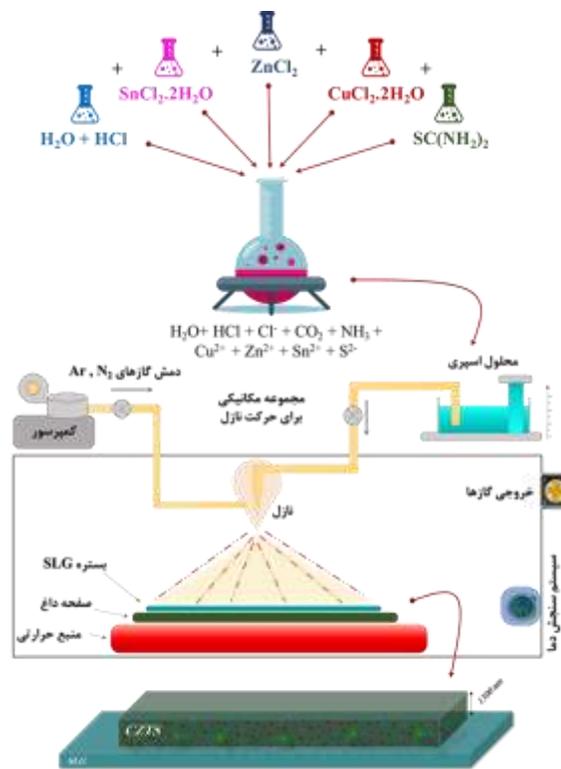
کلیه الگوها دارای پیک‌های پراش مشخصی در زوایای 2θ برابر با ۲۸/۴۳۷، ۴۷/۳۰۲ و ۵۶/۱۷۸ درجه هستند که به ترتیب مربوط به صفحات بلوری (۱۱۲)، (۲۲۰) و (۳۱۲) می‌باشند و با داده‌های استاندارد موجود در پایگاه‌های بین‌المللی تطابق دارند.



شکل ۳. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های CZTS سنتز شده در دماهای بستره ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد.

قوی‌ترین پیک در زاویه 2θ برابر با ۲۸/۴۳۷ درجه مشاهده می‌شود که به صفحه غالب (۱۱۲) تعلق دارد. موقعیت و شدت پیک‌ها و همچنین وجود چندین قله پراش در الگوها، نشان‌دهنده ماهیت بس‌بلوری (پلی‌کریستالی) نمونه‌هاست. این ساختار بلوری به صورت تتراگونال بوده و با ساختار گزارش شده برای فاز کسترایت ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ kesterite) در منابع معتبر مطابقت کامل دارد [۱۰، ۱۱].

بررسی‌های تکمیلی نشان می‌دهد که الگوی پراش پرتو ایکس به‌خوبی با کارت استاندارد شماره ۹۶-۹۰۰-۴۷۵۱ مربوط به ترکیب شیمیایی $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ مطابقت دارد. این کارت متعلق به فاز بلوری کسترایت با ساختار شبکه‌ای تتراگونال و گروه فضایی I-42m (شماره گروه فضایی ۱۲۱) است. این الگو توسط محققان پیشین نیز شناسایی و به عنوان ویژگی بارز فاز کسترایت CZTS مورد تأیید قرار گرفته است [۱۲-۱۴].



شکل ۱. طرح‌واره‌ای از کل فرآیند لایه‌نشانی در این پژوهش.



شکل ۲. نمونه‌های CZTS سنتز شده.

۳- نتایج و بحث

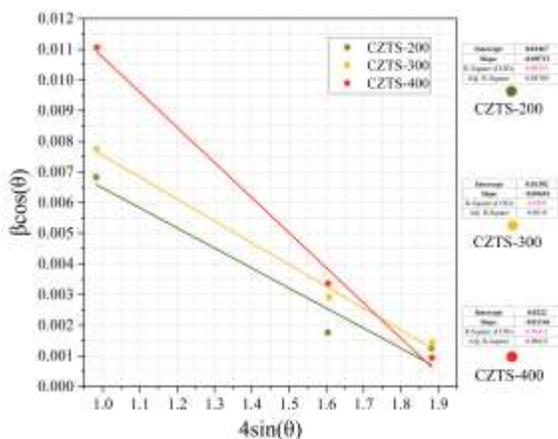
بررسی فازی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) انجام گرفت و نتایج حاصل در قالب الگوهای پراش در شکل ۳ ارائه شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود،

$$\text{dislocation density} = \frac{1}{D^2} \quad (2)$$

شکل ۴ نمودارهای مربوط به تحلیل ویلیامسون-هال و برون یابی آن را برای نمونه‌های سنتز شده نمایش می‌دهد که به منظور بررسی هم‌زمان اندازه بلورک‌ها و کرنش شبکه‌ای مورد استفاده قرار گرفته است.

جدول ۴. جزئیات ساختاری نمونه‌های سنتز شده

نمونه	CZTS-200	CZTS-300	CZTS-400
2θ (°)	۲۸/۵۰	۲۸/۴۷	۲۸/۴۳
FWHM (°)	۰/۶۵۴	۰/۴۵۸	۰/۴۰۴
D (nm)	۶۴/۹۱	۹۴/۵۴	۱۰۶/۷
ε (%)	۱/۰۷۳	۰/۷۱۱	۰/۶۵۴
δ ($\times 10^{14}$ $L.m^{-2}$)	۲۳/۷۳	۱۱/۱۸	۸/۷۸۳



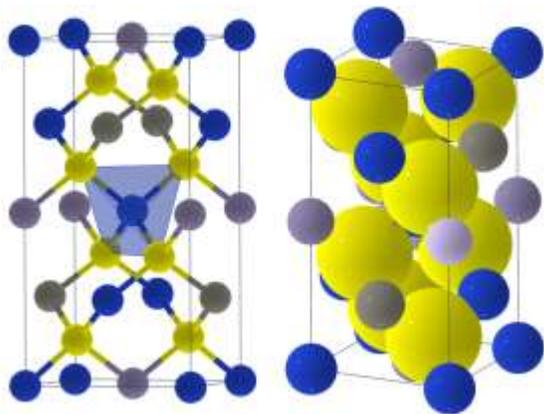
شکل ۴. نمودار ویلیامسون-هال برای نمونه‌های لایه‌نشانی شده در دماهای زیرلایه ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد.

بر اساس الگوهای پراش ارائه شده در شکل ۳، به وضوح می‌توان دریافت که دمای زیرلایه نقش کلیدی در بهبود خواص ساختاری لایه‌های نازک دارد. با افزایش دمای زیرلایه از ۲۰۰ به ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد، شدت پیک‌های پراش به‌طور محسوسی افزایش یافته است که این امر نشان‌دهنده بهبود ساختار بلوری و رشد مؤثرتر دانه‌ها در شرایط حرارتی بالاتر است. پیک (۱۱۲) به عنوان بارزترین پیک مشخصه CZTS در نمونه CZTS-400 دارای بیش‌ترین شدت و کم‌ترین پهنای نصف ارتفاع (FWHM) است که گویای بلورینگی بالاتر، جهت‌گیری بلوری منظم‌تر و کاهش عیوب ساختاری در این نمونه می‌باشد.

با افزایش دمای زیرلایه، پیک‌ها به تدریج باریک‌تر و شارپ‌تر می‌شوند که این موضوع نشان‌دهنده افزایش اندازه بلورک‌ها و کاهش نواقص ساختاری است. این روند به‌ویژه در بزرگ‌نمایی پیک (۱۱۲) در سمت راست شکل ۳ قابل مشاهده است. غالب بودن پیک (۱۱۲) نسبت به سایر پیک‌ها نشان از وجود جهت‌گیری ترجیحی در راستای این صفحه بلوری دارد. چنین جهت‌گیری بلوری می‌تواند تأثیر چشم‌گیری بر خواص الکترونی و اپتیکی فیلم‌ها داشته باشد، که در کاربردهای نوری و فتوولتائیک از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. جدول ۴ جزئیات ساختاری نمونه‌های سنتز شده را نشان می‌دهد. در این جدول، اندازه بلورک و میکروکرنش غیر یکنواخت از رابطه ویلیامسون-هال (Williamson-Hall) به دست آمد [۱۵]:

$$\beta \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (1)$$

که در آن D نشان دهنده میانگین اندازه دامنه بلورک‌ها، k ثابت شرر، β نشان دهنده عرض کامل در نصف حداکثر پیک XRD، θ زاویه پراش براگ، λ طول موج اشعه ایکس و ε نشان دهنده میکروکرنش است. چگالی نابجایی‌ها (δ) نیز با استفاده از رابطه (۲) محاسبه شد [۱۶]:



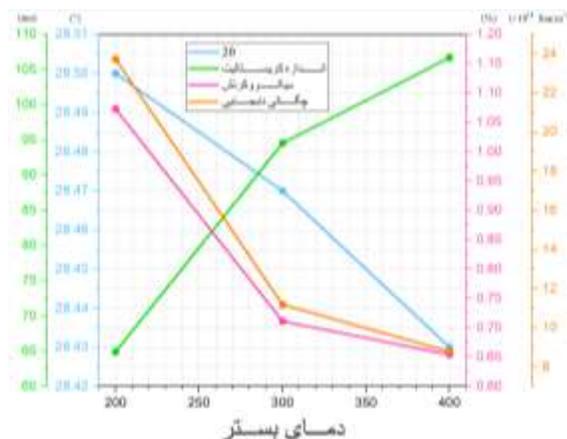
شکل ۶. ساختار بلوری کسترایت CZTS. (در شکل ارائه شده گوی-های زرد: گوگرد، گوی‌های آبی: مس، گوی‌های سرمه‌ای: قلع، گوی-های خاکستری روی هستند).

ترکیب Cu_2ZnSnS_4 به‌عنوان یک کانی طبیعی شناخته می‌شود که دارای ساختار بلوری کسترایت بوده و این نام نیز برگرفته از همین نوع ساختار است. ساختار مشابه دیگری به‌نام استانایت (Stannite) نیز وجود دارد که بر اساس ترکیب معدنی Cu_2FeSnS_4 نام‌گذاری شده است. علی‌رغم شباهت هندسی این دو ساختار، تفاوت در نحوه‌ی توزیع کاتیون‌ها موجب تفاوت در گروه فضایی آن‌ها می‌شود. محاسبات ترمودینامیکی نشان داده‌اند که ساختار کسترایت دارای انرژی تشکیل پایین‌تری نسبت به استانایت است، که این امر پایداری ترمودینامیکی بیش‌تر آن را توجیه می‌کند [۱۷]. به همین دلیل، فاز کسترایتی CZTS گزینه‌ای مناسب‌تر برای کاربردهای سلول‌های خورشیدی به‌شمار می‌رود.

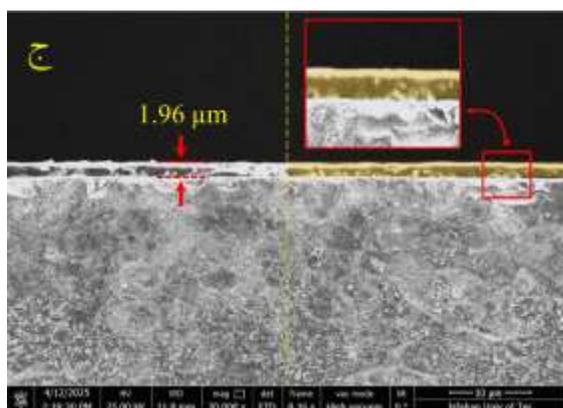
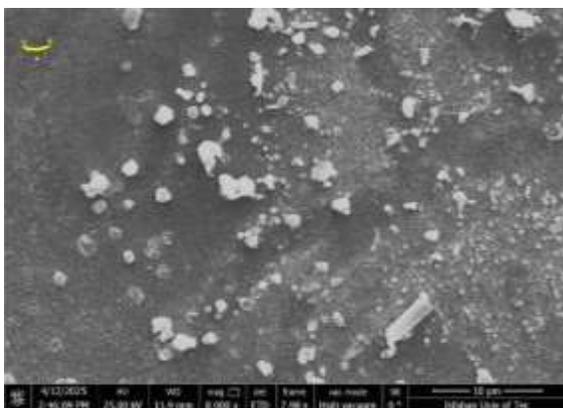
شکل ۷ تصویر FESEM از سطح لایه نازک CZTS سنتز شده در دمای زیرلایه ۲۰۰ و ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. مطالعات مورفولوژی سطح نمونه سنتز شده در دمای زیرلایه ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد لایه نازک سنتز شده عاری از هرگونه تخلخل، نا همواری غیر یکنواخت، ناپیوستگی سطحی و ترکیبات ناخواسته سطحی است. اما روی سطح نمونه CZTS-200 ترکیباتی مانند Cu_2S ، ZnS و SnS_2 مشاهده می‌شود که به صورت بلورهای

جدول ۴ به وضوح نقش دمای زیرلایه را در ساختار بلوری لایه‌های سنتز شده نشان می‌دهد. نمودار موجود در شکل ۵ تأثیر دمای بستر را بر چهار پارامتر ساختاری مهم زاویه پراش 2θ، اندازه بلورک، میکروکرنش، و چگالی نابجایی در لایه‌های CZTS نشان می‌دهد. با افزایش دمای بستر، زاویه پراش به‌صورت یکنواخت کاهش یافته است که می‌تواند نشان‌دهنده افزایش فاصله بین‌صفحه‌ای و در نتیجه افزایش پارامتر شبکه در ساختار بلوری CZTS باشد.

اندازه بلورک‌ها با افزایش دمای بستر رشد قابل توجهی داشته و از حدود ۶۵ نانومتر در دمای ۲۰۰ درجه به بیش از ۱۰۷ نانومتر در دمای ۴۰۰ درجه رسیده است. این رشد دانه‌ها به دلیل بهبود تحرک سطحی اتم‌ها و تسهیل تبلور در دماهای بالاتر رخ می‌دهد. به موازات آن، میکروکرنش و چگالی نابجایی هر دو کاهش یافته‌اند. این کاهش میکروکرنش و نقص‌های ساختاری بیانگر بهبود کیفیت بلور در دماهای بالاتر است. بنابراین، افزایش دمای بستر تا ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد باعث بهبود تبلور، کاهش تنش‌های درون‌شبکه‌ای و افزایش منظم‌بودن ساختار بلوری در لایه‌های CZTS شده است، که نقش مهمی در بهینه‌سازی خواص اپتیکی و الکتریکی این لایه‌ها دارد. ساختار بلوری فاز کسترایت CZTS در شکل ۶ نشان داده شده است.

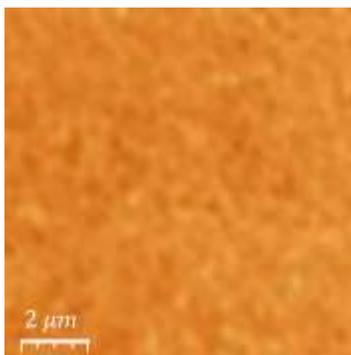


شکل ۵. اثر دمای بستر روی مولفه‌های ساختاری.



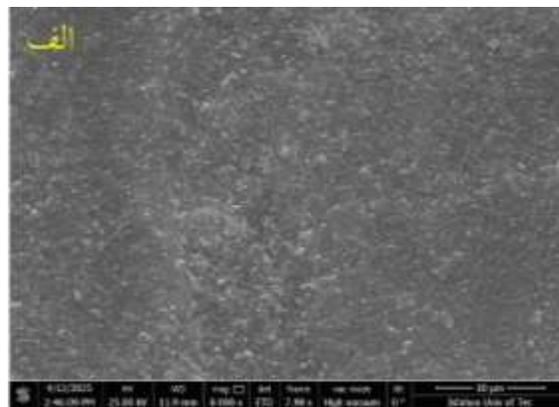
شکل ۷. تصاویر FESEM از سطح نمونه‌های الف: CZTS-400، ب: CZTS-200. ج: ضخامت لایه نازک سنتز شده.

نتایج حاصل از تحلیل تصاویر AFM نشان می‌دهند که سطح لایه نازک CZTS-400 از نانوگراونول‌هایی متراکم، یکنواخت و به‌خوبی پراکنده تشکیل شده است که بیان‌گر کیفیت بالای پوشش و رشد منظم لایه است.



پراکنده در اندازه‌های مختلف با رنگ روشن مشخص هستند. در هر دو نمونه آثاری از ترک ناشی از تنش‌های حرارتی مشاهده نشد. نکته حائز اهمیت در این است که در نمونه CZTS-200 فازهای ناخواسته تشکیل شده عمدتاً روی سطح بوده و در پیوستگی لایه نازک خللی ایجاد نکرده است. تشکیل این ترکیبات را می‌توان این‌گونه توضیح داد که دمای پایین باعث می‌شود مکانیزم‌های نفوذی کندتر عمل کنند و یون‌های حاضر در محلول اسپری نتوانند خود را به خوشه‌های تشکیل شده از فاز اصلی برسانند.

از طرفی به دلیل پایدار بودن فازهای جانبی مانند ZnS، Cu_2S و SnS_2 در دمای پایین، میل به تشکیل این رسوبات بیشتر است که در نتیجه رسوباتی با اندازه‌های مختلف روی لایه CZTS تشکیل شده است. ضخامت لایه نازک رسوب داده شده به طور میانگین در حدود ۱/۹ تا ۲ میکرومتر اندازه‌گیری شد (شکل ۷-ج). ویژگی‌های سطحی نمونه CZTS-400 با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر به‌دست‌آمده در شکل ۸ و داده‌های کمی مربوط به مورفولوژی سطح در جدول ۵ ارائه شده‌اند.

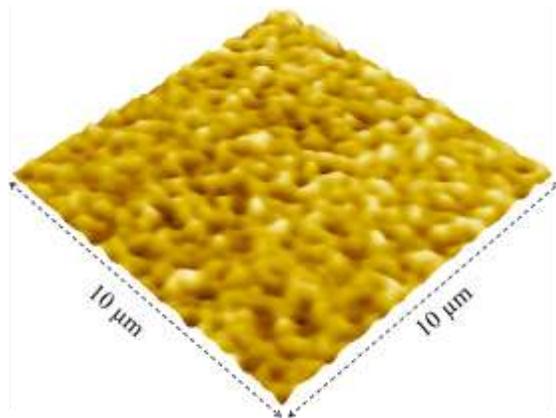


جدول ۵. جزئیات محاسبه شده مورفولوژی سطح

۱۵/۳۲	زبری RMS (nm)
-۰/۱۴	چولگی (Ssk)
۲۱۸	بیشینه ارتفاع قله (Sp) (nm)
۱۳/۰۲	زبری متوسط (Sa) (nm)
۱/۰۵	کشیدگی (Sk)
۲۴۶	بیشینه عمق گودال (Sv) (nm)
۱۰۰	مساحت تصویر (μm^2)
۱۰۸/۲۷	مساحت ویژه سطح (μm^2)

از نظر ابعاد مطلق ناهمواری‌ها، حداکثر ارتفاع قله نسبت به میانگین ارتفاع، ۲۱۸ نانومتر و حداکثر عمق دره ۲۴۶ نانومتر اندازه‌گیری شد که نشان‌دهنده وجود تفاوت‌های ارتفاعی محسوس اما نسبتاً کنترل‌شده در سطح فیلم است. ناحیه تصویر دو بعدی اسکن‌شده توسط AFM برابر با 10×10 میکرومتر مربع (معادل 100 میکرومتر مربع) بود، در حالی که سطح واقعی سه‌بعدی نمونه با در نظر گرفتن ناهمواری‌ها، برابر با $108/27$ میکرومتر مربع محاسبه شد. این اختلاف بیان‌گر تأثیر ناهمواری‌های سطحی در افزایش سطح واقعی مؤثر است.

برای بررسی ویژگی‌های نوری نمونه‌ها، از طیف‌سنجی بازتاب پخشی (DRS) در ناحیه فرابنفش تا مرئی استفاده شد. اندازه‌گیری‌ها در محدوده طول موجی 200 تا 900 نانومتر انجام گرفت. بر اساس داده‌های به‌دست‌آمده، درصد بازتاب پخشی، جذب و عبور نور از نمونه در طول موج‌های مختلف محاسبه گردید. نمودار موجود در شکل ۹ میزان بازتاب نمونه‌ها را نسبت به طول‌موج فوتون‌های ورودی نشان می‌دهد.



شکل ۸. تصاویر AFM از سطح نمونه سنتز شده در دمای بستره 400 درجه سانتی‌گراد.

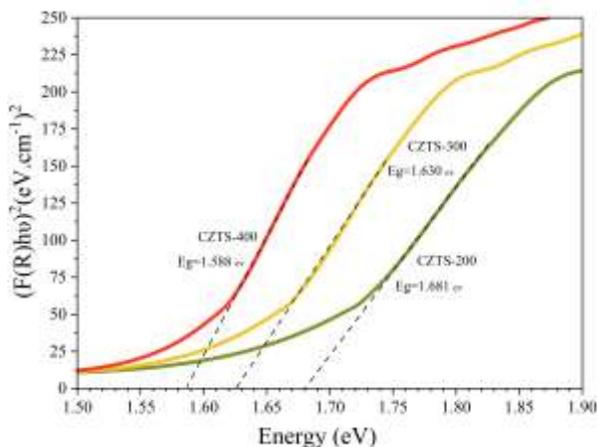
پارامترهای کمی زبری سطح، درک دقیق‌تری از ناهمواری‌های سطحی ارائه می‌دهند. مقدار زبری ریشه میانگین مربعات (RMS roughness)، که نمایان‌گر انحراف استاندارد ارتفاع نقاط سطح از میانگین ارتفاع کل است، برابر با $15/32$ نانومتر اندازه‌گیری شد. این مقدار نشان‌دهنده وجود ناهمواری‌هایی در مقیاس نانومتری است که با توزیعی نسبتاً یکنواخت همراه است. همچنین زبری متوسط (Mean roughness) نیز برابر با $13/02$ نانومتر به‌دست آمد که کمتر از مقدار RMS بوده و نشان‌دهنده توزیع متقارن‌تر ارتفاعات سطحی است.

پارامتر چولگی (Skewness) که نمایان‌گر میزان عدم تقارن توزیع ارتفاعی است، برابر با $-0/14$ است. مقداری نزدیک به صفر که نشان‌دهنده توزیع نسبتاً متقارن قله‌ها و دره‌ها در سطح نمونه است. مقدار منفی اندک آن نیز حاکی از وجود دره‌هایی با عمق کمی بیش‌تر از قله‌ها است. کشیدگی (Kurtosis) نیز با مقدار $1/05$ مشخص شده است که به‌طور محسوسی کم‌تر از مقدار 3 (مختص توزیع نرمال) است. این مقدار نشان‌دهنده توزیعی پهن‌تر با ناهمواری‌های ملایم‌تر و قله‌ها و دره‌هایی با نوک‌تیزی کم‌تر نسبت به توزیع نرمال می‌باشد.

اصلاح ساختار بلوری، بهبود اندازه دانه‌ها یا کاهش نقص‌های سطحی در اثر افزایش دمای لایه‌نشانی باشد. نمودارهای شکل ۱۰ شکاف انرژی نواری محاسبه شده نمونه‌ها را بر اساس رابطه کابلکا-مانک^۲ نشان می‌دهد [۱۸].

$$(F(R_{\infty}) \cdot hv)^n = A(hv - E_g) \quad (3)$$

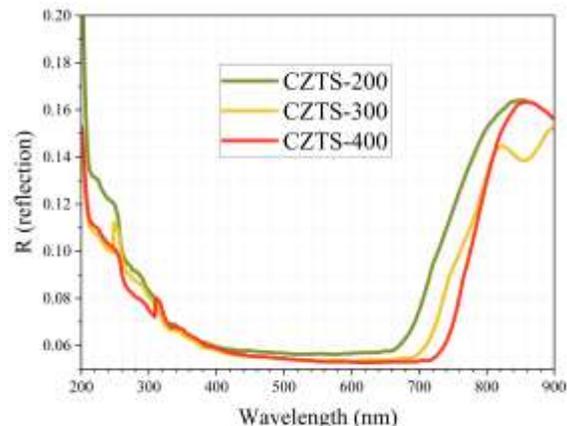
با برون‌یابی قسمت خطی نمودار Tuac می‌توان انرژی شکاف نواری نمونه‌ها را به دست آورد.



شکل ۱۰. نمودارهای Tuac نمونه‌های لایه‌نشانی شده بر بستره‌های با دمای ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد و محاسبه شکاف انرژی نواری.

محاسبات نشان دادند که شکاف نوار انرژی در لایه‌های سنتز شده به صورت مستقیم است. از بررسی نمودارها می‌توان دریافت که با افزایش دمای لایه‌نشانی از ۲۰۰ به ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، مقدار انرژی شکاف نوار انرژی روندی کاهشی دارد. این کاهش در شکاف نوار انرژی به احتمال زیاد به بهبود ساختار بلوری، کاهش نقص‌های شبکه‌ای، افزایش اندازه دانه‌ها و کاهش پراکندگی یا ناپیوستگی مرز دانه‌ها مربوط می‌شود. در مواد نیمه‌رسانای چندعنصری مانند CZTS، وجود نقص‌ها و بی‌نظمی ساختاری می‌تواند منجر به پهن‌تر شدن شکاف نوار انرژی ظاهری شود. در دمای پایین (CZTS-200)، به علت رشد ناقص بلورها یا وجود تعداد

^۲ Kubelka-Munk

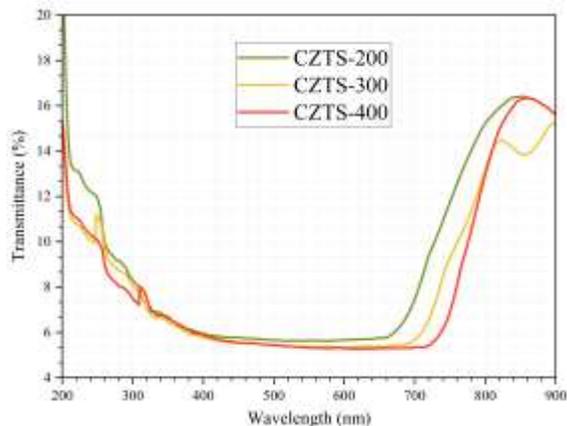


شکل ۹: میزان بازتاب پراکنده نمونه‌های لایه‌نشانی شده بر بستره‌های با دمای ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد.

نمودارهای شکل ۹ نشان می‌دهند از ناحیه مرئی (حدود ۳۰۰-۷۰۰ نانومتر)، بازتاب پخشی هر سه نمونه به‌طور کلی در مقادیر پایینی قرار دارد (زیر ۱۰٪) که نشان از جذب نوری بالا در این ناحیه دارد. این ویژگی برای مواد جاذب در سلول‌های خورشیدی بسیار مطلوب است، چراکه کاهش بازتاب به معنای افزایش جذب نور خورشید و بهبود عملکرد نوری است. نمونه لایه‌نشانی‌شده در ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد (خط قرمز) در بیش‌تر بازه طیفی کمترین مقدار بازتاب را نشان می‌دهد که حاکی از ساختار سطحی یکنواخت‌تر، جذب مؤثرتر نور و بلورینگی بهبودیافته در این نمونه است.

در حوالی طول‌موج‌های بلندتر (بیش از ۷۰۰ نانومتر)، افزایش قابل توجهی در بازتاب پخشی مشاهده می‌شود که مرتبط با ناحیه شفاف ماده پس از لبه جذب است. مکان تغییر شیب بازتاب (افزایش ناگهانی بازتاب) اطلاعات غیرمستقیمی درباره لبه جذب و در نتیجه شکاف انرژی نواری^۱ ارائه می‌دهد. در این نمودار، شیب بازتاب در نمونه CZTS-400 نسبت به دو نمونه دیگر تندتر است و در طول‌موج پایین‌تری شروع می‌شود که نشان‌دهنده انتقال اندکی در لبه جذب به سمت طول‌موج‌های کوتاه‌تر است. این امر می‌تواند ناشی از

^۱ Bandgap



شکل ۱۲. میزان عبور نمونه‌های لایه‌نشانی شده بر بسترهای با دمای ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد.

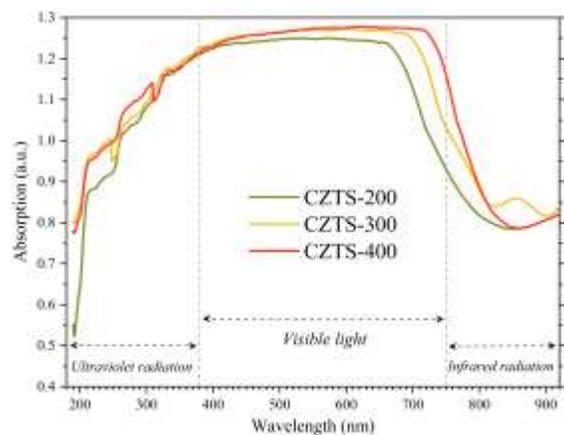
اطلاعات نمودار عبور نیز نشان دهنده عبور کم فوتون‌ها از لایه جاذب CZTS است. با این حال نمونه‌ای که در دمای زیرلایه ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد لایه‌نشانی شده است عبور کمتری از میزان عبور کم‌تری برخوردار است. عبور و بازتاب پایین به همراه جذب بالا نشان دهنده پتانسیل بالای لایه‌های نازک CZTS برای کاربردهای فوتولتائیک می‌باشد. ضریب جذب لایه‌های نازک CZTS نیز با رابطه (۴) محاسبه و در شکل ۱۳ نشان داده شده است [۱۹].

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1-R)^2}{T} \right] \quad (4)$$

که در آن، (R) نشان دهنده بازتاب، (T) نشان دهنده عبور و (d) نشان دهنده ضخامت لایه نازک است. این نتیجه بیان می‌کند که فیلم‌های نازک CZTS ساخته شده ضریب جذب بسیار بالایی در ناحیه مرئی، تقریباً $2/2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ از خود نشان می‌دهند. نمونه CZTS-200 (خط سبز) دارای کم‌ترین ضریب جذب در محدوده طول‌موج‌های نور مرئی و فروسرخ است، نمونه CZTS-400 (خط قرمز) بالاترین ضریب جذب را در محدوده طول‌موج‌های مرئی و فروسرخ نشان می‌دهد.

بیش‌تری نقص و اختلالات، شکاف انرژی نواری بزرگ‌تری مشاهده می‌شود. با افزایش دما، بلورینگی بهتر صورت گرفته و در نتیجه شکاف نوار انرژی کاهش یافته است. از دیدگاه کاربردی، محدوده شکاف انرژی نواری اپتیکی به دست‌آمده برای هر سه نمونه در بازه بهینه برای استفاده در سلول‌های خورشیدی نسل سوم قرار دارد. مقدار بهینه برای CZTS حدود $1/4 \text{ eV}$ تا $1/7 \text{ eV}$ در نظر گرفته می‌شود، چرا که تعادلی بین جذب مناسب نور خورشید و ولتاژ مدار باز بالا ایجاد می‌کند. بنابراین، نمونه‌ای که در دمای ۴۰۰ درجه لایه‌نشانی شده از این نظر عملکرد نوری بهینه‌تری دارد و می‌تواند به عنوان گزینه برتر برای کاربردهای فتولتائیک در نظر گرفته شود. شکل ۱۱ میزان جذب لایه‌های نازک را بر اساس طول موج فوتون‌های ورودی نشان می‌دهد.

نمودار جذب به خوبی نشان می‌دهد هر سه نمونه دارای جذب بالایی در محدوده نور مرئی دارند. با این حال مشاهده می‌شود نمونه لایه‌نشانی شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد جذب بالاتری را نشان می‌دهد. همچنین میزان جذب این نمونه در طول‌موج‌های بلندتر بیشتر از سایر نمونه‌ها است. میزان عبور لایه‌های نازک لایه‌نشانی شده نیز در شکل ۱۲ نشان داده شده است.



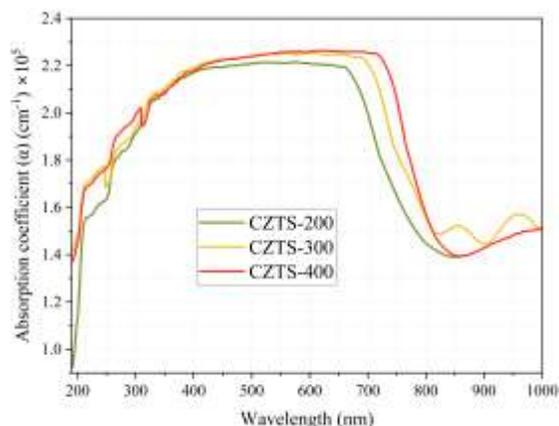
شکل ۱۱. میزان جذب نمونه‌های لایه‌نشانی شده بر بسترهای با دمای ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد.

ساختاری باعث بهبود در رفتار نوری لایه جاذب CZTS شده و می‌تواند شکاف انرژی نواری را از ۱/۶۸ الکترون‌ولت به ۱/۵۸ الکترون‌ولت کاهش دهد. دیگر رفتار نوری لایه CZTS نیز متأثر از دمای زیرلایه می‌باشد به طوری که با افزایش دمای زیرلایه از ۲۰۰ به ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد بازتاب پراکنده و میزان عبوردهی لایه‌ها کاهش می‌یابد. همچنین افزایش دمای زیرلایه باعث افزایش جذب، و ضریب جذب لایه جاذب CZTS می‌شود. دمای زیرلایه پایین می‌تواند باعث تشکیل فازهای ناخواسته روی سطح آزاد لایه جاذب شود که امری نامطلوب در کاربردهای نوری است.

۵- منابع

- [1] Arias, L.A., et al., A review and analysis of trends related to demand response. *Energies*, 2018. 11(7): p. 1617.
- [2] Green, M.A., et al., Solar cell efficiency tables (Version 64). *Progress in Photovoltaics*, 2024. 32(7).
- [3] Akinoglu, B.G., B. Tuncel, and V. Badescu, Beyond 3rd generation solar cells and the full spectrum project. *Recent advances and new emerging solar cells. Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 2021. 46: p. 101287.
- [4] Smets, A., et al., *Solar Energy: The physics and engineering of photovoltaic conversion, technologies and systems*. 2016: Bloomsbury Publishing.
- [5] David, B.M., et al., The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011. 95(6): p. 1421–1436.
- [6] Wang, W., et al., Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency. *Advanced energy materials*, 2014. 4(7).
- [7] Malerba, C., *Cu₂ZnSnS₄ thin films solar cells: material and device characterization*. 2014.

این رفتار می‌تواند به بهبود بلورینگی و کاهش نقص‌های ساختاری با افزایش دما نسبت داده شود.



شکل ۱۳. ضریب جذب نمونه‌های لایه‌نشانی شده بر بسترهای با دمای ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد.

به طور کلی نتایج حاصل از بررسی‌های نوری نمونه‌های لایه-نشانی شده CZTS نشان می‌دهد افزایش دمای زیرلایه باعث بهبود خواص نوری برای کاربرد در سلول‌های خورشیدی این لایه جاذب می‌شود. در این پژوهش دمای زیرلایه بهینه برای سنتز لایه جاذب CZTS به روش اسپری پیرولیز پنوماتیک ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد که پیش‌بینی می‌شود افزایش مقدار جزئی دما از این مقدار ممکن است باعث بهبود بلورینگی و خواص اپتیکی لایه نازک شود اما در دماهای بسیار بالاتر ممکن است با تبخیر عناصر فرار مانند گوگرد، ساختار کستریت لایه جاذب تخریب گردد.

۴- نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از این پژوهش به وضوح نشان داد دمای بستر نقش بسزایی در خواص ساختاری و نوری لایه جاذب CZTS دارد. افزایش دمای بستر باعث تقویت بلورینگی، کاهش میکروکرنش ساختاری، کاهش چگالی نابجایی‌ها در لایه نازک و افزایش اندازه بلورک می‌شود. بهبود خواص

films prepared by rf magnetron sputtering method. *Surface and Coatings Technology*, 2002. 155(2-3): p. 141–145.

[19] Khushaim, M., et al., Study of kesterite (CZTS) $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films deposited by spray technique for photovoltaic applications. *Journal of Taibah University for Science*, 2021. 15(1): p. 329–339.

[8] Stanbery, B.J., Copper indium selenides and related materials for photovoltaic devices. *Critical reviews in solid state and materials sciences*, 2002. 27(2): p. 73–117.

[9] Huang, D. and C. Persson, Band gap change induced by defect complexes in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. *Thin Solid Films*, 2013. 535: p. 265–269.

[10] Valdes, M., G. Santoro, and M. Vázquez, Spray deposition of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014. 585: p. 776–782.

[11] Govind, R., V. Asokan, and D. Velauthapillai, Solar Cells of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films prepared by chemical bath deposition method.

[12]. Patel, M., I. Mukhopadhyay, and A. Ray, Structural, optical and electrical properties of spray-deposited CZTS thin films under a non-equilibrium growth condition. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2012. 45(44): p. 445103.

[13] Bhosale, S., et al., Influence of growth temperatures on the properties of photoactive CZTS thin films using a spray pyrolysis technique. *Materials Letters*, 2014. 129: p. 153–155.

[14] Chtouki, T., et al., Comparative study on the structural, morphological, linear and nonlinear optical properties of CZTS thin films prepared by spin-coating and spray pyrolysis. *Materials Today: Proceedings*, 2017. 4(4): p. 5146–5153.

[15] Amole, S., et al., Sol-gel spin coating synthesis of TiO_2 nanostructure and its optical characterization. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 2019. 7(6): p. 23–34.

[16] Sawaby, A., et al., Structure, optical and electrochromic properties of NiO thin films. *Physica B: Condensed Matter*, 2010. 405(16): p. 3412–3420.

[17] Chen, S., et al., Crystal and electronic band structure of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (X= S and Se) photovoltaic absorbers: First-principles insights. *Applied physics letters*, 2009. 94(4).

[18] Wang, T., et al., Studies on photocatalytic activity and transmittance spectra of TiO_2 thin