

Cu₂ZnSnS₄ ve Cu₂MnSnS₄ İnce Filmlerin Sentez ve Karakterizasyonu

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 21.03.2024

Kabul/Accepted: 24.10.2024

Yayımlandı/Published: 11.04.2025

Synthesis and Characterization of Cu₂ZnSnS₄ and Cu₂MnSnS₄ Thin Films

Canan AYTUĞ AVA* 

Siirt Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Elektrik Elektronik Bölümü, Siirt, Türkiye



© Afyon Kocatepe Üniversitesi

© 2025 The Authors | Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

Öz

Farklı metallerin ikamesi ile düşük maliyetli ve kolay kontrollü biriktirme sistemlerinin kullanılması avantaj sağlamaktadır. Bu çalışmada Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) filmleri ve alternatif bir soğurucu katman olarak Cu₂MnSnS₄ (CMTS) ince filmleri dönel kaplama yöntemiyle 240°C altta sıcaklığı altında 30 ve 40 ccm Ar:H₂S akış altında tavlansarak başarıyla biriktirildi. CZTS tabanlı ince film güneş pillerinin geliştirilmesinde, antisit kusurlarının katyon ikamesi yoluyla azaltılması büyük ilgi görmüştür. Bu incelemede, Zn yerine Mn metalin kullanılması etkisi tartışıldı. Teorik olarak Shockley- Queisser sınır değerlerine göre CZTS 1,52-1,54 eV bant aralığına, CMTS ise 1,37-1,48 eV bant aralığına ve her iki malzemede (10⁴cm⁻¹) üzerinde büyük bir soğurma katsayısına sahiptir. Bu durum CMTS ince filmini de olası bir fotovoltak malzeme haline getirir. Filmler doğrudan optik bant aralıklarına sahiptir. Yapısal analiz sonucunda örneklerin mikro yapı, gerinim değeri, kristal büyüklüğü ve dislokasyon yoğunluğu hesaplandı. Filmler (112) tercihli büyüme düzlemine sahip olup yapısı CZTS kesterite, CMTS ise stannite yapıda olduğu görüldü.

Anahtar Kelimeler: CMTS, Kristal yapı, İnce film, Dönel kaplama, Optik

Abstract

It is advantageous to use low-cost and easily controlled deposition systems by substituting different metals. In this study, Cu₂ZnSnS₄ films and Cu₂MnSnS₄ thin films as an alternative absorber layer were successfully deposited by spin coating method under 240°C substrate temperature and annealed under 30 and 40 ccm Ar:H₂S flow. In the development of CZTS-based thin-film solar cells, the reduction of antisite defects through cation substitution has attracted great attention. In this review, the effect of using Mn metal instead of Zn is discussed. Theoretically, according to Shockley-Queisser limit values, CZTS has a band gap of 1.52-1.54 eV, while CMTS has a band gap of 1.37-1.48 eV and a large absorption coefficient above (10⁴cm⁻¹) in both materials. This makes the CMTS thin film a possible photovoltaic material. Films have direct optical bandgaps. As a result of the structural analysis, the microstructure, strain value, crystal size and dislocation density of the samples were calculated. The films (112) have a preferential growth plane and their structure was observed to be CZTS kesterite and CMTS stannite.

KeyWords: CMTS, Crystal Structure, Thin Film, Spin Coating, Optics

1. Giriş

Fotovoltak ince filmler üzerine yapılan araştırmalar hızla ilerliyor. Yapılan çalışmalarda düşük maliyetli malzemeler kullanılarak yeşil enerji talebinin karşılanması ve toksik olmayan enerji türlerinin artırılması amaçlanmaktadır. Bu amaçla CdTe ve Cu (In,Ga)Se₂ (CIGS) gibi çeşitli yarı iletkenler emici katman malzemeleri olarak kullanıldı (Bob vd. 2012 ve Contreras vd. 2005). Ancak bu malzemelerin (örn. Te, Ga ve In) birçoğu hem nadir bulunan hem de pahalı maddeler olduğundan ötürü uygun maliyetli ve büyük çaplı bir üretimin önünde engel teşkil etmektedir. Bu nedenle son zamanlarda geleneksel emici malzemelere düşük maliyetli alternatifler olarak bakır bazlı kuaterner kalkojenit yarı iletkenler çok büyük ilgi görmüştür. Kalkojenit bileşenleri hem yer kabuğunda bolca bulunmakta hem de fotovoltaklarda optimum doğrudan bant aralığını sağladığı için ilgi görmektedir (Gurav vd. 2015 ve Woo vd. 2014). Kuaterner

kalkojenitlerin bir diğer avantajı da farklı kimyasal elementlerin bulunması nedeniyle güneş pilleri için önem arz etmesidir. CZTS bileşikler Kesterit (uzay grubu I4) ve Stannit (uzay grubu I4 2 m) olmak üzere iki ana kristal yapısında bulunur. Bu iki kristal yapı da tetrahedral konumda olup Cu ve Zn atomlarının eksen boyunca dizilişinin farklı olması nedeniyle farklı uzaysal gruplara atfedilmektedir. Bu yığın çinko-blend yapısıyla oldukça aynıdır. Teorik olarak CZTS numunesi kesterit yapısında olup stannite göre daha düşük oluşum enerjisine sahip olması nedeniyle termodinamik olarak Stannit muadilinden daha karardır. Cu₂MnSnS₄'ün (CMTS), stannit yapısı sergilemektedir (Chen vd. 2015). X. Liang vd. (2015) tarafından sıcak enjeksiyon yöntemi ile elde edilen CMTS nanokristallerinin çinkoblend ve wurtzite yapısı bildirilmiştir.

Yapılan çalışma yöntemleri içerisinde substrat bazlı, vakum ve çözelti bazlı olmak üzere kategorize edilmiştir.

Substrat bazlı olanlar iletken ve yalıtkan olmak üzere ikiye ayrılır. Yalıtkan substratlar üzerinde biriktirme yöntemi basit, kullanışlı ve güvenilirliği yüksek yöntemlerin başında gelmektedir. Bunlar Elektro kaplama yöntemi ve Sol_jel yöntemleri ile bu yöntemin alt basamakları olan Spin coating, Dip coating, Flow coatingdir. İletken substratlar üzerine biriktirme yönteminde ise biriktirilen filmlerin gerçekleştirilemeyen optik absorpsiyon ve Hall etkisi gibi özelliklerin çalışılabilmesine olanak sağlar.

Vakum bazlı biriktirme metallerin veya ikili sülfidlerin buharlaştırılmasıyla Weber vd. (2009) ve Shi vd. (2012) veya püskürtülmesiyle Dhakal vd (2014) tarafından gerçekleştirilir. Çözelti bazlı biriktirme işleminde ise kükürt açısından zengin veya inert bir atmosferde yüksek sıcaklıkta tavlama yoluyla gerçekleştirilir.

Vakum ve çözelti bazlı yöntemler karşılaştırıldığında; Vakum bazlı yöntem, sistem karmaşıklığı ve yüksek maliyetin yanı sıra, işleme sırasında bazı elementlerin ve bileşiklerin (örn., S ve SnS_x) yüksek uçuculuğu ve CZTS fazının çok dar bileşim bölgesi nedeniyle endüstriyel ölçek büyütme açısından zorlukları temsil eder. Çözelti bazlı biriktirme teknikleri ise elektrodpozisyon, sprey pirolizi ve sol-jel gibi CZTS ince filmlerin hazırlanması için basitleştirilmiş ve düşük maliyetli alternatifler sunmaktadır. (Yuan vd. 2015, Swami vd. 2015, Tanaka vd. 2007, Tunuguntla vd. 2015) Çeşitli çözelti bazlı işleme yöntemleri arasında, metal oksit öncülünün kükürt açısından zengin bir atmosferde tavlmasını içeren sol-jel sülfürizasyonu, en basit ve en ucuz seçeneklerden biridir. Sol jel sırasında moleküler düzeyde hassas stokiyometri kontrolü sağlanır.

Shin vd. (2013) ve Seol vd. (2003)'e göre CZTS kuaterner kesterit yapıda olup doğrudan bant aralığına (1.4–1.5eV) ve yüksek optik absorpsiyon katsayısına (>10⁴cm⁻¹) sahiptir (Chen vd. 2015 ve Yu vd. 2017) . Bu bileşikler arasında, yüksek soğurma katsayısı, düşük fiyatı ve dar bant aralığı nedeniyle önemli bir bileşik olan Bakır-manganez-kalay-sülfid, Cu₂MnSnS₄ yer almaktadır (Cui vd. 2012 ve Woo vd. 2014). Cu₂MnSnS₄'ün, (1,1 eV-1,5 eV) aralığında dar bir bant aralığına sahip p-tipi bir yarı iletken olduğunu göstermiştir. Bu malzeme ince film güneş pilleri için soğurucu katman ve nanokristal formunda manyetik yarı iletken olarak kullanılabilir. Liang vd (2012). Sıcak bir oleilamin çözeltisi içinde metal tuzları ve kükürtün termal reaksiyonları yoluyla, yaklaşık 1,1 eV bant aralığı değerlerine sahip, iyi dağılmış tetragonal CMTS nanokristalleri hazırladı. Benzer bir yöntemi benimseyen Cui vd (2012) bant aralığı değerleri 1,3 eV civarında olan yeni wurtzite fazlı CMTS nanokristallerini sentezledi. Bugüne kadar yapılan pek çok çalışma kuaterner

yarıiletken CZTSe Woo vd. ve Liu vd. (2014) ve Cu₂CdSnSe₄ Liu vd. (2009) ince filmlerin sentezi ve özelliklerine odaklanıldı fakat CMTS ince filmler üzerine uygulanmış çözelti bazlı sol-jel sülfürizasyonu ile dönel kaplama metodu uygulanarak elde edilmiş çalışmalar nadirdir.

Son zamanlarda vakumsuz döndürmeli kaplama tekniği ile hidrazin bazlı saf çözelti yaklaşımı kullanılarak hazırlanan Cu₂ZnSnS_xSe_{4-x} (CZTSe) ince film güneş pili için en iyi güç dönüşüm verimliliğinin %12,6 olduğu rapor edilmiştir (Wang vd.2014). 2023 yılı itibarıyla bazı ince film güneş hücreleri, tek bağlantı noktalı GaAs ince film hücreleri için %29,1'e varan verimliliğe ulaşmış olup, standart tek bağlantı noktalı birinci nesil güneş hücreleri için maksimum %26,1 verimliliği aşmıştır. İnce film teknolojilerini bünyesinde barındıran çok bağlantı noktalı konsantratör hücreleri, 2023 itibarıyla %47,6'ya varan verimliliğe ulaşmıştır. 2019'da, Golden, Colorado, ABD Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı'nda geliştirilen çok bağlantılı yoğunlaştırıcı güneş hücreleri kullanılarak % 47,1 ile güneş hücresi verimliliği sağlanarak o döneme ait dünya rekoru elde edildi. Teorik olarak yapılan hesaplamalarda kalkojenit bazlı güneş pillerinin dönüşüm verimliliğinin Cu₂ZnSnSe₄ ve Cu₂ZnSnS₄ için sırasıyla %31 ve %32,4 olduğu tespit edilmiştir. Böylece Cu₂ZnSnS₄ birçok çalışma sonucunda en iyi ve en uygun malzeme olarak kabul edilir (Shockley ve Queisser 2016). Sanad vd. (2019) tarafından yapılan çalışmada Cu₂MnSnS₄ güneş pillerinin güç dönüşüm verimliliğinin ise %8,35 olarak rapor edilmiştir.

Bu çalışmada tavlama prosedürleri ve farklı kimyasal çözeltiler kullanılarak elde edilen Cu₂MnSnS₄ ve Cu₂ZnSnS₄ ince filmleri karşılaştırıldı. H₂S:Ar (1:9) atmosferi altında 30 ve 40 ccm akış hızlarında 550 °C'de 2 saat tavlanaarak elde edilen ince filmlerin morfolojik, yapısal ve optik özelliklerine etkisinin anlaşılması amaçlandı. Bu amaçla 4 adet Cu₂Zn/MnSnS₄ ince filmi döndürerek kaplama tekniği ile biriktirilip yapısal, morfolojik ve optik özellikleri incelenerek güçlü etkisi bildirildi.

2. Materyal ve Metot

2.1. CZTS ve CMTS filmlerinin oluşturulması

Çalışmada CZTSve CMTS ince filmleri spin kaplama tekniği ile yalıtkan substratlar üstünde biriktirilerek 30 ve 40 ccm H₂S: Ar (1:9) akış içerisinde tav edilip akabinde karakterizasyon işlemi uygulanmaktadır. Yapılan çalışmada cam alttaşların temizlenmesi RCA yöntemi uygulanarak yapılmıştır. Cu, Zn, Sn, ve Mn kaynakları olarak 0.08 M Bakır klorür (CuCl₂), 0.04 M Çinko klorür (ZnCl₂), 0.04 M kalay (II) klorür dihidrat (SnCl₂.H₂O), 0.04

M manganese (II) asetat (CH₃CO)₂ Mn) solüsyonları kullanılmıştır. Öncelikle CZTS için; çözelti oluşturulması sırasında CuCl₂ karışımına ZnCl₂ karışımı eklenip yeterli oranda CuCl₂/ZnCl₂ solüsyonuna SnCl₂.H₂O eklenmiş ve çözeltiler 2 saat boyunca karıştırılmıştır. CMTS için ise; solüsyonların hazırlanması sırasında CuCl₂ solüsyonuna mangan solüsyonu ilave edildikten sonra yeteri miktarda CuCl₂/(CH₃CO)₂ Mn) solüsyonuna SnCl₂.H₂O eklenmiş ve çözeltiler 2 saat boyunca karıştırılmıştır. Deneyde çözücü olarak metoksietanol kullanılmıştır. Tüm aşamalar tamamlandıktan sonra 0.5 ml'lik çözelti yalıtkan substrat olan cam yüzeyine aktarılarak spin kaplama cihazını 5000 rpm'de 45 sn moduna getirilerek kaplama işlemi

gerçekleştirilir ve sonrasında elde edilen ince filmler 240°C'de 15 dakika ısıtılarak çözeltinin yüzeye daha iyi nüfus etmesi sağlanmış olur. Numuneler yüksek ısıda ki fırın içerisine bırakılmadan önce ileri saflık derecesinde ki N₂ gazı sistem içinde akıtılarak istenmeyen diğer gaz ve türevlerinin varlığı uzaklaştırılmış olur. Daha sonra Cu₂ZnSn ve Cu₂MnSn filmleri H₂S gazı altında yüksek sıcaklıkta (550 °C) kuvars fırında 30 ccm ve 40 ccm H₂S: Ar (1:9) akışında 2 saat boyunca tavlama işlemine maruz bırakılmıştır. Bu teknik ile 30 ve 40 ccm H₂S: Ar (1:9) akış içerisinde tavlanan CZTS ve CMTS ince filmleri elde edilmiştir. Elde edilen ince filmler Çizelge 1'de detaylı olarak isimlendirilmiş ve fiziksel koşulları belirtilmiştir.

Çizelge 1. Mn katkılı ve katkısız CZTS ince filmlerinin elementel kompozisyonu ve tavlama koşullarına bağlı isimlendirilmesi

Örnek	Örnek kodu	Tavlama koşulu	Tavlama sıcaklığı
Cu ₂ ZnSnS ₄	CZTS (I)	30 ccm H ₂ S: Ar	550 °C
Cu ₂ ZnSnS ₄	CZTS (II)	40 ccm H ₂ S: Ar	550 °C
Cu ₂ MnSnS ₄	CMTS (I)	30 ccm H ₂ S: Ar	550 °C
Cu ₂ MnSnS ₄	CMTS (II)	40 ccm H ₂ S: Ar	550 °C

2.2. CZTS ve CMTS filmlerinin Karakterizasyonu

İnce filmlerin yapısal özellikleri, kristal yapıları 40 kV ve 30 mA'da monokromatik Cu-K α Radyasyonlu dalga boyu λ = 0.154 nm olan Rigaku Ultima III difraktometresinden X-ışını kırınımı (XRD) kullanılarak $20^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ sınır değerlerinde incelenmiştir. Filmlerin morfolojik özellikleri ise FEI Quanta 250 FEG taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılım X-ışını Spektrometresi (EDX) ile incelenmiştir. Optik özelliklerinin ise soğurma, enerji ve geçirgenlik ölçümleri, oda sıcaklığında ve 300_1100 nm dalga boyu arasında 5 nm aralıklarda monokromatik ışık altında Shimadzu UV-3600 UV-VIS-NIR spektrofotometre cihazı ile analizler gerçekleştirildi.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1 Yapısal Karakterizasyon

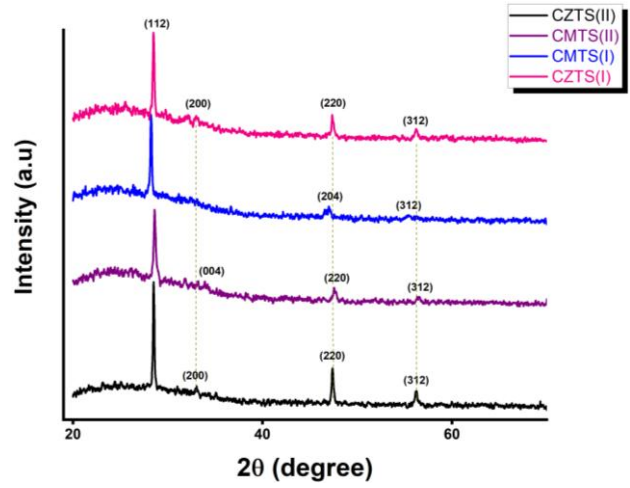
CZTS bileşikler, kesterit (uzay grubu I4) ve Stannit (uzay grubu I4 2 m) yapıları olmak üzere iki ana kristal halinde bulunur. Bu iki kristal yapının tetrahedral bölgelerde varolan katyonlara benzediği ancak Cu ve Zn atomlarının c eksenine boyunca farklı dizilime sahip olduğu görüldü (Tress vd.2015). Bu yığının çinko-blend yapısıyla hemen hemen aynı olduğu belirlendi. Şimdiye kadar yapılan teorik çalışmaların çoğunda CZTS numunesinin tipik bir kesterit yapıya sahip olduğu kanısına varıldı. Bu durum kesterit yapının stanitte yapıdan daha düşük oluşum enerjisine sahip olduğunu ve bu nedenle termodinamik olarak Stannit (benzerlerinden) muadilinden daha kararlı olduğu sonucuna varıldı (Song vd. 2015) Literatürde Kesterite yapının çinko (Zn) bakımından zengin bir bileşik olup yapısında ki Zn azaldıkça ferrokesterit ya da stannite

formuna döndüğü bildirilmektedir. Zn'nin Mn ile ikamesi sonucunda CZTS bileşiğinin yapısı kesterit yapısına oldukça benzeyen bir stannit yapıya dönüştüğü görüldü (Mitzi 1999). Her iki yapı da vücut merkezli tetragonal simetriye sahip ilkel hücre başına sekiz atoma sahiptir; ancak katyonların dağılımı farklıdır. CXTS, ilkel hücrede sekiz atom bulunan ve gövde merkezli tetragonal simetriye sahip $[X \frac{1}{4} \text{ Zn, Ni, Mn ve Co}]$ bileşenlerinin bulunduğu X'lerin tetragonal yapısı olarak düşünülebilir. Burada kükürt ve katyonlar kristalografik C yönünde düzenlenmiştir, kükürt iyonları dört anyona bağlı dört katyona birleştirilmiştir (Huang vd. 2013). CXTS'de X'in Zn, Ni, Mn ve Co ile değiştirilmesi tetragonal düzenlemede herhangi bir değişikliğe yol açmaz (Gonce vd. 2016).

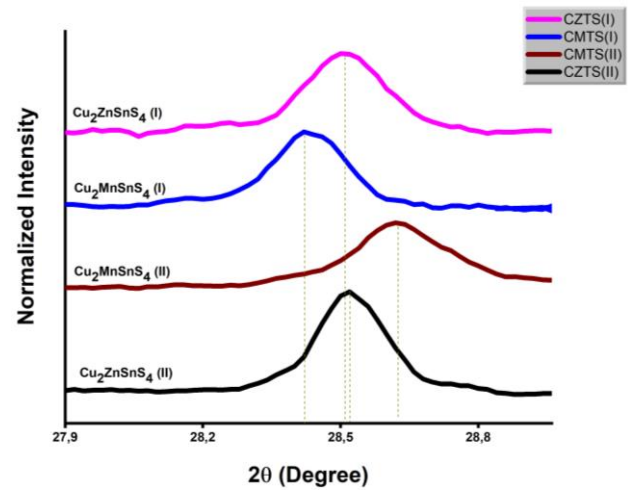
Oluşturulan Cu₂ZnSnS₄ ve Cu₂MnSnS₄ filmlerine ait XRD verilerinin literatürde belirlenen CZTS ve CMTS'ye ait olan X-ışını difraksiyon desenleri ile tutarlılık göstermiştir. Şekil 1 30 ve 40 ccm H₂S: Ar (1:9) ortamında tav edilerek CZTS ve CMTS ince filmlerin XRD kırınım desenlerini göstermektedir. Şekilde görüldüğü üzere, 30 ve 40 ccm H₂S ortamında tavllanmış CZTS ince filmlerinin tetragonal kesterite (uzay grubu I $\bar{4}$) yapısının (112), (200), (220) ve (312) kristal düzlemlere karşılık gelen 28.50° 32.1° , 47.30° ve 56.24° , 28.53° 33.04° , 47.4° ve 56.28° 'de XRD kırınım tepe noktalarına sahiptirler (JCPDS No. 26-0575) (Aditha vd.2019). 28.53° 'deki pikin şiddeti, diğer piklerden daha fazla ve daha dar olmasından dolayı bu pik ana pik olarak tanımlanabilir. 30 ve 40 ccm H₂S altında tavllanmış CMTS ince filmlerinin tetragonal stannite (uzay grubu I $\bar{4}2m$) yapısının (112), (204)/220 ve (312) kristal düzlemlerine karşılık gelen XRD kırınım tepe

noktaları ise 28.36°, 47.12°, 56.5° ve 28.63°, 31.82°, 47.62° ve 56.8°'dir (JCPDS No. 29-0537) (Chen vd.2015 ve Yu vd.2018).

Şekil 2'de görüldüğü üzere ana pik olarak belirlediğimiz (112) düzlemine karşılık gelen açılar 28.36°, 28.50°, 28.53° ve 28.63°'de pik verdiği görülmektedir. Mn katkılı ince filmlerin XRD desenleri incelendiğinde CMTS(I) de, CMTS (II)'ye kıyasla (004) düzlemlerine karşılık gelen bir piki bulunmamaktadır. Bu durum tavlama yapılırken ki akış oranına bağlanabilir. Sülfürizasyon işlemi sırasında akış oranının artması filmlerin kristal kalitesini ve minimum FWHM'yi arttırdığı gözlenmiştir. Atomik Zn yerine atomik Mn ile XRD kırınım tepe noktaları büyütülmüş şekilde gösterildiği gibi CMTS(I) örneğinde hafifçe sola kayar, bu durum öncelikle daha küçük boyutlu Zn iyonunun daha büyük boyutlu Mn ile kısmen yer değiştirmesinden kaynaklanır. CMTS(II) örneğinde ise pikin tepe noktasının sağa kaymasının nedenlerinden biri olarak fazla sülfürizasyona maruz kalması öngörülebilir. Cu₂ZnSnS₄ ve Cu₂MnSnS₄ ince filmlerinde Mn ikame edilmesiyle ilgili sonuçlar yorumlandı. Ancak analiz sonuçlarını daha sağlıklı açıklayabilmek amacıyla, elde edilen filmlerin en yüksek kırınım noktasına sahip olan (112) kristal düzlemi için filmlerin tane boyutu, düzlemler arası boşluğu, dislokasyon yoğunluğu ve gerinim değerleri Sırasıyla Çizelge 2' de verilmiştir. Çizelge 2'den de görüldüğü gibi, CZTS ince filmleri (112) kristal düzlemlerin konumu 30 ccm H₂S: Ar akışı altında tavlanan filmde 28.50° 'de pik verirken 40 ccm akış altında tavlanan film de 28.53°' de ve CMTS ince filmleri ise 28.36 °'den 28.63°'ye ufak bir artış ile yükselme göstermiştir.



Şekil 1. CZTS ve CMTS ince filmlerin X-ışını kırınım desenleri



Şekil 2. XRD deseninde (112) düzlemine karşılık gelen konum değişimi

Çizelge 2. 30 ve 40 ccm H₂S: Ar (1:9) akış oranında tavlanan CZTS ve CMTS ince filmlerinin XRD parametreleri

Örnek Adı	2Teta (derece)	Kristal boyut (D) (nm)	d-aralığı (Å)	Dislokasyon Yoğunluğu δ ($\times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$)	Gerinim $\epsilon \times 10^{-3}$
CZTS (I)	28.50	45.5	3.13	0.48	0.75
CZTS (II)	28.53	52.7	3.12	0.36	0.66
CMTS (I)	28.36	50.6	3.15	0.38	0.68
CMTS (II)	28.63	45.6	3.16	0.76	0.77

Gerçekleşen bu farklılık filmlerin yapısal özellikleri üzerindeki H₂S:Ar gazının akış etkisine atfedilir. XRD verileri yardımı ile CZTS ve CMTS ince filmlerin kristal boyutlarını hesaplamak için Scherrer denklemi kullanıldı. Scherrer denklemi:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad 1$$

Yukarıda var olan formülde ki simgeler; D ortalama kristal boyutu, λ Cu-Ka ışınlamasının dalga boyu ($\lambda=1.540056 \text{ Å}$), β radyan cinsinden yarım maksimumda (FWHM) tam genişliği ve θ Bragg'ın kırınım açısı ve K şekil faktörüdür (K

= 0.89). Çizelge 2 'den görüldüğü üzere, 40 ccm'de (52.7 nm) tav edilen CZTS ince filminin (112) 'ye karşılık gelen kristal boyutu, 30 ccm'de (45.5 nm) var olan boyuttan daha büyüktür. Elde edilen filmler de kristal boyut Mn metali ikame edildikten sonra 50.6 ve 45.6 nm'ye doğru değiştiği gözlenmiştir. Sonuçlar, CZTS(I) ve CMTS(II) ince filmlerinin kristal boyutları ele alındığında öteki filmlere nazaran daha ufak olduğu görülmektedir. Bu durum filmlerin en yüksek dislokasyon yoğunluğuna atıfta bulunulabilir. Filmlerin düzlemler arası boşluk (d) değerleri Bragg bağıntısı yardımı ile bulundu:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2)$$

Ayrıca n, kırınım sırasıdır. Çizelge.2’de görüldüğü üzere CZTS ince filmlerinin 3.13 Å ve 3.12 Å düzlemler arası boşluk vardır ve bu durum önceki çalışmalar ile tutarlıdır. Örneğin; XRD sonuçları yardımı ile d-aralığı 3.13 Å iken Wu vd (2017) CZTS’nin d-aralığının yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HRTEM) ile hesaplandığında 3.12 Å olarak bulunmuştur (Tiong vd. 2014). Bu çalışmada Mn ikamesinden sonra bu değer 3.15 Å ve 3.16 Å yükseldiği görülmüştür bu durum literatürle uyumludur (Chen vd. 2015). Bu sonuç, Mn atomunun (197 pm) Zn atom yarıçapına (139 pm) kıyasla daha yüksek atom yarıçapına bağlılığına atfedilebilir. Manganezin elektronik konfigürasyonu nedeniyle diğer metallerle karşılaştırıldığında yüksek bir metalik yarıçapı vardır. Manganezin 3 boyutlu elektronları çekirdeğe sıkı bir şekilde bağlı değildir ve bu nedenle metalik bir kristaldeki komşu atomlarla kolayca paylaşırlar.

Kristaldeki kusurların sayısını veren dislokasyon yoğunluğu (δ) (Aytug Ava vd. 2021):

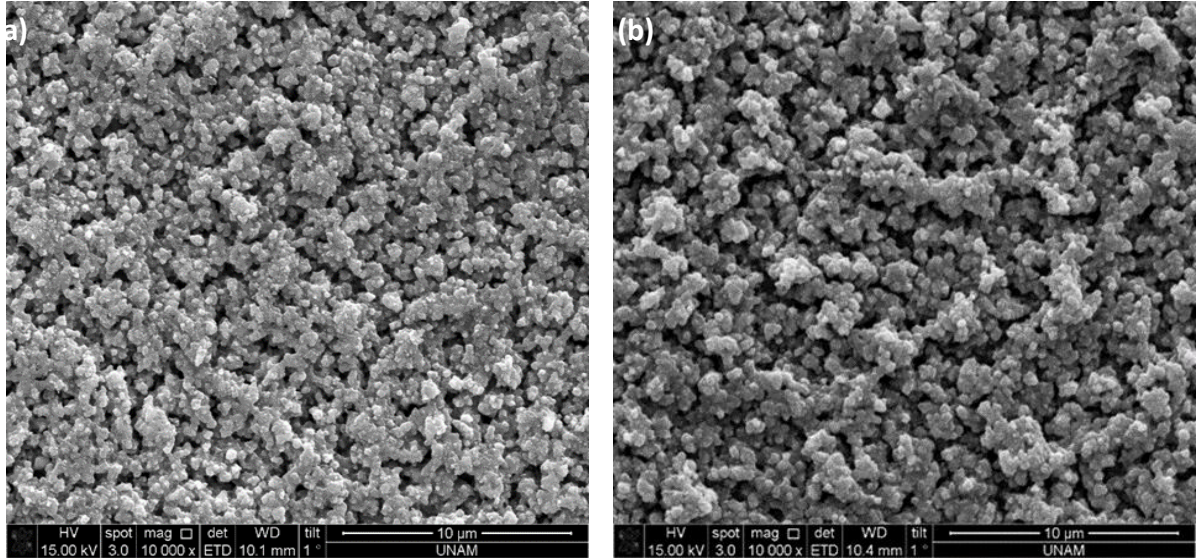
$$\delta = \frac{1}{d^2} \quad (3)$$

ve tüm filmlerin gerilim değerleri (ϵ) (Aytug Ava vd. 2021 ve Saleem vd. 2012)

$$\epsilon = \frac{\beta \cos\theta}{4} \quad (4)$$

Denklem 4 kullanılarak hesaplanabilir.

Çizelge 2’den görüldüğü gibi, CZTS(I/II) ve CMTS(I/II) numunelerinin hesaplanan dislokasyon yoğunluğu değerleri 0.48 ve 0,36x10⁻³nm⁻² ve 0.38 ve 0.76x10⁻³nm⁻² dir. Bu değerler incelendiğinde 30 ccm akışta hafif bir düşüş gözlemlenirken 40 ccm akışta ise çok hızlı bir yükseliş görülmektedir. En düşük dislokasyon değeri (δ) en iyi kristallenmeyi doğrular (Chen vd.2015).Bu sonuçlar CZTS ve CMTS örneklerinde varolan kristal boyut, düzlemler arası boşluk, gerilim ve kafes kusurlarındaki artış ve azalış ile orantılı olduğu gözlenmiştir. Kristalit boyutu gaz akışının artmasıyla CZTS ince filmlerinde, 45.5 ile 52,7 nm arasında artış gösterirken spin kaplama CZTS çözültisi alt tabakaya yüksek miktarda adsorbe edildiğinden, tavlama işleminin artması, kompakt malzemenin oluşumuna, tanelerin kolay çimlenmesine ve CZTS katmanlarının yoğunlaşmasına yol açtı. Bu gelişmeler, gelişmiş kristalit boyutun arttığını dislokasyon yoğunluğu ve gerilim değerlerinin azaldığını göstermektedir. Önceki çalışmalarda, kristal boyut, mikro gerilme ve dislokasyon yoğunluğu arasında yakın bir durum açıklanmıştır. Örnek verilecek olursa, Chen vd. (2015)’ te sol jel yöntemi ile elde ettikleri CMTS ince filmleri üzerine tavlama sıcaklığının etkisini incelerken düzlemler arası boşluk ve gerilim ilişkisinin sıcaklık ile doğrusal olarak arttığını bildirmiştir. Aynı zamanda kristal boyut ile dislokasyon yoğunluğunun sıcaklık ile arasında ters ilişki olduğu görülmüştür. Mevcut durum çalışmamızda tavlama akış hızı ile benzer sonuçları göstermektedir.



Şekil 3. (a) CZTS(I) ve (b) CZTS(II) ince filmlerinin SEM görüntüleri

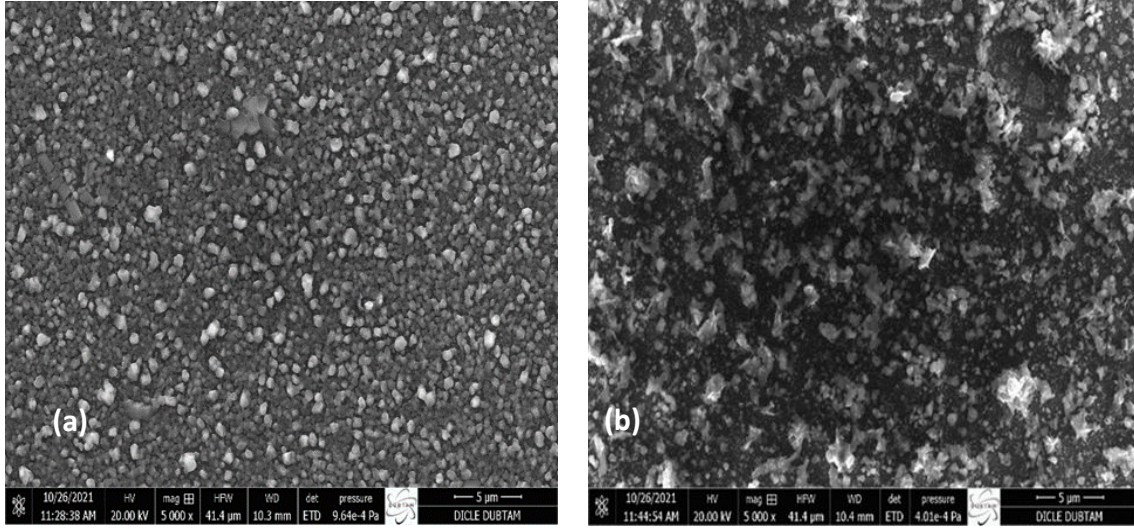
3.2. Kompozisyon ve Morfoloji

Farklı H₂S ortamlarında (30 ccm ve 40 ccm Ar:H₂S) biriktirilen Cu₂ZnSnS₄ ve Cu₂MnSnS₄ filmlerinin H₂S akışları altında 550 °C’de 2 saat tavlama ile oluşan filmlerin 20 kx FEI Quanta 250 FEG taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri Şekil 3a ve 3b ile Şekil 4a ve

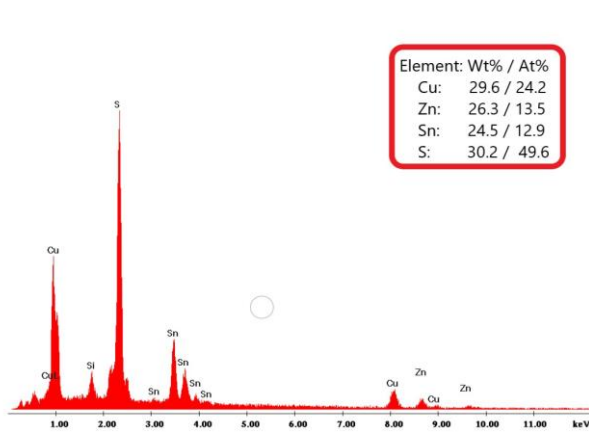
4b’de CZTS (I), CZTS (II) ve CMTS (I), CMTS (II) şeklinde sırası ile verilmiştir. CZTS ince filmlerinin yüzey ve kesit morfolojileri incelendiğinde düzgün, yoğun ve boşluksuz parçacıklardan oluştuğu görülmektedir. CMTS ince filmlerinde ise; CMTS(I) de parçacık boyutu daha büyük, belirgin ve irili ufaklı taneler görülmekte oysaki CMTS(II)

örneğinde parçacıkların tamamen kaybolduğu yüzeyde homojen bir dağılım olmayıp boşlukların olduğu gözlemlendi. Yapılmış olan yüzey analizi sonucunda 30 ccm Ar:H₂S akışı altında tavlanan filmlerin yüzeylerinin 40 ccm Ar:H₂S akışı altında tavlananlara göre daha homojen bir dağılım sergilediği görülmektedir. Bu durum tavlama koşullarına bağlanabilir. Şöyle ki; 40 ccm akışı altında

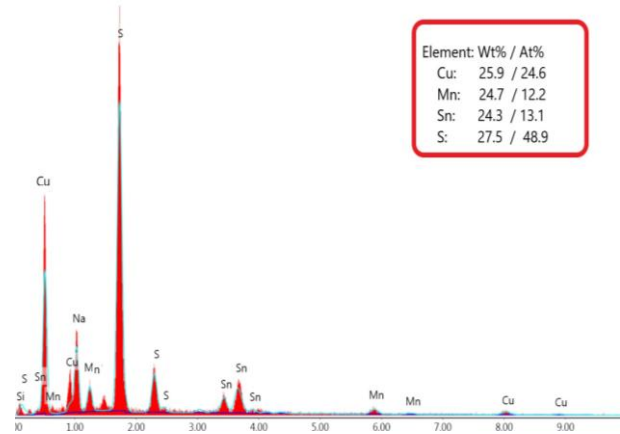
tavlanan filmlerde film yüzeyi daha fazla gaza maruz kaldığı için yüzeylerde ilave topaklaşmaya neden olabileceği gibi kristallenmeyi de arttırdığı söylenebilir. CZTS ve CMTS filmlerinin SEM görüntüleri kıyaslandığında Zn yerine Mn ikamesinin yüzeyde belirgin bir şekilde kristal boyutun arttığı gözlenmiş olup bu durum Mn metalinin atomik yarıçapına bağlanabilir.



Şekil 4. (a) CMTS(I) ve (b) CMTS(II) ince filmlerinin SEM görüntüleri



Şekil 5. CZTS ince filminin EDX analizi ile Elementel kompozisyonu



Şekil 6. CMTS ince filminin EDX analizi ile Elementel kompozisyonu

CMTS(II) ince filminde akış etkisi yüzeydeki topaklanmanın en iyi örneklerindendir. Şekil 5 ve 6'da sırasıyla CZTS ve CMTS ince filmlerinin yapılan EDX analizi ile birlikte verilen çizelgede verilen değerler doğrultusunda oluşturulan ince filmlerinin hassas sitokimetrinin korunduğu söylenebilir.

3.3 Optik özellikleri

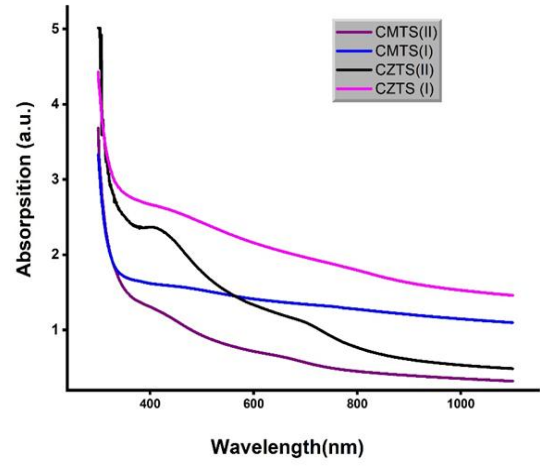
Hazırlanan CZTS ve CMTS filmlerin optik geçirgenlik spektrumunun belirlenmesi için farklı tavlama oranlarında ölçümler yapılmıştır. Tavlanan filmler genellikle optimal bant aralığına sahiptir, bu durum ince film güneş pilleri

oluşturulurken; maliyeti ve malzemeyi azaltma konusunda yüksek bir potansiyele sahiptirler. 300 ila 1100 nm aralığındaki olay radyasyonun dalga boyunda ölçülen CZTS ve CMTS ince filmlerinin emilim spektrumlarını göstermektedir. Numunenin görünür spektrumun tüm aralığını kapsayan radyasyonu emdiği ve tüm numunelerin nispeten yüksek emilim gösterdiği açıktır. Şekil 7' de görüldüğü üzere tüm filmler kızılötesi alana kadar yüksek soğurmaya göstermektedir. CMTS filmlerin görünür bölgesindeki soğurma da azalma eğilimi, saf CZTS ince filminden daha yüksektir. Bu durum CZTS ince filmlerin saf CMTS filmlerinin bant aralığından saptığını gösterir.

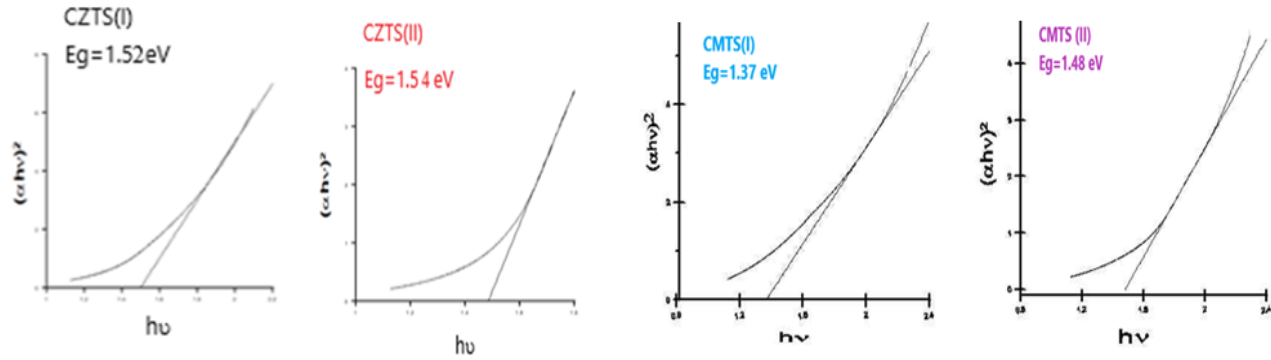
İnce bir filmin bant aralığı, Taug ilişkisi kullanılarak hesaplanabilir.

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^m \quad (4)$$

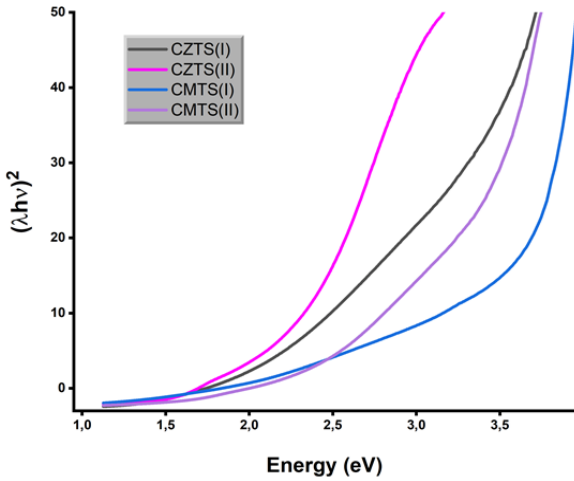
Denklemden verilen simgeler; α absorpsiyon katsayısı, A başlıca bir sabit ve h ise Plank sabiti olup parantez üstünde verilen m sabitinin ise izin verilen doğrudan geçişler için m 'nin $\frac{1}{2}$ 'ye ve aynı zamanda izin verilen dolaylı geçişler için de 2 'ye tekabül ettiği bildirilmiştir. CZTS tabanlı ince filmlerin direkt bant aralığına sahip olduğu ve bant boşluklarının $m = \frac{1}{2}$ değeri hesaplanabildiği iyi bilinmektedir.



Şekil 7. CZTS ve CMTS ince filmlerin UV-Vis absorpsiyon spektrumları



Şekil 8. CZTS ve CMTS ince filmlerinin $(\alpha h\nu)^2$ vs $(h\nu)$ grafikleri



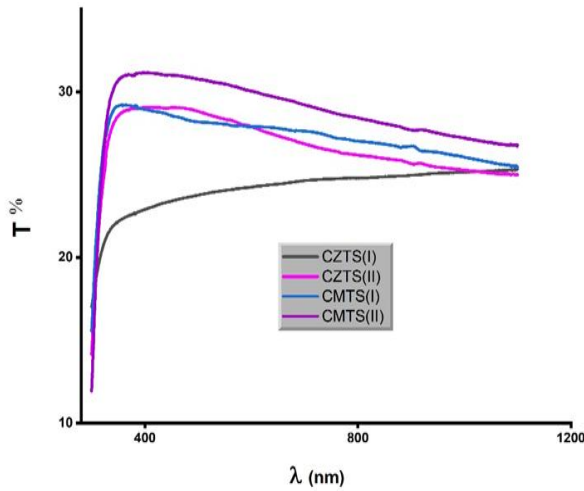
Şekil 9. CZTS ve CCTS ince filmlerinin $(\alpha h\nu)^2$ _Enerji grafiği $(\alpha h\nu)^2$ _ $(h\nu)$ grafiğinin detaylı çiziminin birleştirilmiş hali)

30 ve 40 ccm akış altında tavlanan filmlerin $(\alpha h\nu)^2$ - $h\nu$ grafikleri sırasıyla Şekil 8'de gösterilmektedir. Şekilde CZTS filmlerin $(\alpha h\nu)^2$ değeri için azalma eğilimi, saf CMTS ince film için olandan daha düşüktür. Tüm filmlerin bant boşlukları, $(\alpha h\nu)^2$ - $h\nu$ grafiğinin enerji eksenine ekstrapole edilmesiyle hesaplanmış olup ayrıca Şekil 9'da

birleştirilmiş hali sunulmuştur. Hem 30 ccm hem de 40 ccm Ar:H₂S akışlarının altında tavlanan CZTS ve CMTS filmlerin elde edilen bant aralığı değerleri sırasıyla 1.52 eV, 1.54 eV, 1.37 eV, 1.48 eV olarak verilmiştir. Görüldüğü üzere CZTS ince filmler 1.52 ve 1.54 eV bant aralığına sahiptir ve bu durum literatür ile uyumludur (Indubala vd.2018 ve Aytug Ava vd.2023). Mn ikamesi ile ince filmlerin bant aralık değeri azalmış olup bu durum CMTS filmlerinde kristalit boyutun arttığını ve kristal kalitesinin iyileştirildiği söylenebilir. Ayrıca örneklerin optik bant aralığının azalması, metal değişimi ve kesteritten stannite faz geçişi ile elektronların yeniden dağıtılmasıyla ilişkilidir Shadrokh vd. 2016, Huang vd. 2013)

CMTS ince filmin bant aralığı literatürde 1.14 ile 1.72 eV aralığında olup uygulanan yöntem ve kimyasallara göre farklılık göstermektedir. Chen vd. (2015) sol_jel yöntemi ile oluşturdukları CMTS filmlerin bant aralığını 1.30 ile 1.36 olarak hesaplamışlardır. Dönel kaplama metoduyla oluşturulan CZTS ve CMTS ince filmlerinin bant aralığı literatür ile uyumludur. CZTS ve CMTS ince filmlerin transmittance spektrumları arasındaki ilişkiyi elde etmek için hazırlanan ince filmlerin UV-Vis ölçümleri oda

sıcaklığında ve 300-800 nm dalga boyu aralığında kaydedilmiştir.



Şekil 10. CZTS ve CMTS'nin UV-Vis geçirgenlik spektrumu

Şekil 10 'da gösterilen spektrumlara göre, Mn eklenmesi ile oluşan CMTS ince filmlerinde görünür aralıktaki ortalama geçirgenliği %20'den %33'a yükselmiştir. Geçirgenlikte ki bu değişimi tavlama koşullarına bağlanabilir. CZTS(I) ince filmi, CMTS(I) filmi ile kıyas yapıldığında Mn ilavesinin geçirgenliği %22'den %28'e arttırdığı gözlenmektedir.

4. Sonuçlar

Bu çalışmada CuZnSnS ve CuMnSnS ince filmleri dönel kaplama yöntemi ile alttaş sıcaklığı 240 °C olan cam yüzeyler üzerine biriktirilmiş ardından 30 ve 40 ccm H₂S: Ar (1:9) akışları altında tavlansmıştır. Film üretimi sırasında maliyetleri önemli ölçüde azaltmak için dönel kaplama sistemi kullanıldı. Filmlerin yapısal morfolojik ve optik özellikleri incelendi. Filmlerin kalitesini artırmak ve gelecekte güneş pili üretimi için uygun hale getirmek amacıyla filmler Ar+H₂S ortamında 550 C'de tavlansmış ve karakterizasyonu yapılmıştır.

XRD analizi sonucunda CZTS ince filmine Mn katkılanması sonucu (112) düzlemine karşılık gelen ana pik 28.53° 'den 28.63°'ye kaymış, kristal boyut ise 52.7 nm 'den 45.6 nm değerine düşmüştür.

Elektron mikroskopu (SEM) ile yüzey görüntülemesi ve EDX analizi ile elementel kompozisyonu yapıldı. Filmlerin her noktada aynı homojen yapıya sahip olmadığı ve akış miktarında ki artmanın film yüzeyinde topaklanmaya neden olduğu görüldü. Ayrıca yüksek sıcaklıkta tavlama dolaylı filmlerde yüzey kusuru, çatlak ve delik oluşmamıştır.

Hesaplanan bant aralıklarına göre; filmlerin tavlama koşulları kıyaslandığında 40 ccm Ar+H₂S akış altında bant

aralıklarının arttığı (CZTS için 1.52'den küçük bir artışla 1.54 eV'a; CMTS için ise 1.37'dan 1.48 eV'a artış gösterdiği) ancak Mn katkılanması ile bant aralığının azaldığı görülmüştür. Hesaplanan bant aralığının literatürde bildirilenlerle uyumlu olduğu görüldü.

Etik Standartlar Bildirgesi

Yazarlar tüm etik standartlara uyduklarını beyan ederler.

Yazarlık Katkı Beyanı

Yazar-1: Kavramsallaştırma, Çalışma, Doğrulama, Analiz ve yorumlama, Araştırma, Kaynak sağlama, Veril iyileştirme, Yazma, inceleme ve düzenleme, Görselleştirme, Denetleme, Finansman sağlama.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarın bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edecekleri hiçbir çıkar çatışması yoktur.

Verilerin Kullanılabilirliği

Yazar, bu çalışmanın bulgularını destekleyen ana verilerin makale içerisinde mevcut olduğunu beyan ederler.

Teşekkür

Bu çalışmaya katkılarından dolayı Doç. Dr. Murat Yavuz'a teşekkürlerimi sunarım.

Desteklenen bazı analizler için Dicle Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'ne teşekkür ederim.

5. Kaynaklar

- Aditha, S.K., Kurdekar, A.D., Chunduri, L.A., Patnaik, S., Kamiseti, V., 2016. Aqueous based reflux method for green synthesis of nanostructures: application in CZTS synthesis, *MethodsX*, **3**, 35-42. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2015.12.003>
- Aytug Ava, C., Ocak, Y.S., Celik, O., Asubay, S., 2023. Deposition and Characterization of Si Substituted Cu₂ZnSnS₄ Thin Films. *Silicon* **15**:451-458 <https://doi.org/10.1007/s12633-022-02018-6>
- Aytug Ava, C., Ocak, Y.S., Asubay, S., Celik, O., 2021. The influence of Ge substitution and H₂S annealing on Cu₂ZnSnS₄ thin films. *Opt Mater* **37** 121:111565. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111565>
- Bob B., Lei, B., Chung, C.H., Yang, W., Hsu, W.C., Duan, H.S., Hou, W.W.J., Li, S.H., Yang, Y., 2012. The Development of Hydrazine-Processed Cu(In,Ga)(Se,S)₂ Solar Cells *Adv. Energy Mater.* **2** 504-522. <https://doi.org/10.1002/aenm.201100578>
- Chen, L., Deng, H., Cui, J., Tao, J., Zhou, W., Cao, H., Sun, L., Yang, P., Chu, J., 2015. Composition dependence of the structure and optical properties of Cu₂MnxZn_{1-x}SnS₄ thin films, *J. Alloy. Compd.* **627** 388-392. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.047>

- Chen, L., Deng, H., Tao, J., Zhou, W., Sun, L., Yue, F., Yang, P., Chu, J., 2015. Influence of annealing temperature on structural and optical properties of Cu₂MnSnS₄ thin-films fabricated by sol-gel technique, *J. Alloy. Compd.* **640**, 23–28.
https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.225
- Chen, L.L., Deng, H.M., Tao, J.H., Cao, H.Y., Huang, L., Sun, L., Yue, F.Y., Yang, P.X., Chu, J.H., 2015. Synthesis and characterization of earth-abundant Cu₂MnSnS₄ thin films using a non-toxic solution-based technique. *RSC Adv.* **5** 84295–84302.
https://doi.org/10.1039/C5RA14595C
- Chen, L.L., Deng, H.M., Zhang, K.Z., Huang, L., Liu, J., Sun, L., Yang, P.X., Chu, J.H., 2015. Structural and optical properties of Cu₂MnSnS₄ thin film fabricated by sol-gel technique, in: *Materials Science Forum, Trans Tech Publ*, 39–43.
https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.814.39
- Contreras, M.A., Ramanathan, K., AbuShama, J., Hasoon, F., Young, D.L., Egaas, B., Noufi, R., 2005. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **13** 209–216.
https://doi.org/10.1002/pip.626
- Cui, Y., Deng, R., Wang, G., Pan, D. 2012. A general strategy for synthesis of quaternary semiconductor Cu₂MSnS₄ (M = Co²⁺, Fe²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺) nanocrystals *Journal of Mater. Chem.* **22**, 23136–23140.
https://doi.org/10.1039/C2JM33574C
- Dhakal, T.P., Peng, C., Reid Tobias, R., Dasharathy, R., Westgate, C.R., 2014. Characterization of a CZTS thin film solar cell grown by sputtering method, *Sol. Energy* **100** 23–30.
https://doi.org/10.1016/j.solener.2013.11.035
- Gonce MK, Aslan E, Ozel F, Hatay Patir I. 2016. Dye-Sensitized Cu₂XSnS₄ (X=Zn, Ni, Fe, Co, and Mn) nanofibers for efficient photocatalytic hydrogen evolution. *Chem. Sus. Chem*; **9**:600e5.
https://doi.org/10.1002/cssc.201501661
- Gurav, K.V., Shin, S.W., Patil, U.M., Suryawanshi, M.P., Pawar, S.M., Gang, M.G., Vanalakar, S.A., Yun, J.H., Kim, J.H., 2015. Improvement in the properties of CZTSSe thin films by selenizing single-step electrodeposited CZTS thin films *J. Alloys Comp.* **631** 178–182.
https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.253
- Huang, C., Chan, Y., Liu, F., Tang, D., Yang, J., Lai, Y., Liu, Y. 2013. Synthesis and characterization of multicomponent Cu₂(FexZn1-x)SnS₄ nanocrystals with tunable band gap and structure, *J. Mater. Chem.* **15402** 5407.
https://doi.org/10.1039/C3TA00191A
- Indubala, E., Sarveshvaran, S., Sudha, V., Mamajiwala, A.Y., Harinipriya, S., 2018. Secondary phases and temperature effect on the synthesis and sulfurization of CZTS, *Sol. Energy* **173** 215–224.
https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.07.085
- Liang, X., Guo, P., Wang, G., Deng, R., Pan, D., Wei, X., 2012. Dilute magnetic semiconductor Cu₂MnSnS₄ nanocrystals with a novel zinc-blende structure, *J. Nanomater.* **2** 5044–5046.
https://doi.org/10.1039/C2RA20198D
- Liu, F., Sun, K., Li, W., Yan, C., Cui, H., Jiang, L., Hao, X., Green, M.A., 2014. Enhancing the Cu₂ZnSnS₄ solar cell efficiency by back contact modification: Inserting a thin TiB₂ intermediate layer at Cu₂ZnSnS₄/Mo interface. *Appl. Phys. Lett.* **104** 051105.
https://doi.org/10.1063/1.4863736
- Liu, M.L., Chen, I.W., Huang, F.Q., Chen, L.D., 2009. Improved thermoelectric properties of Cu-doped quaternary chalcogenides of Cu₂CdSnSe₄. *Adv. Mater.* **21** 3808–3812.
https://doi.org/10.1002/adma.200900409
- Mitzi, D.B. 1999. Synthesis, structure, and properties of organic-inorganic perovskites and related materials, *Prog. Inorg. Chem.* **1–121**,
https://doi.org/10.1002/9780470166499.ch1.
- Saleem, M., Fang, L., Wakeel, A., Rashad, M., Kong, C., 2012. Simple preparation and characterization of nano-crystalline zinc oxide thin films by sol-gel method on glass substrate, *World J. Condens. Matter Phys.* **2** (1), 17630.
https://doi.org/10.4236/wjcmp.2012.21002
- Sanad, M. M. S., Elseman, A. M., Elsenety, M. M., Rashad, M. M., Elsayed BA. 2019. Facile synthesis of sulfide-based chalcogenide as hole-transporting materials for cost-effective efficient perovskite solar cells. *J. Mat. Sci.: Mat. Electronics.* **30**, 6868–6875.
https://doi.org/10.1007/s10854-019-01001-z
- Seol, J.-S., Lee, S.-Y., Lee, J.-C., Nam, H.-D., Kim, K.-H., 2003. Electrical and optical properties of Cu₂ZnSnS₄ thin films prepared by rf magnetron sputtering process. *Solar energy materials and solar cells*, **75**(1-2), 155-162.
https://doi.org/10.1016/S0927-0248(02)00127-7
- Shadrokh, Z., Yazdani, A., Eshghi, H. 2016. Solvothermal synthesis of Cu₂Zn_{1-x}FexSnS₄ nanoparticles and the influence of annealing conditions on drop-casted thin films, *Semicond. Sci. Technol.* **31** (4).
https://doi.org/10.1088/0268-1242/31/4/045004
- Shi, C., Shi, G., Chen, Z., Yang, P., Yao, M., 2012. Deposition of Cu₂ZnSnS₄ thin films by vacuum thermal evaporation from single quaternary compound source, *Mater. Lett.* **73** 89–91.
https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.01.018
- Shin, B., Gunawan, O., Zhu, Y., Bojarczuk, N.A., Chey, S.J., Guha, S., 2013. Thin film solar cell with 8.4% power conversion efficiency using an earth-abundant

- Cu₂ZnSnS₄ absorber. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, **21** 72–76.
<https://doi.org/10.1002/pip.1174>
- Shockley, W., Queisser, H.J., 1961. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells, *J. Appl. Phys.* **32** (1961) 510–519.
<https://doi.org/10.1063/1.1736034>.
- Song, T.B., Chen, Q., Zhou, H., Jiang, C., Wang, H.H., Yang, Y.M., Yang, Y. 2015. Perovskite solar cells: film formation and properties, *J. Mater. Chem.* **3**, 9032–9050.
<https://doi.org/10.1039/C4TA05246C>.
- Swami, S.K., Chaturvedi, N., Kumar, A., Dutta, V., 2015. Effect of deposition temperature on the structural and electrical properties of spray deposited kesterite (Cu₂ZnSnS₄) films, *Sol. Energy* **122**, 508–516.
<https://doi.org/10.1016/j.solener.2015.09.027>
- Tanaka, K., Moritake, N., Uchiki, H., 2007. Preparation of Cu₂ZnSnS₄ thin films by sulfurizing sol-gel deposited precursors, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **91** 1199–1201.
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2007.04.012>
- Tiong, V.T., Zhang, Y., Bell, J., Wang, H., 2014. Phase-selective hydrothermal synthesis of Cu₂ZnSnS₄ nanocrystals: the effect of the sulphur precursor, *CrystEngComm* **16** (20) 4306–4313.
<https://doi.org/10.1039/C3CE42606H>
- Tress, W., Marinova, N., Inganas, O., Nazeeruddin, M.K., Zakeeruddin, S.M., Graetzel, M. 2015. Predicting the open-circuit voltage of CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells using electroluminescence and photovoltaic quantum efficiency spectra: the role of radiative and non-radiative recombination. *Adv. Energy Mater.*, **5** (3), 1400812,
<https://doi.org/10.1002/aenm.20140081>
- Tunuguntla, V., Chen, W.-C., Shih, P.-H., Shown, I., Lin, Y.-R., Hwang, J.-S., Lee, C.-H., Chen, L.-C., Chen, K.-H., 2015. A nontoxic solvent based sol-gel Cu₂ZnSnS₄ thin film for high efficiency and scalable low-cost photovoltaic cells, *J. Mater. Chem. A* **3** 15324–15330.
<https://doi.org/10.1039/C5TA02833G>
- Wang, W., Winkler, M.T., Gunawan, O., Gokmen, T., Todorov, T.K., Zhu, Y., Mitzi, D.B., 2013. Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency. *Adv. Energy Mater.* **4**, 1301465.
<https://doi.org/10.1002/aenm.201301465>
- Weber, A., Krauth, H., Perlt, S., Schubert, B., Kötschau, I., Schorr, S., Schock, H.W., 2009. Multi-stage evaporation of Cu₂ZnSnS₄ thin films, *Thin Solid Films*, **517**, 2524–2526.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.11.033>
- Woo, K., Kim, K., Zhong, Z., Kim, I., Oh, Y., Jeong, S., Moon, J., 2014. Non-toxic ethanol based particulate inks for low temperature processed Cu₂ZnSn(S,Se)₄ solar cells without S/Se treatment. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **128**, 362–368.
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.06.013>
- Wu, S.H., Chang, C.W., Chen, H.J., Shih, C.F., Wang, Y.Y., Li, C.C., Chan, S.W., 2017. Highefficiency Cu₂ZnSn(S,Se)₄ solar cells fabricated through a low-cost solution process and a two-step heat treatment, *Prog. Photovolt: Research and Applications*, **25** (1), 58–66.
<https://doi.org/10.1002/pip.2810>
- Yu, J., Deng, H., Tao, J., Chen, L., Cao, H., Sun, L., Yang, P., Chu, J., 2017. Synthesis of Cu₂MnSnS₄ thin film deposited on seeded fluorine doped tin oxide substrate via a green and low-cost electrodeposition method, *Mater. Lett.* **191** 186–188.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.03.009>
- Yu, J.J., Deng, H.M., Chen, L.L., Tao, J.H., Zhang, Q., Guo, B.L., Sun, L., Yang, P.X., Zheng, X.P., Chu, J.H., 2018. Improvement performance of two-step electrodepositing Cu₂MnSnS₄ thin film solar cells by tuning Cu-Sn alloy layer deposition time. *Mater. Chem. Phys.* **211** 382–388.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.03.009>
- Yuan, T., Li, Y., Jia, M., Lai, Y., Li, J., Liu, F., Liu, Y., 2015. Fabrication of Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cells by sulfurization of electrodeposited stacked binary Cu-Zn and Cu-Sn alloy layers, *Mater. Lett.* **155** 44–47.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.04.101>