



Điều khiển năng lượng vùng cấm của các màng mỏng $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ bằng việc kết hợp Indium

Controlling the bandgap energy of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by Indium incorporation

Nguyễn Thị Hiệp^{a,b*}, Nguyễn Thị Thu Trang^c, Ứng Thị Diệu Thúy^d
Nguyen Thi Hiep^{a,b*}, Nguyen Thi Thu Trang^c, Ung Thi Dieu Thuy^d

^a*Viện Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ cao, Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam*

^a*Institute of Research and Development, Duy Tan University, Da Nang, 550000, Viet Nam*

^b*Khoa Môi trường và Khoa học tự nhiên, Trường Công nghệ và Kỹ thuật, Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam*

^b*Faculty of Environment and Natural Sciences, School of Engineering and Technology, Duy Tan University, Da Nang, 550000, Viet Nam*

^c*Đại học Bách Khoa, Đại học Đà Nẵng, Đà Nẵng, Việt Nam*

^c*University of Science and Technology, The University of Da Nang, Da Nang, 550000, Viet Nam*

^d*Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Hà Nội, Việt Nam*

^d*Institute of Materials Science, Vietnam Academy of Science and Technology, Ha Noi, Viet Nam*

(Ngày nhận bài: 07/01/2025, ngày phản biện xong: 08/04/2025, ngày chấp nhận đăng: 14/05/2025)

Tóm tắt

Trong nghiên cứu này, các màng mỏng kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ kết hợp Indium (In-CZTS) với các tỉ lệ khác nhau đã được chế tạo bằng phương pháp phun nhiệt phân. Kết quả phân tích từ phổ tán xạ năng lượng EDX, ảnh nhiễu xạ tia X và phổ tán xạ Raman cho thấy các màng mỏng CZTS và In-CZTS đã được chế tạo thành công có thành phần nghèo đồng và giàu kẽm tối ưu với độ tinh khiết cao. Tuy nhiên, việc kết hợp Indium có tác động không tốt về mặt hình thái của các màng mỏng với kích thước hạt thu được bị giảm và không đồng đều. Khi tăng tỉ lệ thay thế Indium vào màng mỏng CZTS có thể quan sát thấy sự chuyển đổi độ rộng vùng cấm. Vùng cấm của các màng mỏng giảm từ ~1,4 eV cho màng CZTS xuống ~1,25 eV cho màng In (50%)-CZTS. Điều này sẽ có lợi cho việc hấp thụ năng lượng ánh sáng ở vùng khả kiến của các màng mỏng In-CZTS, dẫn đến tăng hiệu suất của các thiết bị quang điện.

Từ khóa: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$; thay thế In; công nghệ phun nhiệt phân; màng mỏng.

Abstract

In this study, Indium-incorporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (In-CZTS) thin films with different Indium ratios were fabricated using spray pyrolysis. From the EDX analysis, XRD pattern, and Raman spectrum, the fabricated CZTS and In-CZTS films exhibited optimal Cu-poor and Zn-rich compositions with high crystallinity. However, the incorporation of Indium had negative effects on the morphology of the thin films, with the grain size becoming smaller and non-uniform. We observed a bandgap transition when the Indium ratio increased. The bandgap energy was decreased from 1.4 eV for CZTS to 1.25 eV for In (50%)-CZTS film. This should be beneficial for the absorption of sunlight in the visible spectrum of In-CZTS thin films, resulting in the improvement of the conversion efficiency of photovoltaic devices.

Keywords: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$; In incorporation; spray pyrolysis technique; thin films.

*Tác giả liên hệ: Nguyễn Thị Hiệp

Email: nguyenthihiep2@duytan.edu.vn

1. Mở đầu

Nhu cầu sử dụng năng lượng sạch và năng lượng tái tạo ngày càng tăng đã thúc đẩy các nhà khoa học nỗ lực nghiên cứu phát triển các vật liệu quang điện mới có hiệu suất chuyển đổi cao và có quy trình chế tạo đơn giản. Một số hợp chất bán dẫn đã được sử dụng để chế tạo các lớp hấp thụ cho các pin mặt trời màng mỏng. Trong số đó, hợp chất kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ (CZTSSe) là một trong những vật liệu tiềm năng với hệ số hấp thụ cao hơn 10^4 cm^{-1} và độ rộng vùng cấm thích hợp cho việc hấp thụ ánh sáng mặt trời hiệu quả nằm trong khoảng 1,0 eV đến 1,5 eV tùy thuộc vào tỉ lệ S và Se [1-3]. Liên quan đến độ thân thiện môi trường, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) được ưa chuộng hơn vì các thành phần cấu thành đều dồi dào và không độc hại. Đặc biệt việc sử dụng các công nghệ chế tạo chi phí thấp và không sử dụng các phương pháp dùng chân không sẽ có lợi cho các ứng dụng công nghiệp sau này.

Một số kỹ thuật khác nhau đã được sử dụng để chế tạo màng mỏng CZTS như tráng phủ quay, điện phân, phun nhiệt phân, và phủ nhúng. Trong đó, phương pháp phun nhiệt phân là một kỹ thuật hấp dẫn vì tính đơn giản và linh hoạt trong việc chế tạo màng mỏng diện tích lớn, các thành phần của màng cũng dễ dàng được kiểm soát hiệu quả bằng cách thay đổi nồng độ trong dung dịch tiền chất để có thể thu được các màng mỏng nhiều thành phần. Pin mặt trời màng mỏng CZTS được chế tạo bằng phương pháp phun nhiệt phân được báo cáo có hiệu suất cao lên tới 8,1% bằng cách tối ưu hóa các thành phần tiền chất [4]. Tuy nhiên, so với pin mặt trời màng mỏng $\text{Cu}_2\text{InGaS}_4$ được biết đến rộng rãi, thì hiệu suất chuyển đổi này còn thấp, liên quan đến sự thâm hụt V_{OC} cao của pin mặt trời CZTS [5, 6]. Do đó, hiệu suất của pin mặt trời CZTS có thể được cải thiện bằng cách tăng giá trị V_{OC} . Theo báo cáo trong các tài liệu, việc sử dụng lớp đệm đôi $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CdS}$ lên lớp hấp thụ CZTSSe giúp tăng

hiệu suất của pin mặt trời. In_2S_3 sẽ khuếch tán vào lớp CZTSSe làm tăng mật độ hạt tải của lớp màng CZTSSe do sự hình thành của InSn . Kết quả là thu được các pin mặt trời có giá trị V_{OC} cao đến 600 mV [7]. Một nghiên cứu khác cũng cho thấy việc sử dụng lớp đệm In_2S_3 qua quá trình xử lý nhiệt sẽ làm khuếch tán In vào lớp hấp thụ CZTS dẫn đến việc tăng nồng độ chất nhận và tạo ra sự mở rộng phản ứng hiệu suất lượng tử của pin mặt trời đến vùng bước sóng dài từ đó tăng hiệu suất của pin mặt trời thu được [8].

Chúng ta đã biết rằng kesterite được hình thành bằng cách thay thế các nguyên tố In và Ga trong cấu trúc chalcopyrite bằng các nguyên tố Zn và Sn, do đó In có thể được kết hợp vào cả vị trí của Zn và Sn trong cấu trúc CZTS. Từ những lí do trên, trong nghiên cứu này chúng tôi nỗ lực thay thế In vào màng mỏng CZTS bằng phương pháp phun nhiệt phân và nghiên cứu ảnh hưởng của việc thay thế In lên đặc tính cấu trúc, hình thái cũng như độ rộng vùng cấm của các màng mỏng thu được nhằm tạo tiền đề cho những nghiên cứu sâu hơn để tăng hiệu suất pin mặt trời CZTS.

2. Thực nghiệm

2.1. Chế tạo màng mỏng CZTS

Các tiền chất sử dụng cho việc chế tạo màng mỏng CZTS bằng phương pháp phun nhiệt phân gồm có: Đồng (II) nitrate ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$), Indium (III) nitrate ($\text{In}(\text{NO}_3)_3$), kẽm (II) nitrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$), thiếc (II) methanesulfonate ($\text{Sn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$), thiourea ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$) và bột lưu huỳnh từ Sigma-Aldrich.

Các màng mỏng CZTS được chế tạo bằng cách phun dung dịch tiền chất lên các đế thủy tinh đã được nung nóng đến 380°C bởi các tấm kim loại nóng. Đối với các dung dịch tiền chất, chúng tôi sử dụng đồng nitrate $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (19 mM), kẽm nitrate $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (9 mM), thiếc methanesulfonate $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ (12,5 mM), và thiourea $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ (60 mM) được hòa tan trong

nước khử ion. Sau đó, indium nitrate $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ được thêm vào dung dịch tiền chất để thay thế các nguyên tố Zn và Sn trong $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ và $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ với các tỉ lệ khác nhau là 0, 10, 20, 50, 70 và 100%. Các mẫu đã chế tạo được đặt tên tương ứng theo tỉ lệ phần trăm của In lần lượt là CZTS, In (10%)-CZTS, In (20%)-CZTS, In (50%)-CZTS, In (70%)-CZTS, và CIS. Cuối cùng các màng mỏng thu được sẽ được đặt trong ống thủy tinh đã được hút chân không cùng với 20 mg bột lưu huỳnh và nung trong lò nung ở nhiệt độ 600°C trong 30 phút.

2.2. Kỹ thuật phân tích

Thành phần kim loại của các màng mỏng đã chế tạo được phân tích bằng cách sử dụng phổ tán xạ năng lượng (EDX) ở các vị trí khác nhau trên bề mặt mẫu. Máy nhiễu xạ tia X Rigaku MiniFlex và máy quang phổ Raman JASCO NRC 3100 được sử dụng để phân tích cấu trúc tinh thể của các màng mỏng bởi ảnh nhiễu xạ tia X và phổ Raman tán xạ thu được. Hình thái của

màng được đánh giá bằng ảnh SEM sử dụng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường Hitachi S-5000 FEG (SEM) ở điện áp gia tốc 20 kV. Độ rộng vùng cấm của các màng mỏng được tính từ kết quả phân tích phổ phản xạ.

3. Kết quả và thảo luận

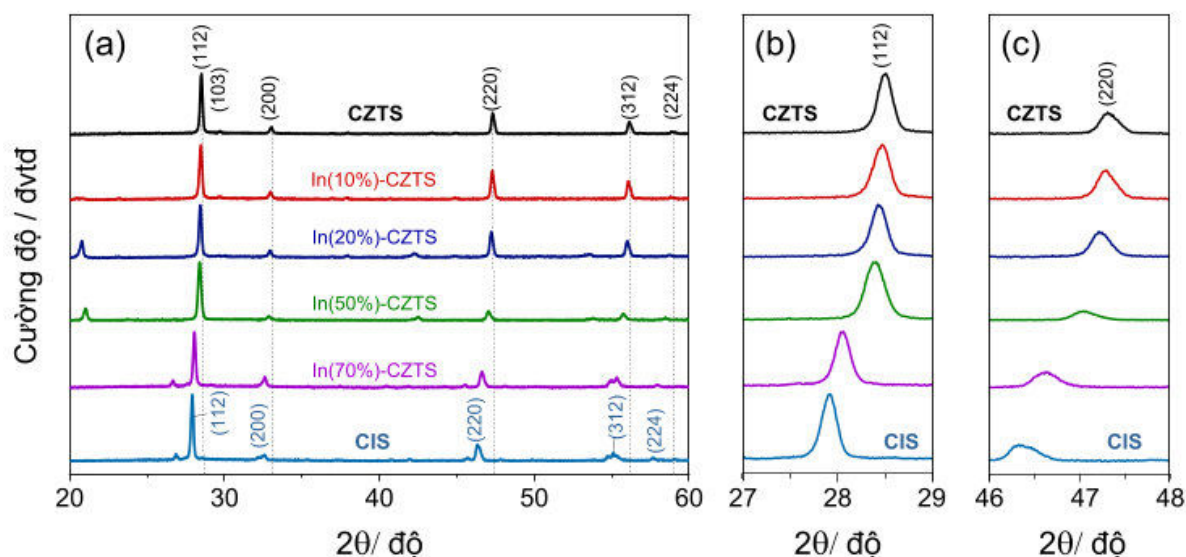
Kết quả tỉ lệ phần trăm thành phần kim loại $\text{Cu}/(\text{Zn} + \text{Sn} + \text{Zn})$ và Zn/Sn của các mẫu đã chế tạo thu từ kết quả phổ EDX được liệt kê ở Bảng 1. Chúng ta có thể thấy rằng các mẫu thu được cho thấy tỉ lệ $\text{Cu}/(\text{Zn} + \text{Sn} + \text{Zn})$ nằm trong khoảng 0,68 đến 0,98 và Zn/Sn trong khoảng 1,58 đến 2,63. Theo các báo cáo về pin mặt trời kesterite, thành phần hóa học của lớp hấp thụ có ảnh hưởng đáng kể đến hiệu suất của pin, các pin mặt trời kesterite hiệu suất cao được tìm thấy có tỉ lệ nghèo Cu và giàu Zn [9, 10]. Như vậy, các màng mỏng chế tạo được đều có tỉ lệ $\text{Cu}/(\text{Zn} + \text{Sn} + \text{Zn}) < 1$ và $\text{Zn}/\text{Sn} > 1$, đây là tỉ lệ thành phần tối ưu với kỳ vọng sẽ có lợi cho việc tăng hiệu suất của pin mặt trời kesterite.

Bảng 1. Thành phần kim loại của các màng mỏng CZTS, In-CZTS, và CIS

Mẫu	$\text{Cu}/(\text{Zn} + \text{Sn} + \text{In})$	Zn/Sn
CZTS	0,68	1,95
In (10%)-CZTS	0,71	1,70
In (20%)-CZTS	0,75	1,58
In (50%)-CZTS	0,87	2,05
In (70%)-CZTS	0,79	2,63
CIS	0,98	□

Hình 1 hiển thị ảnh nhiễu xạ tia X của các màng mỏng với các tỉ lệ In khác nhau. Đối với mẫu CZTS với tỉ lệ In 0% ta có thể dễ dàng quan sát thấy các đỉnh chính tương ứng với các mặt phẳng phản xạ (112), (103), (200), (220), (312), và (224) được gán cho cấu trúc kesterite [11]. Trong khi đó mẫu CuInS_2 (CIS) cũng hiển thị các đỉnh nhiễu xạ mạnh ứng với mặt phẳng phản

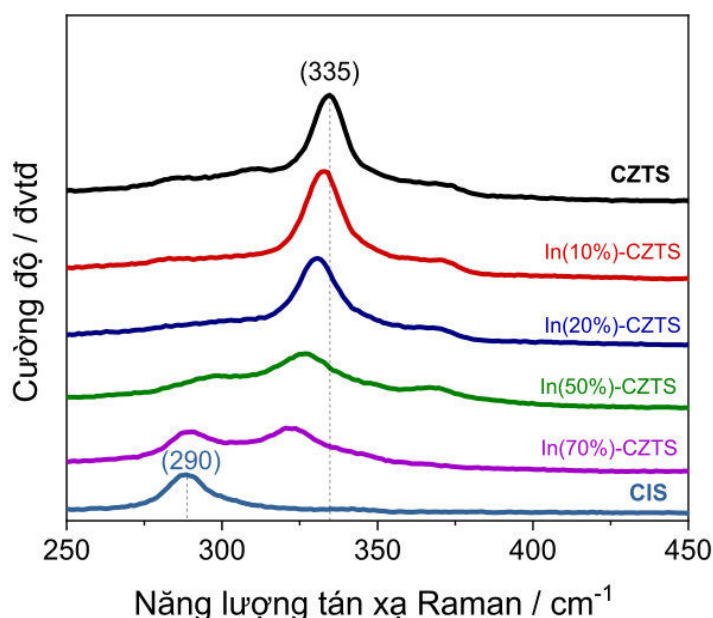
xạ (112), (200), (220), (312), và (224). Quan sát rõ hơn ở hình ảnh phóng đại tại $2\theta = 27^\circ - 29^\circ$ ở Hình 1(b), và $2\theta = 46^\circ - 48^\circ$ ở Hình 1(c), có thể thấy đỉnh (112) và (220) của mẫu CZTS dịch chuyển dần về vùng có giá trị 2θ nhỏ hơn khi tỉ lệ In tăng lên cho đến đỉnh (112) và (220) của mẫu CIS [12, 13].



Hình 1. (a) Ảnh nhiễu xạ tia X và hình ảnh phóng đại tại 2θ , (b) $27 - 29^\circ$, và (c) $46 - 48^\circ$ của các màng mỏng CZTS, In-CZTS, và CIS đã chế tạo.

Bên cạnh giản đồ nhiễu xạ tia X, phổ tán xạ Raman của các màng mỏng cũng được đo với kích thích laser có bước sóng 532 nm. Như trình bày ở Hình 2, có thể thấy đỉnh dao động của mẫu CZTS ở 335 cm^{-1} tương ứng với dao động đặc trưng của cấu trúc tinh thể kesterite [14]. Khi tỉ lệ In tăng lên thì đỉnh dao động này bị dịch chuyển về vùng có năng lượng tán xạ thấp hơn. Với các mẫu In (50%)-CZTS và In (70%)-

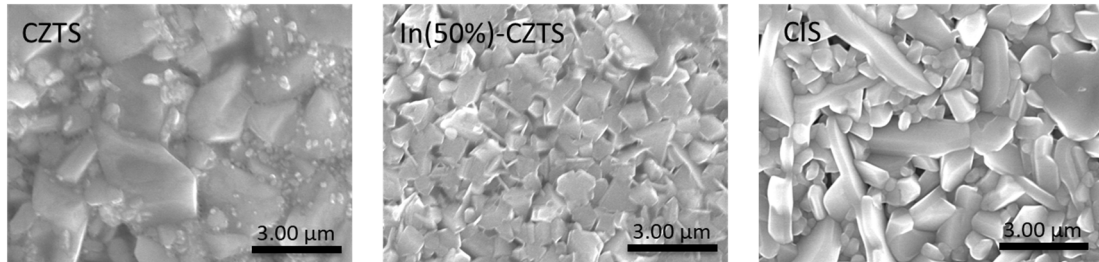
CZTS, một đỉnh dao động thứ hai được quan sát thấy ở gần vị trí 290 cm^{-1} , đây là đỉnh dao động đặc trưng của CIS [15]. Như vậy chúng ta có thể thấy sự chuyển pha của các mẫu từ CZTS sang CIS khi tỉ lệ In tăng lên trên 50%. Các đỉnh dao động của tạp chất có cường độ hầu như không đáng kể, điều này cho thấy việc chế tạo thành công các màng mỏng CZTS, CIS và In-CZTS với độ tinh khiết cao.



Hình 2. Phổ tán xạ Raman của các màng mỏng CZTS, In-CZTS, và CIS.

Ảnh SEM của các màng mỏng CZTS, In (50%)-CZTS, và CIS ở Hình 3 cho thấy hình thái bề mặt của các mẫu thay đổi rõ rệt ở các tỉ lệ In khác nhau. Màng mỏng CZTS tinh khiết có các hạt kích thước micro mét rõ ràng. Tuy nhiên, khi

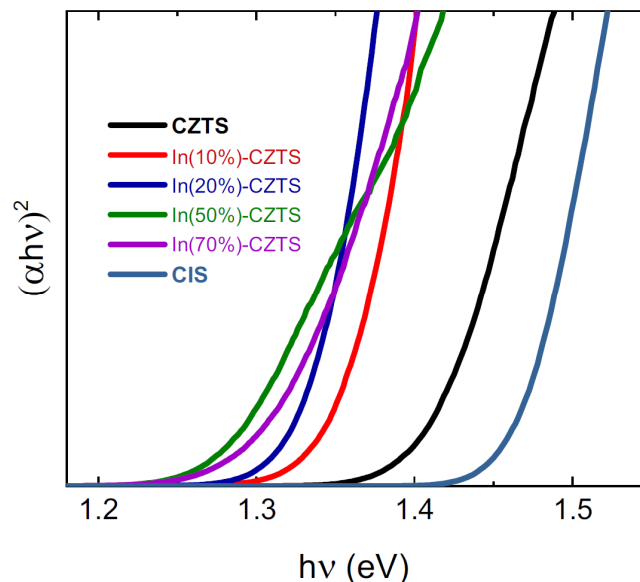
tỉ lệ In tăng lên 50%, kích thước hạt trở nên nhỏ hơn, và màng mỏng CIS có kích thước hạt không đồng đều. Do đó, việc thay thế In vào CZTS có tác động không tốt về mặt hình thái, điều này có thể ảnh hưởng đến các tính chất của màng mỏng.



Hình 3. Ảnh SEM của màng mỏng CZTS, In (50%)-CZTS, và CIS.

Bên cạnh các phân tích cấu trúc và hình thái bề mặt mẫu, độ rộng vùng cấm của các màng mỏng đã được tính toán bằng biểu đồ Tauc từ phổ phản xạ của các mẫu đã chế tạo, kết quả được trình bày ở Hình 4. Màng mỏng CZTS có độ rộng vùng cấm thẳng $\sim 1,4$ eV phù hợp với các giá trị đã được báo cáo [16-18]. Khi tỉ lệ In tăng lên từ 10-50%, độ rộng vùng cấm của các màng mỏng In-CZTS giảm dần đến $\sim 1,25$ eV, việc giảm độ rộng vùng cấm này là có lợi cho việc hấp thụ năng

lượng ánh sáng trong vùng khả kiến. Tuy nhiên sau đó xuất hiện sự chuyển đổi độ rộng vùng cấm, khi tỉ lệ In tăng lên đến 70% và 100%, vùng cấm của các màng mỏng tăng lên. Màng mỏng CIS có độ rộng vùng cấm thẳng thu được là $\sim 1,46$ eV, phù hợp với độ rộng vùng cấm của các màng mỏng CIS đã được báo cáo [19, 20]. Như vậy, sự chuyển đổi độ rộng vùng cấm với các tỉ lệ In khác nhau sẽ có lợi cho việc ứng dụng các màng mỏng vào các thiết bị quang điện.



Hình 4. Biểu đồ Tauc của các màng mỏng CZTS, In-CZTS, và CIS.

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã chế tạo màng mỏng kesterite CZTS kết hợp In với các tỉ lệ khác nhau bằng phương pháp phun nhiệt phân.

Các kết quả phân tích từ ảnh nhiễu xạ tia X và phổ tán xạ Raman cho thấy các màng mỏng CZTS, In-CZTS, và CIS đã được chế tạo thành công với độ tinh khiết cao. Các kết quả còn cho

thấy việc kết hợp In có tác động không tốt về mặt hình thái của màng mỏng CZTS, kích thước hạt thu được bị giảm và không đồng đều. Tuy nhiên, khi tăng tỉ lệ thay thế In vào màng mỏng CZTS có sự thay đổi độ rộng vùng cấm. Vùng cấm của các màng mỏng giảm từ ~1,4 eV cho màng CZTS xuống ~1,25 eV cho màng In (50%)-CZTS. Điều này sẽ có lợi cho việc hấp thụ năng lượng ánh sáng ở vùng khả kiến, dẫn đến tăng hiệu suất của các màng mỏng In-CZTS trong các thiết bị quang điện.

Lời cảm ơn

TS. Nguyễn Thị Hiệp xin chân thành cảm ơn sự hỗ trợ của GS. Michio Matsumura và GS. Shigeru Ikeda cho các thí nghiệm được thực hiện tại Trung tâm Nghiên cứu Hóa học Năng lượng Mặt trời, Đại học Osaka, Nhật Bản.

Tài liệu tham khảo

- [1] Perez, N. M. E., Lpoez, E. V., Cuaspu, J. A. G., Castello, J. B. C. (2024). "A review of recent advances of kesterite thin films based on magnesium, iron and nickel for photovoltaic application: insights into synthesis, characterization and optoelectronic properties". *Clean Energy* (8), 217-238.
- [2] Nguyen, T. H., Septina, W., Fujikawa, S., Jiang, F., Harada, T., Ikeda, S. (2015). "Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cells with 5.8% conversion efficiency obtained by a facile spray pyrolysis technique". *RSC Advances* (5), 77565-77571.
- [3] Zhi, Z., Wang, S., Huang, L., Li, J., Xiao, X. (2022). "Fabrication of CZTS thin films and solar cells via single-step Co-evaporation method". *Materials Science in Semiconductor Processing* (144), 106592.
- [4] Nguyen, T. H., Fujikawa, S., Harada, T., Chantana, J., Minemoto, T., Nakanishi, S., Ikeda, S. (2016) "Impact of Precursor Compositions on the Structural and Photovoltaic Properties of Spray-Deposited Cu₂ZnSnS₄ Thin Films". *ChemSusChem* (9), 2414-2420.
- [5] Ramanujam, J., Singh, U. P. (2017) "Copper indium gallium selenide based solar cells - a review". *Energy & Environmental Science* (10), 1306-1319.
- [6] Gong, Y., Zhang, Y., Zhu, Q., Zhou, Y., Qiu, R., Niu, C., Yan, W., Huang, W., Xin, H. (2021) "Identifying the origin of the Voc deficit of kesterite solar cells from the two grain growth mechanisms induced by Sn²⁺ and Sn⁴⁺ precursors in DMSO solution". *Energy & Environmental Science* (14), 2369-2380.
- [7] Kim, J., Hiroi, H., Todorov, T. K., Gunawan, O., Kuwahara, M., Gokmen, T., Nair, D., Hopstaken, M., Shin, B., Lee, Y. S., Wang, W., Sugimoto, H., Mitzi, D. B. (2014). "High Efficiency Cu₂ZnSn(S,Se)₄ Solar Cells by Applying a Double In₂S₃/CdS Emitter". *Advanced Materials* (26), 7427-7431.
- [8] Jiang, F., Ozaki, C., Gunawan, Harada, T., Tang, Z., Minemoto, T., Nose, Y., Ikeda, S. (2016). "Effect of Indium Doping on Surface Optoelectrical Properties of Cu₂ZnSnS₄ Photoabsorber and Interfacial/Photovoltaic Performance of Cadmium Free In₂S₃/Cu₂ZnSnS₄ Heterojunction Thin Film Solar Cell". *Chemistry of Materials* (28), 3283-3291.
- [9] Katagiri, H., Saitoh, K., Washio, T., Shinohara, H., Kurumadani, T., Miyajima, S. (2001). "Development of thin film solar cell based on Cu₂ZnSnS₄ thin films". *Solar Energy Materials and Solar Cells* (65), 141-148.
- [10] Xie, H., Dimitrievska, M., Fontane, X., Sanchez, Y., Lopez-Marino, S., Izquierdo-Roca, V., Bermudez, V., Perez-Rodriguez, A., Saucedo, E. (2015). "Formation and impact of secondary phases in Cu-poor Zn-rich Cu₂ZnSn(S_{1-y}Se_y)₄ (0≤y≤1) based solar cells". *Solar Energy Materials and Solar Cells* (140), 289-298.
- [11] Camara, S. M., Wang, L., Zhang, X. (2013). "Easy hydrothermal preparation of Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) nanoparticles for solar cell application". *Nanotechnology* (24), 495401.
- [12] Chumha, N., Pudkon, W., Chachvalvutikul, A., Luangwanta, T., Randorn, C., Inceesungvorn, B., Ngamjarujana, A., Kaowphong, S. (2020). "Photocatalytic activity of CuInS₂ nanoparticles synthesized via a simple and rapid microwave heating process". *Materials Research Express* (7), 015074.
- [13] Lee, D.-Y., Kim, J. (2010). "Characterization of sprayed CuInS₂ films by XRD and Raman spectroscopy measurements". *Thin Solid Films* (518), 6537-6541.
- [14] Gao, Y., Yang, H., Zhang, Y., Li, J., Zhao, H., Feng, J., Sun, J., Zheng, Z. (2014). "Facile non-injection synthesis of high quality CZTS nanocrystals". *RSC Advances* (4), 17667-17670.
- [15] Izquierdo-Roca, V., Fontane, X., Saucedo, E., Jaime-Ferrer, J. S., Alvarez-García, J., Perez-Rodriguez, A., Bermudez, V., Morante, J. R. (2011). "Process monitoring of chalcopyrite photovoltaic technologies by Raman spectroscopy: an application to low cost electrodeposition based processes". *New Journal of Chemistry* (35), 453-460.
- [16] Chander, S., Tripathi, S. K., Kaur, I., De, A. K. (2024) "Nontoxic and earth-abundant Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) thin film solar cells: A review on high throughput processed methods". *Materials Today Sustainability* (25), 100662.
- [17] Srivastava, A., Pandey, B. P. (2023). "Performance Analysis of CZTS Solar Cell with ZnS+ZnMgO as a Buffer layer using SCAPS-1D" *2023 International*

Conference on Computer, Electronics & Electrical Engineering & their Applications (IC2E3), 2023, 1-6.

- [18] Majula, L., Mlyuka, N. R., Samiji, M. E., Bryce, R. S., Kim, D.Y., Kim, S. H., Lee, H. J., Choi, H. J. (2015). "Spin-coated kesterite CZTS thin films for photovoltaic applications". *Journal of the Korean Physical Society* (67), 1078-1081.
- [19] Martinez, A. M., Arriaga, L. G., Fernandez, A. M., Cano, U. (2004). "Band edges determination of CuInS₂ thin films prepared by electrodeposition". *Materials Chemistry and Physics* (88), 417-420.
- [20] Liu, L., Li, H., Liu, Z., Xie, Y.-H. (2018). "Structure and band gap tunable CuInS₂ nanocrystal synthesized by hot-injection method with altering the dose of oleylamine". *Materials & Design*, (149), 145-152.