

Kỹ thuật phun nhiệt phân đơn giản trong chế tạo màng mỏng $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

A Facile Spray Pyrolysis Technique for $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin-Film Fabrication

Nguyễn Thị Hiệp^{a*, b}

Nguyen Thi Hiep^{a*, b}

^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, Vietnam*

^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 (ENS), School of Engineering and Technology, Duy Tan University, Da Nang, 550000, Vietnam*

(Ngày nhận bài: 04/3/2026, ngày phản biện xong: 17/6/2026, ngày chấp nhận đăng: 27/7/2026)

Tóm tắt

Việc chế tạo màng mỏng bán dẫn có ý nghĩa quan trọng cho các ứng dụng công nghệ hiện đại như pin mặt trời, quang điện tử và vi điện tử. Trong các phương pháp được sử dụng, phương pháp phun nhiệt phân có ưu điểm nổi bật nhờ quy trình đơn giản, chi phí thấp và dễ dàng mở rộng cho việc chế tạo màng mỏng đồng đều trên diện tích lớn, đặc biệt không yêu cầu môi trường chân không. Trong nghiên cứu này, hệ thống phun nhiệt phân tự chế đã được thiết kế và giới thiệu chi tiết nhằm phục vụ quá trình lắng đọng màng mỏng. Dựa trên hệ thống này, quy trình chế tạo màng mỏng $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) được mô tả một cách hệ thống, bao gồm quá trình chuẩn bị dung dịch tiền chất, phun lắng đọng, xử lý nhiệt sau lắng đọng và các điều kiện công nghệ ảnh hưởng đến chất lượng màng. Kết quả từ giản đồ nhiễu xạ tia X và ảnh hiển vi điện tử quét SEM cho thấy màng mỏng kesterite CZTS có độ dày khoảng 1 μm được chế tạo thành công trên đế Mo với độ kết tinh tốt. Tỷ lệ nghèo Cu và giàu Zn trong mẫu CZTS có thể dễ dàng được điều chỉnh thông qua việc thay đổi nồng độ của chúng ở dung dịch tiền chất. Đặc biệt, màng CZTS chế tạo được có kết cấu đặc sít cấu thành từ các hạt đồng đều có kích thước lớn tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình vận chuyển các hạt mang điện. Kết quả này cho thấy sự linh hoạt trong việc điều chỉnh cũng như lựa chọn vật liệu của phương pháp phun nhiệt phân phù hợp cho việc chế tạo màng mỏng trên diện tích lớn với triển vọng ứng dụng sản xuất quy mô công nghiệp.

Từ khóa: phun nhiệt phân, phương pháp không chân không, màng mỏng, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, vật liệu bán dẫn

Abstract

The fabrication of semiconductor thin films plays an important role in modern technological applications, such as solar cells, optoelectronics, and microelectronics. Among non-vacuum techniques, spray pyrolysis offers distinct advantages due to its simple process, low cost, and easy scalability for depositing uniform thin films over large areas. In this study, a home-made spray pyrolysis system was designed and described in detail for the deposition of thin films. Using this system, a systematic fabrication process for $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin films was presented, including precursor solution preparation, spray deposition, post-deposition annealing, and optimization of the processing parameters that influence film quality. The X-ray diffraction (XRD) patterns and scanning electron microscopy (SEM) images confirm the successful growth of kesterite CZTS thin films with a thickness of approximately 1 μm on Mo substrates with good crystallinity. The Cu-poor and Zn-rich composition of the CZTS films could be controlled by adjusting the concentrations of the constituents in the precursor solution. Notably, the obtained CZTS films exhibit a dense morphology composed of large grains, which is favorable for charge-carrier transport. These results demonstrate the flexibility in compositional

*Tác giả liên hệ: Nguyễn Thị Hiệp

Email: nguyenthihiep2@duytan.edu.vn

control and material selection offered by the spray pyrolysis technique, highlighting its suitability for large-area thin-film fabrication with promising prospects for industrial-scale production.

Keywords: spray pyrolysis, non-vacuum methods, thin films, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, semiconductors

1. Mở đầu

Màng mỏng CZTS là vật liệu bán dẫn cấu trúc kesterite đang thu hút sự quan tâm mạnh mẽ của các nhà nghiên cứu trên thế giới nhờ những ưu điểm nổi bật với tiềm năng ứng dụng rộng rãi trong lĩnh vực năng lượng tái tạo. CZTS được cấu thành từ các nguyên tố phổ biến, rẻ tiền và không độc hại, qua đó khắc phục các hạn chế về chi phí và ảnh hưởng đến môi trường của những vật liệu hấp thụ truyền thống như CdTe hay $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ [5, 11]. Vật liệu này sở hữu độ rộng vùng cấm trực tiếp khoảng 1,4–1,6 eV cùng hệ số hấp thụ quang lớn, rất phù hợp cho việc hấp thụ hiệu quả phổ bức xạ mặt trời [4, 9, 15]. Nhờ các ưu điểm trên, màng mỏng CZTS đã được ứng dụng chủ yếu làm lớp hấp thụ trong pin mặt trời màng mỏng, đồng thời cho thấy triển vọng ứng dụng trong các thiết bị quang điện, cảm biến quang và các hệ chuyển đổi năng lượng bền vững. Ngoài ra, khả năng điều chỉnh các tính chất cấu trúc và điện tử thông qua phương pháp chế tạo và xử lý nhiệt đã khiến màng mỏng CZTS trở thành một trong những vật liệu triển vọng cho các thiết bị chuyển đổi năng lượng hiệu suất cao.

Một số phương pháp vật lý và hóa học khác nhau đã được nghiên cứu và áp dụng để chế tạo màng mỏng CZTS có thể kể đến như phún xạ, bay hơi và lắng đọng bằng laser xung với ưu điểm nổi bật là khả năng tạo ra màng mỏng chất lượng cao với độ lặp lại tốt nhờ sử dụng môi trường chân không. Trong đó, phún xạ là một phương pháp lắng đọng hơi vật lý được sử dụng rộng rãi nhất trong chế tạo màng mỏng CZTS, với nhiều biến thể khác nhau như phún xạ chùm argon, phún xạ chùm ion, phún xạ dòng một chiều, phún xạ cao tần, phún xạ magnetron lai và phún xạ magnetron phản ứng. Các màng CZTS thường được chế tạo thông qua việc lắng đọng

các tiền chất kim loại Cu–Zn–Sn/Cu–Zn–Sn–Cu hoặc các hợp chất Cu–ZnS–SnS lên bề mặt đế, sau đó tiến hành hoặc không tiến hành quá trình sulfur hóa [7]. Phương pháp bay hơi, bao gồm bay hơi chùm điện tử, đồng bay hơi và bay hơi nhiệt, cũng thường được sử dụng để chế tạo màng mỏng CZTS. Màng CZTS có thể được hình thành theo hai quy trình chính: (i) quy trình một bước, trong đó tất cả các tiền chất được lắng đọng đồng thời, tiếp theo là quá trình sulfur hóa; hoặc (ii) quy trình hai bước, bao gồm việc lắng đọng tuần tự các tiền chất kim loại Cu–Zn–Sn/Cu–Zn–Sn–Cu hoặc Cu–ZnS–SnS, sau đó thực hiện quá trình sulfur hóa hoặc ủ nhiệt [10, 15]. Phương pháp lắng đọng bằng laser xung đặc biệt phù hợp cho việc chế tạo các màng mỏng có thành phần hóa học phức tạp. Một chùm laser xung công suất cao được hội tụ trong buồng chân không để bắn phá bia vật liệu, làm vật liệu bay hơi khỏi bề mặt bia và lắng đọng lên đế. Mật độ năng lượng laser xung và nhiệt độ đế là các thông số công nghệ quan trọng, có ảnh hưởng đáng kể đến cấu trúc tinh thể và các tính chất vật lý của màng CZTS thu được [12].

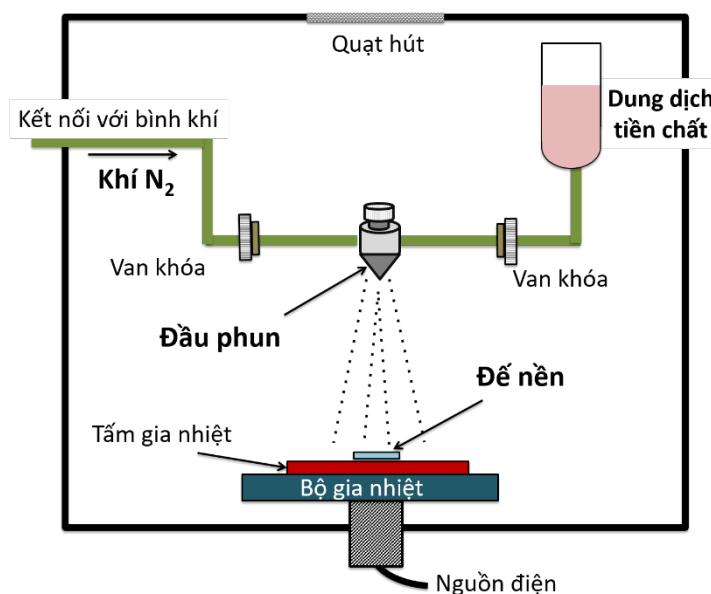
Mặc dù cho phép chế tạo các màng mỏng chất lượng cao, các phương pháp chế tạo trong môi trường chân không thường yêu cầu hệ thiết bị phức tạp, chi phí đầu tư lớn và tiêu thụ nhiều năng lượng. Do đó, xét trên khía cạnh hiệu quả kinh tế và khả năng mở rộng quy mô sản xuất, các phương pháp chế tạo không sử dụng chân không được xem là những giải pháp thay thế phù hợp hơn. Các phương pháp này có thể kể đến như phun nhiệt phân, lắng đọng điện hóa và lắng đọng sol–gel. Trong đó, phun nhiệt phân là một kỹ thuật lắng đọng không sử dụng chân không được sử dụng rộng rãi nhờ quy trình công nghệ đơn giản, dễ kiểm soát và khả năng phủ màng trên diện tích lớn. Trong phương pháp này, dung

dịch tiền chất được phun lên bề mặt đế đã được gia nhiệt, tại đó các phản ứng nhiệt phân xảy ra để hình thành hợp chất CZTS. Thành phần hóa học của màng có thể được điều chỉnh hiệu quả thông qua việc kiểm soát nồng độ các thành phần trong dung dịch tiền chất [2, 8]. Lắng đọng điện hóa là một kỹ thuật chi phí thấp, trong đó dòng điện được sử dụng để khử các cation của vật liệu mong muốn từ dung dịch điện phân và lắng đọng chúng dưới dạng màng mỏng lên bề mặt đế dẫn điện. Màng CZTS có thể được chế tạo bằng phương pháp mạ điện tuần tự các tiền chất hoặc lắng đọng điện hóa một bước, sau đó tiến hành ủ nhiệt nhằm thực hiện quá trình sulfur hóa trong các môi trường thích hợp [13]. Lắng đọng sol-gel là một kỹ thuật lắng đọng từ dung dịch hóa học, trong đó dung dịch sol-gel của tiền chất được phủ lên đế bằng các phương pháp phủ quay hoặc phủ nhúng. Quá trình chế tạo màng mỏng bằng sol-gel thường bao gồm hai bước chính: chuẩn bị dung dịch sol-gel và phủ dung dịch tiền chất lên bề mặt đế [1].

Với mục tiêu hướng tới giảm chi phí sản xuất và khả năng ứng dụng quy mô lớn, kỹ thuật phun nhiệt phân được đánh giá là một trong những phương pháp lắng đọng không sử dụng chân không phù hợp nhất nhờ tính linh hoạt, quy trình công nghệ nhanh và đơn giản. Hơn nữa, hệ thiết bị cho phun nhiệt phân quy mô lớn tương tự các hệ thống phun phủ truyền thống đang được sử dụng phổ biến trong công nghiệp.

2. Giới thiệu hệ thống phun nhiệt phân và quá trình chế tạo màng mỏng CZTS

Trong nghiên cứu này, hệ thống phun nhiệt phân tự chế được thiết kế và sử dụng cho quá trình chế tạo màng mỏng. Hệ thống này bao gồm buồng phun, bộ tạo sương được trang bị vòi phun, bình chứa dung dịch tiền chất, máy nén cung cấp khí tải N_2 , bộ gia nhiệt và bộ điều khiển nhiệt độ (Hình 1). Bộ phận trung tâm của hệ thống là bộ tạo sương, được thiết kế với hai đường cấp và các van điều khiển riêng biệt cho dung dịch phun và khí tải N_2 , cho phép điều chỉnh tốc độ phun thông qua việc kiểm soát lưu lượng khí N_2 .



Hình 1. Sơ đồ hệ thống phun nhiệt phân

Đế mẫu được đặt trên bộ gia nhiệt, trong đó nhiệt độ để được kiểm soát chính xác bằng bộ điều khiển nhiệt độ. Khoảng cách từ vòi phun đến bề mặt đế được cố định ở mức 20 cm. Quá trình chế tạo các màng mỏng tiền chất CZTS

bằng thiết bị này có thể được chia thành ba giai đoạn chính: (i) phun dung dịch tiền chất, (ii) vận chuyển các giọt dung dịch tới bề mặt đế và (iii) quá trình nhiệt phân các giọt dung dịch trên bề mặt đế.

Kỹ thuật phun nhiệt phân chịu ảnh hưởng của một số tham số công nghệ quan trọng. Trong đó, yếu tố then chốt là quá trình chuẩn bị dung dịch tiền chất, đòi hỏi các nguồn vật liệu phải có độ hòa tan đủ lớn và dung dịch phải ổn định, không xảy ra hiện tượng kết tủa trong suốt quá trình chế tạo. Ngoài ra, các tham số khác như nhiệt độ đế, tốc độ phun và điều kiện ủ nhiệt cũng có ảnh hưởng đáng kể đến độ đồng nhất, độ nhẵn bề mặt, kích thước hạt và mức độ kết tinh của các màng mỏng thu được.

2.1. Dung dịch tiền chất

- Hóa chất được sử dụng bao gồm: Đồng (II) nitrate ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$), kẽm (II) nitrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$), thiếc (II) methanesulfonate ($\text{Sn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$), thiourea ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$), bột lưu huỳnh từ Sigma-Aldrich và nước khử ion.

- Dung dịch tiền chất gồm có: 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.

Lưu ý trong quá trình chuẩn bị dung dịch tiền chất, việc sử dụng muối chứa ion Cu^{2+} được đánh giá phù hợp hơn so với các muối chứa ion Cu^+ , bởi Cu^+ dễ tham gia các phản ứng tự oxy

hóa - khử hoặc bị oxy hóa trong quá trình bảo quản và pha chế, làm ảnh hưởng đến độ tinh khiết của dung dịch tiền chất. Đối với nguồn thiếc, muối thiếc Sn^{4+} điển hình như SnCl_4 thường không được ưu tiên sử dụng do có xu hướng thủy phân mạnh và tạo kết tủa ngay cả trong điều kiện dung dịch có tính axit cao. Vì những lý do trên, chúng tôi lựa chọn các muối Cu^{2+} và Sn^{2+} làm vật liệu tiền chất.

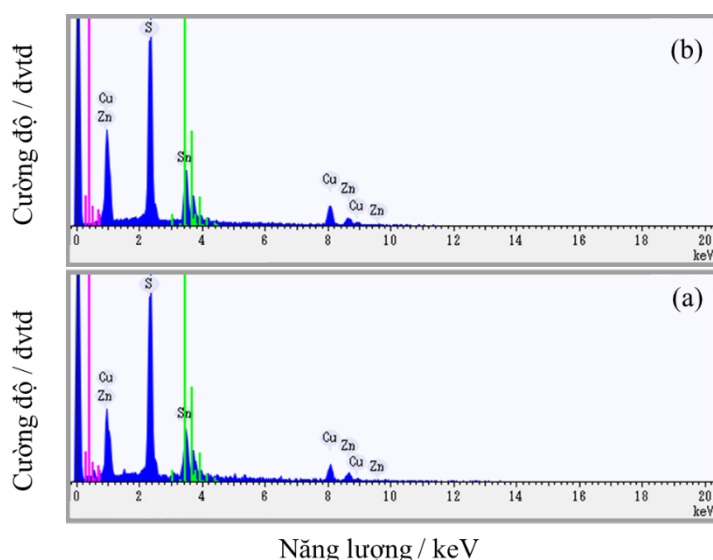
2.2. Quá trình phun nóng và lưu huỳnh hóa

- Đế Mo trên nền kính được lựa chọn làm điện cực tiếp xúc nhờ có độ dẫn điện cao, khả năng ổn định trong quá trình chế tạo và nung nóng ở nhiệt độ cao, và độ tương thích tốt với lớp hấp thụ CZTS thuận lợi cho việc thu gom và vận chuyển hạt tải điện. Trong nghiên cứu này, đế Mo được đặt trên tấm kim loại đã được nung nóng đến 380°C .

- 8 ml dung dịch tiền chất bao gồm 2 ml đồng nitrate, 1 ml kẽm nitrate, 1 ml thiếc methanesulfonate và 4 ml thiourea được sử dụng cho mỗi lần phun nóng trên đế Mo.

- Các màng mỏng thu được sẽ được đặt trong ống thủy tinh cùng với 20 mg bột lưu huỳnh và được hút chân không sau đó nung trong lò nung ở nhiệt độ 600°C trong 30 phút.

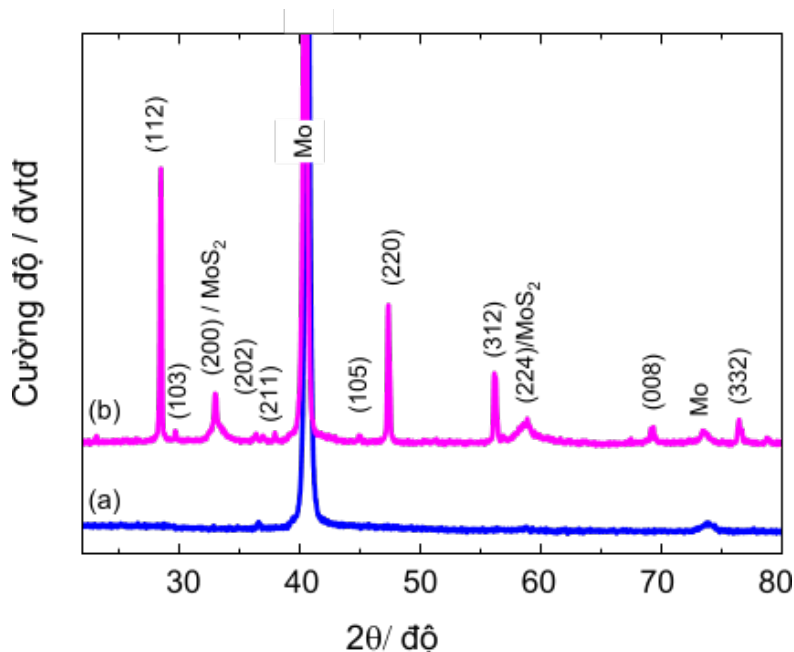
3. Kết quả và thảo luận



Hình 2. Phổ tán sắc năng lượng tia X của màng mỏng CZTS (a) trước và (b) sau khi nung

Phổ tán sắc năng lượng tia X (Energy Dispersive X-ray spectroscopy - EDX) được thực hiện để kiểm tra thành phần cũng như tỉ lệ của các nguyên tố cấu thành trong màng mỏng. Hình 2 cho thấy sự xuất hiện đỉnh phổ của các nguyên tố Cu, Zn, Sn và S ở cả hai màng mỏng trước và sau khi nung. Ở đây, S có đỉnh phổ cao nhất với tỉ lệ phần trăm lớn nhất, lần lượt là 48.7 và 47.6 % tương ứng cho màng mỏng trước và sau khi nung. Kết quả cho thấy hàm lượng S giảm nhẹ sau quá trình nung. Bên cạnh S, thì tỉ lệ Sn cũng giảm từ 14.2% cho màng mỏng trước khi nung xuống còn 12.2% cho màng mỏng CZTS sau khi nung. Do đó, ở dung dịch tiền chất

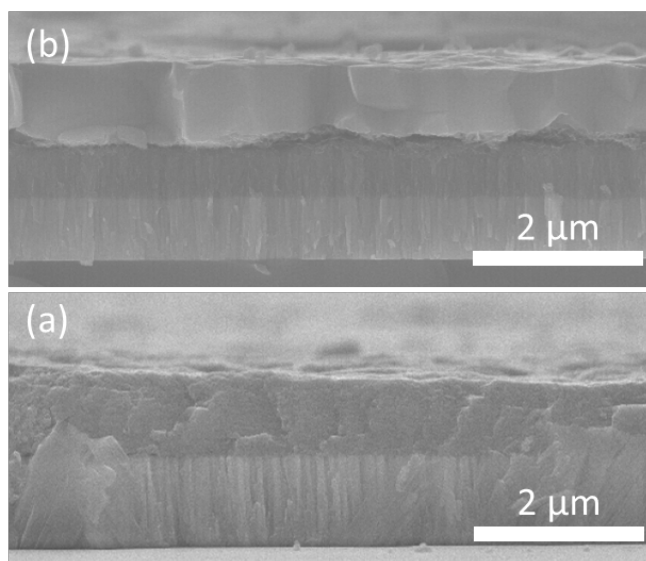
thành phần Sn có nồng độ lớn hơn được sử dụng để tránh sự thất thoát trong quá trình nung ở nhiệt độ cao. Ngoài ra, tỉ lệ $\text{Cu}/(\text{Zn} + \text{Sn})$ thu được nằm trong khoảng 0.87 đến 0.94 và tỉ lệ Zn/Sn tương ứng trước và sau khi nung là 0.94 và 1.21. Như vậy, màng mỏng CZTS sau khi nung có tỉ lệ nghèo Cu và giàu Zn, đây được xem là tỉ lệ tối ưu của lớp hấp thụ nhằm thu được hiệu suất cao của pin mặt trời kesterite [6, 14]. Điều đặc biệt ở phương pháp phun nhiệt phân là tỉ lệ các thành phần có thể dễ dàng được điều chỉnh thông qua việc thay đổi nồng độ của chúng ở dung dịch tiền chất.



Hình 3. Giản đồ nhiễu xạ tia X của màng mỏng CZTS (a) trước và (b) sau khi nung

Tiếp theo, cấu trúc tinh thể của vật liệu được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (X-ray Diffraction + XRD) như được biểu diễn ở Hình 3. Đối với màng mỏng trước khi nung, chỉ có thể quan sát thấy các đỉnh phổ của đế Mo. Trong khi đó, đối với màng mỏng CZTS sau khi nung, bên cạnh Mo còn có sự xuất hiện đỉnh phổ của MoS_2 và các đỉnh phổ tương ứng cho cấu trúc kesterite với cường độ cao. Đặc biệt, đỉnh phổ ở vị trí 28.5 độ cho mặt phẳng phản xạ (112)

sắc nhọn và có cường độ cao nhất. Các đỉnh phổ khác tương ứng với các mặt phẳng phản xạ (103), (200), (220), (312), (224), (008), và (332) cho cấu trúc kesterite cũng được hiển thị rõ ràng [3]. Sự xuất hiện của các thành phần tạp chất là không đáng kể, chúng ta gần như không quan sát thấy rõ các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của các pha phụ như Cu_2S , ZnS . Như vậy, có thể thấy màng mỏng CZTS với cấu trúc tinh thể kesterite đã được chế tạo thành công với độ kết tinh tốt.



Hình 4. Ảnh SEM của màng mỏng CZTS (a) trước và (b) sau khi nung

Hình thái học của màng mỏng CZTS được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM). Hình 4 cho thấy màng CZTS với độ dày khoảng 1 μm được phủ tương đối đồng đều trên toàn bộ đế, không quan sát thấy các vết nứt hay bong tróc lớn, chứng tỏ chất lượng hình thái của màng CZTS là khá tốt. Trước khi nung, màng mỏng được cấu thành từ các hạt nhỏ có kích thước cỡ nanomet, liên kết chặt chẽ với nhau. Quá trình nung đã làm tăng kích thước hạt một cách đáng kể lên toàn bộ độ dày màng, với kích thước hạt lớn, kết cấu đặc của màng mỏng sẽ tạo điều kiện tốt cho quá trình vận chuyển các hạt mang điện, thuận lợi cho các ứng dụng quang điện. Tuy nhiên, Hình 4 cũng cho thấy vùng tối ở trên đế Mo do sự hình thành của MoS_2 , điều này đã được xác nhận thông qua kết quả từ giản đồ nhiễu xạ tia X.

4. Kết luận

Như vậy, trong nghiên cứu này chúng tôi đã giới thiệu chi tiết về phương pháp phun nhiệt phân màng mỏng CZTS. Tỷ lệ các thành phần trong mẫu CZTS có thể dễ dàng được điều chỉnh thông qua việc thay đổi nồng độ của chúng ở dung dịch tiền chất, từ đó thu được màng CZTS có tỷ lệ nghèo Cu và giàu Zn như mong muốn. Giản đồ nhiễu xạ tia X và ảnh SEM xác nhận sự

chế tạo thành công màng mỏng kesterite CZTS có độ dày khoảng 1 μm trên đế Mo với độ kết tinh tốt. Đặc biệt, màng CZTS chế tạo được có kết cấu đặc sít cấu thành từ các hạt có kích thước lớn tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình vận chuyển các hạt mang điện. Các kết quả này cho thấy triển vọng của phương pháp phun nhiệt phân không chỉ trong chế tạo màng mỏng CZTS mà còn linh hoạt trong việc lựa chọn vật liệu, cùng với quy trình đơn giản, chi phí thấp, không yêu cầu môi trường chân không, phù hợp cho việc chế tạo màng mỏng trên diện tích lớn và sản xuất quy mô công nghiệp.

Lời cảm ơn

Các kết quả thực nghiệm trình bày trong bài báo được thực hiện tại Trung tâm Nghiên cứu Hóa học Năng lượng Mặt trời, Đại học Osaka, Nhật Bản. Tác giả xin chân thành cảm ơn sự hỗ trợ của GS. Michio Matsumura và GS. Shigeru Ikeda.

Tài liệu tham khảo

- [1] Ahmoum, H., Chelvanathan, P., Su'ait, M.S., Boughrara, M., Li, G., Gebauer, R., Sopian, K., Kerouad, M., Amin, N., and Wang, Q. (2021). "Sol-gel prepared $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) semiconductor thin films: Role of solvent removal processing temperature". *Materials Science in Semiconductor Processing* (132), 105874.

- [2] Allam, O.G., Sayed, M.H., Gomaa, M.M., Mohamed, S.A., Nassar, A.H., Boshta, M., Badr, Y., Obayya, S.S.A., and Kandel, H.M. (2022). "CZTS absorber thin films by spray pyrolysis process". *Emergent Materials* (5), 1699-1704.
- [3] Camara, S.M., Wang, L., and Zhang, X. (2013). "Easy hydrothermal preparation of Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) nanoparticles for solar cell application". *Nanotechnology* (24), 495401.
- [4] Espinel Pérez, N.M., Vera López, E., Gómez Cuaspué, J.A., and Carda Castelló, J.B. (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.
- [5] Gong, Y., Zhang, Y., Zhu, Q., Zhou, Y., Qiu, R., Niu, C., Yan, W., Huang, W., and 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.
- [6] Katagiri, H., Saitoh, K., Washio, T., Shinohara, H., Kurumadani, T., and Miyajima, S. (2001). "Development of thin film solar cell based on Cu₂ZnSnS₄ thin films". *Solar Energy Materials and Solar Cells* (65), 141-148.
- [7] Kusano, E., and Kondo, Y. (2018). "Radio frequency sputter deposition of Cu₂ZnSnS₄ thin films with a temperature-controlled reflector wall: Effects of H₂ addition to the sputtering gas". *Thin Solid Films* (646), 75-82.
- [8] Moreno-Regino, V.D., Castaneda-Pérez, R., Márquez-Marín, J., and Torres-Delgado, G. (2023). "Cu₂ZnSnS₄ films properties deposited by spray pyrolysis, subjected to a combined novel thermal treatment: CSS sulfurization and RTA post-treatment". *Journal of Alloys and Compounds* (956), 170379.
- [9] Nguyen, T.H., Septina, W., Fujikawa, S., Jiang, F., Harada, T., and 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.
- [10] Peksu, E., and Karaagac, H. (2021). "Characterization of Cu₂ZnSnS₄ thin films deposited by one-step thermal evaporation for a third generation solar cell". *Journal of Alloys and Compounds* (862), 158503.
- [11] Ramanujam, J., and Singh, U.P. (2017). "Copper indium gallium selenide based solar cells – a review". *Energy & Environmental Science* (10), 1306-1319.
- [12] Vanalakar, S.A., Agawane, G.L., Shin, S.W., Suryawanshi, M.P., Gurav, K.V., Jeon, K.S., Patil, P.S., Jeong, C.W., Kim, J.Y., and Kim, J.H. (2015). "A review on pulsed laser deposited CZTS thin films for solar cell applications". *Journal of Alloys and Compounds* (619), 109-121.
- [13] Xiang, D., Zhao, A., Li, B., Peng, Z., Yuan, Y., Xing, Y., Yao, L., Bi, J., Li, W., and Zhang, X. (2022). "Electrodeposition assisted sol-gel process to prepare CZTS thin films". *Materials Science in Semiconductor Processing* (148), 106784.
- [14] Xie, H., Dimitrievska, M., Fontané, X., Sánchez, Y., López-Marino, S., Izquierdo-Roca, V., Bermúdez, V., Pérez-Rodríguez, A., and 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.
- [15] Zhi, Z., Wang, S., Huang, L., Li, J., and Xiao, X. (2022). "Fabrication of CZTS thin films and solar cells via single-step Co-evaporation method". *Materials Science in Semiconductor Processing* (144), 106592.