



مقاله کامل پژوهشی

بررسی خواص الکتریکی و نوری CZTS با آلایندگی عناصر گروه پنجم جدول تناوبی: مطالعه ای بر پایه نظریه تابع چگالی

میلاد براتی^۱، نیما نوری^۲، نگین معنوی زاده^{۳*}^۱ دانشجوی کارشناسی، گروه مهندسی الکترونیک، دانشکده مهندسی برق، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران، تهران، ایران^۲ دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی الکترونیک، دانشکده مهندسی برق، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران، تهران، ایران^۳ دانشیار، گروه مهندسی الکترونیک، دانشکده مهندسی برق، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران، تهران، ایران

چکیده ماده چهارگانه $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)، به دلیل برخورداری از عناصر سازنده غیرسمی و همچنین فراوانی آن‌ها روی زمین، در زمینه سلول‌های خورشیدی مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است. در این مقاله، خواص نوری و الکتریکی ساختار خالص و آلایش شده CZTS با عناصر گروه پنجم جدول تناوبی به کمک نظریه تابع چگالی و تقریب GGA بررسی شد. مقایسه نمودارهای چگالی حالات الکترون‌ها و ساختار نواری در حالت توده‌ای خالص و آلایش شده با نیتروژن و فسفر، حاکی از کاهش گاف نواری مستقیم ساختار بود. مطالعه خواص نوری نشان داد که ضریب جذب از مقدار $1 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ برای ساختار خالص به مقادیر 12×10^4 و $8 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ به ترتیب به‌زای جایگزینی نیتروژن و فسفر با اتم گوگرد، برای فوتون‌های کم‌انرژی افزایش یافت. جانمایی اتم‌های آرسنیک، آنتیموان و بیسموت به‌جای اتم قلع با کمترین انرژی تشکیل، به دلیل تبهگنی ترازها سبب ایجاد تراز ناخالصی در گاف نواری شد. برای فوتون‌های کم‌انرژی در ساختار خالص، با افزایش تعداد حالات انتقال الکترون از نوار ظرفیت به هدایت، به ضریب جذب تا مقدار متوسط $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ افزوده شد. در نتیجه، کاهش گاف نواری در برخی موارد و افزایش ضریب جذب برای فوتون‌های کم‌انرژی بعد از افزودن ناخالصی، سبب بهبود کارایی ساختار CZTS به‌عنوان لایه جذب در سلول‌های خورشیدی می‌شود.

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۳۹۹/۰۹/۱۷

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۹/۱۲/۰۵

پذیرش قطعی: ۱۴۰۰/۰۹/۲۷

کلیدواژه‌ها:

CZTS

انرژی تشکیل،

چگالی حالات الکترون،

خواص نوری

doi: <https://doi.org/10.30501/jamt.2021.251158.1129> URL: https://www.jamt.ir/article_127881.html

Original Research Article

Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT): Vol. 10, No. 3, (Autumn 2021), 67-78

Investigation of Electrical and Optical Properties of CZTS with Doping of the Fifth Group Elements of the Periodic Table: A Density Functional Theory Study

Milad Barati¹, Nima Nouri², Negin Manavizadeh^{3*}¹ B. Sc. Student, Department of Electronics, Faculty of Electrical Engineering, K. N. Toosi University of Technology, Tehran, Tehran, Iran² M. Sc. Student, Department of Electronics, Faculty of Electrical Engineering, K. N. Toosi University of Technology, Tehran, Tehran, Iran³ Associate Professor, Department of Electronics, Faculty of Electrical Engineering, K. N. Toosi University of Technology, Tehran, Tehran, Iran

*عهده دار مکاتبات

نشانی: ایران، تهران، تهران، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، دانشکده مهندسی برق، گروه مهندسی الکترونیک، تلفن: ۰۲۱-۸۴۰۶۳۳۲۵، دورنگار: ۰۲۱-۸۴۰۶۳۳۲۵

پیام نگار: manavizadeh@kntu.ac.irPlease cite this article as: Barati, M., Nouri, N., Manavizadeh, N., "Investigation of electrical and optical properties of CZTS with doping of the fifth group elements of the periodic table: A density functional theory study", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 10, No. 3, (2021), 67-78. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.251158.1129>).

2783-0829/© 2021 The Author(s). Published by MERC.

This is an open access article under the CC BY license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Paper History:

Received: 2020-10-10
 Revised in revised form: 2021-02-23
 Accepted: 2021-12-18

Keywords:

CZTS,
 Formation Energy,
 Density of State,
 Optical Properties

Abstract $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), a quaternary material, has attracted the attention of many solar cell researchers due to its non-toxic constituents as well as their abundance on Earth. In this paper, the optical and electrical properties of the pure structure doped with the elements of the fifth group of the periodic table were investigated using the density functional theory and GGA approximation. Comparison of density of states for electrons in addition to band structures in both pure, nitrogen-doped, and phosphorus-doped bulk revealed a reduction in the direct band gap of the structure. The study of the obtained optical properties indicated the absorption coefficient increased from $7.1 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ for the pure structure to $12.1 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ and $8.4 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$, respectively, for the replacement of nitrogen and phosphorus with sulfur atoms considering photons with lower energy. Substitution of arsenic, antimony and bismuth atoms instead of tin atoms, which has the lowest formation energy, causes an impurity level in the band gap due to the degenerated states. As a result, by increasing the number of electron transfer states from the valence to the conduction band, the absorption coefficient is increased to an average of $2.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ for photons with lower energy in the pure structure. Consequently, reducing the gap in some cases, as well as increasing the absorption coefficient for low-energy photons after the addition of impurities, improves the performance of the CZTS plant as an adsorbent layer in solar cells.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.251158.1129>

URL: https://www.jamt.ir/article_127881.html

۱- مقدمه

اولین گزارش ارائه شده درخصوص مطالعات مربوط به سنتز نیمه‌رساناهای ترکیبی کالکوژنی^۱، به سال ۱۹۵۰ میلادی بر می‌گردد. این مواد، در زمینه الکترونیک نوری کاربرد فراوانی دارند و همواره به‌عنوان یک زمینه تحقیقاتی مهم و در حال توسعه به‌شمار می‌روند. معمولاً عناصر تشکیل‌دهنده نیمه‌رسانای ترکیبی کالکوژنی، از میان عناصر گروه شش جدول تناوبی شامل سولفور، سلنیم، تلوریم و پلوتینیم هستند. ترکیبات کالکوژنی، شامل حداقل یک عنصر کالکوژن و یک عنصر الکترون‌دهنده (یون مثبت) هستند. فلزات، خاصیت الکترون‌دهندگی را به‌عهده دارند و هراندازه مشخصه فلزی عنصر بیشتر باشد، الکترون‌دهندگی آن نیز بیشتر است. تهیه و سنتز نانومواد جدید با قابلیت کنترل روی فرایندهای سنتز و روش‌های رشد نانو ساختارها با ریخت‌شناسی^۲ و مشخصات الکتریکی، نوری و دیگر خواص فیزیکی و شیمیایی مناسب، مورد توجه زیادی قرار گرفته است. از بین انواع نانو ساختارهای گوناگون، نانو ساختارهای تهیه شده از نیمه‌رساناهای کالکوژنی، به دلیل مشخصات فیزیکی وابسته به اندازه و شکل نانو ساختارهای آن‌ها به‌ویژه ضریب جذب بالاتر نسبت به نمونه‌های حجمی، در زمینه سلول‌های خورشیدی قابلیت‌های کاربردی دارند.

CIGS^3 ، ماده‌ای مرکب از عناصر گروه‌های یک، سه و شش جدول تناوبی شامل مس، ایندیم، گالیم و سلنیم است. سلول‌های خورشیدی مبتنی بر CIGS نسبت به سایر

فناوری‌های لایه نازک، بازده بالاتری دارند؛ اما مشکلاتی نظیر آلودگی زیست‌محیطی و هزینه زیاد استخراج و تهیه عناصر تشکیل‌دهنده آن مانند ایندیم و گالیم، پژوهشگران را بر آن داشت تا به دنبال جایگزین مناسبی برای آن باشند [۳-۱]. از طرف دیگر، $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)، یک نیمه‌رسانای مرکب چهارعنصری است که با بهره‌مندی از نقاط قوتی مانند شکاف مستقیم انرژی در محدوده $1/4$ تا $1/6$ الکترون‌ولت و همچنین ضریب جذب قابل‌توجه در گستره نور مرئی در حدود 10^4 cm^{-1} ^۴، گزینه مناسبی برای جایگزینی با CIGS است [۵-۴]. از آنجا که بازده عملی سلول‌های خورشیدی مبتنی بر CZTS (برابر با ۳۲ درصد)، اختلاف نسبتاً زیادی با حد نظری شاکلی-کوایسر دارد [۶]، پژوهش‌های فراوانی برای افزایش بازده سلول‌ها انجام شده است. در میان پژوهش‌های عملی صورت‌گرفته، کاتو^۴ و همکارانش با استفاده از پوشش ضد انعکاس^۵ برای سلول خورشیدی مبتنی بر CZTS، به بازدهی $9/2$ درصد رسیدند [۷]. البته بالاترین بازده ثبت‌شده برای سلول‌های خورشیدی مبتنی بر CZTS، $12/6$ درصد است که در ساخت آن از محلول هیدرازین استفاده شده است [۸].

از دلایل اصلی اختلاف قابل‌توجه بین مقدار نظری و عملی بازده، مقدار پایین ولتاژ مدار باز (Voc) سلول است که این مشکل از نقص ذاتی Cu_2Zn ناشی می‌شود [۹-۱۰]. نقص‌های ذاتی در CZTS به‌طور سامانمند توسط محاسبات نظریه تابع چگالی (DFT^۶) با استفاده از تقریب گرادیان تعمیم‌یافته (GGA^۷) مورد بررسی قرار گرفته‌اند. یکی از

⁴ Kato

⁵ Antireflection Coating

⁶ Density Functional Theory

⁷ Generalized Gradient Approximation

¹ Chalcogen

² Morphology

³ $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$

روشی معتبر برای بررسی خواص مواد در طبقه‌بندی‌های گوناگون و در ابعاد اتمی شناخته شده است، استفاده شد.

۲- روش تحقیق

آنچه برای بررسی خواص الکترونیکی و نوری یک ماده مورد نیاز است، درک کمی و کیفی رفتار الکترون‌های آن است که با حل معادله شرودینگر برای یک دستگاه بس‌ذره‌ای و به دست آوردن تابع چگالی بار الکترون‌ها محقق می‌شود. از آنجاکه حل معادله شرودینگر با در نظر گرفتن همه الکترون‌ها، برهم‌کنش آن‌ها و شرایط مرزی ساختار، به حجم بسیار زیاد محاسبات منتج می‌شود، در روش DFT سعی بر آن است با حدس اولیه تابع چگالی بار الکترون‌ها و جای‌گذاری آن در معادله شرودینگر بس‌ذره‌ای، تابع چگالی بار الکترون‌ها استخراج شود. معادلات پایه‌ای مورد نیاز برای حل مسئله به روش فوق، معادلات کوهن-شم^۲ نام دارد که براساس آن، نرم‌افزار SIESTA برای انجام شبیه‌سازی مبتنی بر روش DFT پیاده‌سازی شده است. از دیگر توانائی‌های SIESTA، می‌توان به محاسبه ساختار الکترونیکی و همچنین شبیه‌سازی دینامیک مولکولی اشاره کرد. استفاده از توابع پایه با تعداد مشخص و بسط تابع موج روی آن‌ها از ویژگی‌های کلیدی این نرم‌افزار است که سبب می‌شود حجم محاسبات نهایی، مستقل از تعداد اتم‌های سلول واحد^۳ باشد؛ از این رو، این نرم‌افزار، قابلیت شبیه‌سازی ساختارهایی را دارد که در سلول واحد خود، تعداد قابل توجهی از اتم‌ها را شامل می‌شود. این توابع پایه، همان اوربیتال‌ها هستند که در این پژوهش، در حالت تابع زتای دوگانه پلاریزه شده (DZP^۴) تنظیم شدند. از دیگر نکات کاهش‌دهنده حجم محاسبات می‌توان به استفاده از شبه‌پتانسیل^۵ برای اتم‌های گوناگون اشاره کرد. در این پژوهش، از شبه‌پتانسیل‌های norm-conserving تهیه شده توسط نرم‌افزار SIESTA استفاده شد [۱۵]. به‌طور خلاصه، در این دسته از شبه‌پتانسیل‌ها، شعاع قطعی در نظر گرفته شده است که مجموع بار داخل و خارج برابر است و همچنین توابع موج در حل

رویکردهای اساسی برای برطرف کردن این مشکل، اضافه کردن ناخالصی به ساختار است. ناخالصی‌هایی که برای بهبود خواص ساختار CZTS تا به امروز مورد استفاده قرار گرفته‌اند، عموماً از عناصر گروه اول جدول تناوبی و یا فلزات واسطه هستند [۱۱].

در میان پژوهش‌های نظری صورت‌گرفته، زمانی‌که سدیم به‌عنوان ناخالصی اضافه شود، انرژی تشکیل نقص NaCu ، نزدیک صفر و منفی بوده و از تشکیل نقص CuZn جلوگیری می‌کند. همچنین انرژی تشکیل نقص NaZn نیز بسیار کم بوده و با شکل‌گیری آن، یک تراز پذیرنده کم‌عمق ایجاد می‌شود که با شرکت در هدایت الکتریکی، باعث بهبود هدایت و درآمد، بازده سلول خورشیدی می‌شود. [۱۲].

در میان فلزات واسطه، معمولاً نقره (Ag) و کادمیم (Cd) با غلظت‌های پایین، آلاینده‌های مناسبی برای بهبود خواص نوری ماده CZTS هستند. جانشینی نقره در ساختار و تشکیل نقص AgZn در شرایط غلظت کم مس، باعث افزایش حفره‌ها می‌شود و همچنین جانشینی کادمیم به علت انرژی تشکیل کمتر، از تشکیل نقص مضر CuZn جلوگیری می‌کند و افزایش بازدهی را در سلول خورشیدی به دنبال دارد [۱۳].

آلایدگی با برخی از عناصر گروه پنجم جدول تناوبی نیز به‌عنوان یکی از جدیدترین راهکارها برای بهبود خواص نوری و الکتریکی ساختار CZTS مطرح شده است. در میان این عناصر می‌توان به آنتیموان (Sb) اشاره کرد. اضافه کردن اتم آنتیموان اگر از غلظت مشخصی بیشتر باشد، باعث ایجاد یک تراز نیمه‌پر توسط اوربیتال ۵s آن در فاصله ۰/۵ الکترون‌ولت بالای نوار ظرفیت شده که بهینه‌ترین تراز برای CZTS محسوب می‌شود و افزایش جریان نوری را در پی دارد. همچنین ایجاد نقص SbSn مانع از تشکیل نقص مضر CuZn می‌شود [۱۴].

در این مقاله به بررسی خواص نوری و الکتریکی ساختار توده‌ای^۱ CZTS پس از آلایدگی با عناصر گروه پنجم جدول تناوبی پرداخته شده است. در این راستا، برای مطالعه و بررسی ساختار، از روش محاسباتی DFT که امروزه به‌عنوان

^۲ Kohn-Sham

^۳ Unit Cell

^۴ Double Zeta Function Polarized

^۵ Pseudo-Potential

^۱ Bulk

به منظور بهینه‌سازی محاسبات، ساختار آرایش‌نشده به ازای انرژی‌های قطع ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ ریدبرگ پایدار شد و انرژی کل به ازای هر یک محاسبه گردید. در نهایت مشخص شد که انرژی کل به ازای انرژی قطع ۱۵۰ ریدبرگ، به کمینه مقدار خود می‌رسد و در نتیجه، باقی محاسبات، به ازای این مقدار صورت گرفته است. از آنجا که برای ساده‌سازی محاسبه جملات انتگرالی موجود در انرژی، برخی از محاسبات در فضای معکوس^۳ انجام می‌شود و همچنین مطالعه برخی خواص مانند نوارهای ظرفیت و هدایت، نیاز به مختصات نقاط بحرانی بلور در فضای معکوس دارد، تعداد نقاط کا در فضای معکوس، به این منظور، انرژی کل ساختار توده‌ای CZTS به ازای تعداد نقاط کا یکسان در همه جهات در حالات یک، چهار، شش و ده نقطه محاسبه شد. تغییر انرژی کل به ازای تعداد نقاط کا بیش از ۴ نقطه در هر راستا، کمتر از $10^{-7} \times 1/6$ درصد است که قابل چشم‌پوشی است و از این رو برای بهینه‌سازی محاسبات، حالت $4 \times 4 \times 4$ انتخاب شد. قابل ذکر است که تعداد نقاط در هر راستا، متناسب با ابعاد ناحیه برلیون^۴ و در نتیجه ابعاد ساختار در فضای حقیقی است [۲۱].

۲-۲- انرژی تشکیل ساختارها

برای یافتن محتمل‌ترین حالت پایدار در میان حالات گوناگون جانیشینی یک اتم با اتم‌های گوناگون ساختار CZTS، لازم است انرژی تشکیل هر جایگزینی از طریق معادله (۱) محاسبه شود [۲۲]:

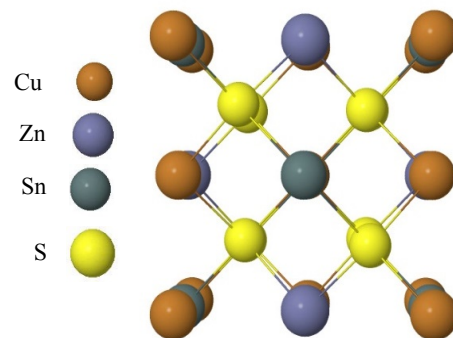
$$E_{\text{formation}} = E_{\text{Total}}^{\text{Defect}} - \left[E_{\text{Total}}^{\text{Defect}} \pm \sum_i \mu_i \right] + q(E_V - E_F) \quad (1)$$

$E_{\text{Total}}^{\text{Defect}}$ ، انرژی کل ساختار دارای نقص (بعد از اضافه شدن ناخالصی)، $E_{\text{Total}}^{\text{Prefect}}$ ، انرژی کل ساختار در شرایط بدون نقص و ایده‌آل، q ، بار الکتریکی ساختار، μ_i ، پتانسیل شیمیایی هر کدام از عناصر ساختار، E_V ، مشخص‌کننده انتها یا لبه نوار ظرفیت و E_F ، نشان‌دهنده انرژی تراز فرمی است.

واقعی (all-electron) و حل با استفاده از شبه‌پتانسیل در فواصل بیشتر از این شعاع، بر هم منطبقند. بنابراین، استفاده از شبه‌پتانسیل‌ها با حفظ دقت محاسبات، از تعداد الکترون‌های سیستم بس‌ذره‌ای و در نتیجه بار محاسباتی شبه‌سازی می‌کاهد. حل ماتریس ضرایب معادلات کوهن-شم از دو طریق محاسبات مرتبه n ام و قطری‌سازی ماتریس امکان‌پذیر است، که در این مطالعه، از قابلیت قطری‌سازی برای به دست آوردن مقادیر ویژه آن استفاده شد. همچنین برای مدل‌سازی برهم‌کنش‌های کوانتومی الکترون‌ها از تقریب گرادیان تعمیم‌یافته (GGA) به منظور کاهش خطای ناشی از غیریکنواختی چگالی با الکترون در ساختار نیمه‌رسانای مورد نظر و توابع ترکیبی PBE^۱ استفاده شد [۲۰-۱۶].

۱-۲- سلول واحد ساختار CZTS

سلول واحد تعریف شده برای شبه‌سازی ماده CZTS با ساختار بلوری چهارگوشه^۲، مطابق شکل ۱، در مجموع شامل ۶۴ اتم است که به تفکیک متشکل از ۱۶ اتم مس، ۸ اتم قلع، ۳۳ اتم گوگرد و ۸ اتم روی است. تعداد کمتر اتم‌ها در سلول واحد اولیه به کاهش دقت و تعداد بیشتر آن‌ها، به افزایش بار محاسباتی منجر می‌شود، که در این میان سلول واحد تعریف شده دارای شرایط بهینه است. مشخصه‌های بلوری CZTS شامل ثوابت شبکه برابر با مقادیر $a=b=0.44$ و $c=1.0/86$ آنگستروم هستند. همچنین، طول پیوند سولفور با روی، مس و قلع، به ترتیب برابر ۲/۳۴، ۲/۲۹ و ۲/۴۶ آنگستروم است و زاویای پیوند در حدود ۱۰۹/۵ درجه است که با مطالعات قبلی مطابقت دارد.



شکل ۱. ساختار سلول واحد CZTS

³ Reciprocal Space

⁴ Brillouin Zone

¹ Perdew-Burke-Ernzerhof

² Tetragonal

ساختار بدون نقص مورد مطالعه قرار گرفت و سپس با استخراج نمودار چگالی حالت‌ها برای هریک از جانشینی‌ها، تغییرات بررسی و توجیه شد. همچنین، ساختار نواری در حالات مورد بررسی رسم و در کنار نمودارهای چگالی حالات، تحلیل شد.

۲-۴- خواص نوری CZTS

برای به دست آوردن خواص نوری ساختار، بازه انرژی فوتون‌ها از ۰ تا ۱۰ الکترون‌ولت که دربرگیرنده نور مرئی است، مشخص شد. این خواص با استفاده از تابع دی‌الکتریک ترکیبی وابسته به بسامد قابل محاسبه است:

$$\xi_2(\omega) = \xi_1(\omega) + i\xi_2(\omega) \quad (2)$$

$\xi_1(\omega)$ ، قسمت حقیقی تابع دی‌الکتریک را نشان می‌دهد که از طریق معادلات کرامر^۱ محاسبه می‌شود:

$$\text{Re}(\xi_{\sigma\rho}(\omega)) = \delta_{\sigma\rho} + \frac{2}{\pi} p \int_0^{\infty} \frac{\omega' \text{Im}(\xi_{\sigma\rho}(\omega'))}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \rho \quad (3)$$

مقادیر σ و ρ ، به اجزای جهت‌دار^۲ مربوط می‌شوند. قسمت موهومی نیز از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\text{Im}(\xi_{\sigma\rho}(\omega)) = \frac{2\pi e^2}{\Omega \xi_0} \sum_{k, \text{CB, VB}} |\langle \psi_k^{\text{VB}} | \vec{u} \cdot \vec{r} | \psi_k^{\text{CB}} \rangle|^2 \delta(E_k^{\text{CB}} - E_k^{\text{VB}} - \omega) \quad (4)$$

ω ، بسامد تابش الکترومغناطیس در انرژی یکه، ξ_0 ، ضریب گذردهی خلأ، Ω ، حجم سلول واحد، CB و VB، نشان‌دهنده نوارهای هدایت و ظرفیت، \vec{u} ، بردار قطبش و \vec{r} ، بیان‌کننده بردار موقعیت میدان الکترومغناطیس است. با داشتن تابع دی‌الکتریک، خواص نوری برحسب معادلات زیر محاسبه می‌شوند:

$$\tilde{N} = \sqrt{\xi(\omega)} = n(\omega) + ik(\omega) \quad (5)$$

$$n(\omega) = \left(\frac{\sqrt{\xi_1^2 + \xi_2^2} + \xi_1}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

در ابتدا باید انرژی تشکیل ساختار خالص محاسبه و پتانسیل شیمیایی تک‌تک عناصر تشکیل‌دهنده استخراج شود. برای این کار لازم است تا هر عنصر در پایدارترین حالت بلوری خود شبیه‌سازی شده و پس از پایدار شدن ساختار، انرژی کل ساختار بر تعداد کل اتم‌های موجود در آن تقسیم شود تا پتانسیل شیمیایی از این طریق به دست آید. مطابق معادله (۱)، اگر اتمی به ساختار اضافه شده باشد، پتانسیل شیمیایی آن از انرژی تشکیل کلی کاسته می‌شود و اگر از ساختار حذف شده باشد، پتانسیل شیمیایی آن به انرژی تشکیل کلی افزوده می‌شود. همچنین انرژی تشکیل پس از پایدارسازی برای ساختار بدون نقص نیز به همین روش استخراج می‌شود. سپس تمام حالات ممکن جایگزینی اتم آلاینده با اتم‌های اصلی ساختار، با استفاده از نرم‌افزار، شبیه‌سازی شده و در نتیجه میزان انرژی تشکیل حالت پایدار توسط آن محاسبه می‌شود. جابه‌جایی اتم‌های آلاینده با اتم‌های اصلی ساختار، به دلیل تفاوت در الکترون‌های ظرفیت این عناصر، ممکن است حالت‌های مختلفی از بار خالص به‌زای هر سلول واحد را حاصل کند. در این مطالعه مقادیر بار از -۲ تا +۲ بررسی می‌شود [۲۳].

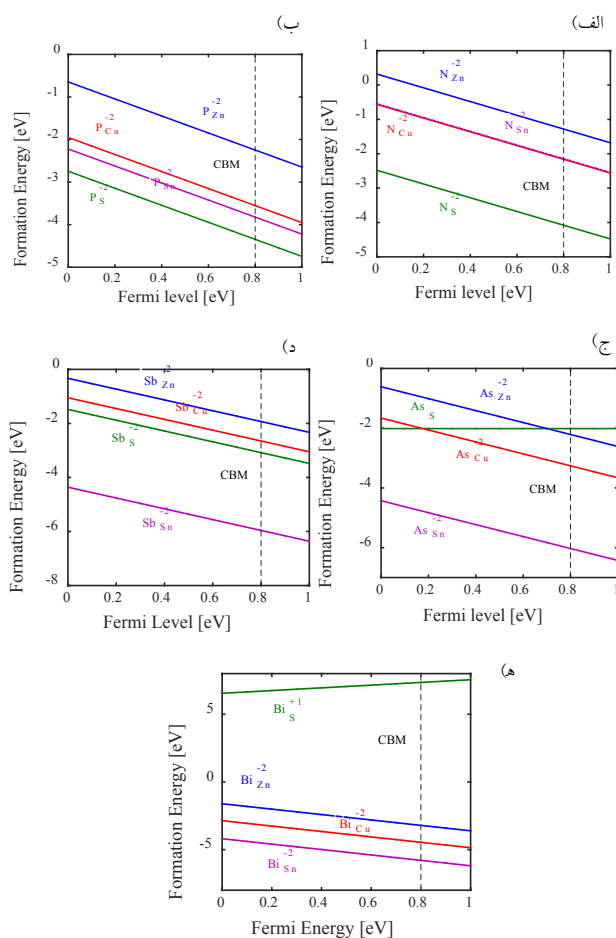
در این مقاله با استفاده از رسم نمودار انرژی تشکیل برای حالات مختلف به کمک معادله (۱)، پایدارترین حالت جانشینی که کمینه انرژی تشکیل را داراست، مشخص شد. برای رسم نمودار انرژی تشکیل، ابتدا لازم است مقدار بیشینه انرژی در لبه نوار ظرفیت به مقدار صفر الکترون‌ولت منتقل شود. سپس انرژی تشکیل را برحسب تغییر انرژی فرمی از لبه نوار ظرفیت تا لبه نوار هدایت رسم کرده و شیب خطوط ترسیم‌شده به‌زای مقادیر مختلف بار، مورد بررسی قرار گیرد. عرض از مبدأ نمودار نیز میزان اختلاف انرژی کل ساختار آلاینده و انرژی ساختار بدون نقص با احتساب پتانسیل شیمیایی عناصر حذف و اضافه شده است.

۲-۳- چگالی حالت‌های CZTS

لزوم بررسی بسیاری از خواص الکترونیکی مواد فوتوولتاییکی، مانند گاف نواری، نوع p یا n بودن ماده و چگالی بار آن‌ها سبب شده تا مطالعه چگالی حالت‌ها نقش کلیدی در پیشبرد مطالعات داشته باشد. به همین منظور، ابتدا

¹ Kramers-Kronig Equation

² Directional Components



شکل ۲. نمودار انرژی تشکیل برحسب تراز فرمی به‌ازای جانشینی اتم‌های الف (نیترژن، ب) فسفر، ج) آرسنیک، د) آنتیموان و ه) بیسموت به‌جای عناصر CZTS

شکل ۲، نمودار انرژی تشکیل برای حالات مختلف متمایز را نشان می‌دهد. مطابق آن، زمانی که اتم‌های نیترژن و فسفر به‌عنوان ناخالصی به ساختار CZTS اضافه می‌شوند، جایگزین اتم گوگرد در ساختار شده و کمترین انرژی تشکیل را حاصل می‌کنند؛ درحالی‌که انرژی جایگزینی برای اتم‌های آرسنیک، آنتیموان و بیسموت با اتم قلع، مقدار کمینه‌ای دارد. لازم به ذکر است در همه حالات مذکور، جانشینی در موقعیتی با بار خالص ۲- اتفاق می‌افتد.

ابتدائی‌ترین دلیل برای توجیه جانشینی عناصر نام‌برده، نزدیکی شعاع اتمی آن‌ها به اتم هدف است. از میان عناصر ماده CZTS، شعاع اتمی گوگرد به شعاع اتمی نیترژن و فسفر و نیز شعاع اتمی قلع به آرسنیک، آنتیموان و بیسموت نزدیک‌تر است و این تشابه شعاع‌های اتمی در تعویض آن‌ها با یکدیگر بی‌تأثیر نیست. مهم‌تر از آن، شباهت حالت عناصر است

$$k(\omega) = \left(\frac{\sqrt{\xi_1^2 + \xi_2^2} - \xi_1}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (8)$$

$$a(\omega) = \frac{2k\omega}{c\hbar} \quad (9)$$

در معادله (۹)، ω ، بسامد تابش الکترومغناطیس در انرژی یک \hbar و ثابت پلانک را مشخص می‌کند. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، میزان جذب متناسب با ضریب خاموشی k است.

$$\sigma(\omega) = \frac{1}{4\pi} (\omega \xi_2(\omega)) \quad (10)$$

در نتیجه، ماتریس ضرایب جذب، خاموشی، هدایت نوری، شکست و میزان بازتاب‌کنندگی ساختار، قابل استخراجند.

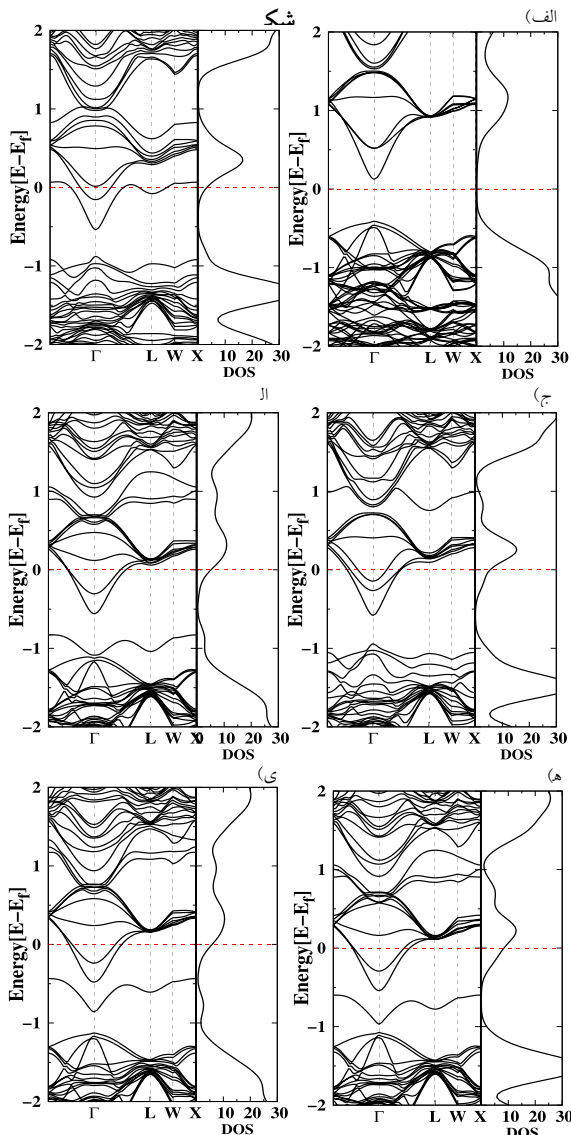
۳- نتایج و بحث

در این بخش تأثیر جانشینی عناصر گروه پنجم در ساختار ماده CZTS بررسی می‌شود. پس از مشخص شدن محتمل‌ترین حالت پایدار برای جایگزینی با عناصر نام‌برده، تغییرات رخ داده نسبت به حالت بدون نقص مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۳-۱- بررسی انرژی تشکیل حالات مختلف جایگزینی عناصر گروه پنجم به جای عناصر CZTS

زمانی که عناصر گروه پنجم جایگزین عناصر CZTS در ساختار می‌شوند، لازم است تا تمام حالات ممکن اعم از جایگزینی تک‌تک عناصر گروه پنجم با هریک از ۶۴ اتم تشکیل‌دهنده ساختار، مورد بررسی قرار گیرند. خوشبختانه تقارن‌های ساختار بلوری چهارگوشه سبب می‌شود تا تعداد حالت‌های متمایز تا حد قابل توجهی کاهش یابد. در واقع، به دلیل وجود این تقارن‌ها، کافی است مکان‌هایی انتخاب شوند که همسایگی‌های درجه اول آن‌ها با هم متفاوتند.

دست می‌آید، تخمین زده شده است [۲۴].



شکل ۴. ساختارهای نواری به همراه نمودار چگالی حالت الکترون‌ها در الف) ساختار توده‌ای خالص و آلاینشده با ب) نیتروژن، ج) فسفر، د) آرسنیک، ه) آنتیموان و ی) بیسموت

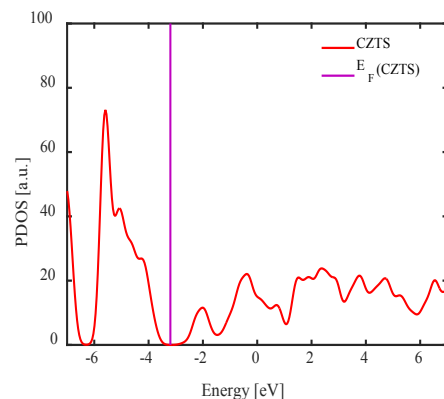
جدول ۱. مقادیر گاف انرژی و تراز فرمی برای ساختار توده‌ای خالص و آلاینشده

ساختار	گاف نواری (eV)	تراز فرمی (eV)
آلاینشده	۰/۵	-۳/۱۹
نیتروژن	۰/۳۴	-۲/۶۴
فسفر	۰/۳۶	-۲/۵۱
آرسنیک	۰/۵	-۲/۴۸
آنتیموان	گاف ۰/۱=۱	گاف ۰/۴=۲
بیسموت	گاف ۰/۲۶=۱	گاف ۰/۳۷=۲

که شباهت رفتار اوربیتالی در لایه ظرفیت آن‌ها را به دنبال دارد. اتم گوگرد مانند اتم‌های نیتروژن و فسفر، حالت غیرفلزی دارد؛ در حالی که سایر مواد CZTS، حالت فلزی دارند. همچنین اتم آرسنیک و آنتیموان برخلاف اتم‌های فسفر و نیتروژن، حالت شبه‌فلزی دارد و رفتار اوربیتالی متمایز از اتم گوگرد از خود نشان می‌دهند. علاوه بر این، معمولاً پیوندزنی بین اوربیتال‌های d با p یا s صورت نمی‌گیرد؛ حالتی که در جایگزینی با اتم‌های مس یا روی در ساختار ایجاد می‌شود. از این رو، اتم‌های آرسنیک و آنتیموان، جانشین اتم قلع شده‌اند و توجه مشابهی برای بیسموت نیز که دارای حالت فلزی است و جزو فلزات اصلی محسوب می‌شود، ارائه می‌گردد.

۳-۲- بررسی چگالی حالات الکترون‌ها و ساختارهای نواری

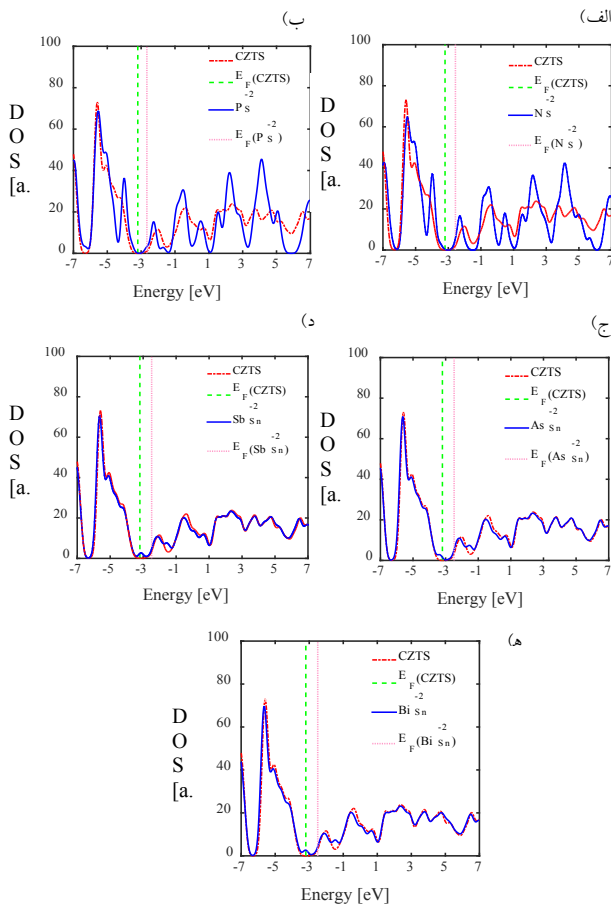
در ابتدا به بررسی نمودار چگالی حالت الکترون‌ها برای ساختار توده‌ای خالص پرداخته شده است. شکل ۳، نمودار چگالی حالت‌ها را برای ساختار بدون آلاینشده نشان می‌دهد. انرژی فرمی ساختار برابر با $-۳/۱۹$ الکترون‌ولت است و بنابراین گاف نواری در محدوده فرمی در دره بین -۲ تا -۴ الکترون‌ولت قرار دارد. برای تعیین دقیق گاف نواری باید به شکل ۴ (الف) رجوع کرد. در این شکل، ساختار نواری برای حالت توده‌ای خالص رسم شده است.



شکل ۳. نمودار چگالی حالات CZTS آلاینشده

مقادیر انرژی فرمی و گاف نواری، مطابق جدول ۱ هستند. همان‌طور که انتظار می‌رود، به دلیل استفاده از تابع ترکیبی PBE، گاف نواری به مقداری کمتر از آنچه در عمل به

مجاورت با لبه بیشینه نوار ظرفیت، تغییر اندکی در چگالی حالات الکترون‌ها در انرژی مربوطه ایجاد کرده است. علاوه بر آن، اضافه شدن تراز ناخالصی بر اثر آلایندگی با آنتیموان و بیسموت، سبب ایجاد قله‌ای جدید در ناحیه ممنوعه شده است.



شکل ۵. مقایسه چگالی حالات‌های ساختار توده‌ای خالص و حالات آلایندگی با اتم‌های الف) نیتروژن، ب) فسفر، ج) آرسنیک، د) آنتیموان و ه) بیسموت

جابه‌جایی ایجاد شده در انرژی فرمی به سمت انرژی بالاتر و نوار هدایت، به دلیل پایداری ساختار به‌زای بار خالص $2-$ در هر سلول واحد است که در نتیجه آن، تعداد زیادی الکترون به ساختار بسط داده شده اضافه شده است.

۳-۳- بررسی خواص نوری ماده CZTS با اضافه شدن ناخالصی

پس از اضافه شدن ناخالصی به ساختار بدون نقص، با تغییر گاف انرژی و چگالی حالت‌ها، خواص نوری ساختار نیز

علاوه بر این انرژی فرمی به دست آمده برای ساختار آلایش نشده، به کمینه نوار هدایت، نزدیک شده که با نتایج عملی متفاوت است. این رخداد، خطای تابع PBE است و در پژوهش‌های مشابه به آن اشاره شده است [۱۶ و ۲۵]. لازم به ذکر است می‌توان با اضافه کردن توابع ترکیبی دیگر و تنظیم نسبت وزنی آن‌ها در محاسبات، این خطا را پوشش داد که البته به سبب آن، هزینه محاسباتی بالا خواهد رفت [۱].

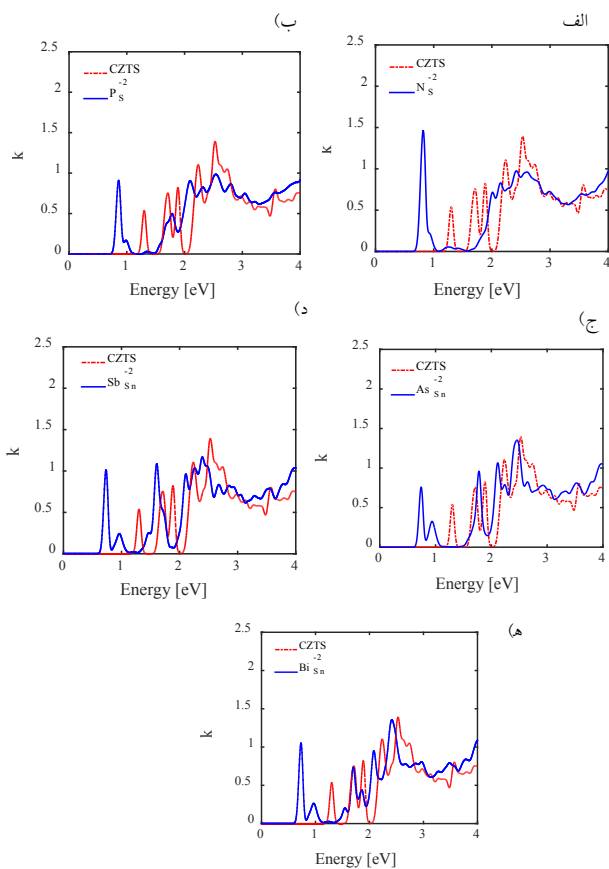
در شکل ۴، ساختارهای نواری مربوط به CZTS آلایش شده با عناصر گروه پنجم قابل مشاهده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ساختار نواری در همه حالات، نشان‌دهنده گاف انرژی مستقیم در مرکز ناحیه برلوتین (نقطه گاما) است و مقدار گاف انرژی، کاملاً با نمودارهای چگالی حالت الکترون‌ها مطابقت دارد.

در ساختارهای نواری رسم شده برای آلایندگی با نیتروژن و فسفر، تبهگنی^۱ ترازها مشاهده می‌شود. این اتفاق باعث می‌شود که گاف نواری از مقدار خود در حالت آلایش نشده کمتر باشد. همچنین در حالات آلایندگی با آرسنیک، آنتیموان و بیسموت، تبهگنی به‌اندازه‌ای می‌رسد که یک تراز وارد گاف نواری شده و آن را به دو قسمت گاف نواری اول و دوم تقسیم می‌کند. در حالت آلایندگی با آرسنیک، تراز به وجود آمده تقریباً به لبه بیشینه نوار ظرفیت چسبیده است و از این رو، گاف نواری، مانند قبل خواهد بود؛ این در حالی است که آلایش ساختار با آنتیموان و بیسموت، گاف انرژی را تقسیم می‌کند و حالات انتقال را از لبه بیشینه نوار ظرفیت، به تراز ناخالصی، از تراز ناخالصی به لبه کمینه نوار هدایت و یا انتقال مستقیم فراهم می‌کند. این رخداد در پژوهشی بر آلایش ساختار CZTS با سدیم نیز مشاهده شد [۲۶].

در شکل ۵، نمودارهای چگالی حالات الکترون‌ها برای ساختار توده‌ای خالص و آلایش شده با اتم‌های مذکور رسم شده است. از ساختارهای نواری رسم شده، می‌توان عدم ایجاد قله جدید در چگالی حالات الکترون‌ها در گاف نواری به‌زای آلایندگی با نیتروژن و فسفر را نتیجه گرفت. همچنین کوچک شدن گاف نواری نیز در این حالات مشهود است. تراز ناخالصی ایجاد شده در ساختار نواری آرسنیک نیز به دلیل

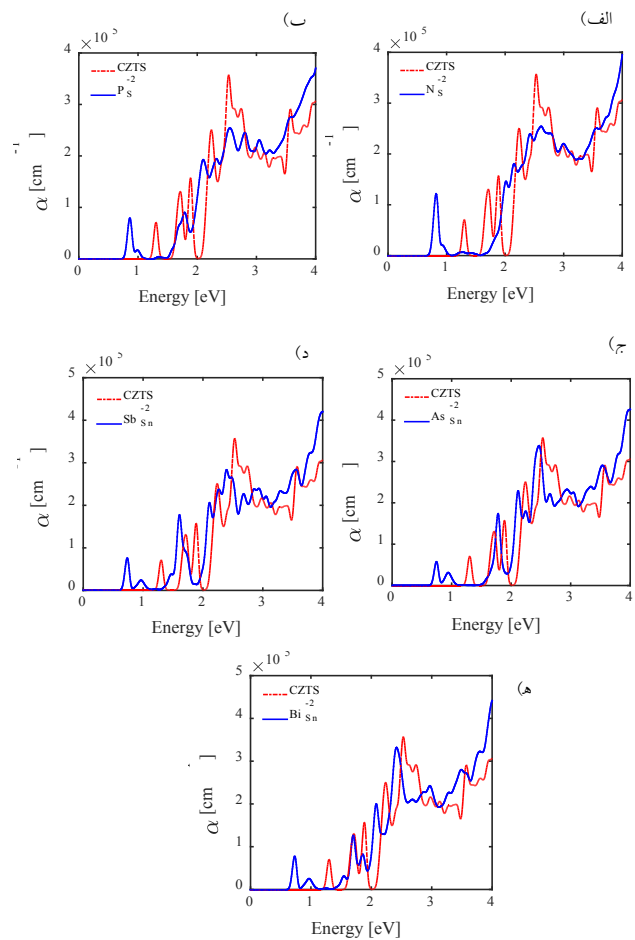
¹ Degeneracy

و در نتیجه، فوتون‌هایی با انرژی کمتر می‌توانند الکترون‌های نوار ظرفیت را وارد نوار هدایت کنند. بنابراین عمل جذب در انرژی پایین‌تری اتفاق می‌افتد و صرفاً یک جابه‌جایی در قله‌های نمودار رخ می‌دهد؛ این در حالی است که با اضافه شدن اتم‌های آرسنیک، آنتیموان و بیسموت به ساختار، جذب در انرژی‌های ۰/۷ و ۰/۹ الکترون‌ولت صورت می‌گیرد. مقدار ضریب جذب در این قله‌ها نیز به ترتیب $3/1 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ و $2/4 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ برای اتم آرسنیک، $5/6 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ و $2/5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ برای اتم آنتیموان و $7/8 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ برای بیسموت است. باتوجه به آنچه که در بخش ۲-۳ بیان شد، هریک از انتقال‌ها سبب ایجاد یک قله جدید به‌زای اختلاف انرژی بین حالت اولیه و ثانویه می‌شود. به‌طور کلی جانشینی عناصر آرسنیک، آنتیموان و بیسموت، جابجایی قله نمودار جذب را به سمت طول‌موج تابش بیشینه خورشید (۵۰۰ نانومتر معادل ۲/۴۷ الکترون‌ولت) و افزایش آن در ناحیه فرورسرخ نزدیک را به همراه دارد.



شکل ۷. مقایسه نمودار ضریب خاموشی برای جانشینی الف) نیتروژن، ب) فسفر، ج) آرسنیک، د) آنتیموان و ه) بیسموت

دستخوش تغییر می‌شود. در این بخش سعی بر آن است تا تغییرات رخ داده در ویژگی‌های نوری ماده، بیان و توجیه شوند.

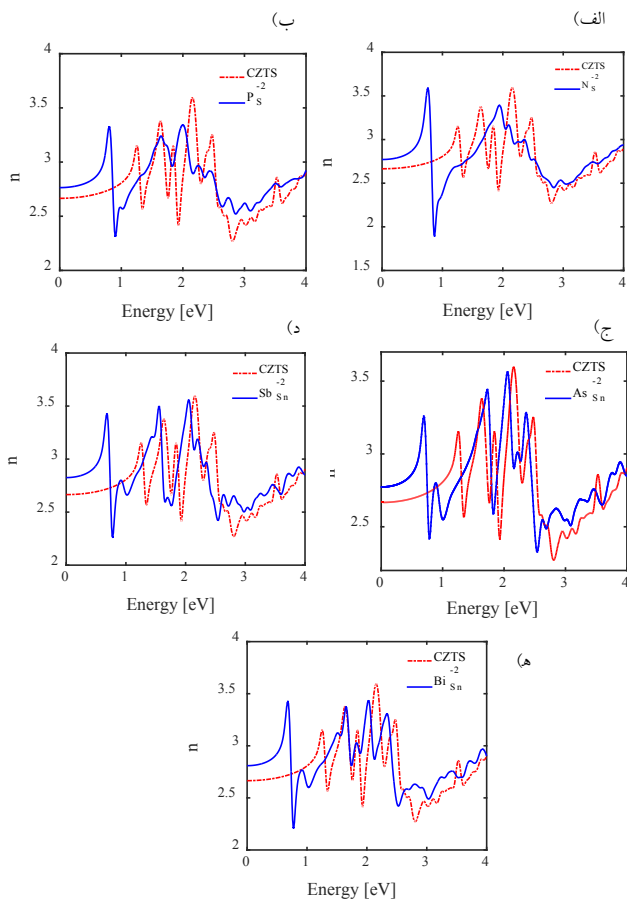


شکل ۶. نمودارهای ضریب جذب به‌زای آلاینیدگی با اتم‌های الف) نیتروژن، ب) فسفر، ج) آرسنیک، د) آنتیموان و ه) بیسموت

باتوجه به شکل ۶، ضریب جذب در طول گاف نواری برای ساختار بدون نقص قله‌ای در انرژی ۱/۳ الکترون‌ولت دارد؛ این در حالی است که بعد از اضافه شدن اتم نیتروژن و یا فسفر به ساختار، این قله به انرژی ۰/۸ الکترون‌ولت انتقال یافته و دامنه آن از $7/1 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ به $1/2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ و $8 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ افزایش یافته است. همچنین در حالات آلاینیدگی با نیتروژن و فسفر، جذب در طیف مرئی (۱/۷ تا ۳ الکترون‌ولت)، کاهش و در فرورسرخ نزدیک (حدود یک الکترون‌ولت)، افزایش پیدا کرده است.

وقتی گاف نواری ساختار کاهش پیدا کند، الکترون‌های نوار ظرفیت با صرف انرژی کمتری وارد نوار هدایت می‌شوند

آلایدگی با آرسنیک و بیسموت، انتقال قله به انرژی معادل طول‌موج بیشینه تابش خورشید قابل توجه است.

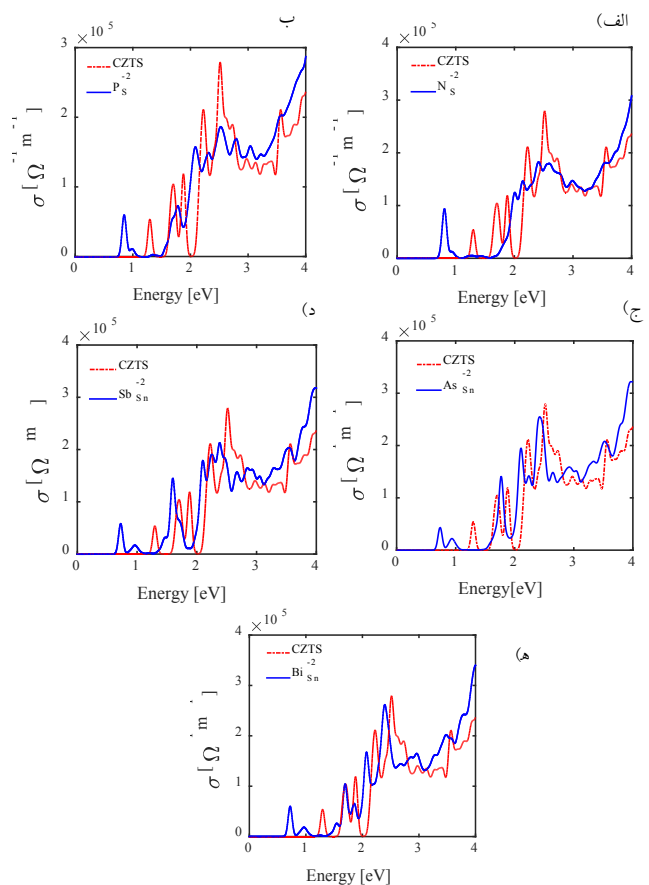


شکل ۹. مقایسه ضریب شکست ساختار توده‌ای خالص و

آلایش‌شده با الف) نیتروژن، ب) فسفر، ج) آرسنیک، د) آنتیموان و ه) بیسموت

مطابق شکل ۹، ضریب شکست ساختار بعد از اضافه شدن اتم‌های نیتروژن و فسفر به ساختار آلایش‌نشده، از مقدار ۲/۸۲ در گاف نواری به میزان ۲/۷۳ و ۳/۲ رسیده است. ضریب شکست برای آرسنیک، آنتیموان و بیسموت به مقادیر جدید ۲/۹۳، ۲/۶، ۲/۸، ۲/۷۳ و ۲/۷۵ و ۲/۷ منتقل شده است. همان‌طور که در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود، ساختار آلایش‌شده با نیتروژن و فسفر، مقدار بازتاب فوتون‌ها را در بازه مرئی کاهش می‌دهد. در میزان بازتاب ساختارهای آلایش‌شده با آرسنیک، آنتیموان و بیسموت، تغییر قابل ملاحظه‌ای مشاهده نمی‌شود. نکته بسیار حائز اهمیت، کاهش چشمگیر میزان بازتاب در انرژی‌های فرورسرخ نزدیک (درحدود یک الکترون‌ولت) به‌ویژه در حالات آلایدگی با آنتیموان و بیسموت است. این رخداد به‌دلیل ایجاد تراز ناخالصی در گاف

در شکل ۷، ضرایب خاموشی مورد بررسی قرار گرفته است. پس از اضافه شدن نیتروژن و فسفر به ساختار، ضریب خاموشی نیز از ۰/۵۴ به ترتیب به ۱ و ۰/۴ افزایش می‌یابد. برای سایر عناصر گروه پنجم نیز، تراز ناخالصی ایجاد شده سبب تشکیل دو قله متوالی در نمودار ضریب خاموشی برای ساختارهای آلایش‌شده می‌شود. انرژی این قله‌ها به ترتیب برای آرسنیک ۰/۳۲ و ۰/۷۶، برای آنتیموان ۰/۲۴ و ۱ و برای بیسموت ۰/۲۶ و ۱/۱ الکترون‌ولت است.



شکل ۸. مقایسه نمودار هدایت نوری برای جانشینی الف)

نیتروژن، ب) فسفر، ج) آرسنیک، د) آنتیموان و ه) بیسموت

مطابق شکل ۸ میزان هدایت نوری که برای ساختار بدون نقص برابر مقدار $10^4 \text{ m}^{-1}\Omega^{-1}$ بوده، با افزودن آلاینده نیتروژن و فسفر به ساختار، در طیف فرورسرخ نزدیک، افزایش یافته و به مقادیر $9/1 \times 10^4 \text{ m}^{-1}\Omega^{-1}$ و $6 \times 10^4 \text{ m}^{-1}\Omega^{-1}$ می‌رسد. برای اتم‌های آرسنیک، آنتیموان و بیسموت نیز این مقادیر، به ترتیب برابر با $2/3 \times 10^4$ ، $4/3 \times 10^4$ و $1/7 \times 10^4$ و $5/8 \times 10^4$ و $1/8 \times 10^4$ و $5/98 \times 10^4 \text{ m}^{-1}\Omega^{-1}$ هستند. درمورد

گاف نواری با ایجاد یک تراز ناخالصی در طول آن، باعث انتقال قله‌های ضریب جذب، ضریب خاموشی، ضریب شکست و هدایت نوری و بازتاب به انرژی کمتر و تقسیم آن به دو مقدار بیشینه در فروسرخ نزدیک می‌شود. به‌طور کلی می‌توان گفت که آلانیدگی با نیتروژن و فسفر سبب کاهش بازتاب در طیف مرئی و افزایش جذب و هدایت نوری در ناحیه فروسرخ نزدیک می‌شود. در میان سه عنصر دیگر، بیسموت با انتقال بیشینه جذب در طیف مرئی به انرژی معادل طول‌موج بیشینه خورشید و افزایش جذب و هدایت نوری در ناحیه فروسرخ نزدیک، بهترین حالت جانشینی را داراست. در نهایت می‌توان اظهار داشت با تغییر عناصر در گروه پنجم از بالا به پایین در جدول تناوبی به‌عنوان آلانیده، میزان بهبود خواص نوری با افزایش کمی و کیفی همراه است؛ به‌طوری‌که بیسموت نسبت به دو عنصر دیگر بهترین حالت جانشینی را داراست.

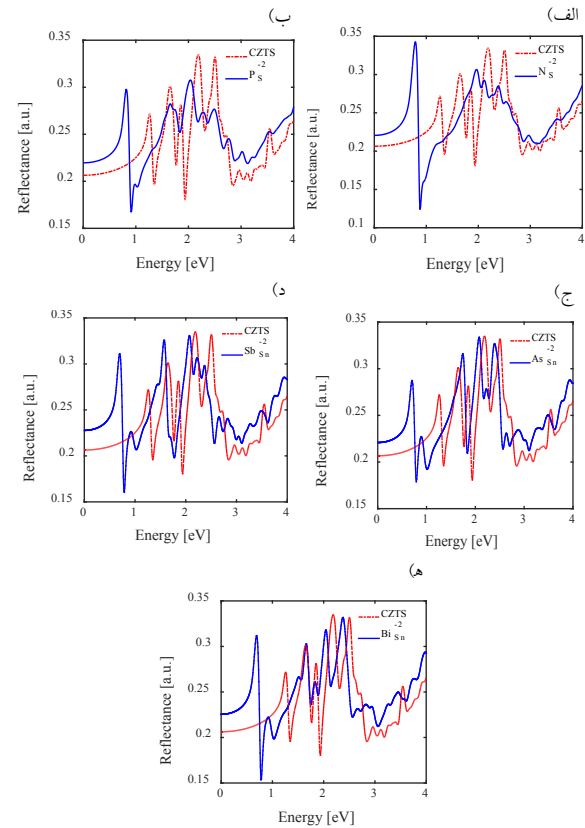
۵- سپاسگزاری

در پایان شایسته است تا از همکاری و پشتیبانی سرویس پردازش موازی دانشگاه خواجه نصیرالدین طوسی برای در اختیار گذاشتن دستگاه‌هایی با قابلیت محاسبه و پردازش بالا برای انجام این پژوهش، تشکر و قدردانی شود.

مراجع

- Wexler, R. B., Gautam, G. S., Carter, E. A., "Exchange-correlation functional challenges in modeling quaternary chalcogenides", *Physical Review B*, Vol. 102, No. 5, (2020). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.054101>
- Mitzi, D. B., Gunawan, O., Todorov, T. K., Wang, K., Guha, S., "The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 95, No. 6, (2011), 1421-1436. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.11.028>
- Ahluwalia, G. K., *Applications of chalcogenides: S, Se, and Te*, Springer, (2017). <https://doi.org/10.1007/978-3-319-41190-3>
- Avendaño, C. A. M., Mathews, N. R., Pal, M., Delgado, F. P., Mathew, X., "Structural evolution of multilayer SnS/Cu/ZnS stack to phase-pure Cu₂ZnSnS₄ thin films by thermal processing", *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, Vol. 4, No. 3, (2015), 91-96. <https://doi.org/10.1149/2.0171503jss>
- Dobrozhan, O., Baláz, M., Vorobiov, S., Baláz, P., Opanasyuk, A., "Morphological, structural, optical properties and chemical composition of flexible Cu₂ZnSnS₄ thin films obtained by ink-jet printing of polyol-mediated nanocrystals", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 842, (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155883>
- Ki, W., Hillhouse, H. W., "Earth-abundant element photovoltaics directly from soluble precursors with high yield using a non-toxic solvent", *Advanced Energy Materials*, Vol. 1, No. 5, (2011), 732-735. <https://doi.org/10.1002/aenm.201100140>

نواری و تقسیم آن به دو گاف کوچک‌تر است. در پژوهشی مشابه، آلانیدگی با سدیم، ساختار را به گزینه‌ای مناسب برای آشکارسازهای فروسرخ نزدیک بدل کرده است [۲۷].



شکل ۱۰. مقایسه احتمال بازتاب فوتون تابیده‌شده بر ساختار توده‌ای خالص و آلایش‌شده با الف) نیتروژن، ب) فسفر، ج) آرسنیک، د) آنتیموان و ه) بیسموت

۴- نتیجه‌گیری

در این مقاله به بررسی ساختار CZTS بدون نقص و آلایش‌شده با عناصر گروه پنجم و تغییرات به‌وجودآمده در رفتار الکتریکی و نوری ماده پرداخته شد. باتوجه به نتایج شبیه‌سازی توسط نرم‌افزار SIESTA، مشخص شد که بعد از اضافه شدن اتم نیتروژن و فسفر، گاف نواری ساختار، کاهش پیدا می‌کند و کوچک شدن آن، انتقال بیشینه مقادیر در ضریب جذب، ضریب خاموشی، هدایت نوری، ضریب شکست و بازتاب را به انرژی‌های کوچک‌تر به‌دنبال دارد. همچنین افزایش ضریب جذب و هدایت نوری در طیف فروسرخ نزدیک و کاهش آن در طیف مرئی قابل توجه است. آلایش ساختار با اتم‌های آرسنیک، آنتیموان و بیسموت، باوجود ثبات

- (CZTS) thin films: a DFT study", *Cryst. Eng. Comm.*, Vol. 22, No. 35, (2020), 5786-5791. <https://doi.org/10.1039/d0ce00802h>
17. Rezaie, S., Bafghi, Z. G., Manavizadeh, N., "Carbon-doped ZnO nanotube-based highly effective hydrogen gas sensor: A first-principles study", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 45, No. 27, (2020), 14174-14182. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.050>
 18. Rezaie, S., Bafghi, Z. G., Manavizadeh, N., Nadimi, E., "Hydrogen gas sensing mechanism in zinc oxide nanowire and nanotube: A density functional theory study", *Proceedings of 27th Iranian Conference on Electrical Engineering (ICEE)*, Iran, (2019). <https://doi.org/10.1109/IranianCEE.2019.8786654>
 19. Ghafouri, T., Tahmasebi, R., Manavizadeh, N., Nadimi, E., "Gas sensing properties of silicon nanowires with different cross-sectional shapes toward ammonia: A first-principles study", *Journal of Nanoparticle Research*, Vol. 21, No. 7, (2019), 157. <https://doi.org/10.1007/s11051-019-4599-x>
 20. Kalantarian, M. M., Yousefi Mashhour, H., "Evaluating electrical properties, band gaps and rate capability of Li_2MSiO_4 (M= Mn, Fe, Co, Ni) cathode materials using DOS diagrams", *Advanced Ceramics Progress*, Vol. 5, No. 3, (2019), 30-35. <https://doi.org/10.30501/ACP.2019.95358>
 21. Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M., "Generalized gradient approximation made simple", *Physical Review Letters*, Vol. 77, No. 18, (1996), 3865-3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
 22. Van de Walle, C. G., Neugebauer, J., "First-principles calculations for defects and impurities: Applications to III-nitrides", *Journal of Applied Physics*, Vol. 95, No. 8, (2004), 3851-3879. <https://doi.org/10.1063/1.1682673>
 23. Barati, M., Nouri, N., Manavizadeh, N., "Investigation of bismuth doping effects on CZTS properties: A density functional theory study", *Proceedings of 28th Iranian Conference on Electrical Engineering (ICEE)*, Iran, (2020). <https://doi.org/10.1109/ICEE50131.2020.9261048>
 24. Nagoya, A., Asahi, R., Wahl, R., Kresse, G., "Defect formation and phase stability of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ photovoltaic material", *Physical Review B*, Vol. 81, No. 11, (2010), 113202. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.113202>
 25. West, D., Sun, Y. Y., Zhang, S. B., "Importance of the correct fermi energy on the calculation of defect formation energies in semiconductors", *Applied Physics Letters*, Vol. 101, No. 8, (2012). <https://doi.org/10.1063/1.4745779>
 26. Zhao, Z., Zhao, X., "First-principle study on doping effects of sodium in kestrite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ", *Inorganic Chemistry*, Vol. 53, No. 17, (2014), 9235-9241. <https://doi.org/10.1021/ic5013268>
 27. Singh, O. P., Sharma, A., Gour, K. S., Husale, S., Singh, V. N., "Fast switching response of Na-doped CZTS photodetector from visible to NIR range", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 157, (2016), 28-34. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.04.058>
 7. Kato, T., Hiroi, H., Sakai, N., Muraoka, S., Sugimoto, H., "Characterization of front and back interfaces on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin-film solar cells", *Proceedings of 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, (2012), 2236-2239. <http://dx.doi.org/10.4229/27thEUPVSEC2012-3CO.4.2>
 8. Wang, W., Winkler, M. T., Gunawan, O., Gokmen, T., Todorov, T. K., Zhu, Y., Mitzi, D. B., "Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6 % efficiency", *Advanced Energy Materials*, Vol. 4, No. 7, (2014). <https://doi.org/10.1002/aenm.201301465>
 9. Zhang, J., Liao, J., Shao, L. X., Xue, S. W., Wang, Z. G., "Lithium/silver-doped $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ with tunable band gaps and phase structures: a first-principles study", *Chinese Physics Letters*, Vol. 35, No. 8, (2018), 083101. <https://doi.org/10.1088/0256-307X/35/8/083101>
 10. Ojeda-Durán, E., Monfil-Leyva, K., Andrade-Arvizu, J., Becerril-Romero, I., Sánchez, Y., Fonoll-Rubio, R., Guc, M., Jehl, Z., Luna-López, J. A., Muñoz-Zurita, A. L., Hernández-de la Luz, J. A. D., "CZTS solar cells and the possibility of increasing V_{oc} using evaporated Al_2O_3 at the CZTS/CdS interface", *Solar Energy*, Vol. 198, (2020), 696-703. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.02.009>
 11. Sarswat, P. K., Free, M. L., "The effects of dopant impurities on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ system raman properties", *Journal of Materials Science*, Vol. 50, No. 4, (2015), 1613-1623. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8722-1>
 12. Xiao, W., Wang, J. N., Zhao, X. S., Wang, J. W., Huang, G. J., Cheng, L., Jiang, L. J., Wang, L. G., "Intrinsic defects and Na doping in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$: A density-functional theory study", *Solar Energy*, Vol. 116, (2015), 125-132. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2015.04.005>
 13. Gautam, G. S., Senftle, T. P., Carter, E. A., "Understanding the effects of Cd and Ag doping in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells", *Chemistry of Materials*, Vol. 30, No. 14, (2018), 4543-4555. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b00677>
 14. Zhang, X., Han, M., Zeng, Z., Duan, Y., "The role of Sb in solar cell material $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ", *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 5, No. 14, (2017), 6606-6612. <https://doi.org/10.1039/C7TA01090G>
 15. Garcia, A., Papiro, N., Akhtar, A., Artacho, E., Blum, V., Bosoni, E., Brandimarte, P., Brandbyge, M., Cerda, J. I., Corsetti, F., Cuadrado, R., Dikan, V., Ferrer, J., Garcia-Fernandez, P., Garcia-Suarez, V. M., Garcia, S., Huhs, G., Illera, S., Korytar, R., Koval, P., Lebedeva, I., Lin, L., Lopez-Tarifa, P., Mayo, S. G., Mohr, S., Ordejon, P., Postnikov, A., Pouillon, Y., Pruneda, M., Robles, R., Sanchez-Portal, D., Soler, J. M., Ullah, J., Wen-Zhe Yu, V., Junquera, J., "Siesta: Recent developments and applications", *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 152, No. 20, (2020). <https://doi.org/10.1063/5.0005077>
 16. Kistanov, A. A., Cao, W., Huttula, M., Khandiullin, S. Kh., Korznikova, E. A., Smirnov, A., Wang, X., Zhuk, S., "Impact of various dopant elements on the electronic structure of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$