

Síntesis y caracterización de películas delgadas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) por el método de sputtering para aplicación en celdas solares

MORALES-ALMEIDA, Ricardo*†, SARRACINO-MARTÍNEZ, Omar, RICÁRDEZ-JIMÉNEZ, Cristino y PÉREZ-HERNÁNDEZ, Germán

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Carretera Cunduacán-Jalpa KM 1. Col. La Esmeralda C.P. 86690. Cunduacán, Tabasco, México

Universidad Popular de la Chontalpa, Carretera Cárdenas-Huimanguillo KM 2. Col. R/A Paso y Playa C.P. 86500. Cárdenas, Tabasco, México

Recibido Abril 12, 2017; Aceptado Junio 6, 2017

Resumen

En este trabajo dirigimos nuestros esfuerzos en el desarrollo de películas delgadas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ en su fase kesterita debido a que posee propiedades adecuadas para su aplicación fotovoltaica y está formado por materiales abundantes en la naturaleza y con poca toxicidad. La síntesis de las películas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ se desarrolla mediante la técnica de sputtering a partir de un blanco conformado de CuS, ZnS, SnS y S. Para lograr obtener el material en su fase kesterita se estudiaron diferentes temperaturas (400°C-600°C) y tiempos de depósito (60 min - 150min) para obtener las mejores condiciones de cristalización. A las películas obtenidas se les somete a estudios de DRX y UV-VIS permitiéndonos observar los cambios que están ocurriendo en el proceso de formación. Los estudios de DRX muestran una orientación preferencial en el plano (1 1 2), (2 1 1), (2 0 0), (3 1 2) y (2 0 6), correspondientes a una estructura tipo kesterita. A partir de los resultados logramos optimizar los procesos involucrados en los depósitos, obteniendo películas en su fase kesterita con un valor de banda prohibida de energía de 1.54eV, sugiriendo que este material presenta un valor óptimo para su aplicación como material absorbedor en una celda solar

Kesterite, película delgada, celda solar, sputtering, CZTS

Citación: MORALES-ALMEIDA, Ricardo, SARRACINO-MARTÍNEZ, Omar, RICÁRDEZ-JIMÉNEZ, Cristino y PÉREZ-HERNÁNDEZ, Germán. Síntesis y caracterización de películas delgadas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) por el método de sputtering para aplicación en celdas solares. Revista del Desarrollo Tecnológico 2017, 1-2: 25-33

Abstract

In this work, we direct our efforts in the development of thin films of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ in its kesterite phase since it has properties suitable for its photovoltaic application and it is formed by materials abundant in nature and with little toxicity. The synthesis of the $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films is developed by the sputtering technique from a CuS, ZnS, SnS and S, shaped target. To obtain the material in its kesterite phase, different temperatures (400 °C-600 °C) and storage times (60 min -150min) were studied to obtain the best crystallization conditions. The films obtained are subjected to XRD and UV-VIS studies, allowing us to observe the changes that are occurring in the training process. The XRD studies show a preferential orientation in the (1 1 2), (2 1 1), (2 0 0), (3 1 2) and (2 0 6) planes, corresponding to a kesterite type structure. From the results we optimized the processes involved in the deposits, obtaining films in their kesterite phase with a value of band of energy of 1.54eV, suggesting that this material presents an optimum value for its application as absorber material in a solar cell.

Kesterite, thin film, solar cell, sputtering, CZTS

* Correspondencia al Autor (Correo Electrónico: omar_sarra@hotmail.com)

† Investigador contribuyendo como primer autor.

Introducción

El uso excesivo de combustibles fósiles para la generación de energía eléctrica ha causado grandes problemas de contaminación a nuestro planeta, para disminuir este problema se está implementando el uso de las energías renovables en especial la energía solar (FLORES, GONZÁLEZ, JUÁREZ, & HUITZIL, 2016). La conversión de la energía solar a energía eléctrica se realiza a través de las celdas solares (MOLINA-GARCÍA & MELCHOR-HERNÁNDEZ, 2016; SALAZAR-PERALTA, Alfredo, & PICHARDO-S, 2016) y los materiales semiconductores más usados en la producción de celdas solares a nivel industrial son: Cu (In, Ga) Se₂ (CIGS) y CdTe. Estos materiales, con banda prohibida de energía (Eg) directa, dan lugar a altos coeficientes de absorción del orden de 10⁶ cm⁻¹, siendo capaces de absorber la mayor parte del espectro visible con capas mucho más delgadas (1-5 μm), permitiendo además tener un especial estatus en la industria fotovoltaica debido a la variedad de técnicas que presentan para su depósito, así como al prometedor crecimiento observado en la industria, obteniendo las mayores eficiencias del 20.3% para el CIGS (Jackson et al., 2011) y del 16.7% para películas de CdTe (Green, Emery, Hishikawa, & Warta, 2010).

A pesar de las propiedades prometedoras, así como la variedad de técnicas que existen para su fabricación, ambos materiales tienen algunas limitaciones, destacando su alto precio, uso de materiales tóxicos como el Cadmio (Cd) y Selenio (Se) así como una reducida disponibilidad de los elementos, tal como el Teluro (Te), Indio (In) y Galio (Ga) (Cao & Shen, 2011).

Estos inconvenientes han dado lugar a la búsqueda e investigación de celdas solares con materiales absorbentes que sean más amigables con el ser humano y el medio ambiente.

Actualmente se están explorando alternativas para el desarrollo de celdas solares, como es el caso del compuesto cuaternario Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) en su fase tipo kesterita que ha causado mucho interés como material absorbente debido a sus propiedades electro-ópticas que presenta, tal como un alto coeficiente de absorción de 10⁴ cm⁻¹ (Touati, Ben Rabeh, & Kanzari, 2015), conductividad tipo p y una banda prohibida de energía directa entre 1.4-1.5 eV, el cual es el valor óptimo de Eg para celdas solares de alta eficiencia (Chalapathy, Jung, & Ahn, 2011). Además, que sus elementos constituyentes son menos costosos, abundantes en la corteza terrestre y no tóxicos (Abusnina, Moutinho, Al-Jassim, DeHart, & Matin, 2014; Bodnar, Telesh, Gurieva, & Schorr, 2015) (Zhou et al., 2013) (Ikhlusal Amal & Kim, 2013), tales como Zn y Sn, son más abundantes (75 y 2.2 ppm, respectivamente) y menos costosos que In (0.049 ppm) (Katagiri, 2005) y Ga.

Recientemente el depósito de películas de CZTS se ha hecho por una serie de métodos tal como: baño químico (DBC), spray pirolisis, co-evaporación térmica (Li, Chen, & Ma, 2015), spin-coated (Majula et al., 2015) y sputtering (Dhakal, Peng, Reid Tobias, Dasharathy, & Westgate, 2014; Lin, Chi, Hsieh, Chen, & Huang, 2016). Siendo el método de sputtering preferido por varios autores porque ha probado ser un método que permite obtener películas delgadas de alta calidad y reproducibles. Por ejemplo, (Katagiri et al, 2009) reporta el desarrollo de películas delgadas de CZTS por sputtering a temperatura ambiente mediante el depósito de capas de Cu, ZnS y SnS, señalando la importancia de realizar tratamientos térmicos para mejorar las características de las películas. (Seol, Lee, Lee, Nam, & Kim, 2003), reporta el desarrollo de películas de CZTS por sputtering a temperatura ambiente, obteniendo películas amorfas y problemas en la relación estequiométrica del CZTS, mejorando su cristalinidad al practicarle un tratamiento térmico en un ambiente de azufre.

Sin embargo, el método ideal y las rutas para obtener el CZTS, así como algunos problemas presentes en estas estructuras que incluyen la descomposición durante el recocido y el control de la formación de fases secundarias son algunos de los temas de gran investigación. Por lo tanto, el objetivo de este trabajo es depositar películas delgadas de CZTS mediante el método de sputtering, centrandó nuestro estudio en el establecimiento de las condiciones y optimización del proceso con el fin de conseguir la estequiometría deseada del material CZTS para su aplicación como material absorbedor en el desarrollo de celdas solares.

Experimentación

Las películas delgadas de CZTS se depositaron por la técnica de sputtering ocupando un blanco de aleación cuaternaria de CZTS con 36.22% de CuS, 22.18% de ZnS, 34.31% de SnS y 7.29% de S. Las películas se depositaron sobre sustratos de vidrio conductor Tec 7 con área de 3cm x 3cm a temperaturas superiores de 350 °C y tiempos de depósito de 60, 90, 120 y 150 minutos. Antes de empezar el calentamiento de los sustratos, la cámara de vacío fue bombeada hasta alcanzar una presión superior a 10^{-5} Torr, vacío necesario para accionar el calentamiento hasta llegar a la temperatura seleccionada. En el proceso del depósito se introdujo Argón (con una pureza de 99.99%) hasta alcanzar una presión de depósito de 5×10^{-2} Torr, con una potencia de 50 W de rf. El espesor de las muestras utilizadas en este estudio varía desde 466 nm hasta 685 nm.

Para comprender el efecto de los tiempos y temperaturas de depósito realizados en este trabajo, se emplearon diferentes técnicas experimentales tales como: Difracción de Rayos X (DRX), empleando un difractor de la marca Smar Lab Rigaku con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5406\text{\AA}$) para el estudio estructural. Para el estudio morfológico se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM), marca Joel.

Los estudios ópticos fueron realizados usando un espectrofotómetro Agilent technologies 8453, con un intervalo de longitud de onda de 400-1100 nm, para estimar la banda prohibida de energía (Eg) de cada una de las muestras desarrolladas.

Discusión de resultados.

Propiedades estructurales.

En el orden para comparar las propiedades estructurales de las películas con diferentes tiempos de depósito, preparamos películas con una temperatura de 400 °C bajo condiciones idénticas. Los patrones de DRX con diferentes tiempos de depósito a 90 min, 120 min y 150 min son mostrados en el gráfico 1 y analizados usando la tarjeta PDF No.: 01-075-4122. En el gráfico 1 se muestran los patrones de las películas desarrolladas observándose la presencia de picos localizados en $2\theta=28.44^\circ$, 37.91° , 47.3° , distintivos de una estructura CZTS, acompañado de la formación de fases secundarias como Sn_2S_3 , en $2\theta=33.48^\circ$ (PDF No.: 00-014-0619) y la fase Cu_2S en $2\theta=51.48^\circ$ (PDF No.: 00-002-1272). Para tiempos por debajo de 60 min, no hay formación de la estructura de CZTS y a medida que incrementa el tiempo de depósito los patrones de DRX revelan un aumento en la intensidad de los picos característicos de CZTS así como un aumento en las fases secundarias. Para lograr obtener películas de CZTS en su fase kesterita con la menor formación de fases secundarias se realizaron depósitos a 90 min con temperatura de sustrato de 400, 500 y 600 °C.

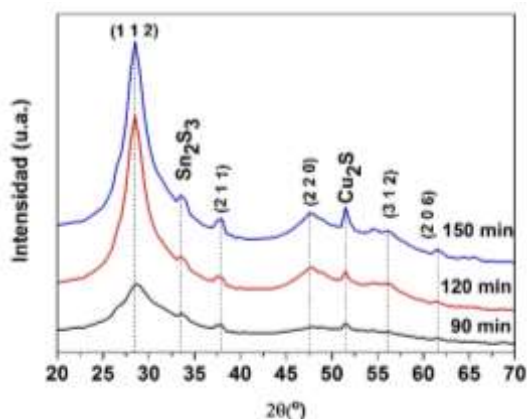


Gráfico 1 DRX de películas delgadas de CZTS depositadas a 400 °C con diferente tiempo de depósito: 90 min, 120 min y 150 min

Los análisis de DRX mostrados en el gráfico 2 sugieren que las películas de CZTS depositadas a diferentes temperaturas, muestran una estructura tetragonal tipo kesterita con orientación en $2\theta=28.44^\circ$, 37.91° , 47.3° , 56.09° y 62.12° , correspondiente a los planos (1 1 2), (2 1 1), (2 0 0), (3 1 2) y (2 0 6). Estas películas muestran una ligera dependencia en el parámetro de red con el incremento de la temperatura (ver tabla 1) y como en algunos reportes esta dependencia podría ser explicada debido a la sustitución de algún átomo en la red cristalina (Montoya De Los Santos, Courel, Mathews, & Mathew, 2017).

Parámetro de red	Temperatura °C	a=b	c
PDF # 01-075-4122			
a=b=5.43	400	5.42	11.06
c=10.85	500	5.45	10.08
	600	5.39	10.63

Tabla 1 Parámetro de red de películas de CZTS depositadas a diferentes temperaturas de depósito bajo un tiempo de 90min

El gráfico 2 muestra que bajo un incremento en la temperatura de depósito, la intensidad del pico con orientación preferencial en el plano (1 1 2) se vuelve más fuerte, observando que las películas cristalizan en la estructura CZTS cuando la temperatura de depósito está por encima de los 400 °C (Chalopathy et al., 2011). En la gráfica se observa que, bajo la temperatura de 500 °C, se presentan los planos característicos de la estructura de CZTS con picos bien definidos y mostrando una intensidad baja en la formación de las fases secundarias. Sin embargo, con el incremento de la temperatura a 600 °C es más evidente la presencia de la fase secundaria de Sn₂S₃ considerada a la pérdida de azufre (Lin et al., 2016) y la presencia de la fase de Cu₂S considerada a la descomposición de la película de CZTS (Ikhlul Amal & Kim, 2013).

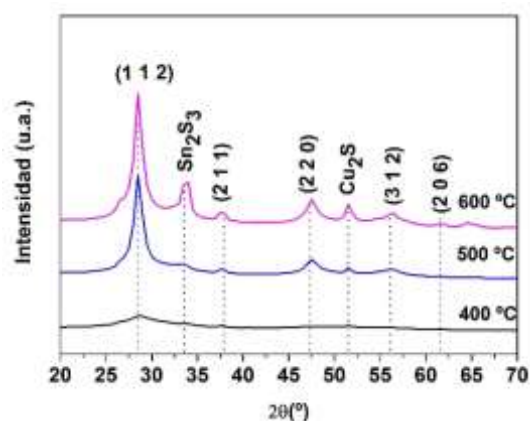


Gráfico 2 DRX de películas delgadas de CZTS depositadas con un tiempo de 90 min a diferentes temperaturas

El tamaño de cristal de las películas depositadas a 90 min. bajo diferentes temperaturas se calculó usando la ecuación de Debye-Scherrer (1) (Ghribi, Alyamani, Ayadi, Djessas, & Mir, 2015; He et al., 2013) (Adelifard, 2015):

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

donde, D es el tamaño de cristal de la muestra, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ es la longitud de onda de la fuente de rayos X ($\text{CuK}\alpha$), β es la anchura total a media altura (FWHM) del pico principal y θ es el ángulo de difracción de la Ley de Bragg. Los resultados muestran una variación en el tamaño de cristal como una función de la temperatura de depósito. Cuando la temperatura de depósito incrementa de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ a $600 \text{ }^\circ\text{C}$, el tamaño de cristal incrementa en promedio de 0.47 nm a 2.10 nm , revelando con lo anterior que la temperatura de depósito tiene un notable efecto de mejoramiento en los procesos de cristalización de las películas de CZTS.

Propiedades morfológicas

La Fig. 1 muestra imágenes de SEM de películas de CZTS con diferentes temperaturas de depósito, mostrando el impacto de la temperatura sobre la morfología de las películas. Los cambios relacionados al tamaño de grano y morfología del grano son evidentes. La Fig. 1a correspondiente a una película de CZTS con una temperatura de depósito de $400 \text{ }^\circ\text{C}$, la cual muestra una superficie compacta libre de huecos y con pequeños granos bien definidos. La Fig. 1b y 1c muestra una fusión del grano y el crecimiento del mismo, indicando una cristalización de las películas con el incremento de la temperatura. El tamaño promedio de los granos son 290 nm , 320 nm y 390 nm para las películas de CZTS con temperaturas de depósito de $400 \text{ }^\circ\text{C}$, $500 \text{ }^\circ\text{C}$ y $600 \text{ }^\circ\text{C}$.

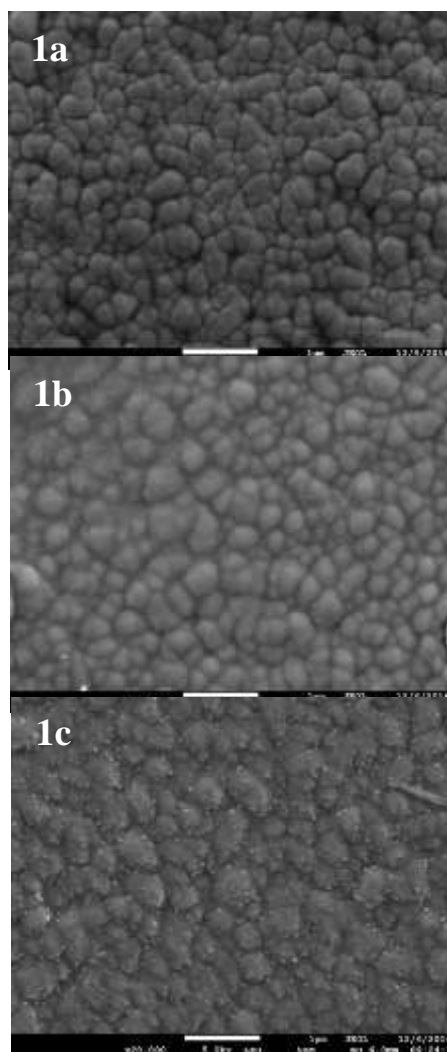


Figura 1 Imágenes de SEM de películas de CZTS depositadas con un tiempo de 90 min y temperatura de depósito de (a) $400 \text{ }^\circ\text{C}$, (b) $500 \text{ }^\circ\text{C}$ y (c) $600 \text{ }^\circ\text{C}$

Propiedades ópticas

Los espectros de transmitancia del gráfico 3 fueron usados para estimar el valor del coeficiente de absorción de las películas, se observan cambios sistemáticos en los bordes de absorción a medida que aumenta el tiempo de depósito, desplazándose a longitudes de onda más largas, caso similar para películas depositadas a diferentes temperaturas.

Los cambios pueden ser atribuidos a una variedad de defectos formados en las películas al realizar los procesos de depósito (Bodnar et al., 2015), causando a su vez una disminución del 50% en cada uno de los espectros de transmitancia (Chalapathy et al., 2011) y la presencia de fases secundarias en la estructura kesterita (Chalapathy et al., 2011) (Ikhlusal Amal & Kim, 2013) como se observa en los DRX del gráfico 1 y 2, debido a la pérdida de alguno de sus elementos constituyes al incrementar el tiempo y las temperaturas de depósito.

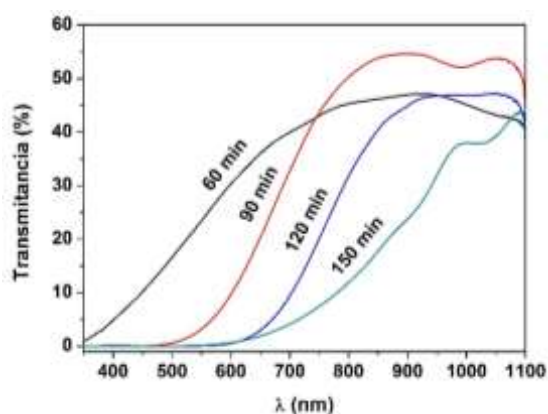


Gráfico 3 Espectro de transmitancia de películas de CZTS depositadas a 400 °C con tiempos de depósito de 60 min., 90 min., 120 min., y 150 min

El valor de la banda prohibida de energía en las películas desarrolladas fue determinado usando el coeficiente de absorción estimado y usando la relación de Tauc observada en la ecuación (2) (Prabeesh, Selvam, & Potty, 2016) (Kaushik, Rao, & Subrahmanyam, 2017):

$$(\alpha hv)^2 = E_g - hv \quad (2)$$

donde α es el coeficiente de absorción, hv es la energía del fotón, E_g es la energía de banda prohibida. Los valores de la banda prohibida se estimaron a partir de $(\alpha hv)^2$ vs (hv) por la extrapolación de la parte lineal de la función, como se muestra en el recuadro interno del gráfico 4. Los cambios en la banda prohibida de energía de las películas son proporcionales al incremento del tiempo y temperatura de depósito.

De los resultados se obtuvo que una película formada bajo una temperatura de 500 °C y un tiempo de depósito de 90 min., presenta un valor de brecha de energía de 1.54 eV, siendo este valor apropiado con los reportados para una banda prohibida de energía directa de una película de CZTS (Bodnar et al., 2015) (Touati et al., 2015) (Ikhlusal Amal & Kim, 2013) (Abusnina et al., 2014) (Zhou et al., 2013) (Seol et al., 2003).

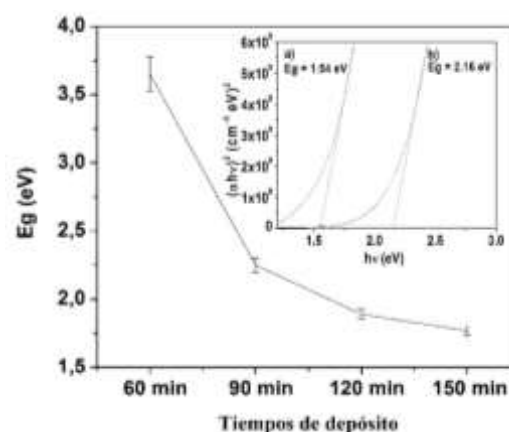


Gráfico 4 Banda prohibida de energía (E_g) vs tiempo de depósito; el recuadro interno representa una gráfica de Tauc de una película típica de CZTS depositada a 90 min. y temperaturas de a) 500 °C, b) 400 °C

Conclusión

En este estudio logramos desarrollar películas delgadas de CZTS por el método de sputtering, usando un blanco compuesto por precursores metálicos de CuS, ZnS, SnS y S. Las películas presentan valores en su banda prohibida de energía en un rango de 3.52 eV a 2.16 eV, bajo temperaturas de 400 °C, y tiempos de depósito de 60 min a 150 min. Los análisis de DRX revelan que el incremento de temperatura y tiempos de depósito mejora sustancialmente la cristalinidad de las películas de CZTS, así como un incremento en la intensidad de las fases secundarias, localizadas en $2\Theta = 33.48^\circ$ corresponde a la fase Sn_2S_3 y la presencia de Cu_2S en $2\Theta = 51.48^\circ$ atribuidas a una variedad de defectos formados en las películas al realizar los procesos de depósito, así como a la pérdida de alguno de sus elementos constituyes al incrementar el tiempo y las temperaturas de depósito.

Sin embargo, logramos establecer que bajo condiciones de 500 °C y tiempos de depósito de 90 min, la formación de fases secundarias puede ser disminuida, obteniendo una estructura cristalina con todas las características de una película de CZTS y un valor adecuado de banda prohibida de energía directa de 1.54 eV indicando propiedades ópticas adecuadas para su aplicación como un material absorbedor para el desarrollo de una celda solar. Actualmente estamos trabajando en el desarrollo de tratamientos térmicos a diferentes temperaturas y tiempos bajo una atmosfera de azufre para obtener películas de CZTS más cristalinas y sin la formación de fases secundarias.

Agradecimientos.

Este trabajo fue parcialmente apoyado por los proyectos CONACyT 239590, PRODEP 103.5/16/10255 y UPCH-CA-12 25634. Los autores agradecen a la UJAT por las facilidades brindadas en el desarrollo de este trabajo, así como a la M.C. Edit Ponce Recinos (UPChiapas) por las mediciones de DRX y SEM.

Referencias

Abusnina, M., Moutinho, H., Al-Jassim, M., DeHart, C., & Matin, M. (2014). Fabrication and Characterization of CZTS Thin Films Prepared by the Sulfurization of RF-Sputtered Stacked Metal Precursors. *Journal of Electronic Materials*, 43(9), 3145-3154. doi: 10.1007/s11664-014-3259-2

Adelifard, M. (2015). Nanostructured Cu₂ZnSnS₄ thin films: influence of substrate temperature on structural, morphological, optical and electrical properties. *Applied Physics A*, 121(1), 95-101. doi: 10.1007/s00339-015-9389-4

Bodnar, I. V., Telesh, E. V., Gurieva, G., & Schorr, S. (2015). Transmittance Spectra of Cu₂ZnSnS₄ Thin Films. *Journal of Electronic Materials*, 44(10), 3283-3287. doi: 10.1007/s11664-015-3909-z

Cao, M., & Shen, Y. (2011). A mild solvothermal route to kesterite quaternary Cu₂ZnSnS₄ nanoparticles. *Journal of Crystal Growth*, 318(1), 1117-1120. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2010.10.071>

Chalapathy, R. B. V., Jung, G. S., & Ahn, B. T. (2011). Fabrication of Cu₂ZnSnS₄ films by sulfurization of Cu/ZnSn/Cu precursor layers in sulfur atmosphere for solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(12), 3216-3221. doi: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.07.017>

Dhokal, T. P., Peng, C. Y., Reid Tobias, R., Dasharathy, R., & Westgate, C. R. (2014). Characterization of a CZTS thin film solar cell grown by sputtering method. *Solar Energy*, 100, 23-30. doi: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2013.11.035>

Flores, O., González, R., Juárez, V., & Huitzil, I. (2016). Análisis comparativo de rendimiento, costo y producción energética entre el sistema aislado e interconectado de la empresa cartón corrugado Puebla S.A. de C.V. *Aplicaciones de la Ingeniería*, 3 No. 9, 48-58.

Ghribi, F., Alyamani, A., Ayadi, Z. B., Djessas, K., & Mir, L. E. (2015). Study of CuS Thin Films for Solar Cell Applications Sputtered from Nanoparticles Synthesised by Hydrothermal Route. *Energy Procedia*, 84, 197-203. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2015.12.314>

Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., & Warta, W. (2010). Solar cell efficiency tables (version 36). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 18(5), 346-352. doi: 10.1002/pip.1021

- He, J., Sun, L., Zhang, K., Wang, W., Jiang, J., Chen, Y., . . . Chu, J. (2013). Effect of post-sulfurization on the composition, structure and optical properties of Cu₂ZnSnS₄ thin films deposited by sputtering from a single quaternary target. *Applied Surface Science*, 264, 133-138. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.09.140>
- Ikhlasul Amal, M., & Kim, K. H. (2013). Structural and optical properties of sulfurized Cu₂ZnSnS₄ thin films from Cu–Zn–Sn alloy precursors. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 24(2), 559-566. doi: 10.1007/s10854-012-0858-7
- Jackson, P., Hariskos, D., Lotter, E., Paetel, S., Wuerz, R., Menner, R., . . . Powalla, M. (2011). New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells beyond 20%. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 19(7), 894-897. doi: 10.1002/pip.1078
- Katagiri, H. (2005). Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 480–481, 426-432. doi: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.11.024>
- Kaushik, D. K., Rao, T. N., & Subrahmanyam, A. (2017). Studies on the disorder in DC magnetron sputtered Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) thin films grown in sulfide plasma. *Surface and Coatings Technology*, 314, 85-91. doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.09.034>
- Li, Y., Chen, J., & Ma, J. (2015). Properties of Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) thin films prepared by plasma assisted co-evaporation. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26(9), 6546-6551. doi: 10.1007/s10854-015-3251-5
- Lin, Y.-P., Chi, Y.-F., Hsieh, T.-E., Chen, Y.-C., & Huang, K.-P. (2016). Preparation of Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) sputtering target and its application to the fabrication of CZTS thin-film solar cells. *Journal of Alloys and Compounds*, 654, 498-508. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.111>
- Majula, L., Mlyuka, N. R., Samiji, M. E., Bryce, R. S., Kim, D. Y., Kim, S. H., . . . Choi, H. J. (2015). Spin-coated kesterite CZTS thin films for photovoltaic applications. *Journal of the Korean Physical Society*, 67(6), 1078-1081. doi: 10.3938/jkps.67.1078
- Molina-García, M., & Melchor-Hernández, C. (2016). Prototipo de un Sistema Fotovoltaico Autónomo. *Aplicaciones de la Ingeniería*, 3 No. 8, 8-18.
- Montoya De Los Santos, I., Courel, M., Mathews, N. R., & Mathew, X. (2017). Study on the effect of annealing under pressure on the material properties of Cu₂ZnSn(S,Se)₄ thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 68, 68-75. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.06.013>
- Prabeesh, P., Selvam, I. P., & Potty, S. (2016). Effect of annealing temperature on a single step processed Cu₂ZnSnS₄ thin film via solution method. *Thin Solid Films*, 606, 94-98.
- Salazar-Peralta, A., Alfredo, P.-S. J., & Picahrd-S, U. (2016). La energía solar, una alternativa para la generación de energía renovable. *Investigación y Desarrollo*, 2 No. 5, 11-20.
- 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. doi: [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(02\)00127-7](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(02)00127-7)
- Touati, R., Ben Rabeh, M., & Kanzari, M. (2015). Effect of post-sulfurization on the structural and optical properties of Cu₂ZnSnS₄ thin films deposited by vacuum evaporation method. *Thin Solid Films*, 582, 198-202. doi: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.12.032>

Zhou, S., Tan, R., Jiang, X., Shen, X., Xu, W., & Song, W. (2013). Growth of CZTS thin films by sulfurization of sputtered single-layered Cu–Zn–Sn metallic precursors from an alloy target. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 24(12), 4958-4963. doi: 10.1007/s10854-013-1507-5