

## Síntesis de kesterita $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ mediante métodos de hot-injection y solvotermal

D. FRAGA<sup>1</sup>, R. MARTÍ<sup>1</sup>, I. CALVET<sup>1</sup>, T. STOYANOVA LYUBENOVA<sup>1</sup>, L. LADEIRA DE OLIVEIRA<sup>1</sup> Y J.B. CARDA<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Grupo de Investigación Química del Estado Sólido, Universtat Jaume I, Castellón

En el presente trabajo se han sintetizado compuestos con estructura de kesterita  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  mediante métodos de síntesis “hot-injection” y solvotermal. Se ha analizado la efectividad de ambos procedimientos sobre las propiedades físico-químicas del material. Paralelamente, se ha estudiado la influencia de precursores y disolventes sobre la reactividad y la morfología del sistema. Los materiales desarrollados se han caracterizado estructural y microestructuralmente.

*Palabras clave:* Kesterita  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ , “Hot-injection”, Solvotermal

### Synthesis of kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ by hot-injection and solvothermal methods

Kesterite solid solution of  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  have been synthesized by “hot-injection” and solvothermal methods. The procedure effectiveness that affect to the physical and chemical properties of the final material have been analyzed. The influence of different raw materials and solvents has been investigated in order to improve the preparation procedure. The materials have been characterized structurally and morphologically.

*Keywords:* Kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ , “Hot-injection”, Solvothermal

*Cómo citar este artículo:* Fraga, D.; Martí, R.; Calvet, I.; Stoyanova Lyubenova, T.; Ladeira de Oliveira, L. y Carda, J. B. (2014): Síntesis de kesterita  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  mediante métodos de hot-injection y solvotermal, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 53 (6): 260-264. <http://dx.doi.org/10.3989/cyv.312014>

## 1. INTRODUCCIÓN

La posibilidad de utilizar capas delgadas para preparar módulos fotovoltaicos es una alternativa deseada por el enorme ahorro de materiales costosos y la simplificación del proceso de fabricación. Además, el aspecto homogéneo y elegante de estos módulos, así como la libertad de formas y diseños que permiten, los hace atractivos para su integración arquitectónica en edificios. Además, estos sistemas pueden proporcionar grandes extensiones de módulos fotovoltaicos de cara a las demandas crecientes en un futuro próximo. El sistema fotovoltaico de calcopirita  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{S},\text{Se})_2$  (CIGS) ha sido considerado como una de las más prometedoras tecnologías de células solares para la generación de energía debido a su estabilidad físico-química y sus eficiencias altas (alrededor de ~ 20 %), aproximándose así a las de silicio cristalino [1]. Asimismo, su procesamiento basado en películas delgadas, permite una rápida transferencia del proceso de deposición a grandes áreas, permitiendo su incorporación fácil a escala industrial a costes de fabricación menores. Por otra parte, la gran demanda de Indio en otras tecnologías (como es la industria electrónica) ha provocado un incremento importante de su valor en los mercados, por lo que actualmente es considerada como materia prima crítica [2]. En este aspecto, el sistema  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS), que cristaliza en la estructura kesterita, isoestructural con la calcopirita, es una alternativa

prometedora, debido a que presenta un “band gap” de 1,5 eV y un elevado coeficiente de absorción ( $\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) [3-9]. Igualmente, dicho sistema es sostenible, ya que destaca por la ausencia de elementos tóxicos, lo que le proporciona un gran atractivo medioambiental, conjuntamente con un ahorro económico importante, debido a la incorporación de materias primas de bajo coste y abundantes en la corteza terrestre [10-13]. Además, se ha demostrado que la eficiencia de este tipo de células solares aumenta significativamente, sustituyendo parcialmente el S por Se formando una solución sólida  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  (CZTSSe) y obteniendo así una eficiencia record de 9.6 %. [14]. Por todo ello, el sistema CZTSSe presenta un interés significativo para su estudio, desarrollo y aplicación a gran escala en el campo fotovoltaico.

En la bibliografía se relatan diversas rutas para la obtención de capas delgadas de tipo CZTS. Dentro de las diferentes clasificaciones existentes, estas las podríamos clasificar en dos grandes grupos: procesos de síntesis en vacío y procesos de no vacío. Dentro del primer grupo destacan la coevaporación [15], sputtering [16-18] y deposición mediante laser [19]. Estos métodos de síntesis presentan algunos inconvenientes como es la necesidad de equipamientos específicos con un elevado coste y la formación de fases secundarias durante el proceso de deposición. Con el fin de disminuir los costes y aumentar

la eficiencia de los dispositivos surgen los métodos que no requieren sistemas de vacío. En este grupo podemos recalcar la técnica de electrodeposición [20], spray pirolisis [21] y métodos sol-gel.[22] Sin embargo, estos métodos presentan algunos inconvenientes como la formación de impurezas tanto en la electrodeposición como en el caso de la spray pirolisis. En el caso de la metodología sol-gel pese a obtenerse la fase deseada de CZTS las eficiencias de conversión eléctrica que se obtienen son relativamente bajas. [9, 23]

En el presente trabajo, se proponen vías de preparación alternativas a los previamente mencionados, como son "hot-injection" [24, 25] y la síntesis solvotermal [7, 26]. El hot-injection se ha seleccionado basándose en resultados previos logrados con estructuras de calcopirita [27], mientras que solvotermal goza de la ventaja de un pre-tratamiento previo a la calcinación bajo presión superior a la atmosférica, donde la disolución precursora se calienta por encima de su punto de ebullición, consiguiendo así mejor homogenización de los reactivos y a consecuencia una disminución de la temperatura de síntesis. Además, ambos métodos permiten un control morfológico más estricto y unas reacciones químicas más eficientes. Se ha comparado la efectividad de ambos procedimientos sobre las propiedades físico-químicas y morfológicas del material CZTSSe. Paralelamente, se ha estudiado la influencia de algunos precursores y disolventes sobre la reactividad del sistema.

## 2. EXPERIMENTAL

Para la síntesis denominada "hot-injection" se han utilizado 2 mmol de nitrato de cobre (II) trihidratado ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) (99 %, Aldrich), 1 mmol de nitrato de cinc hexahidratado ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (99 %, Fluka) y 1 mmol de cloruro de estaño (IV) pentahidratado ( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) (98 %, Riedel-de Haën), se han disuelto en oleilamina ( $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}$ ) (70 %, Aldrich) o en etilendiamina ( $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ ) (99.5 %, Fluka), manteniendo una relación molar entre los cationes metálicos de  $\text{Cu}/\text{Zn}+\text{Sn}=0.8$  y  $\text{Zn}/\text{Sn}=1.2$ , la cual se indica en la bibliografía como óptima [14]. La reacción se lleva en condiciones de continua agitación a 225 °C durante 6 horas. Posteriormente a la mezcla inicial se le ha adicionado 4 mmol de azufre (99.5 %, Baker) o tiourea ( $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ ) (Puriss., Sigma-Aldrich) previamente disueltos en oleilamina hasta la formación del precipitado. El precipitado resultante se ha lavado, centrifugado y calcinado a 500 °C en un horno tubular en presencia de selenio elemental y atmósfera reductora (95 %  $\text{N}_2$ /5 %  $\text{H}_2$ ). Se han preparado las siguientes muestras que se diferencian en el tipo del disolvente y en la fuente de azufre empleada: HI-1 sintetizada con oleilamina y azufre elemental; HI-2 preparada con oleilamina y tiourea y HI-3 obtenida mediante etilendiamina y tiourea.

En el procedimiento solvotermal se han empleado 2 mmol de nitrato de cobre (II) trihidratado ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) (99 %, Aldrich), 1 mmol de nitrato de cinc hexahidratado ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (99 %, Fluka), 1 mmol de cloruro de estaño (IV) pentahidratado ( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) (98 %, Riedel-de Haën) y 5 mmol de tiourea ( $\text{H}_2\text{NCSNH}_2$ ) (99 %, Fluka) disueltos en etilenglicol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ) (>99 %, Aldrich) o etilendiamina ( $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ ) (99.5 %, Fluka). Estos últimos, se han usado con el fin de investigar la influencia del disolvente sobre el grado de homogeneidad composicional y morfológica de los materiales. La disolución resultante se ha depositado en autoclave (50 ml)

y se ha tratado a 170 °C durante 48 h en estufa convencional y se ha enfriado lentamente hasta temperatura ambiente. Posteriormente y con fines comparativos, los materiales se han selenizado a 500 °C según el ciclo referenciado para las muestras de la síntesis "hot injection". La muestra sintetizada utilizando etilenglicol como medio de reacción ha sido referenciada como S-1, mientras que la muestra preparada con etilendiamina se ha nombrado como S-2.

La caracterización estructural de los materiales desarrollados se ha realizado mediante el difractómetro de rayos-X (DRX) D4 Endeavor Bruker-AXS en el rango de 10°-70° (2θ) con paso 0.05°/2s. Para el análisis morfológico y composicional de las muestras se ha utilizado microscopio electrónico de barrido (JEOL 7001) con un detector de energías dispersivas de rayos X (EDX).

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con el fin de clarificar el estudio realizado, la discusión de los resultados se ha dividido en varios apartados en función del método de síntesis empleado en cada caso.

### 3.1. Caracterización de las muestras obtenidas mediante el método "hot injection"

En la Figura 1 se muestran los difractogramas de rayos X de las muestras HI-1 (Fig. 1c), HI-2 (Fig.1b) y HI-3 (Fig.1a) antes de ser sometidas al tratamiento térmico de selenización. Se puede observar indicios en la formación de kesterita  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (JCPDS 26-0575) en las muestras HI-2 (Fig.1c) y HI-3(Fig.1a) antes de su posterior calcinación. Cabe destacar, que la muestra HI preparada con oleilamina y azufre elemental (Fig. 1c) goza de mejor reactividad, reflejada en la existencia de reflexiones más significativas de dicha fase.

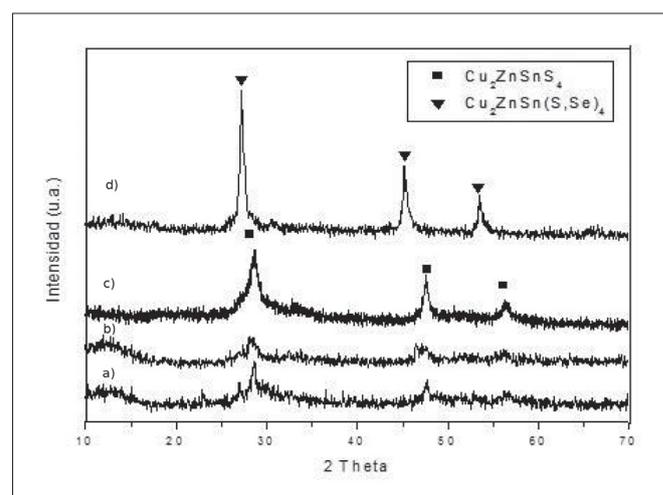


Figura 1. DRX de las muestras sintetizadas por hot-injection: (a) HI-3, (b) HI-2, (c) HI-1 sin tratamiento térmico y (d) HI-1 tratada a 500 °C.

El microanálisis composicional de la muestra HI-1 realizado mediante EDX (Tabla 1a) estima que las relaciones atómicas obtenidas experimentalmente de  $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})=0.88$  y  $\text{Zn}/\text{Sn}=1.35$  se acercan a las relaciones de partida. No obstante se detecta una ligera deficiencia de Sn. Tras la calcinación, la

TABLA 1. MICROANÁLISIS COMPOSICIONAL (EDX) DE LA MUESTRAS (A) HI-1 ANTES Y (B) DESPUÉS DEL TRATAMIENTO TÉRMICO.

Muestra HI-1	Atómico %					Relación Atómica	
	S %	Se %	Sn %	Zn %	Cu %	Cu/(Zn+Sn)	Zn/Sn
(a)	43.83	-	12.63	17.15	26.39	0.88	1.35
(b)	33.08	12.43	11.97	17.36	25.16	0.86	1.45

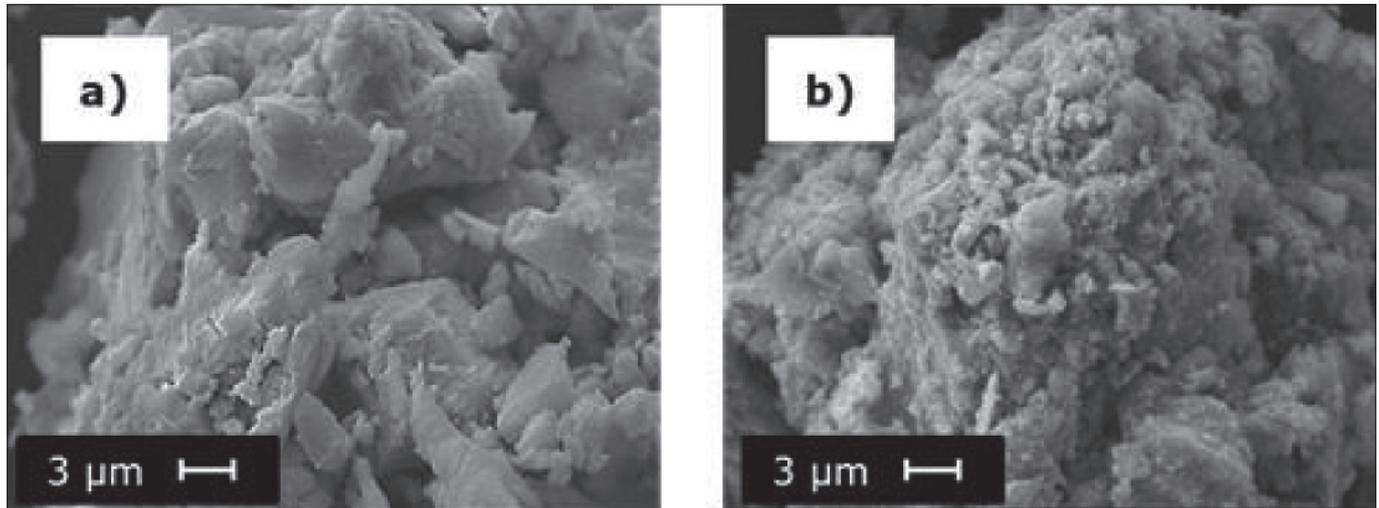


Figura 2. Micrografías de la muestra (a) HI-1 sin calcinar y (b) HI-1 tratada a 500 °C.

muestra HI-1 exhibe la posible formación de la solución sólida  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ , expresada a través del desplazamiento de las reflexiones correspondientes de la fase cristalina  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , lo que indica un aumento del volumen de la celda unidad y probable incorporación del Se en la estructura cristalina. Dicha introducción ha sido confirmada mediante el análisis elemental de la muestra realizado a través de EDX (Tabla 1).

En la Figura 2 se muestran las imágenes obtenidas a través del microscopio electrónico de barrido (MEB) de las partículas de la muestra HI-1 sin calcinar (a) y tras su tratamiento a 500 °C (b). En ambos casos se observa una morfología muy similar de aglomerados de partículas con dimensiones superiores a 40 µm. No se ha podido estimar el tamaño de partícula individual, debido a la sinterización de la muestra.

### 3.2. Caracterización de las muestras obtenidas mediante síntesis solvotermal

En la Figura 3 están representados los difractogramas de las muestras sintetizadas con etilenglicol (S-1) y etilendiamina (S-2) como disolventes. Para la muestra S-1 (Fig. 3a), se observan reflexiones que se podrían asociar a la fase  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . Sin embargo, después del tratamiento térmico de selenización (Fig. 3c) se observa la formación de la solución sólida de  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$  de acuerdo con la síntesis previamente diseñada. Dicho resultado se ha confirmado mediante EDX, expresando las relaciones atómicas entre cationes en la Tabla 2. Para la muestra S-2 (Fig. 3b), se detectan indicios de las reflexiones correspondientes a la fase  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , pero con mayor grado de amorfosidad. Tras su selenización (Fig. 3d) se observan reflexiones mayoritarias correspondientes a la fase  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (JCPDS 52-0868), lo que indica la sustitución de azufre por selenio. En este caso también se observa una cierta cantidad de fases secundarias como son  $\text{Cu}_2\text{Se}$  (JCPDS

3-65-2982) y  $\text{Cu}_2\text{SeS}$  (JCPDS 24-0377). Se puede concluir que el uso de etilendiamina en esta síntesis ha sido desfavorable, favoreciendo la aplicación de etilenglicol como disolvente óptimo.

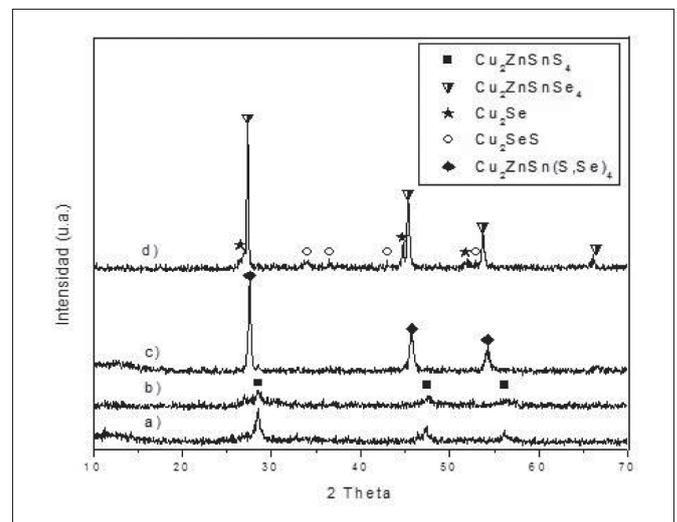


Figura 3. DRX de las muestras obtenidas por la vía solvotermal: (a) S-1 y (b) S-2 sin calcinar; (c) S-1 y (d) S-2 tratadas térmicamente a 500 °C.

En la Figura 4 se muestran las micrografías obtenidas mediante MEB de las muestras S-1 (Fig. 4 a, b) y S-2 (Fig. 4 c, d). Tal y como se puede observar, todas las muestras manifiestan una morfología semejante, expresada en partículas con tamaños entre 1-2 µm para las muestras sin calcinar y un ligero aumento en sus dimensiones tras el tratamiento térmico. Las muestras calcinadas a 500 °C presentan mayor grado de aglomeración debido a la sinterización (Fig. 4b, d).

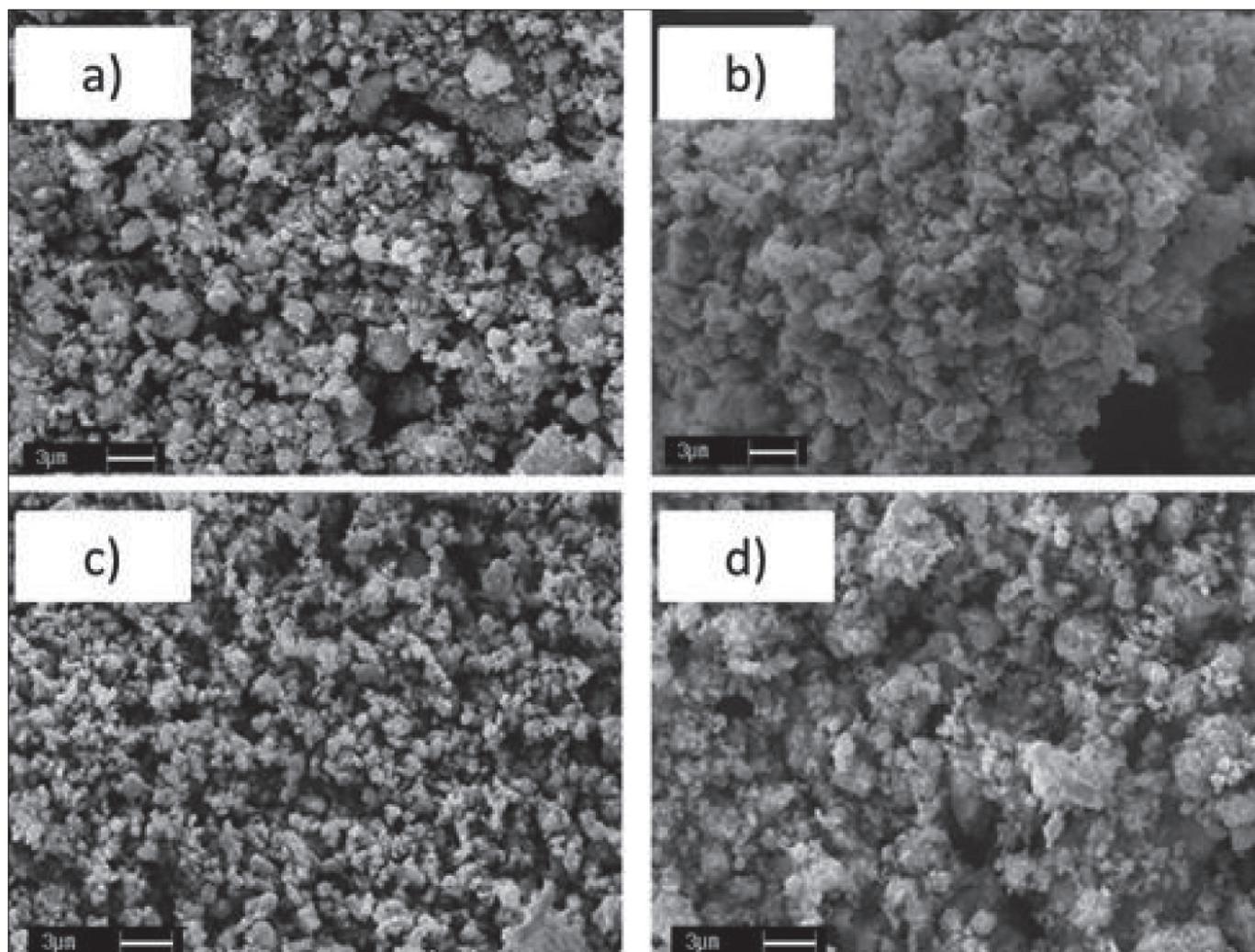


Figura 4. Micrografías de las muestras obtenidas mediante método solvotermal (a) S-1 sin tratar y (b) S-1 calcinada; c) S-2 sin tratar y d) S-2 calcinada.

TABLA 2. MICROANÁLISIS COMPOSICIONAL (EDX) DE LAS MUESTRAS SINTETIZADAS MEDIANTE EL MÉTODO SOLVOTERMAL. MUESTRAS: S-1 (A) SIN TRATAR Y (B) TRAS LA CALCINACIÓN; S-2 (C) SIN TRATAR Y (D) TRAS LA CALCINACIÓN.

Muestra		Atómico %					Relación Atómica	
		S %	Se %	Sn %	Zn %	Cu %	Cu/(Zn+Sn)	Zn/Sn
S-1	(a)	39.53	-	16.93	10.41	33.13	1.2	0.61
	(b)	17.10	24.50	12.76	15.32	30.31	1.07	1.2
S-2	(c)	45.88	-	12.23	8.36	33.53	1.62	0.68
	(d)	2.83	43.27	13.58	9.16	31.17	1.3	0.7

El microanálisis composicional de las muestras obtenidas mediante la síntesis solvotermal se detalla en Tabla 2. El material sintetizado con etilenglicol como disolvente (Tabla 2, S-1a) manifiesta un mayor grado de homogeneidad composicional respecto a los valores correspondientes al material obtenido mediante etilendiamina (Tabla 2, S-2c). Esta última revela una desviación de la relación estequiométrica inicial (Tabla 2). El resultado confirma la conclusión obtenida a través del análisis estructural mediante DRX (Fig. 3). Las composiciones de las muestras calcinadas (S-1b y S-2d) mantienen la misma secuencia de desvío como en los materiales no tratados.

#### 4. CONCLUSIONES

Se han desarrollado materiales de  $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$  con estructura kesterita mediante los métodos de síntesis "hot-injection" y solvotermal. El estudio realizado sobre la influencia del método de preparación en la formación y las propiedades del material deseado ha revelado que la vía "hot-injection" favorece la homogeneidad composicional, mientras que la metodología solvotermal beneficia la morfología del producto final.

El análisis de los parámetros durante el desarrollo de los materiales (tipos de disolventes y precursores empelados) ha

determinado que el empleo de oleilamina como disolvente y azufre elemental como fuente de azufre en la metodología "hot-injection" ha resultado en una mayor cristalinidad y reactividad del sistema. Los distintos disolventes utilizados en la síntesis solvotermal dan preferencia al uso de etilenglicol demostrando la formación de la fase deseada ( $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ ), mientras que el empleo de etilendiamina ha indicado una reacción incompleta y la presencia de fases secundarias.

## REFERENCIAS

- Jackson, P.; Hariskos, D.; Lotter, E.; Paetel, S.; Wuerz, R.; Menner, R.; Wischmann, W.; Powalla, M.; (2011): New world record efficiency for  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  thin-film solar cells beyond 20 %, *Prog. Photovoltaics*, 19: 894-897. <http://dx.doi.org/10.1002/pip.1078>
- Virolainen, S.; Ibane, D.; Paatero, E.; (2011): Recovery of indium from indium tin oxide by solvent extraction, *Hydrometallurgy*, 107: 56-61. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.01.005>
- Guo, Q.; M. Ford, G.; Yang, W.C.; Walker, B. C.; Stach, E. A.; Hillhouse, H. W.; and Agrawal, R.; (2010): Fabrication of 7.2 % Efficient CZTSSe Solar Cells Using CZTS Nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.*, 132: 17384-17386. <http://dx.doi.org/10.1021/ja108427b>
- Zhou, Y.L.; Zhou, W.H.; Du, Y.F.; Li, M.; Wu, S.X.; (2011): Sphere-like kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanoparticles synthesized by a facile solvothermal method, *Mater Lett.*, 65: 1535-1537. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2011.03.013>
- Wei, M.; Du, Q.; Wang, D.; Liu, W.; Jiang, G.; Zhu, C.; (2012): Synthesis of spindle-like kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanoparticles using thiourea as sulfur source, *Mater Lett.*, 79: 177-179. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2012.03.080>
- Wei, H.; Guo, W.; Sun, Y.; Yang, Z.; Zhang, Y.; (2010): Hot-injection synthesis and characterization of quaternary  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  nanocrystals, *Mater Lett.*, 64: 1424-1426. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2010.03.034>
- Cao, M.; Shen, Y.; (2011): A mild solvothermal route to kesterite quaternary  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanoparticles, *J. Cryst. Growth*, 318: 1117-1120. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.10.071>
- Ramasamy, K.; Malik, M.A.; O'Brien, P.; (2012): Routes to copper zinc tin sulfide  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  a potential material for solar cells, *Chem. Commun.*, 48: 5703-5714. <http://dx.doi.org/10.1039/c2cc30792h>
- Mitzi, D.B.; Gunawan, O.; Todorov, T.K.; Wang, K.; Guha, S.; (2011): The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 95: 1421-1436. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2010.11.028>
- Siebentritt, S.; Schorr, S.; (2012): Kesterites-a challenging material for solar cells, *Prog. Photovoltaics*, 20: 512-519. <http://dx.doi.org/10.1002/pip.2156>
- Guo, Q.; Hillhouse, W.; Agrawal, R.; (2009): Synthesis of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  Nanocrystal Ink and Its Use for Solar Cells, *J. Am. Chem. Soc.*, 131: 11672-11673. <http://dx.doi.org/10.1021/ja904981r>
- Shavel, A.; Albiol, J.; Cabot, A.; (2010): Synthesis of Quaternary Chalcogenide nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.*, 132: 4514-4515. <http://dx.doi.org/10.1021/ja909498c>
- Steinhagen, C.; Panthani, M.G.; Akhavan, V.; Goodfellow, B.; Koo, B.; and Korgel, B. A.; (2009): Synthesis of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  Nanocrystals for Use in Low-Cost Photovoltaics, *J. Am. Chem. Soc.*, 131: 12554-12555. <http://dx.doi.org/10.1021/ja905922j>
- Todorov, T.K.; Reuter, K.B.; Mitzi, D.B.; (2010): High-efficiency solar cell with Earth-abundant liquid-processed absorber, *Adv. Mater.*, 22: E156-159. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200904155>
- Tampo, H.; Makita, K.; Komaki, H.; Yamada, A.; Furue, S.; Ishizuka, S.; Shibata, H.; Matsubara, K.; Niki, S.; (2014): Composition control of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -based solar cells grown by coevaporation, *Thin Solid Films*, 55: 27-31. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.11.078>
- Seol, J.S.; Lee, S.Y.; Lee, J. C.; Nam, H.D.; Kim, K.H.; (2003): Electrical and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films prepared by rf magnetron sputtering process, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 75: 155-162. [http://dx.doi.org/10.1016/S0927-0248\(02\)00127-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-0248(02)00127-7)
- Jimbo, K.; Kimura, R.; Kamimura, T.; Yamada, S.; Maw, W.S.; Araki, H.; Oishi, K.; Katagiri, H.; (2007):  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -type thin film solar cells using abundant materials, *Thin Solid Films*, 515: 5997-5999. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2006.12.103>
- Tanaka, T.; Nagatomo, T.; Kawasaki, D.; Nishio, M.; Guo, Q.; Wakahara, A.; Yoshida, A.; Ogawa, H.; (2005): Preparation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films by hybrid sputtering, *J. Phys. Chem. Solids*, 66: 1978-1981. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpcs.2005.09.037>
- Moholkar, A.V.; Shinde, S.S.; Agawane, G.L.; Jo, S.H.; Rajpure, K.Y.; Patil, P.S.; Bhosale, C.H.; Kim, J.H.; (2012): Studies of compositional dependent CZTS thin film solar cells by pulsed laser deposition technique: An attempt to improve the efficiency, *J. Alloy. Compd.*, (544): 145-151. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.07.108>
- Kurihara, M.; Berg, D.; Fischer, J.; Siebentritt, S.; Dale, P.J.; (2009): Kesterite absorber layer uniformity from electrodeposited pre-cursors, *Phys. Status Solidi (c)*, 6: 1241-1244. <http://dx.doi.org/10.1002/pssc.200881154>
- Kamoun, N.; Bouzouita, H.; Rezig, B.; (2007): Fabrication and characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films deposited by spray pyrolysis technique, *Thin Solid Films*, 515: 5949-5952. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2006.12.144>
- Tanaka, K.; Moritake, N.; Uchiki, H.; (2007): Preparation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films by sulfurizing sol-gel deposited precursors, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, (91): 1199-1201. doi:10.1016/j.solmat.2007.04.012
- Kumar, Y.B.K.; Bhaskar, P.U.; Babu, G.S.; Raja, V.S.; (2010): Effect of copper salt and thiourea concentrations on the formation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films by spray pyrolysis, *Phys. Status Solidi A*, 207: 149-156. <http://dx.doi.org/10.1002/pssa.200925194>
- Ghorpade, U.; Suryawanshi, M.; Shin, S. W.; Gurav, K.; Patil, P.; Pawar, S.; Hong, C. W.; Kim, J.H.; and Kolekar, S.; (2014): Towards environmentally benign approaches for the synthesis of CZTSSe nanocrystals by a hot injection method: a status review, *Chem. Commun.*, 50: 11258-11273. <http://dx.doi.org/10.1039/C4CC03176H>
- Riha, S.C.; Parkinson, B.A.; Prieto, A.L.; (2009): Solution-Based Synthesis and Characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  Nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.*, 131: 12054-12055. <http://dx.doi.org/10.1021/ja9044168>
- Xie, W.; Jiang, X.; Zou, C.; Li, D.; Zhang, J.; Quan, J.; Shao, L.; (2012): Synthesis of highly dispersed  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanoparticles by solvothermal method for photovoltaic application, *Physica E*, 45: 16-20. <http://dx.doi.org/10.1016/j.physe.2012.05.022>
- Hsu, W.H.; Hsiang, H.I.; Chang, Y.L.; Ray, D.T.; Yen, F.S.; (2011): Formation Mechanisms of  $\text{Cu}(\text{In}_0.7\text{Ga}_0.3)\text{Se}_2$  Nanocrystallites Synthesized Using Hot-Injection and Heating-Up Processes, *J. Am. Ceram. Soc.*, 94: 3030-3034. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04488.x>

Recibido: 09/04/2014

Recibida versión corregida: 10/09/2014

Aceptado: 23/09/2014