



Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,  
l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile



*Ministero dello Sviluppo Economico*

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Caratterizzazione ottica di film di  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS)

*M. Capizzi, A. Polimeni, M. Valentini*



SAPIENZA  
UNIVERSITÀ DI ROMA

Report RdS/2010/162

CARATTERIZZAZIONE OTTICA DI FILM DI  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS)

M. Capizzi, A. Polimeni, M. Valentini

Università di Roma "La Sapienza" - Dipartimento di Fisica

Settembre 2010

Report Ricerca Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione e fonti energetiche

Tema: Sviluppo di tecnologie avanzate per componenti fotovoltaici innovativi

Responsabile Tema: Paola Delli Veneri, ENEA

## Introduzione

I campioni di CZTS sono stati cresciuti tramite un processo a due fasi: la prima fase consiste nella deposizione per evaporazione di un precursore composto da 3 strati sovrapposti contenenti i 3 metalli Zn, Sn, e Cu in proporzioni opportune. In una seconda fase è stato effettuato un *annealing* del precursore in vapori di zolfo per trasformare il campione nel composto voluto. Si noti che la regione di stabilità del CZTS è abbastanza ridotta e piccole deviazioni di stechiometria dell'ordine del 3–4 % sono sufficienti a creare precipitati di fasi spurie.

Poiché il controllo delle concentrazioni relative dei tre metalli e della formazione della fase  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  voluta è un punto di fondamentale importanza per la crescita del composto finale, sono state effettuate misure di spettroscopia Raman, di riflettenza (R), e di trasmittanza (T). Misure di fotoluminescenza, PL, sono state invece effettuate per determinare tipo e concentrazione dei difetti del materiale.

In questa relazione presenteremo una breve rassegna dei risultati ottenuti in letteratura mediante misure di spettrofotometria, Raman e PL nel CZTS. Tale rassegna è seguita dai risultati sperimentali da noi ottenuti sui campioni forniti dall'ENEA.

## Rassegna dei risultati di letteratura

### Spettrofotometria

La conoscenza delle costanti ottiche del CZTS e del CZTSe è al momento molto limitata e in letteratura sono riportati valori molto diversi per la gap del materiale.

Per quanto riguarda il CZTS, esiste una sola misura di trasmittanza eseguita su monocristalli cresciuti per "horizontal gradient freezing". Tale misura fornisce una gap di 1.39 eV a temperatura ambiente [1], valore abbastanza basso confermato da misure di fotoluminescenza [2] che discuteremo in seguito.

Le numerose misure sui film sottili non permettono di determinare in modo chiaro il valore della gap o l'eventuale presenza di fasi spurie nel materiale. L'andamento sperimentale del prodotto del coefficiente di assorbimento  $\alpha$  per l'energia del fotone E, infatti, non mostra andamenti ben definiti al variare dell'energia E, e  $\alpha(E)$  dipende fortemente dalla stechiometria del materiale.

A titolo di esempio, riportiamo in Fig. 1 i dati ottenuti da ricercatori dell'IBM su film sottili CZTS di diversa stechiometria [3].

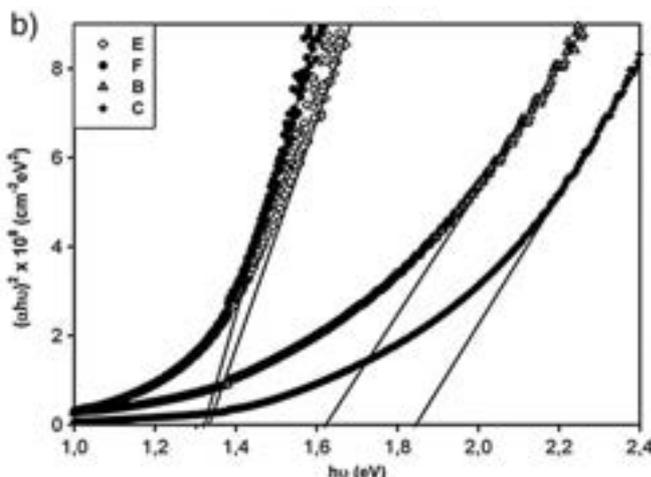


Figura 1: Andamento di  $(E\alpha)^2$  vs E

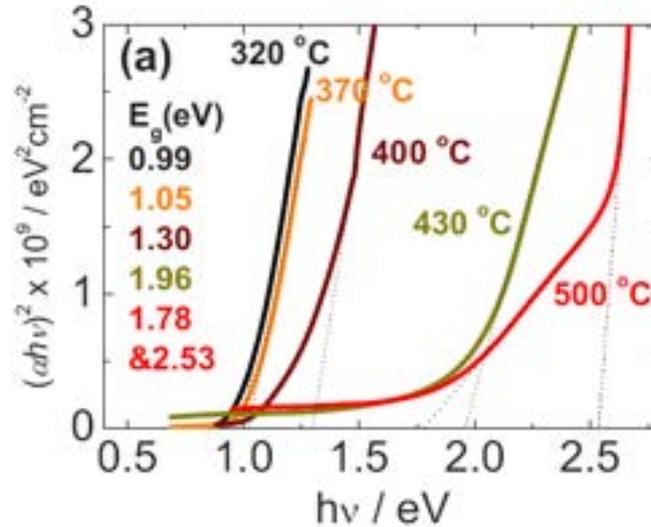
I diversi valori della gap ottenuti per estrapolazione degli andamenti lineari di  $(\alpha E)^2$  con E sono stati attribuiti dagli autori alla presenza di diverse concentrazioni di fasi spurie di ZnS, riportate in

Reference	Product elemental ratios by EDX <sup>a</sup>		
	Cu/Zn+Sn	Zn/Sn	S/metals
F	0.7	0.9	1.1
E	1.0	1.0	0.8
B	0.9	1.2	1.1
C	1.0	1.2	1.0

Tabella 1: risultati EDX dei campioni ottenuti

Tabella 1.

Un analogo andamento è stato osservato anche nelle misure in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (CZTSe), riportate in Fig. 2 [4]. In tal caso la gap del composto puro è circa 1 eV ma può aumentare fino a 2.53 eV all'aumentare dell'eccesso di Zn che forma una fase spuria di ZnSe, che non può essere distinta dal CZTSe tramite i raggi X ma viene rilevata da misure Auger..



**Figura 2:** Andamento di  $(E\alpha)^2$  vs E per film sottili di CZTSe, ottenuti a diverse temperature del substrato.

È interessante notare, che la presenza di ZnSe non viene rilevata neanche dalle misure di spettroscopia Raman a causa di una distribuzione disomogenea di questa fase all'interno del materiale, con un accumulo sul retro del film, dove la luce di eccitazione del Raman non è in grado di arrivare [4].

### Spettroscopia Raman

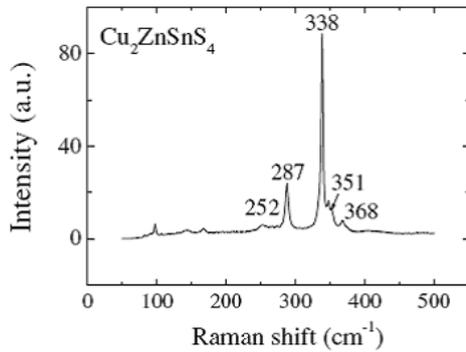
La spettroscopia Raman è stata fortemente utilizzata per caratterizzare il  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  (CIS) in fase di crescita [5], in quanto strati sottili di CIS possono avere due diversi ordinamenti: tipo calcopirite o tipo Cu-Au, con energie dei fononi (e risonanze Raman) molto diverse (e diverse prestazioni fotovoltaiche).

Nel caso del CZTS, anche se non ci sono diversi ordinamenti strutturali, la spettroscopia Raman può fornire informazioni utili alla determinazione della composizione del materiale. Usando la teoria dei gruppi e conoscendo la struttura cristallina del CZTS [di tipo Kesterite, appartenente al gruppo spaziale  $I\bar{4}$ ] è possibile stabilire infatti numero e simmetria dei modi di vibrazione Raman attivi al punto  $\Gamma$  ( $k=0,0,0$ ):  $3A + 7B + 7E_1 + 7E_2$ .

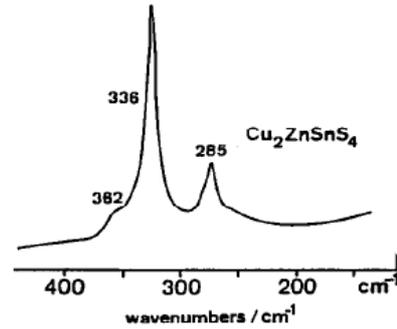
Caratterizzazioni del CZTS mediante spettroscopia Raman non permettono però ancora una attribuzione univoca dei modi dei picchi fononici osservati, anche se in generale i segnali più intensi dello spettro Raman vengono attribuiti ai modi di vibrazione totalsimmetrici (A). In particolare, in strutture simil-calcopirite il segnale più intenso a circa  $300 \text{ cm}^{-1}$  è attribuito ai modi di vibrazione totalsimmetrici dello zolfo [6].

Inoltre, i risultati di misure su polveri monocristalline di CZTS [7] riportati in Fig. 3 sono molto simili a

quelli ottenuti su di un campione policristallino [8] riportati in Fig. 4.

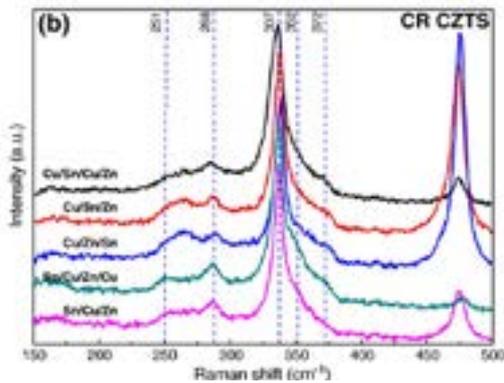


**Figura 3:** Spettro Raman a temperatura ambiente di polvere monocristallina di CZTS

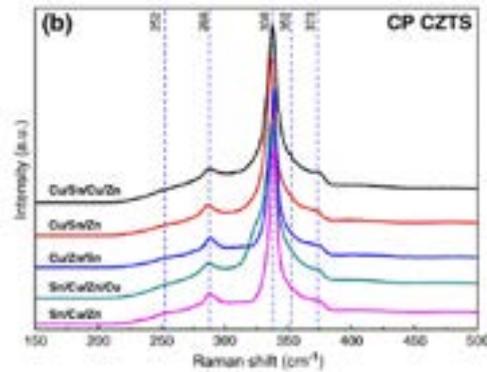


**Figura 4:** Spettro Raman del  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

La spettroscopia Raman è stata usata anche allo scopo di indagare gli effetti della stechiometria nel CZTS [9]. Nello specifico, sono stati analizzati campioni con eccesso (Cu-rich, CR in Fig. 5) o difetto (Cu-poor, CP in Fig. 6) di rame allo scopo di verificare la presenza di fasi spurie. Il picco a  $475 \text{ cm}^{-1}$  attribuito al  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  è presente solo nel campione ricco in rame, e viene facilmente rimosso da un *etching* in cianuro.



**Figura 5:** Misure di Raman scattering su film sottili di CR-CZTS



**Figura 6:** Misure di Raman scattering su film sottili di CP-CZTS

È dunque possibile individuare e assegnare più o meno univocamente i segnali relativi al CZTS e ad altre fasi spurie o prodotti intermedi di reazione, in modo da avere una caratterizzazione del materiale. Le principali righe fononiche sono indicate nella Tabella 2 sottostante.

Sample	Raman Shift ( $\text{cm}^{-1}$ )
CZTS	368, 338, 287, 257
ZnS	350, 274
$\text{Cu}_2\text{SnS}_3$	336-337, 351, 303, 355
$\text{Cu}_3\text{SnS}_4$	295, 318, 348
$\text{Cu}_{2-x}\text{S}$	475
SnS	160, 190, 220
$\text{Sn}_2\text{S}_3$	304
$\text{SnS}_2$	315

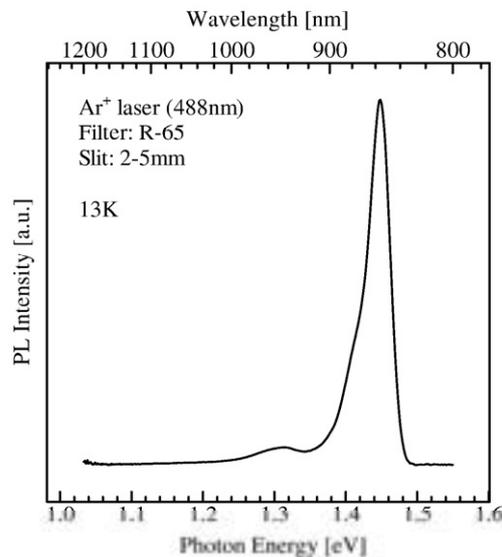
**Tabella 2**

## Fotoluminescenza

Il primo lavoro sulla fotoluminescenza di due cristalli singoli di CZTS, uno stechiometrico (CZTS1) e uno povero in zolfo (CZTS2), è piuttosto recente [10]. Su entrambi i campioni gli spettri di fotoluminescenza evidenziano un solo picco a circa 1.3 eV, molto più intenso nel campione con deficit di zolfo, e attribuito alle vacanze di zolfo. In particolare, lo studio dello spostamento del picco in funzione della temperatura suggerisce che la transizione osservata sia dovuta alla ricombinazione tra tale vacanza (donore, D) e un accettore (A) non specificato.

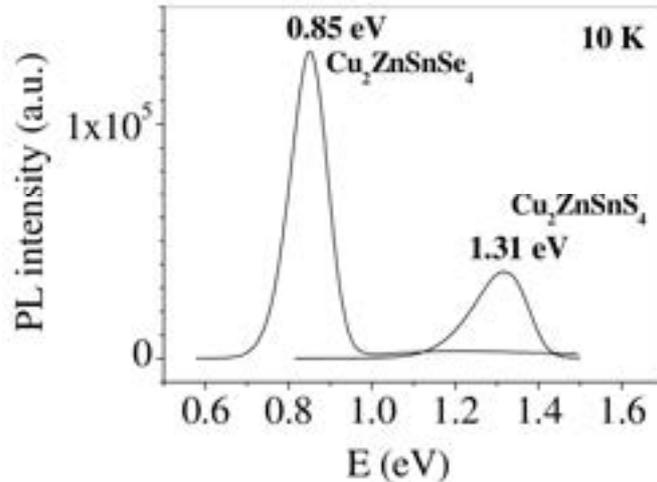
Risultati sostanzialmente analoghi sono stati ottenuti in seguito, anche su film policristallini per applicazioni fotovoltaiche [11].

In Fig. 7 è mostrato uno spettro di fotoluminescenza a 13 K di un film epitassiale di  $\text{Cu}_{2.06}\text{Zn}_{1.09}\text{Sn}_{0.84}\text{S}_{4.03}$  cresciuto su Si (100) a 500 °C [12]. Il picco debole a 1.31 eV è probabilmente lo stesso osservato in Ref. 10. Sia questo picco che quello più intenso a 1.45 eV si muovono verso energie più alte all'aumentare della potenza di eccitazione, per cui vengono entrambi attribuiti dagli autori a ricombinazione di coppie donore-accettore, DAP.



**Figura 7:** Spettro di fotoluminescenza del  $\text{Cu}_{2.06}\text{Zn}_{1.09}\text{Sn}_{0.84}\text{S}_{4.03}$  su Si (100) a 500°C

Altre misure di PL a 10 K, su polveri monocristalline [7], sono riportate in Fig. 8. Esse mostrano un picco a 1.31 eV, che non viene però attribuito a DAP in quanto la variazione dell'energia del picco con la potenza di eccitazione è molto grande (15 meV per decade di eccitazione). Una ricombinazione banda-coda viene in tal caso suggerita come meccanismo alternativo di ricombinazione, analogamente a quanto riportato in altri materiali ternari [13].

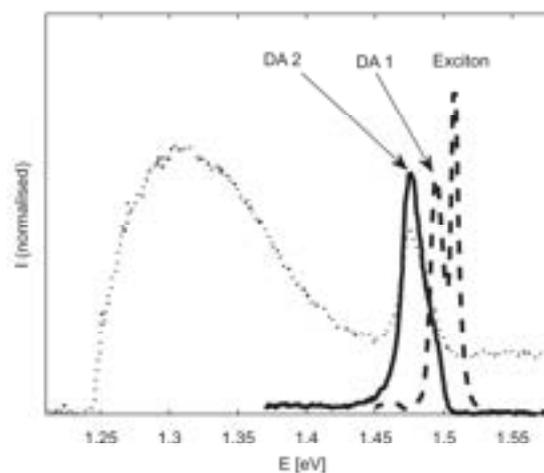


**Figura 8:** Spettro PL su polvere monocristallina di  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  e  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

La dipendenza dello spettro di fotoluminescenza dalla qualità dei film di CZTS è stata infine studiata [14] su cristalli singoli di Kesterite ottenuti per *iodine vapor phase transport method*, con la seguente stechiometria:

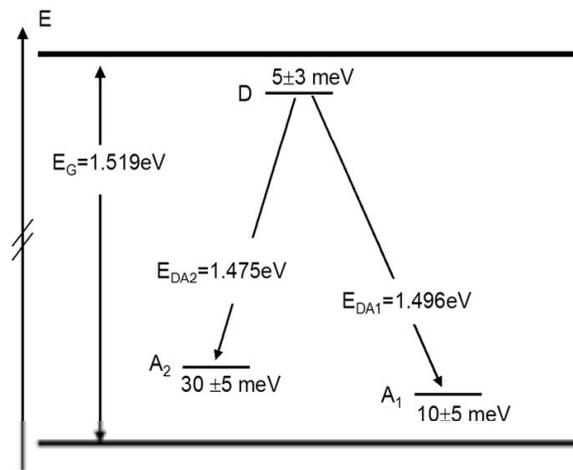
$$\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) = 1.2, \quad \text{Zn}/\text{Sn} = 0.84, \quad \text{S}/(\text{metals}) = 0.88.$$

Gli spettri, misurati alla temperatura di 10 K e riportati in Fig. 9, mostrano quattro picchi a 1.509 eV, 1.496 eV, 1.475 eV e 1.33 eV. Il primo picco viene identificato con la ricombinazione dell'eccitone, mentre il secondo picco, DA1, e il terzo picco, DA2, sono attribuiti a una ricombinazione DAP. L'ultimo picco a 1.33 eV, che non viene discusso ma sulla base ai lavori precedenti può essere dovuto alla ricombinazione DAP o a quella difetto-coda di banda, cresce in intensità relativa al diminuire della qualità dei campioni.



**Figura 9:** Spettri PL di tre diversi campioni a 10 K, "Exciton" indica luminescenza eccitonica, 'DA 1' and 'DA 2' indicano luminescenza dovuta a transizioni donore-accettore.

Sulla base di questi risultati è stato proposto [14] il diagramma energetico mostrato in Fig 10:

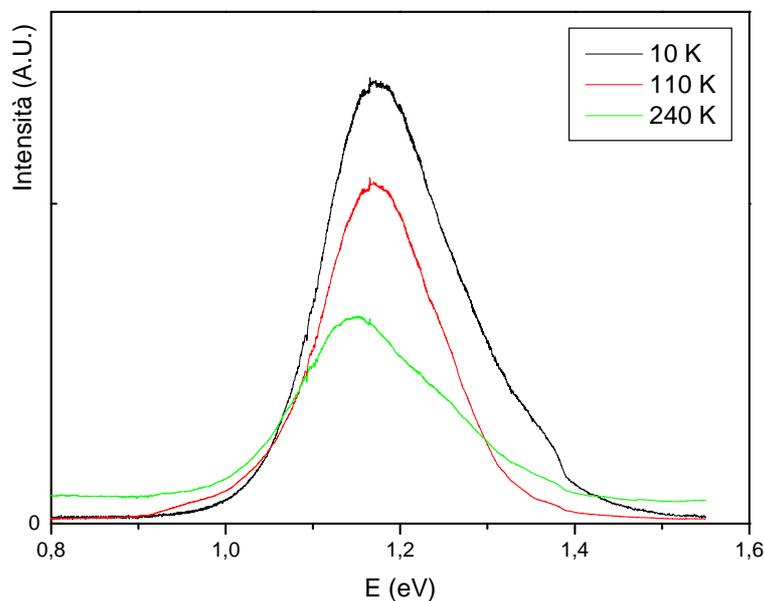


**Figura 10:** Modello di ricombinazione dei difetti per il  $\text{Cu}_2\text{SnZnS}_4$

Estrapolazioni ad alta temperatura suggeriscono anche che la gap del CZTS a temperatura ambiente sia di circa  $1.43\text{ eV}$ .

## Caratterizzazione ottica dei campioni ENEA

Come anticipato, in questa fase del progetto l'obiettivo principale è stato lo studio della corretta stechiometria del materiale e la determinazione di eventuali fasi spurie nei campioni di CZTS mediante misure ottiche. In questo contesto le misure di fotoluminescenza hanno un'importanza secondaria rispetto alle informazioni che possono essere ottenute dagli spettri Raman. Pertanto sono state effettuate solo delle misure preliminari di PL su un campione tipico (K25) al solo fine di controllare la forma dello spettro. I risultati riportati in Fig. 11 mostrano una sola banda larga, con energia di picco a 1.2 eV, proveniente da uno o più difetti del materiale, mentre non si notano picchi eccitonici ben distinti a energie maggiori in grado di fornire informazioni sulla gap del materiale.



**Figura 11:** Spettri PL del campione K25 a 240 K, 110 K e 10 K.

Un uso sistematico della PL è demandato a una seconda fase del lavoro, una volta ottimizzata la crescita e la stechiometria del materiale mediante misure di spettroscopia Raman e di spettrofotometria, affiancate da misure di *X-Ray diffraction* (XRD) volte a indagare le proprietà strutturali e composizionali dei campioni. A tal proposito ricordiamo che il CZTS ha uno spettro XRD indistinguibile da quello dello ZnS (usato nei precursori), motivo per cui è necessario ricorrere all'analisi dello spettro Raman che invece permette di discriminare i due composti.

Le misure di Riflettanza e Trasmittanza sono state effettuate utilizzando uno spettrofotometro Perkin Elmer Lambda-9 munito di sfera integratrice. Il micro-Raman utilizzato è un HORIBA Jobin Yvon, equipaggiato con un laser He-Ne ( $\lambda=632.8$  nm), un filtro notch ed una CCD raffreddata per effetto Peltier. Lo schema ottico dell'apparato Raman è riportato in Fig. 12.

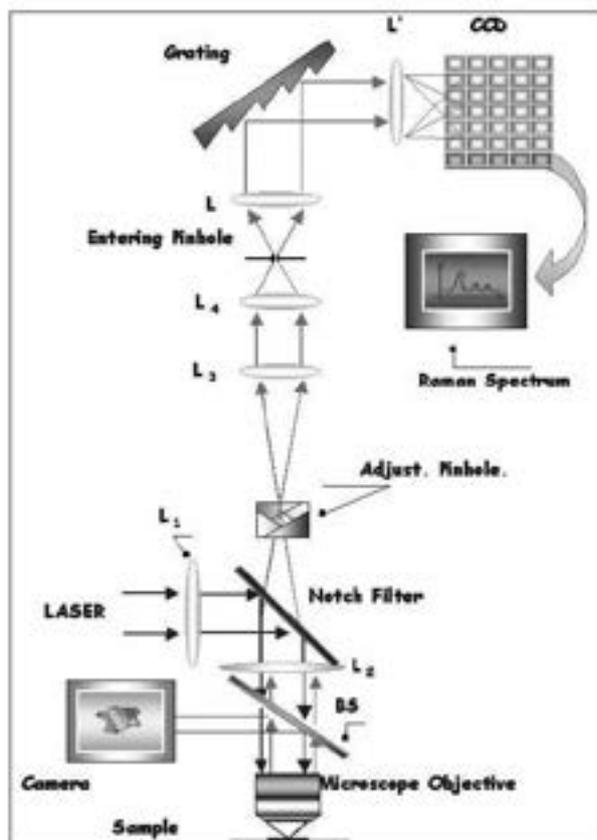


Figura 12: Schema ottico dell'apparato Raman.

Condizioni sperimentali delle misure Raman:

Reticolo 1800 righe/mm (centrato a  $600\text{ cm}^{-1}$ )  
 Hole  $100\ \mu\text{m}$   
 Obiettivo 20X  
 Statistica 120sec x 3  
 Filtro D03.

La configurazione di back-scattering utilizzata richiede l'uso di un filtro notch per abbattere il segnale del laser di eccitazione. Pertanto tale configurazione non consente di misurare fononi di bassa energia, ma permette invece di misurare campioni opachi e film sottili, quali quelli dei nostri campioni di CZTS.

Gli spettri dei campioni K11 e K16 ottenuti da diversi precursori (rispettivamente da R231 e R237) sono riportati in Fig. 13. La presenza della fase cercata (CZTS) è testimoniata da alcuni intensi picchi caratteristici, come pure la presenza di  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  nel K16 e la presenza più consistente di fasi  $\text{Sn}_x\text{S}_y$  e/o  $\text{SnS}_2$  nel K11; queste due ultime fasi non sono facilmente distinguibili, e verranno nel seguito indicate genericamente con  $\text{Sn}_x\text{S}_y$ .

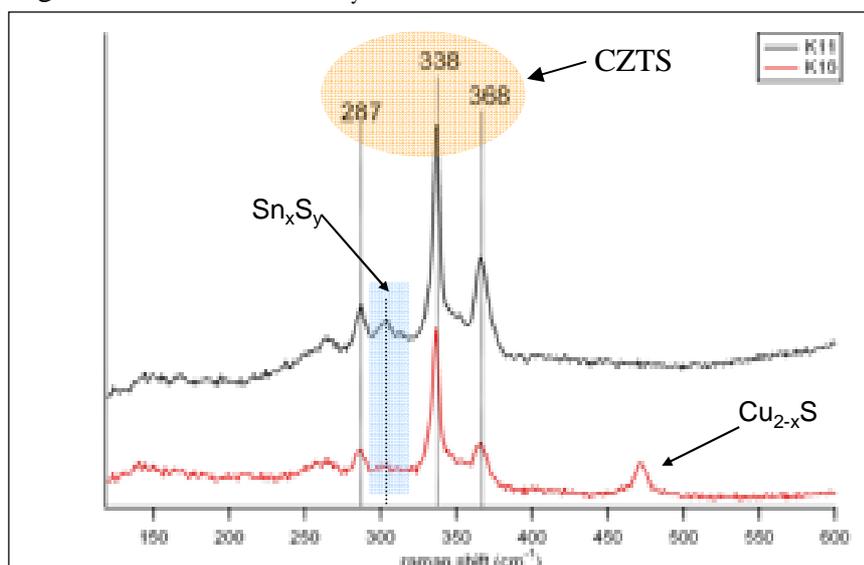
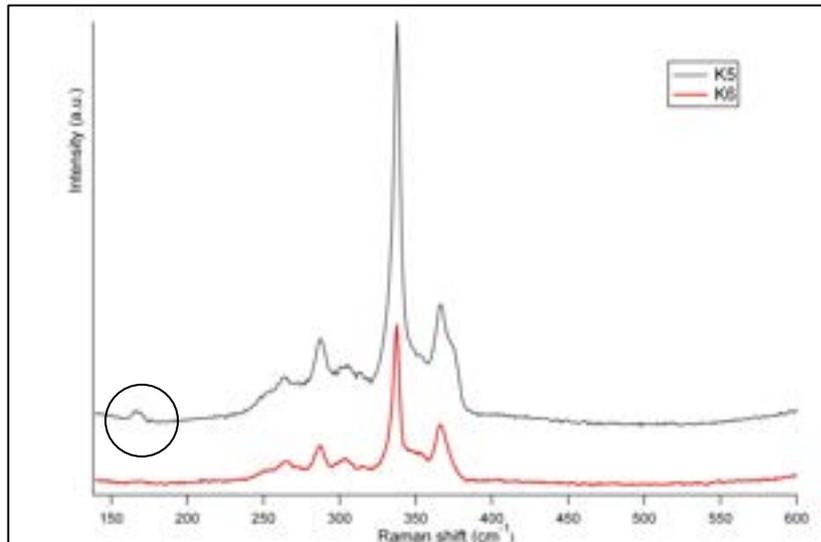


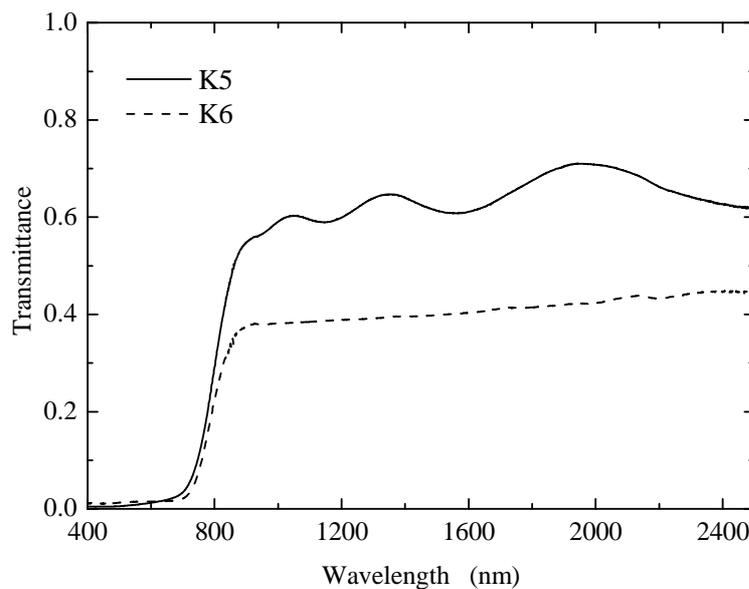
Figura 13: Confronto degli spettri Raman di K11 e K16.

La spettroscopia Raman ha evidenziato la minimizzazione della fase spuria del SnS, come indicato dalla scomparsa di un segnale, attribuito a tale fase, a seguito alla calibrazione dei “tooling-factor” del misuratore di spessore utilizzato durante le evaporazioni. La figura 14 mostra gli spettri dei campioni K5 e K6, ottenuti rispettivamente prima e dopo questa calibrazione. Nel campione K5 è presente un picco a  $170\text{ cm}^{-1}$ , attribuito al SnS, che scompare nel campione K6, come confermato anche da una analisi XRD.



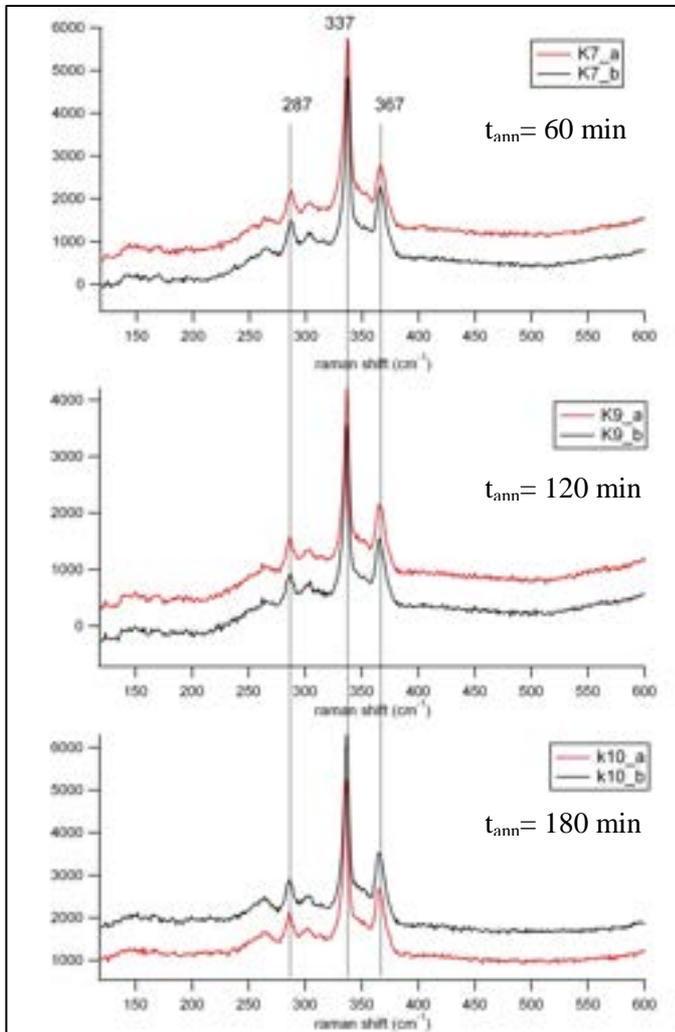
**Figura 14:** Spettri Raman dei campioni K5 e K6

Pur tuttavia, i dati di spettrofotometria mostrati in Fig. 15 indicano un notevole abbassamento della trasmittanza e la scomparsa delle frange d'interferenza nel campione K6, fenomeni possibilmente dovuti a una maggiore rugosità superficiale responsabile di fenomeni di scattering (e/o alla presenza di altre fasi spurie che aumentano l'assorbimento del film).



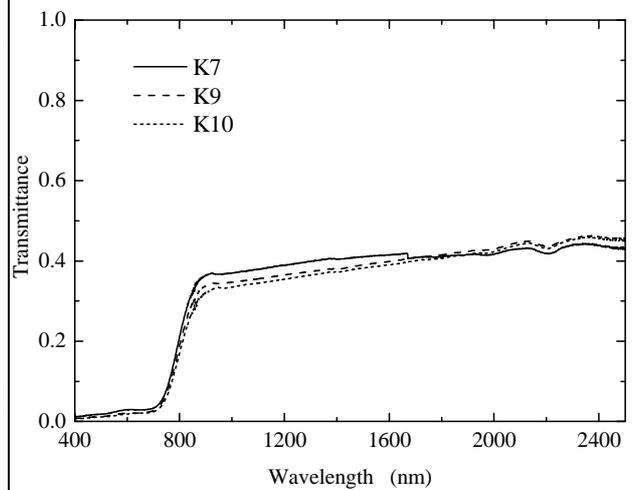
**Figura 15:** Misure di Trasmittanza dei campioni K5 e K6

Una ulteriore ottimizzazione del tooling-factor ha portato al precursore R225 da cui derivano i campioni K7, K9 e K10, tra loro differenti per il tempo di annealing ( $t_{ann}$ ) del processo di solforizzazione. La buona omogeneità dei film è stata verificata con misure Raman in diverse zone del campione.



**Figura 16.** Spettri Raman dei campioni K7, K9 e K10

I 3 spettri Raman in Fig. 16 mostrano chiaramente i picchi caratteristici del CZTS, con tracce di altre fasi spurie quali ZnS (picchi a 350 e 275  $\text{cm}^{-1}$ ) e  $\text{Sn}_x\text{S}_y$  (picco a 300  $\text{cm}^{-1}$ ). Gli spettri di trasmittanza dei 3 campioni, mostrati in Fig. 17, sono praticamente identici e continuano a indicare un basso valore di T (circa 40%) e l'assenza di frange d'interferenza sotto gap.



**Figura 17:** Misure di trasmittanza dei campioni K7, K9 e K10

Il precursore seguente (R231) è stato preparato raddoppiando lo spessore. La successione di ZnS, Sn e Cu è stata replicata 2 volte allo scopo di analizzare gli effetti dello spessore e del mescolamento dei componenti. Da questo precursore sono stati preparati i campioni K11 e K12 che differiscono ancora per il tempo di annealing ( $t_{ann}$ ) a 550° (1 ora per K11 e 2 ore per K12). Gli spettri Raman di questi campioni, mostrati in Fig.18, non differiscono dai precedenti. Oltre al CZTS si notano ancora tracce di ZnS e  $\text{Sn}_x\text{S}_y$ . La trasmittanza del campione K12, riportata in Fig. 19, invece mostra un valore sensibilmente maggiore rispetto a quella del campione K11. Tale effetto può essere ragionevolmente attribuito all'evaporazione di fasi spurie, in quanto il  $t_{ann}$  è doppio, o a

un miglioramento della morfologia del campione, con diminuzione degli effetti di scattering.

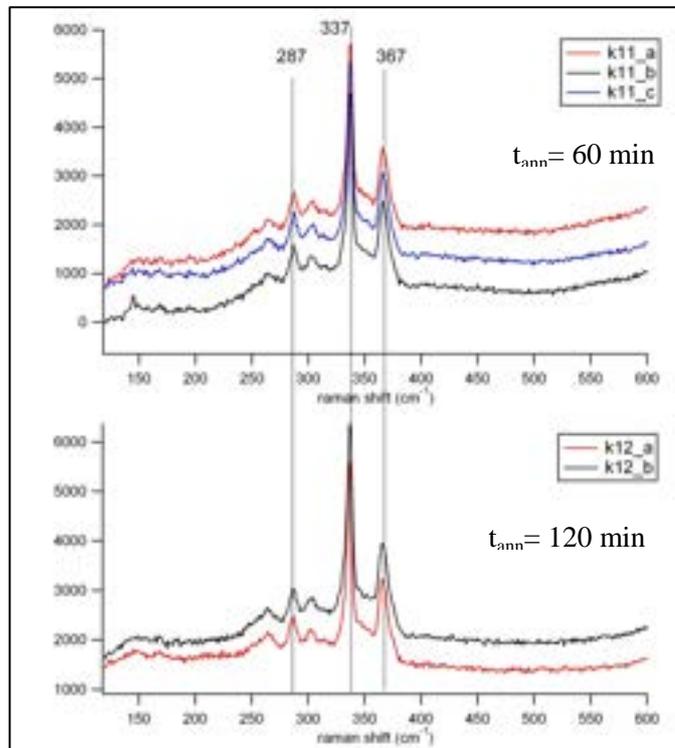


Figura 18.: Spettri Raman dei campioni K11 e K12

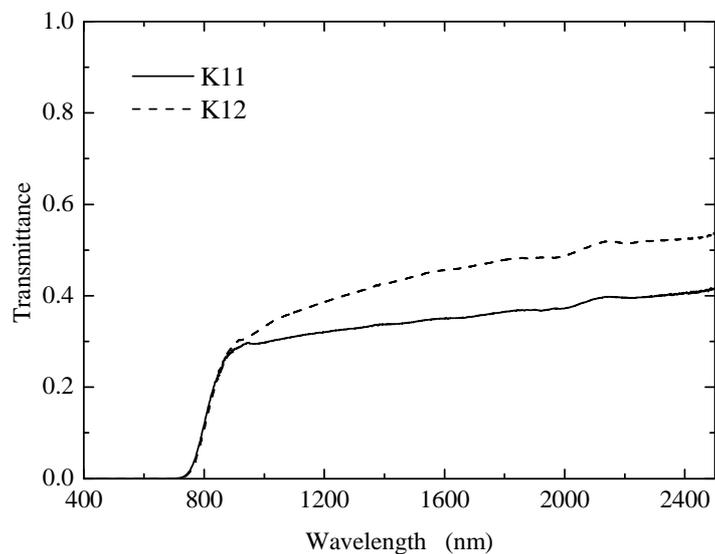
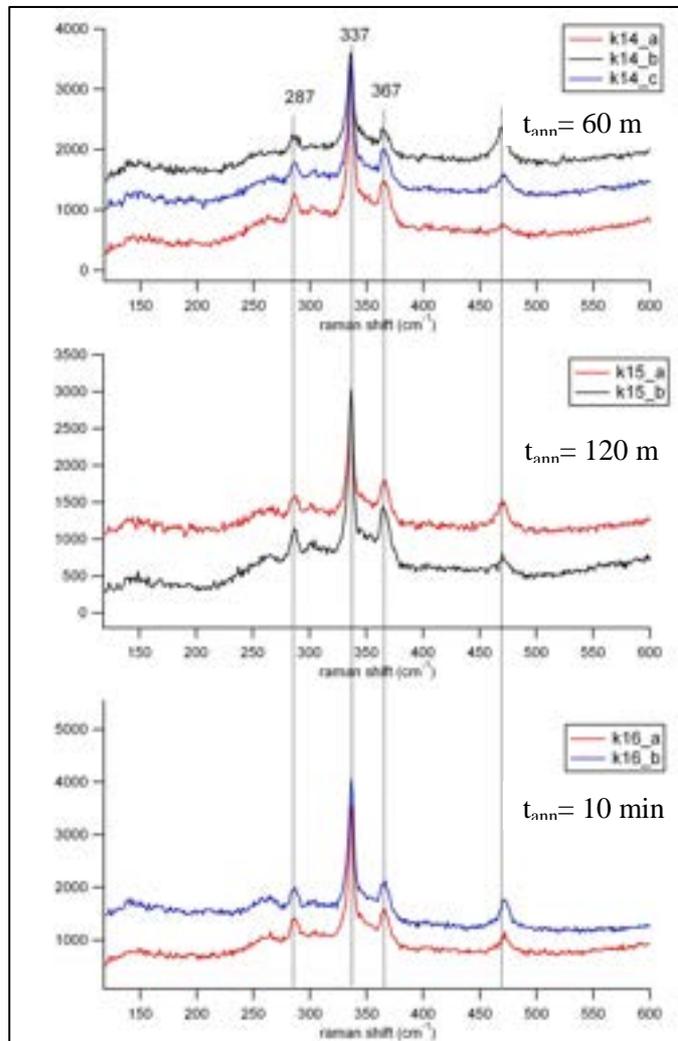


Figura 19: Misure di trasmittanza dei campioni K11 e K12

Gli effetti stechiometrici dovuti ad un diverso ordine dei componenti sono stati analizzati per il precursore R237 evaporando nell'ordine ZnS, Cu e Sn, ossia invertendo gli ultimi due metalli. I

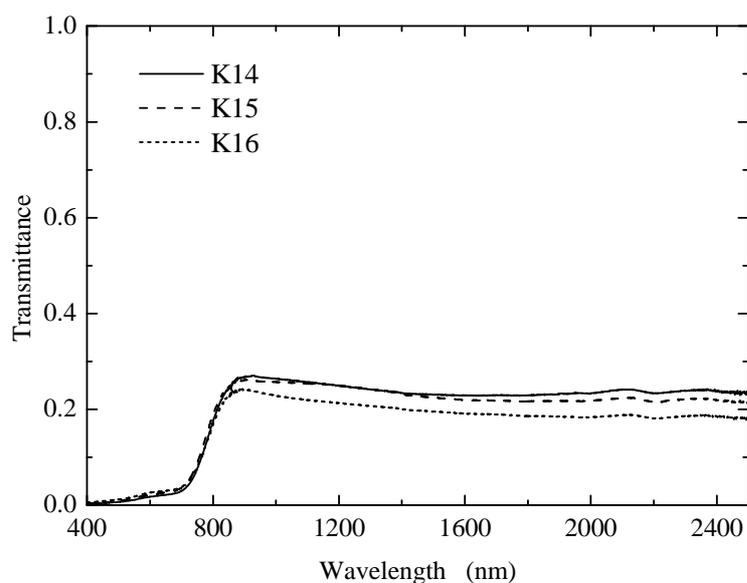
campioni K14, K15 e K16 che ne derivano, differiscono ancora una volta per  $t_{\text{ann}}$ .



**Figura 20:** Spettri Raman dei campioni K14, K15 e K16

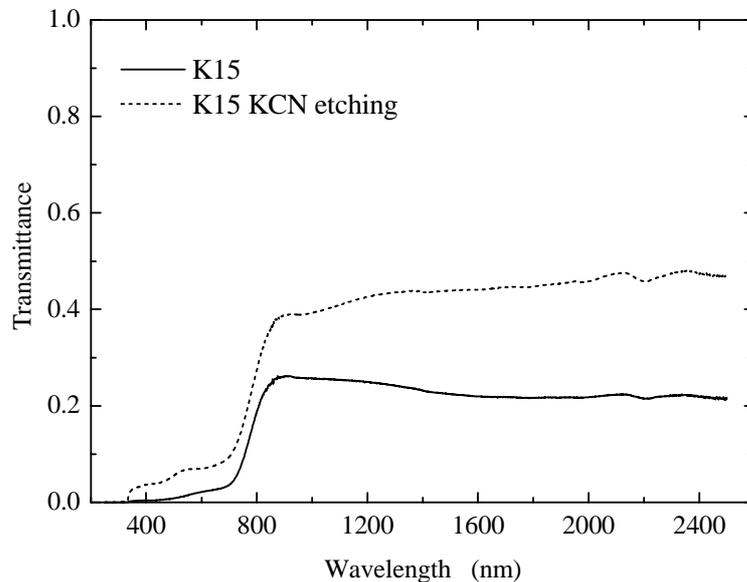
Gli spettri dei tre campioni in Fig. 20 mostrano chiaramente la comparsa di un picco a  $475 \text{ cm}^{-1}$ , attribuita al  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ , e l'abbassamento del segnale a circa  $300 \text{ cm}^{-1}$  del  $\text{Sn}_x\text{S}_y$ , a testimonianza di una variazione sostanziale della stechiometria dei campioni. Nello specifico si nota una diminuzione del contenuto di stagno, che essendo l'ultimo componente del precursore è evaporato più facilmente durante la solforizzazione.

Gli andamenti della trasmittanza in Fig. 21 per i tre campioni sono sostanzialmente analoghi, con un diverso andamento della trasmittanza sotto gap rispetto ai campioni precedenti. Il valore di  $T$  è nettamente più basso (circa 0.25), e mostra un diminuzione anomala al crescere della lunghezza d'onda, andamento possibilmente spiegato dalla presenza di  $\text{CuS}$  altamente conduttivo con un forte assorbimento da portatori liberi. A conferma di questa ipotesi i valori di della conducibilità di questi campioni sono più alti di quelli riscontrati nei campioni precedenti.



**Figura 21:** Misure di trasmittanza dei campioni K14, K15 e K16

A ulteriore verifica di questa ipotesi, la trasmittanza del campione K15 è stata misurata nuovamente dopo 3 minuti di immersione in una soluzione di KCN al 5%, dal momento che è noto che il CuS può essere attaccato selettivamente da soluzioni di KCN. In figura 22 si nota un netto incremento della trasmissione sotto gap, crescente all'aumentare della lunghezza d'onda, a conferma della rimozione della fase spuria. Piccoli buchi sul film, evidenti nel campione dopo l'etching tali spiegano il mancato annullamento della trasmittanza sopra gap.



**Figura 22:** Misure di trasmittanza sul campione K15 prima e dopo il trattamento in KCN

Infine, la buona omogeneità riscontrata negli spettri Raman di tutti i campioni testimonia l'efficienza del processo di preparazione utilizzato. Inoltre, i campioni ottenuti dallo stesso precursore mostrano uno spettro Raman praticamente identico, indipendentemente dalla solforizzazione, a dimostrazione che la stechiometria del precursore domina sul trattamento termico in questa fase del processo di crescita del materiale. Una volta ottimizzato questo primo processo, si potranno analizzare in dettaglio gli effetti della solforizzazione sulla base di caratterizzazioni ottiche e di trasporto del materiale.

## Bibliografia

- [1] MATSUSHITA, H.; ICHIKAWA, T. AND KATSUI, A. Structural, thermodynamical and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$  quaternary compounds *Journal of Materials Science*, 2005, 40,
- [2] HÖNES, K., ZSCHERPEL, E., SCRAGG, J., AND SIEBENTRITT, S. Shallow defects in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . *Physica B: Condensed Matter* 404, 23-24 (Dec. 2009), 4949–4952.
- [3] TODOROV, T., KITA, M., CARDA, J., AND ESCRIBANO, P.  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  films deposited by a soft-chemistry method. *Thin Solid Films* 517, 7 (Feb. 2009), 2541–2544.
- [4] AHN, S., JUNG, S., GWAK, J., CHO, A., SHIN, K., YOON, K., PARK, D., CHEONG, H., AND YUN, J. H. Determination of band gap energy ( $E_g$ ) of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  thin films: On the discrepancies of reported band gap values. *Applied Physics Letters* 97, 2 (2010), 021905.
- [5] THEODOROPOLOU *Thin film solid* 511-512 (2006) 690
- [6] W. H. KOSCHEL, F. SORGER AND J. BAARS , *J. Physique* 36, C3-177 (1975).
- [7] ALTOSAAR, M., RAUDOJA, J., TIMMO, K., DANILSON, M., GROSSBERG, M., KRUSTOK, J., AND MELLIKOV, E.  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Sn}(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)_4$  solid solutions as absorber materials for solar cells. *Physica Status Solidi (a)* 205 (Jan. 2008), 167–170.
- [8] HIMMICH, M., AND HAEUSELER, H. Far infrared studies on stannite and wurtzstannite type compounds. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* 47, 7 (1991), 933–942.
- [9] YOO, H., KIM, J. Growth of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films using sulfurization of stacked metallic films. *Thin Solid Films* 518, (2010), 6567-6572.
- [10] TANAKA, K., MIYAMOTO, Y., UCHIKI, H., NAKAZAWA, K., AND ARAKI, H. Donor-acceptor pair recombination luminescence from  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  bulk single crystals. *Physica status solidi (a)* 203, 11 (2006), 2891–2896.
- [11] MIYAMOTO, Y., TANAKA, K., OONUKE, M., MORITAKE, N., AND UCHIKI, H. Optical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films prepared by sol–gel and sulfurization method. *Japanese Journal of Applied Physics* 47, 1 (2008), 596–597.
- [12] OISHI, K., SAITO, G., EBINA, K., NAGAHASHI, M., JIMBO, K., MAW, W. S., KATAGIRI, H., YAMAZAKI, M., ARAKI, H., AND TAKEUCHI, A. Growth of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films on Si (100) substrates by multisource evaporation. *Thin Solid Films* 517, 4 (Dec. 2008), 1449–1452.
- [13] J. KRUSTOK, *Phys. Scr. Vol. T* 79, 179 (1999).
- [14] DALE, P. J., HOENES, K., SCRAGG, J., AND SIEBENTRITT, S. A review of the challenges facing kesterite based thin film solar cells. In *34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Philadelphia, CA, 2009* (2009), pp. 002080–002085.