
Síntesis verde y caracterización del compuesto Cu_2SnS_3 usando el método de depósito baño químico.**Green synthesis and characterization of compound Cu_2SnS_3 using the chemical bath deposition.**

¹Humberto Flores Méndez y ²Enrique Quiroga González.

¹Facultad de Ciencias Químicas, BUAP. Av. San Claudio y 18 Sur Edificio FCQ 1 Ciudad Universitaria CP 72570 Puebla, Puebla. México Tel. (222) 1786430 Correo: f200917960@hotmail.com.

²Instituto de Física "Luis Rivera Terrazas", IFUAP. Av. San Claudio, Cd Universitaria, 72570 Puebla, Puebla. México.

RESUMEN. . En este artículo es reportada la síntesis del compuesto Cu_2SnS_3 empleando el método de deposición por baño químico (BCD), esta síntesis es amigable con el medio ambiente ya que el disolvente empleado es etanol, el cual permite que al finalizar el proceso se pueda reusar el disolvente, así como la posible recuperación de los solutos. El proceso consta de la inmersión del sustrato (silicio en este caso ya que facilita la caracterización del compuesto) en las soluciones precursoras de CuCl , SnCl_2 y S , siguiendo ese orden de inmersión y después se da tratamiento térmico al depósito a 260°C en atmosfera de nitrógeno. Finalmente, las muestras son caracterizadas por mediciones de reflectancia en el rango Uv/Vis para determinar el valor de la banda prohibida del material, espectroscopia Raman, microscopia electrónica de barrido (SEM), análisis elemental empleando espectroscopia de rayos X de energía dispersa (EDS) y difracción de rayos X (DRX).

ABSTRACT. In this article is reported the synthesis of the compound Cu_2SnS_3 using the method of chemical bath deposition (BCD), this synthesis is friendly to the environment since the solvent used is ethanol, which allows the solvent to be reused at the end of the process, as well as the possible recovery of solutes. The process consists of the immersion of the substrate (silicon in this case since it facilitates the characterization of the compound)

Recibido: Septiembre, 2019.

Aprobado: Noviembre, 2019.

in the precursor solutions of CuCl, SnCl₂ and S, following that order of immersion and then heat treatment to the deposit at 260 ° C in nitrogen atmosphere. Finally, the samples are characterized by reflectance measurements in the Uv / Vis range to determine the bandgap value, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), elemental analysis using scattered energy X-ray spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (XRD).

Palabras claves: Banda Prohibida, Compuesto Ternario, Deposición por Baño Químico, Reflectancia, Tratamiento Térmico.

Keywords: Band Gap, Composite Ternary, Chemical Bath Deposition, Reflectance, Heat Treatment.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad existe una gran demanda de materiales que permitan la obtención de energía a partir de procesos que no afecten el medio ambiente, si bien en este aspecto existen como primera instancia compuestos con propiedades fotoactivas que usualmente provienen del silicio, es necesario desarrollar compuestos que permitan tener un funcionamiento similar o incluso mejor al del silicio. En la actualidad se están desarrollando materiales binarios con propiedades fotoactivas que provienen de compuestos más accesibles como es el caso de SnS, sin embargo, los procesos de síntesis que se emplean para su obtención resultan ser costosos y complicados. La mayoría de las rutas sintéticas que pretenden desarrollar compuestos binarios o ternarios con propiedades fotoactivas presentan el inconveniente de que son costosas y requieren gran cantidad de disolvente y energía para obtener el compuesto deseado, los métodos más comunes son el de rocío pirolítico, que emplea un gas de arrastre para depositar la muestra ionizada. Otras alternativas de compuestos fotoactivos son los sintetizados a partir de Te, Se e indio pero debido a que son muy escasos el proceso de elaboración de compuestos binarios o ternarios a partir de estos precursores suele ser demasiado costoso (Anuar y col., 2009). Es por esto que nosotros decidimos experimentar con elementos que son abundantes y empleando una metodología sencilla y barata como la de depósito por baño químico, se obtienen buenos resultados.

Por otro en las últimas décadas (del año 2000 a la fecha), se han estudiado diversos materiales que presentan un gran potencial de poder ser usados como capa activa para celdas solares o catálisis, entre estos se encuentran:

Compuestos ternarios de los sistemas Cu-Zn-S, Cu-In-S, Cu-Sn-S y compuestos binarios a base de Ge, Cd y Hg, en ocasiones se trata de mezclar diferentes compuestos para mejorar las propiedades fotoactivas y catalíticas de éstos (Anuar y col., 2009; Bouaziz, y col., 2009; Su y col., 2012; Vinci y col., 2012). Una alternativa que ha resultado muy interesante como capa activa para celdas solares son los compuestos del sistema Cu-Sn-S, ya los elementos de los cuales pueden ser sintetizados son abundantes y baratos, por otro lado, se ha reportado que una de las propiedades más interesantes de éstos es que poseen una valor de banda prohibida de entre 1.5 eV a 2.2 eV dependiendo de la pureza y naturaleza del compuesto sintetizado (Anuar y col., 2009; Bouaziz, y col., 2009; Kassim y col., 2009; Li y col., 1999; Su y col., 2012) lo cual los hace candidatos excelentes para reacciones de catálisis o como capa activa de las celdas solares.

METODOLOGÍA

Preparación de las soluciones precursoras y substratos

En la síntesis del compuesto Cu_2SnS_3 se emplean tres soluciones que contienen los elementos que darán origen al material de interés, es importante considerar que las soluciones se deben de realizar en el momento y no deben ser calentadas debido a que los disolventes suelen evaporarse. La primera solución es preparada disolviendo azufre (S) elemental en disulfuro de carbono (CS_2) a una concentración 0.04 M, posteriormente se prepara una solución a concentración 0.02 M de cloruro de estaño (II) (SnCl_2) empleando como disolvente etanol, finalmente se prepara una solución 0.005 M de cloruro de cobre (I) CuCl empleando como disolvente etanol, cabe resaltar que para solubilizar de manera adecuada el CuCl , se adiciona 1.2 mL de etilendiamina.

Como soportes del compuesto se emplean placas de silicio cristalino, los substratos son lavados con agua destilada y secados empleando un poco de etanol a temperatura ambiente.

Fase experimental

Después de realizar las soluciones y tener listos los substratos de silicio, se procedió a sumergir durante 20 segundos el soporte de silicio en la solución que contiene cobre, posteriormente se deja secar, una vez que se evaporó el disolvente se sumerge por 20 segundos en la solución que contiene estaño y nuevamente se esperó a que se evaporara el

disolvente. Finalmente se sumergió por 20 segundos más en la solución que contiene azufre y se dejó evaporar el disolvente. Es importante que se siga de esta manera ya que de no esperar a que se seque bien el depósito generado en cada inmersión, se pueden empezar a generar óxidos de los metales. En la figura 1 se muestra el esquema de síntesis propuesto para el compuesto Cu_2SnS_3 , en éste podemos observar que se tiene que repetir el proceso 5 veces como mínimo para obtener buenos depósitos de este material.

Condiciones de tratamiento térmico

Una vez terminadas las inmersiones se procede a dar tratamiento térmico, en esta parte es importante que se introduzca la placa de silicio con el deposito formado, posteriormente se purga el sistema empleando nitrógeno en estado gaseoso (N_2) por al menos 3 minutos. Acto seguido se realiza una rampa de calentamiento aumentando en $40\text{ }^\circ\text{C}$ por minuto, hasta alcanzar la temperatura de $260\text{ }^\circ\text{C}$.

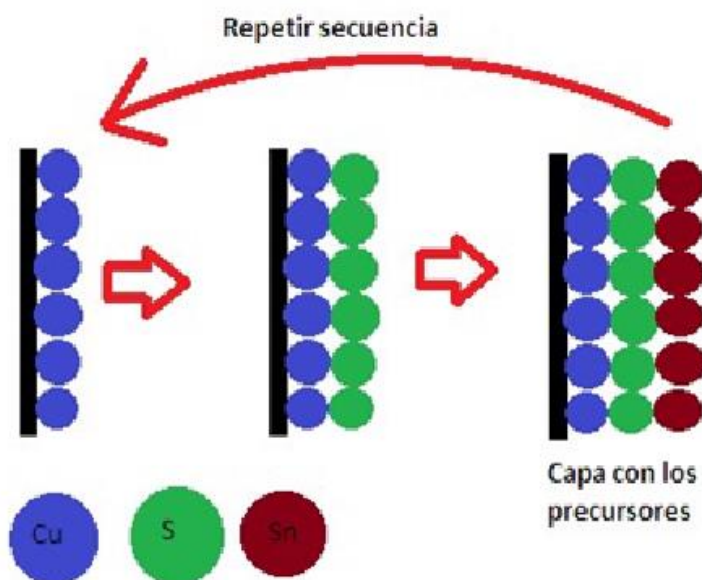


Figura 1. Esquema de síntesis del compuesto Cu_2SnS_3

Al llegar a esa temperatura se deja en calentamiento por 1 hora y posteriormente se suspende el tratamiento térmico. Finalmente se deja enfriar la muestra depositada a temperatura ambiente y se lava durante 20 segundos en una solución de ácido clorhídrico 0.01M para retirar posibles óxidos en la muestra. En la Figura 2 se muestra un ejemplo de

depósito generado antes del tratamiento térmico visto desde un microscopio óptico. En este se aprecia que el depósito es granular y continuo de color café.



Figura 2 Depósito generado por la técnica BCD

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis empleando microscopia electrónica de barrido (SEM) y análisis elemental empleando espectroscopia de rayos X de energía dispersa (EDS).

Las muestras que fueron sintetizadas se observaron por microscopia electrónica de barrido (SEM), para este análisis se empleó un equipo SEM acoplado a un equipo EDS (JMS 5400 LV + NORAN) con lámpara LaB6/ Tungsten. Y posteriormente fueron corroboradas por análisis elemental empleando espectroscopia de rayos X de energía dispersa (EDS). Cabe mencionar que, aunque se analizaron un total de 10 muestras aquí se anexan dos imágenes representativas de esta serie sintetizada que corresponden a las muestras CTS-1 y CTS-2, las imágenes se observan en las Figuras 3 y 4 respectivamente. Como podemos apreciar en las micrografías 3 y 4 se observa que el depósito generado es granular y en algunas partes se puede apreciar que es disperso. Sin embargo, estos espacios lo atribuimos al lavado con la solución de ácido que pudo generar un desgaste en la capa generada. También al analizar las muestras empleando la técnica de análisis elemental (EDS) cabe resaltar que se realizaron mediciones sobre áreas de la muestra y pudimos observar que los espectros indican la formación del compuesto Cu_2SnS_3 , ya que como observamos en las Tabla 1 y 2,

al analizar la muestra CTS-1 y CTS-2 corroboramos que las relaciones atómicas se aproximan a la estequiometría del compuesto deseado.

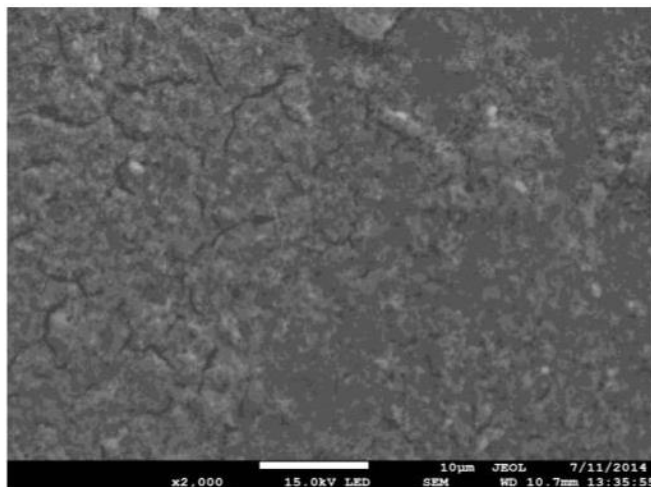


Figura 3. Micrografía tomada empleando la técnica SEM (muestra CTS-1)

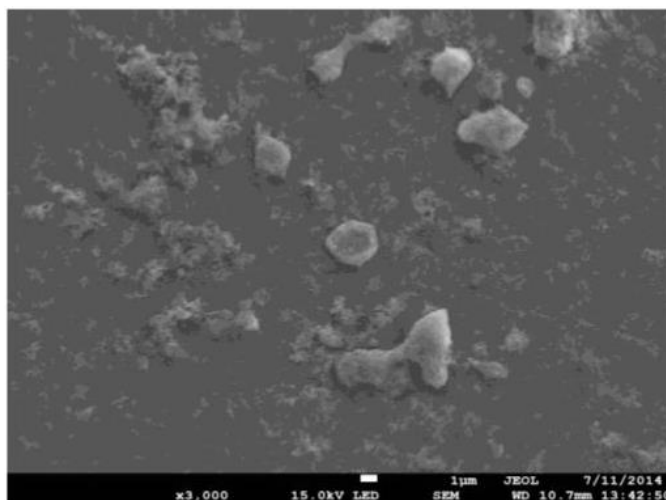


Figura 4. Micrografía tomada empleando la técnica SEM (muestra CTS-2)

La relación atómica en la muestra CTS-1 entre elemento Cu/Sn es de 1.901 y 1.97 para la primera y segunda medición realizadas en las áreas X1 Y X2 respectivamente, tomando en cuenta que la muestra también requiere la presencia de azufre, al calcular la relación atómica de los elementos S/Sn se obtienen los valores de 2.87 y 2.98 respectivamente para las mediciones X1 Y X2 respectivamente realizadas sobre la muestra. Resultados similares se obtuvieron al analizar la muestra CTS-2 ya que las relaciones atómicas arrojan resultados de los elementos Cu/Sn para las mediciones X1 y X2 son 1.96 y 1.99 respectivamente, mientras que las relaciones atómicas de los elementos S/Sn son para X1 y X2 de 2.95 y 2.99 respectivamente. Como podemos deducir de las mediciones de EDS se infiere la formación del compuesto deseado (Cu_2SnS_3)

Tabla 1. Análisis EDS de la muestra CTS-1

Elemento	Global	Lugar X1	Lugar X2
	Atomic %	Atomic %	Atomic %
Cu _L	33.1	32.9	33.1
Sn _L	17.1	17.3	16.8
S _K	49.8	49.8	50.1
Total	100	100	100

Tabla 2. Análisis EDS de la muestra CTS-2

Elemento	Global	Lugar X1	Lugar X2
	Atomic %	Atomic %	Atomic %
Cu _L	33.1	33.2	33.3
Sn _L	16.8	16.9	16.7
S _K	50.1	49.9	50.0
Total	100	100	100

Los espectros de mediciones EDS se muestran en la Figura 5, en el A) observamos el espectro correspondiente a la muestra CTS-1, mientras que en el espectro del B) se observa el mismo análisis sobre la muestra CTS-2. Es importante resaltar que la muestra esta soportada sobre silicio por lo que el pico que se muestra entre 1.5 y 2.0 KeV es asociado al soporte y no es señalado en el espectro. A pesar de que las escalas de medición en las muestras varían un poco podemos observar que las señales pertenecientes a los elementos del compuesto Cu_2SnS_3 son muy similares ya que se encuentran en el mismo desplazamiento en ambos espectros.

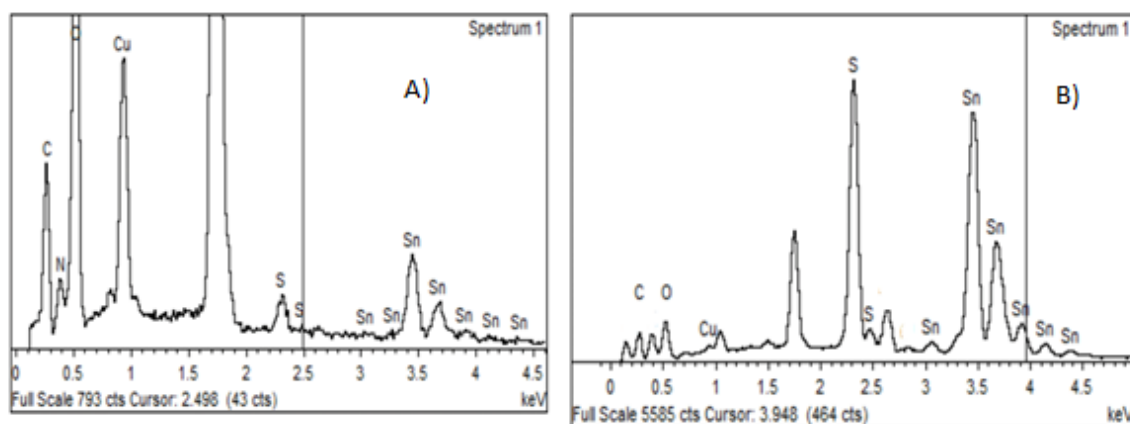


Figura 5. Mediciones EDS del compuesto Cu_2SnS_3 , en el A) observamos la medición realizada sobre la muestra CTS-1 y en el B) se observa la medición realizada sobre la muestra CTS-2.

Estimación de la banda prohibida.

Para determinar el valor de la banda prohibida del material se procedió a realizar mediciones de reflectancia difusa, para esta parte se utilizó un espectrofotómetro VARIAN 5000 Uv-Vis NIR con lámpara de deuterio para sólidos. Las mediciones se realizan en un rango de 200 a 2500 nm y debido a que las muestras están soportadas en placas de silicio se toma como línea base en el equipo el espectro del silicio, para posteriormente realizar la medición del silicio con el deposito generado, las mediciones de reflectancia difusa son graficadas contra la energía del fotón incidente sobre la muestra para estimar el valor de la banda prohibida del material (bangap). En la Figura 6 podemos observar como en el espectro del silicio en el b) en línea roja el valor de reflectancia empieza a decaer entre 1.0 y 1.25 eV, mientras que el de la muestra en línea negra a) que corresponde a la muestra CTS-1 y en el c) para la muestra CTS-2 ambas en color negro existe un decaimiento

adicional en el rango de 1.5 a 1.65 eV, los cuales son asociados a la formación del compuesto ternario Cu_2SnS_3 (Anuar, K y col., 2009; Avellaneda, D., 2010; Bouaziz, M y col., 2011; Chen, X., 2003 y col.; Kassim, A y col., 2009; Tan, Y y col., 2012;). Los valores estimados de banda prohibida indican que el compuesto es apto para ser empleado como material fotoactivo y posteriormente podrían mejorarse sus propiedades al perfeccionar la técnica de síntesis.

Caracterización por espectroscopia RAMAN.

Las muestras fueron caracterizadas empleando espectroscopia Raman con el propósito de detectar las vibraciones moleculares características del compuesto Cu_2SnS_3 . Lo anterior fue posible al emplear un espectrofotómetro RAMAN HR con lámpara de He-Ne (con $\lambda=632.8$ nm) y detector CCD (charge coupled device), con el objetivo de realizar análisis precisos se procedió a calibrar el equipo usando como referencia el sustrato de silicio monocristalino cuyo pico Ralye se ubica a 521 cm^{-1} , las mediciones se realizaron en un intervalo de 0 a 550 cm^{-1} .

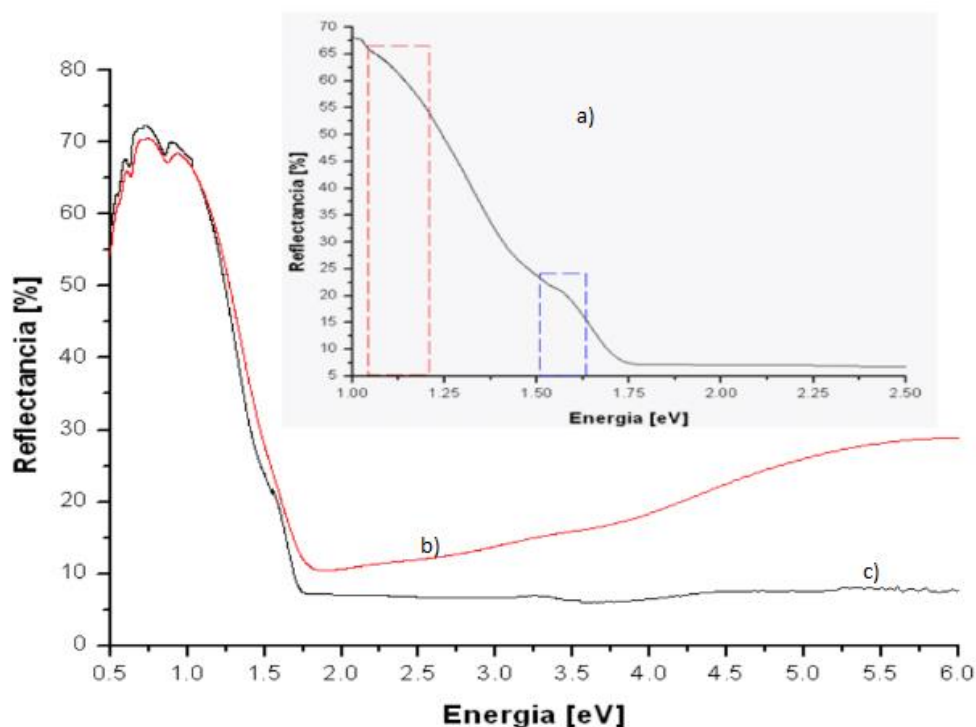


Figura 6. Estimación de la banda prohibida de las muestras, en el a) se muestra las mediciones realizadas sobre la muestra CTS-1 con un valor de banda prohibida de entre 1.5 y 1.65 eV, en el b) se muestra las mediciones realizadas sobre el sustrato de silicio cuyo valor de banda prohibida es de entre 1.0 y 1.25 eV y en el c) se muestra el grafico que estima el valor de banda prohibida de la muestra CTS-2 con un valor de entre 1.5 y 1.65 eV.

En la figura 7 se muestra los espectros Raman obtenidos para las muestras CTS-1 y CTS-2, se marca en el espectro con un * azul la señal proveniente del sustrato de silicio. Al observar los espectros RAMAN pudimos localizar las señales típicas del compuesto estudiado, el desplazamiento detectado a 289cm^{-1} es asociado a la geometría del compuesto (Fontané, X y col., 2011) que corresponde al modo A1 que se puede asociar a una molécula tetraédrica, las señales presentes a desplazamientos de 319, 334 y 371cm^{-1} son asociados a la correcta formación del compuesto Cu_2SnS_3 tal y como se reporta en los estudios que reporto (Chen, Xy col., 2003; Ericson, T y col., 2012; Vicini, R. A y col., 2012; Yoo, H y Kim, J.,2011). El pico que se origina a desplazamiento de 347cm^{-1} es asociado a la movilidad del cobre en la muestra, por lo cual se esperaría la formación de compuestos binarios de Cu_{2-x}S (Nagaoka, A y col., 2012; Wang, K y col., 2011; Yin, X y col.,2014; Yoo, H y col., 2011;) sobre la muestra, sin embargo la mayoría de las señales corresponden a la adecuada formación del compuesto ternario deseado.

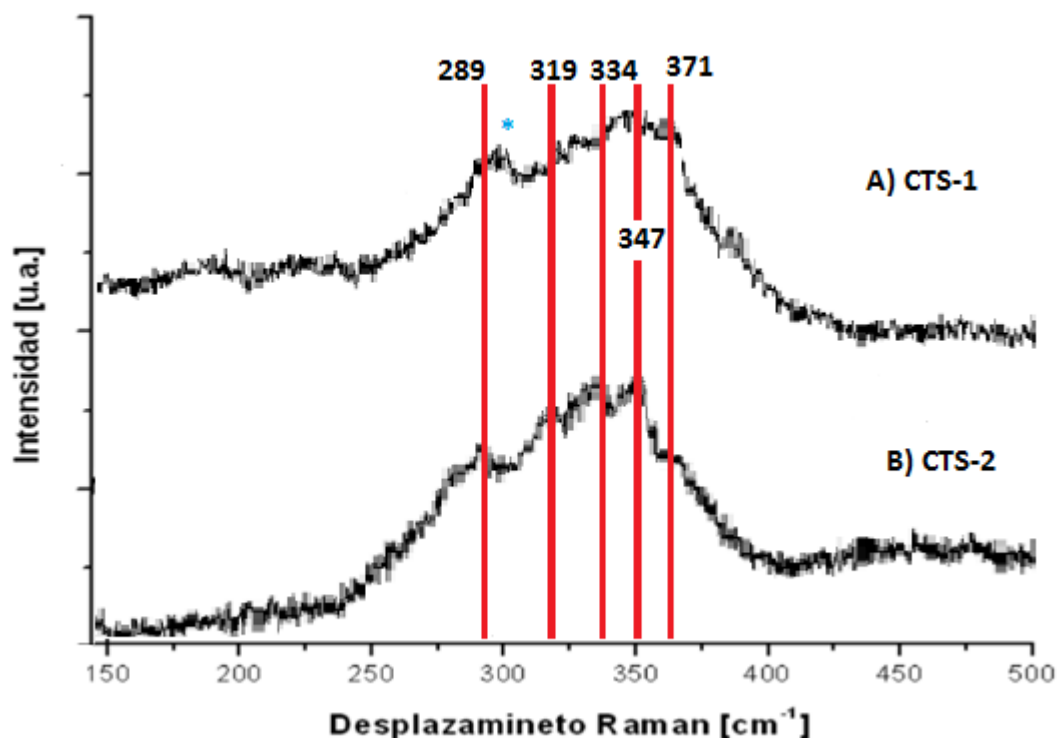


Figura 7. Espectros RAMAN de las muestras A) CTS-1 y B) CTS-2. El* es asociado al sustrato del silicio.

Caracterización por difracción de rayos X (DRX)

La determinación del compuesto y su distribución espacial se realizó con mediciones de difracción de rayos X, para realizar dichas mediciones se empleó un equipo de difracción de rayos X D8- Discover empleando radiación Cu K α , el modo empleado para medición fue el de ángulo rasante. Las mediciones se realizaron empleando un rango de medición de entre 5 y 60°, el difractograma se muestra en la Figura 8. Este difractograma respalda los resultados obtenidos en los análisis de espectroscopia RAMAN y EDS. En la figura 8 observamos que las señales presentes a ángulos $2\theta = 11.41^\circ$, 32.06° y 57.36° corresponden al compuesto CuS orientado en los planos (002), (103) y (116) respectivamente, estas contribuciones son marcadas en azul. Por otro lado cabe resaltar que las señales presentes a $2\theta = 18.20^\circ$, 20.04° , 28.08° , 33.13° , 34.09° , 37.30° , 41.95° , 47.86° , 54.65° , 55.62° y 56.49° corresponden al compuesto Cu₂SnS₃ alineado en los planos (133), (122), (221), (221), (111), (225), (220), (228), (2010), (3110), (220), y (3210), también mediante este difractograma podemos apreciar que seguramente el compuesto presenta varias geometrías y es debido a esto que se observan varios planos de orientación (Adelifard, My col., 2012; Bouaziz, My col., 2010; Kassim, A y col., 2009; Kassim, A y col., 2010; Li, Y y col., 1999; Su, Z y col., 2012), mas sin embrago se establece una mayor afinidad al plano (111) ya que este es el pico más intenso del difractograma.

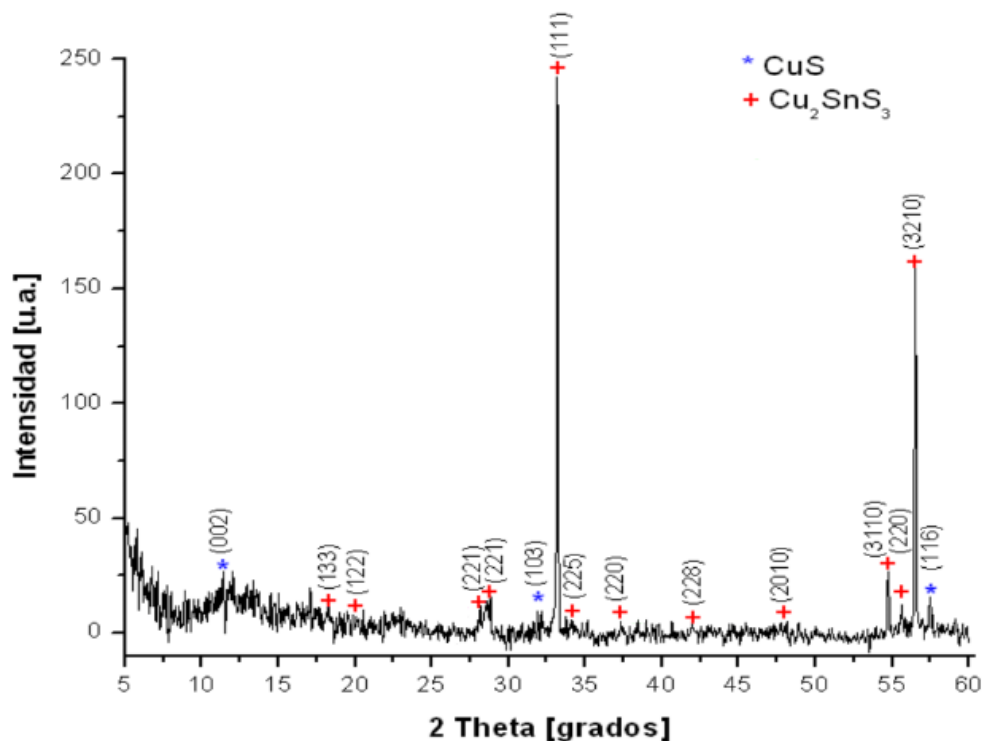


Figura 8. Difractograma de la muestra CTS-1

CONCLUSIONES

Con base en lo expuesto hasta ahora, se puede corroborar que la técnica de deposición por baño químico nos permite obtener compuestos del sistema Cu-Sn-S, en especial el compuesto Cu_2SnS_3 , que ha sido estudiado en la literatura por sus propiedades fotoconductoras prometedoras. Por otro lado, se ha logrado establecer una metodología de síntesis del compuesto Cu_2SnS_3 que es económica ya que no requiere de un equipo especial para realizar la síntesis del compuesto y las temperaturas de tratamiento térmico no son elevadas, lo que equivale a un ahorro energético en la fabricación de este material.

Con base en el valor de la banda prohibida de este material, se esperaría tener una buena eficiencia en la conversión de energía solar a eléctrica. Como se ha mostrado en este artículo, la técnica de baño químico permite obtener el compuesto deseado de manera in situ, sin la necesidad de usar compuestos binarios para crear un ternario y esto permite emplear compuestos simples y abundantes que disminuyen el costo de elaboración del material.

La sencillez y rapidez de la técnica permiten que el proceso sea amigable con el medio ambiente ya que al emplear etanol como disolvente no se genera un impacto ambiental y se puede reusar el disolvente. Con el desarrollo de este tipo de materiales, se lograría mejorar la calidad de vida de la gente de escasos recursos, dándoles acceso a energía eléctrica. Por otro lado, también se disminuye el impacto ambiental generado por los métodos convencionales de fabricación de celdas solares, al evitar el proceso de sulfuración que usualmente es empleado para este fin.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo forma parte de las actividades del Cuerpo Académico "Medio Ambiente y Educación" con clave BUAP-CA-201.

BIBLIOGRAFÍA

Anuar, K., Ho, S. M., Tan, W. T., Atan, S., Kuang, Z., Haron, M. J., & Saravanan, N. (2009). *Effect of deposition period and bath temperature on the properties of electrodeposited Cu_4SnS_4 films*. Solid State Science and Technology, 17(2), 226- 237.

- Adelifard, M., Mohagheghi, M. M. B., & Eshghi, H. (2012). *Preparation and characterization of Cu_2SnS_3 ternary semiconductor nanostructures via the spray pyrolysis technique for photovoltaic applications*. Physica Scripta, 85(3), 035603.
- Amlouk, A., Boubaker, K., & Amlouk, M. (2010). *A new procedure to prepare semiconducting ternary compounds from binary buffer materials and vacuum deposited copper for photovoltaic applications*. Vacuum, 85(1), 60-64.
- Avellaneda, D., Nair, M. T. S., & Nair, P. K. (2010). *Cu_2SnS_3 and Cu_4SnS_4 thin films via chemical deposition for photovoltaic application*. Journal of the Electrochemical Society, 157(6), D346-D352.
- Bouaziz, M., Amlouk, M., & Belgacem, S. (2009). *Structural and optical properties of Cu_2SnS_3 sprayed thin films*. Thin Solid Films, 517(7), 2527-2530.
- Bouaziz, M., Ouerfelli, J., Srivastava, S. K., Bernede, J. C., & Amlouk, M. (2011). *Growth of Cu_2SnS_3 thin films by solid reaction under sulphur atmosphere*. Vacuum, 85(8), 783-786.
- Bouaziz, M., Boubaker, K., Amlouk, M., & Belgacem, S. (2010). *Effect of Cu/Sn concentration ratio on the phase equilibrium-related properties of Cu-Sn-S sprayed materials*. Journal of phase equilibria and diffusion, 31(6), 498-503.
- Chen, X., Wang, X., An, C., Liu, J., & Qian, Y. (2003). *Preparation and characterization of ternary Cu-Sn-E (E= S, Se) semiconductor nanocrystallites via a solvothermal element reaction route*. Journal of crystal growth, 256(3), 368-376.
- Ericson, T., Kubart, T., Scragg, J. J., & Platzer-Björkman, C. (2012). *Reactive sputtering of precursors for $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells*. Thin Solid Films, 520(24), 7093-7099.
- Fontané, X., Calvo-Barrio, L., Izquierdo-Roca, V., Saucedo, E., Pérez-Rodríguez, A., Morante, J. R., & Siebentritt, S. (2011). *In-depth resolved Raman scattering analysis for the identification of secondary phases: characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ layers for solar cell applications*. Applied Physics Letters, 98(18), 181905.
- Kassim, A., Nagalingam, S., Tee, T. W., Sharif, A. M., Abdullah, D. K., Elas, M. J., & Min, H. S. (2009). *Effect of Deposition Period and pH on Chemical Bath Deposited Cu_4SnS_4 Thin Films*. Philippine Journal of Science, 138(2), 161-168.
- Kassim, A., Tee, T. W., Abdullah, A. H., Nagalingam, S., & Min, H. S. (2010). *Deposition and characterization of Cu_4SnS_4 thin films by chemical bath deposition method*. Macedonian journal of chemistry and chemical engineering, 29(1), 97-103.
- Khare, A. 2012. Synthesis and Characterization of Copper Zinc Tin Sulfide Nanoparticles and Thin Films, tesis doctoral, University of Minnesota, Minnesota, Estados Unidos de America.

- Li, Y., Wang, Z., & Ding, Y. (1999). *Room temperature synthesis of metal chalcogenides in ethylenediamine*. Inorganic chemistry, 38(21), 4737-4740
- Nagaoka, A., Yoshino, K., Taniguchi, H., Taniyama, T., & Miyake, H. (2012). *Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ single crystals from Sn solutions*. Journal of Crystal Growth, 341(1), 38-41.
- Su, Z., Sun, K., Han, Z., Liu, F., Lai, Y., Li, J., & Liu, Y. (2012). *Fabrication of ternary Cu-Sn-S sulfides by a modified successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method*. Journal of Materials Chemistry, 22(32), 16346-16352.
- Tan, Y., Lin, Z., Ren, W., Long, W., Wang, Y., & Ouyang, X. (2012). *Facile solvothermal synthesis of Cu_2SnS_3 architectures and their visible-light-driven photocatalytic properties*. Materials Letters, 89, 240-242.
- Vicini, R. A., & Micheloud, O. M. (2012). *Smart grid: fundamentos, tecnologías y aplicaciones*. Cengage Learning. Cap. 4
- Wang, K., Shin, B., Reuter, K. B., Todorov, T., Mitzi, D. B., & Guha, S. (2011). *Structural and elemental characterization of high efficiency $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells*. Applied Physics Letters, 98(5), 051912-051912.
- Yin, X., Tang, C., Sun, L., Shen, Z., & Gong, H. (2014). *Study on phase formation mechanism of non-and near-stoichiometric $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S, Se)}_4$ film prepared by selenization of Cu-Sn-Zn-S precursors*. Chemistry of Materials, 26(6), 2005-2014
- Yoo, H., & Kim, J. (2011). *Comparative study of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ film growth*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 95(1), 239-244.