

**Efecto de la temperatura en la síntesis del compuesto  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  usando el método de depósito baño químico**

**Effect of the temperature on the synthesis of compound  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  using the chemical bath deposition**

<sup>1\*</sup>Humberto Flores Méndez, <sup>2</sup>Enrique Quiroga González.

<sup>1</sup>Facultad 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

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

*Recibido: Mayo 2020, Aceptado: Julio 2020*

**RESUMEN.** En este artículo es reportado el efecto de la temperatura en la síntesis del compuesto  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  usando el método de deposición por baño químico (BCD), nosotros usamos como disolvente etanol y soluciones de precursores de  $\text{CuCl}$ ,  $\text{SnCl}_2$  y  $\text{S}$ , en el proceso de síntesis se cambia el factor de temperatura en el tratamiento térmico (se analiza en el rango de  $260^\circ$ ,  $350^\circ$  y  $500^\circ$  C) este tratamiento se realiza en atmósfera de nitrógeno. Las muestras son analizadas empleando análisis de Difracción de Rayos-X (XRD), un microscopio óptico de 100 X, espectroscopía Raman y mediciones de reflectancia difusa en el rango de  $Uv/$  Vis. Los resultados del análisis técnico muestra que a  $260^\circ$  C se forma el compuesto  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  y no se aprecian fases secundarias, a  $350^\circ$  C se observa la formación del compuesto  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  y fases secundarias, sin embargo a  $500^\circ$  C se observa la formación de los compuestos  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  y  $\text{Cu}_5\text{Sn}_2\text{S}_7$ .

**ABSTRACT.** In this article is reported the effect of temperature on the synthesis of compound  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  using the method of chemical bath deposition (BCD), we use as a solvent ethanol and solution of precursor of  $\text{CuCl}$ ,  $\text{SnCl}_2$  and  $\text{S}$ , on the synthesis process only the heat treatment temperature was modified (it was analyzed on the range of  $260^\circ$ ,  $350^\circ$  and  $500^\circ$  C) this treatment was made on nitrogen atmosphere. The sample is analyzed employed X-Rays Diffraction (XRD) analysis, optical microscope of 100 X, Raman spectroscopy and diffuse reflectance measuring on the range  $Uv/$  Vis. The answer of technical analysis show that  $260^\circ$  C was forming the compound  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  and are not observe secondary phases, at  $350^\circ$  C observed the formation of compound  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  and phases secondary, however at  $500^\circ$  C was detected the presence of compounds  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  and  $\text{Cu}_5\text{Sn}_2\text{S}_7$

**Palabras claves:** Banda prohibida, fase secundaria, deposición por baño químico, reflectancia difusa, tratamiento térmico.

**Keywords:** Band gap, secondary phase, chemical bath deposition, diffuse reflectance, heat treatment.

## **INTRODUCCIÓN**

La síntesis de los compuestos del sistema ternario Cu-Sn-S(CTS) ha sido de gran interés debido a que presentan propiedades para poder ser empleados como capa activa en la elaboración de celdas solares, entre los compuestos de interés se encuentran los compuestos  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ,  $\text{Cu}_5\text{Sn}_2\text{S}_7$  y el  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  los cuales presentan un valor de banda prohibida similar al de los compuestos cuaternarios del sistema Cu-Zn-Sn-S (CZTS), el valor de banda prohibida reportado para los compuestos CZTS es de entre 1.2- 1.9 eV (Adelifard, M y col., 2012; Anuar, K y col., 2009; Fernandes, P. A y col., 2009; Su, Z y col., 2012; Yoo, H y col., 2010). Sin embargo se ha encontrado que los compuestos CZTS presentan el inconveniente de que las técnicas de síntesis son caras, ya que usualmente son generados por técnicas como la de pirolisis, para la cual el equipo requerido es sumamente costoso o también es común utilizar la técnica de depósito por ionización, en la cual se emplea como gas de arrastre helio cuyo costo suele ser elevado. Sin embargo se debe de tomar en cuenta que los depósitos generados por este tipo de metodologías presentan varias fases secundarias en la síntesis y la eficiencia de conversión es similar a las de los CTS (Fernandes, P. A y col., 2013; Grenet, L y col., 2012; Su, Z y col., 2012). Es por esto que los compuestos CTS pueden sustituir de manera eficiente a los CZTS. Un punto importante en la síntesis de los CTS es el controlar la generación de las fases secundarias, ya que estas pueden modificar las propiedades de los compuestos (entre estos el valor de banda prohibida y la eficiencia de conversión energética). Comúnmente las condiciones de síntesis que se requieren para sintetizar este tipo de compuestos requieren un tratamiento térmico a elevadas temperaturas o el uso de compuestos binarios previamente formados (Su, Z y col., 2012), sin embargo este trabajo parte de una metodología previamente establecida y reportada, la cual es amigable con el medio ambiente y no necesita el uso de compuestos binarios, ya que empleamos reactivos de uso común en cualquier laboratorio y como disolvente principal empleamos etanol, lo que permite reutilizar la mayor parte del disolvente y los precursores, disminuyendo el gasto que pueda generarse al emplear otras técnicas en las cuales se pierden gran parte de los reactivos.

En este artículo nos enfocamos en analizar el efecto que tiene la temperatura sobre la síntesis del compuesto ternario  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  y lo caracterizamos principalmente empleando espectroscopia Raman ya que por medio de difracción de Rayos-X es complicado diferenciar entre compuestos del mismo sistema que se forman al modificar la temperatura (Fontané, X y col., 2011; Su, Z y col., 2012; Yoo, H y col., 2011).

## **METODOLOGÍA**

### *Equipo empleado para la caracterización de los compuestos*

Los depósitos generados en los substratos de vidrio son caracterizados empleando un espectrofotómetro Raman RAM HR con lámpara de He-Ne (632.8 nm) y detector CCD (Charge coupled device), que es calibrado empleando silicio mono cristalino, el equipo

Raman es acoplado a un microscopio óptico con aumento de 100 X. La determinación de la banda prohibida del material es determinada por mediciones de transmitancia y reflectancia difusa. Las mediciones se realizan en un rango de 200 a 3000 nm y los espectros son obtenidos en un equipo Varian 5000 UV-Vis NIR con lámpara de deuterio para sólidos. Finalmente para la inferencia de compuestos se emplea un equipo de Difracción de Rayos-X (D8- discover) que usa radiación Cu K $\alpha$  ( $\lambda=1.38762$  Å). El modo empleado para la caracterización empleando este equipo es el de películas delgadas (medición en Angulo rasante) y se realizaron mediciones de 5° a 60°.

#### *Preparación de las soluciones precursoras y substratos*

La metodología empleada en la síntesis del compuesto Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> es deposición por baño químico y se emplean tres soluciones que contienen los elementos que darán origen al material de interés. La primera solución se preparó disolviendo azufre (S) elemental en disulfuro de carbono (CS<sub>2</sub>) a una concentración 0.04 M, posteriormente se preparó una solución a concentración 0.02 M de cloruro de estaño (II) (SnCl<sub>2</sub>) empleando como disolvente etanol, finalmente se preparó 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 adicionó 1.2 mL de etilendiamina.

Como soportes del compuesto se emplearon placas delgadas de vidrio, los substratos fueron 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, se procedió a sumergir durante 20 segundos el soporte de vidrio en la solución que contiene CuCl, posteriormente se deja secar, una vez que se evapora el disolvente se sumergió por 20 segundos en la solución que contiene SnCl<sub>2</sub> y nuevamente se esperó a que se evaporará el disolvente. Finalmente se sumergió por 20 segundos más en la solución que contiene S en CS<sub>2</sub> y se dejó evaporar el disolvente. El secado se decidió que fuera vertical y a temperatura ambiente, también es importante mencionar que el proceso se repite 5 veces tal y como se observa en la Figura 1.

#### *Condiciones de tratamiento térmico*

Una vez terminados los ciclos de inmersión se procedió a comenzar el tratamiento térmico, en esta parte es importante que se introduzca la placa de vidrio con el depósito formado en un recipiente, que posteriormente se purgo junto con el sistema empleando nitrógeno en estado gaseoso (N<sub>2</sub>) por al menos 3 minutos. Acto seguido se realiza una rampa de calentamiento, aumentando en 40 °C por minuto hasta alcanzar las temperaturas de estudio, que en este caso fueron de 260 °, 350° y 500° C. Al terminar la rampa de calentamiento y establecer la temperatura adecuada del tratamiento térmico, se dejó en calentamiento sin retirar la atmosfera de nitrógeno durante 1 hora más. En la Figura 2 podemos apreciar una

imagen de microscópico del depósito generado en una de las placas antes del tratamiento térmico.

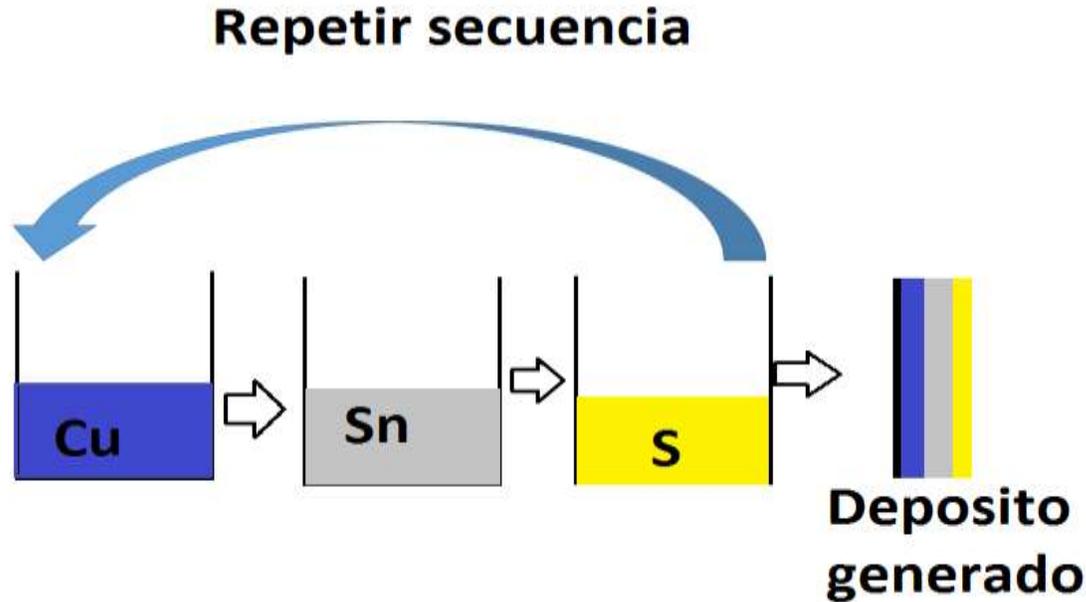


Figura 1. Esquema de síntesis del compuesto  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$

Como se puede observar en la Figura 2 el depósito generado presenta una distribución irregular en cuanto a sus componentes, las partes observadas en morado son los depósitos correspondientes a la solución de cobre, mientras que las partes anaranjadas se infiere que corresponden a la capa generada de azufre y por último las partes que se aprecian en blanco corresponden a la solución del precursor de estaño. Se puede observar este tipo de distribución en todos los depósitos generados sobre placas de vidrio.

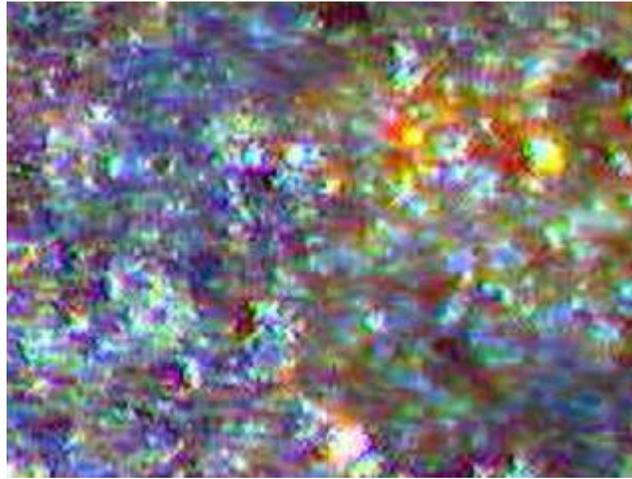


Figura 2. Depósito generado por la técnica BCD (aumento a 100 X).

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### *Análisis empleando microscopio óptico*

Las muestras sintetizadas a las temperaturas de 260° C (M-260), a 350° C (M-350) y a 500° C (M-500) son analizadas mediante observaciones e imágenes tomadas de un microscopio óptico, en la Figura 3 podemos observar la muestra M-260 que fue calentada a 260° C, en ésta se puede apreciar que la capa de compuesto generado es homogénea y granular, no presenta espacios vacíos, por lo que se obtuvo un buen depósito a lo largo de la placa. Por otro lado en la Figura 4 podemos apreciar que la muestra M-350 que fue tratada a 350° C presenta una superficie agrietada, claramente se observa que el compuesto generado se empieza a levantar del sustrato, lo que provoca que en ciertas partes se encuentren espacios vacíos sobre la superficie de la placa de vidrio. Finalmente al observar la superficie de la muestra M-500 tratada a 500° C (Figura 5) vemos que sobre el sustrato de vidrio solo se observan algunos aglomerados del compuesto y la mayor parte de la superficie se encuentra sin depósito. De aquí se intuye que a primera instancia entre más se eleva la temperatura menor es la adhesión del compuesto en el sustrato, lo que disminuye el rendimiento de la reacción.

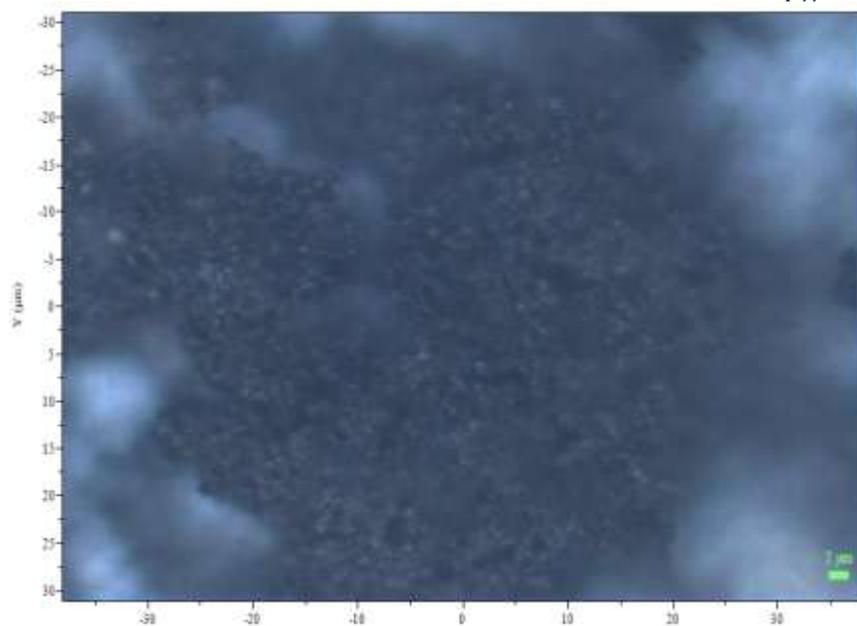


Figura 3. Imagen de microscopio óptico de la muestra M-260 (100 X).

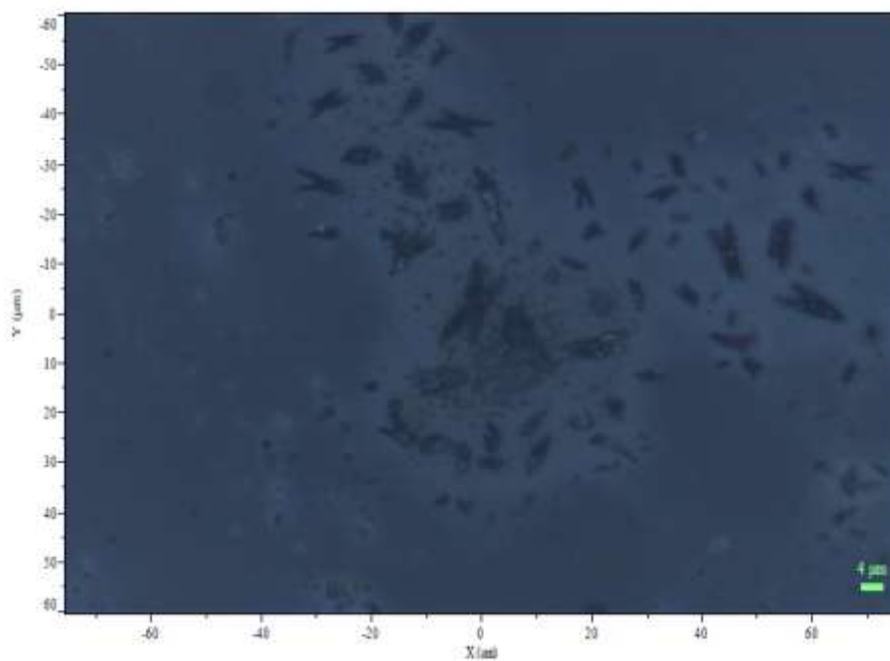


Figura 4. Imagen de microscopio óptico de la muestra M-350 (50X).

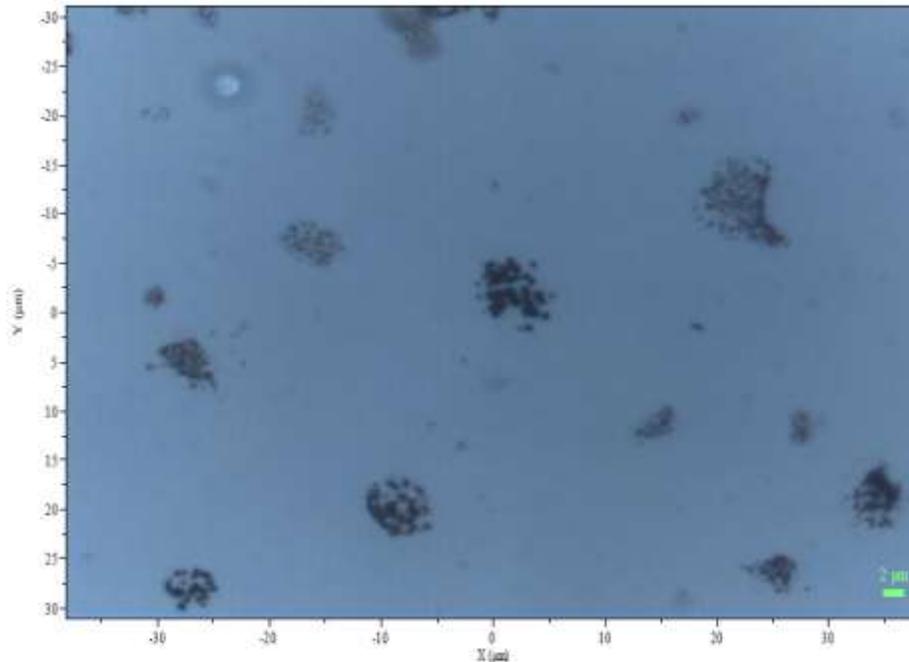


Figura 5 Imagen de microscopio óptico de la muestra M-500 (100X).

#### *Estimación de la banda prohibida.*

Para determinar el valor de la banda prohibida del material se procedió a realizar mediciones de reflectancia difusa, lo anterior con el objetivo de determinar el valor de la banda prohibida del material sintetizado (bandgap), ya que como sabemos este es un parámetro importante para decidir si un material es útil para aplicaciones fotovoltaicas. Para determinar la banda prohibida del material es importante determinar el factor de Kubelka-Munk (S. Sivakumar y col., 2014), para realizar este proceso se emplea la relación de Kubelka-Munk que se muestra en la ecuación (1)

$$K = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad \text{Ecuación (1)}$$

Donde K es el factor espectral de reflectancia para un material opaco (S. Sivakumar y col., 2014) y R es la reflectancia medida que determina la longitud de onda. Mediante la representación de  $(KE)^2$  vs E, donde E representa la energía del fotón incidente en la muestra se puede determinar la banda prohibida del material.

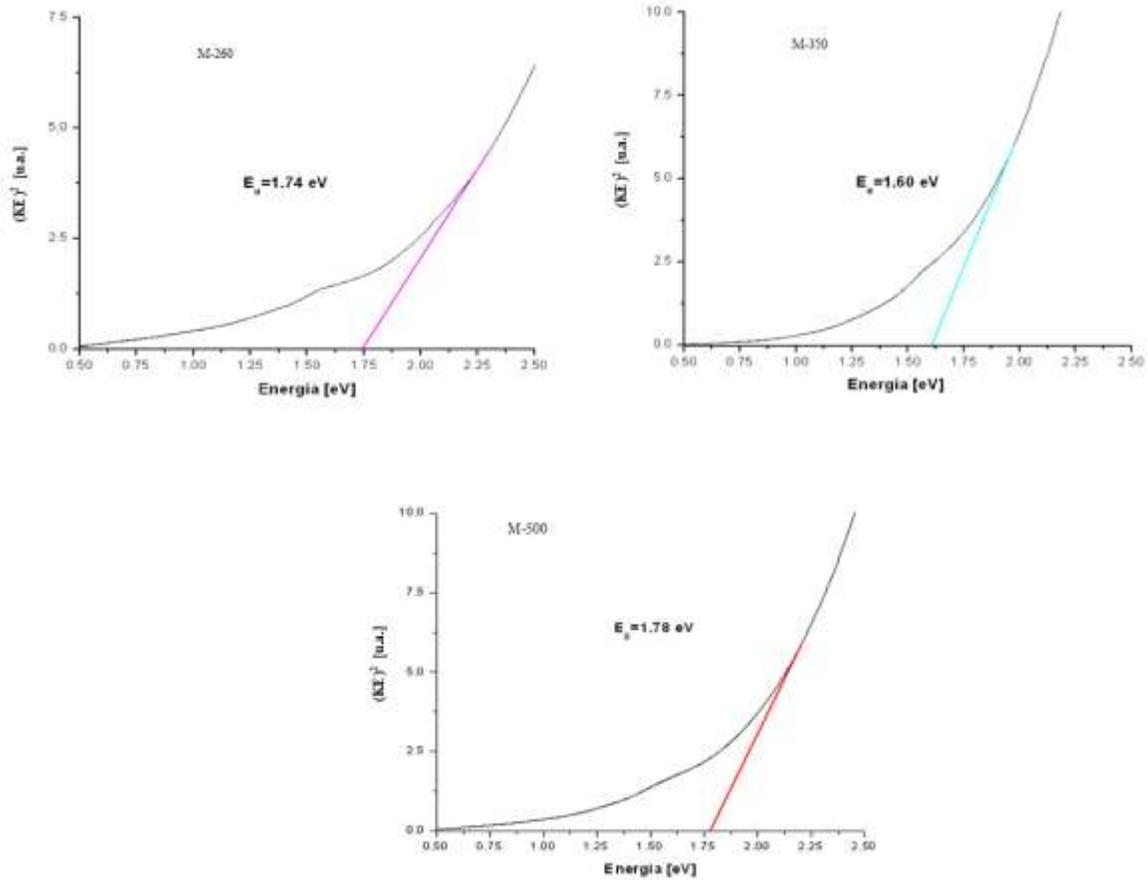


Figura 6. Estimación del valor de banda prohibida de las muestras: M-260 en color rosa, M-350 en color azul y M-500 en rojo.

En la Figura 6 podemos observar la determinación de la banda prohibida de las muestras, para la muestra M-260 el valor estimado es  $E_g = 1.74$  eV donde  $E_g$  representa el valor de la banda prohibida del material, dicha estimación es indicada en color rosa. En la grafica de la muestra tratada a  $350^\circ$  C se estima un valor de  $E_g = 1.60$  eV y dicha estimación se representa en color azul, por último en esta misma imagen observamos que para la muestra M-500 el valor de banda prohibida es de  $E_g = 1.78$  eV. Estos valores de banda prohibida son óptimos para que los materiales sean usados con aplicaciones fotovoltaicas (Anuar, K y col., 2009; Avellaneda, D y col., 2010; Kassim, A y col., 2008; Kassim, A y col., 2010; Kassim, A., 2009).

#### *Caracterización por espectroscopia RAMAN.*

La caracterización Raman es muy útil ya que permite distinguir de manera adecuada entre compuestos del sistema Cu-Sn-S, así como sus fases secundarias. En la Figura 7 podemos comparar los espectros obtenidos en cada análisis realizado y para la muestra M-260 se

encontraron desplazamientos a 303, 319, 337, 355, 371  $\text{cm}^{-1}$  que son asociados al compuesto  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  tal y como se reporta en trabajos similares a éste (Chen, Xy col., 2003; Ericson, T y col., 2012; Vicini, R. A y col., 2012; Yoo, H y Kim, J.,2011).

Para la muestra M-350 se encontraron señales asociadas al compuesto  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ , los desplazamientos a 178 y 220  $\text{cm}^{-1}$  que son asociados a la presencia de SnS en la muestra (Fernandes, P. A y col., 2009;Kassim, A y col., 2008;Yoo, H y col., 2010) y por otro lado los desplazamientos señalados con un \* rojo (a 295 y 330  $\text{cm}^{-1}$ ) son asociados a la formación del compuesto  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  (Ericson, T y col., 2012; Fontané, X y col.,2011; Grenet, L y col., 2012; Su, Z y col., 2012) es decir que en esta muestra se tiene la combinación de los 2 compuestos ternarios y una fase secundaria de SnS, ésto como resultado de aumentar la temperatura de tratamiento térmico a 350° C.

En el espectro M-500 observamos el efecto que causa el aumentar a 500 °C el tratamiento térmico en la muestra, podemos observar que se obtiene las señales típicas del compuesto  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  y se obtienen desplazamientos adicionales (a 296, 332 y 475  $\text{cm}^{-1}$ ) que indican la obtención del compuesto  $\text{Cu}_5\text{Sn}_2\text{S}_7$  al tiempo que se disminuye la señal de 220  $\text{cm}^{-1}$  que es asociada a la formación del compuesto binario SnS (Kassim, A y col., 2009; Kassim, A y col., 2010; Yoo, H y col., 2010). Como podemos observar el tratamiento térmico que se da sobre las muestras puede ayudar a sintetizar materiales como si fueran un compósito, pero sin la necesidad de combinar diferentes compuestos binarios previamente sintetizados. Por otro lado mediante espectroscopia Raman se logró diferenciar de manera eficiente tanto el compuesto de interés como las fases secundarias, en este caso los otros compuestos ternarios y el compuesto binario formado sobre el mismo sustrato.

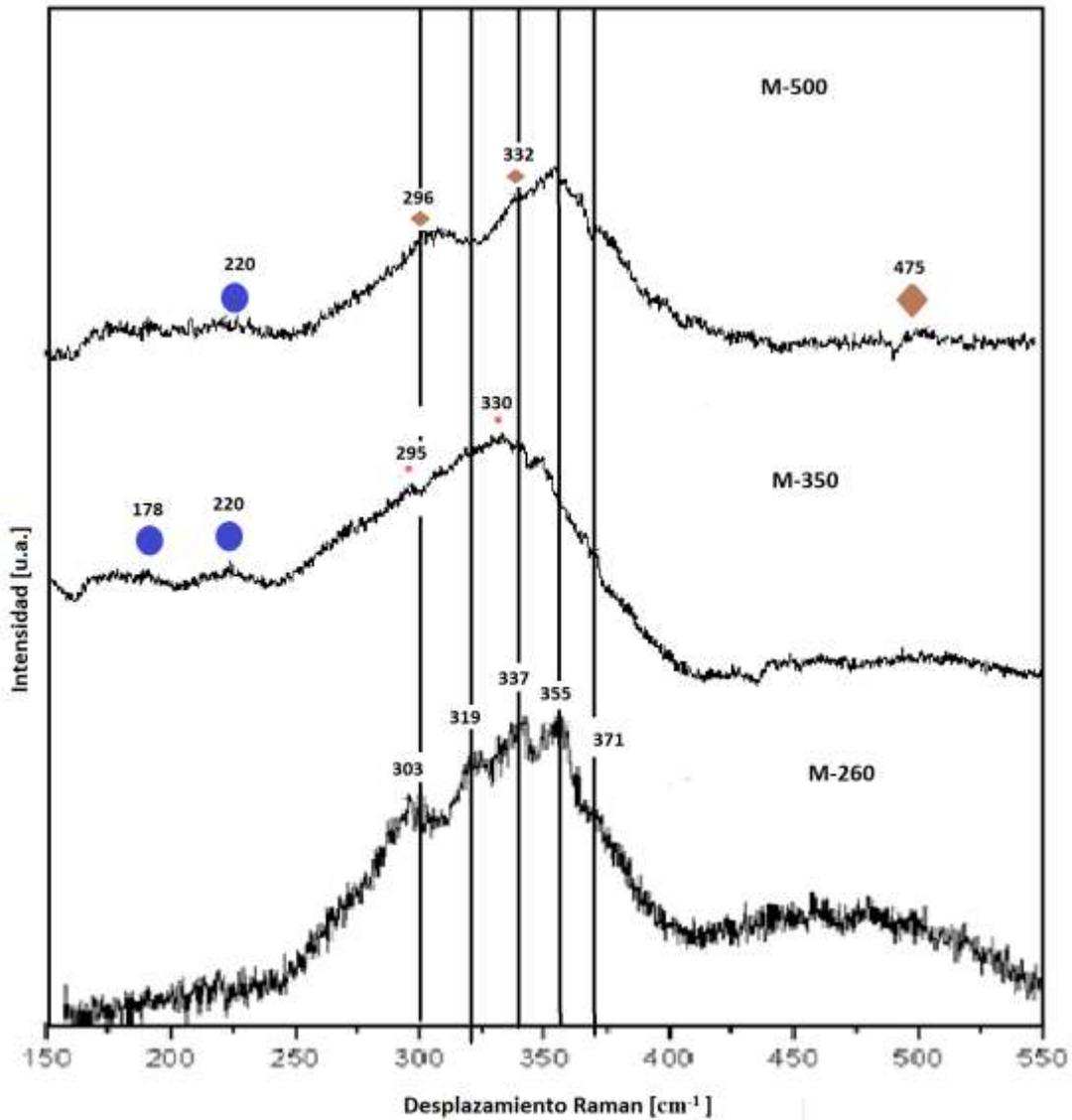


Figura 7. Espectros RAMAN de las muestras M-260, M-350 y M-500. Las líneas negras corresponden a señales del compuesto  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ , los \* corresponde al compuesto  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$ , los rombos color café indican señales del compuesto  $\text{Cu}_5\text{Sn}_2\text{S}_7$  y los círculos en azul indican la presencia de  $\text{SnS}$ .

#### Caracterización por difracción de rayos X (DRX)

Las muestras fueron analizadas por la técnica de Difracción de Rayos-X, en este análisis fue importante el considerar de manera muy exacta la alineación de los planos de cada estructura así como la ubicación de cada señal, ya que los desplazamientos se encuentran muy juntos. Con estas consideraciones en la Figura 8 se muestra el difractograma de las muestras sintetizadas.

Para el análisis de la muestra M-260 se tomaron como referencia los datos reportados en la tarjeta estándar JCPDS número: 89-2877 para el compuesto  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ , del análisis obtuvimos picos a  $2\theta = 28.60^\circ$ ,  $47.50^\circ$  y  $56.5^\circ$  correspondiente a los planos (111), (220) y (311) respectivamente que indican la formación del compuesto  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  en forma cristalina cubica (Bouaziz, M y col., 2011; Dahman, H y col., 2014; Fernandes, P. A y col., 2009; Su, Z y col., 2012; Yoo, H y col., 2010). El análisis de la muestra M-350 se basa la tarjeta estándar JCPDS número: 33-0501 y encontramos planos de alineación (112), (220) y (312) que corresponden a los picos  $2\theta = 28.44^\circ$ ,  $47.31^\circ$  y  $56.13^\circ$  respectivamente, los cuales corresponden a una estructura tetragonal del compuesto  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  (Bouaziz, M y col., 2010; Su, Z y col., 2012; Xiangyng, C y col., 2003; Yoo, H y col., 2010).

Sin embargo este análisis también muestra picos a  $2\theta = 22.30^\circ$  y  $32.10^\circ$  con orientación hacia los planos (110) y (111) del compuesto SnS y son marcados en azul en el difractograma (Yoo, H y col., 2010). Sin embargo cabe mencionar que tanto el compuesto  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  y el  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  normalmente se encuentran en transición tal y como lo reporta Su, Z y col., 2012 y Yoo, H y col., 2010 en sus trabajos.

Por último al observar el difractograma correspondiente a la muestra M-500 logramos ver que tenemos la presencia de SnS y de un pico a  $2\theta = 49.92^\circ$  con una orientación en el plano (110) que se indica con una + azul, que corresponde al compuesto  $\text{SnS}_2$  y los cuales fueron reportados ya en varios estudios (Fontané, X y col., 2011; Grenet, L y col., 2012; Yoo, H y col., 2010). Para analizar esta muestra se tomó los datos reportados en la tarjeta estándar JCPDS número: 40-0924, se observó en el estudio la presencia de picos a  $2\theta = 28.54^\circ$ ,  $47.45^\circ$  y  $56.32^\circ$  corresponden a los planos (111), (220) y (311) respectivamente que corresponden a el compuesto  $\text{Cu}_5\text{Sn}_2\text{S}_7$  tal y como se publicó en el trabajo de Su, Z y col., 2012.

Es muy importante hacer notar que debido a que las señales de este tipo de compuestos están muy juntas es complicado a simple vista distinguir entre cada compuesto, y es por esta situación que preferentemente nos apoyamos en mediciones de espectroscopia Raman con el objetivo de complementar la caracterizar los compuestos ternarios CTS.

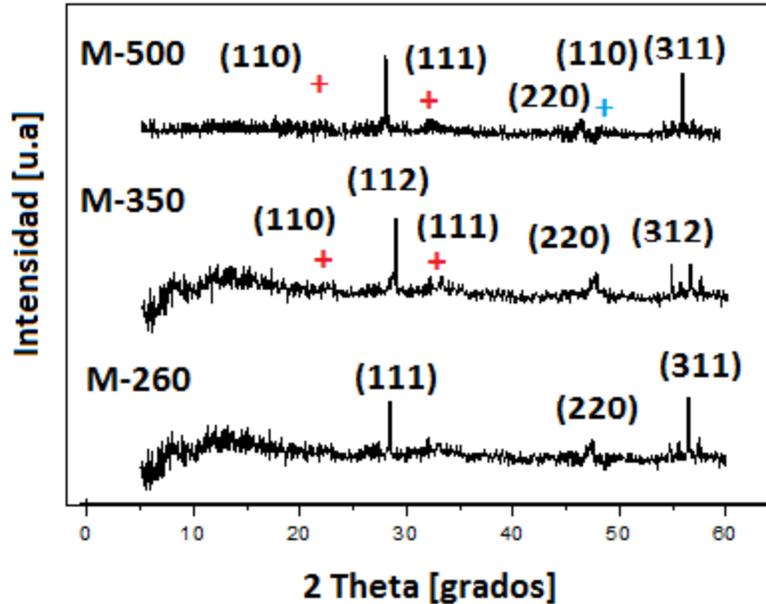


Figura 8. Difractogramas de las muestra M-260, M-350 y M-500. Con una + en rojo se marcan las señales del compuesto SnS en + azul aparece la señal correspondiente al SnS<sub>2</sub>.

## CONCLUSIONES

Basándonos en los resultados obtenidos de los estudios realizados por la diferentes técnicas podemos corroborar que al aumentar la temperatura en la etapa de tratamiento térmico podemos obtener a 260° C el compuesto en fase Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> en como única capa depositada y con un valor de banda prohibida  $E_g = 1.74$  eV. Al aumentar la temperatura de tratamiento térmico a 350°C obtenemos un compósito de Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> con Cu<sub>3</sub>SnS<sub>4</sub> ya que estos compuestos se encuentran en transición y dicha transición se ve favorecida por el aumento del factor temperatura, también se encontró la presencia de SnS, que en combinación de los compuestos depositados el valor de la banda prohibida del material se ve favorecido y disminuye a  $E_g = 1.60$  eV.

Si se eleva la temperatura de calentamiento de la muestra a 500° C obtenemos la formación del compuesto Cu<sub>5</sub>Sn<sub>2</sub>S<sub>7</sub> y como fase secundaria SnS y SnS<sub>2</sub> que combinados disminuyen el valor de banda prohibida hasta 1.78 eV. Para finalizar recordemos que al ir aumentando la temperatura de síntesis, si bien es cierto que nos permite obtener diferentes compuestos del mismo sistema (Cu-Sn-S), también perjudica la adhesión del compuesto sobre el sustrato, ya que se observó que a mayor temperatura disminuye la cantidad de compuesto depositado.

Por otro lado el uso de esta metodología de síntesis permite obtener alguno de los compuestos ya antes mencionados de manera rápida, ya que los ciclos de inmersión son muy cortos (de

solo 20 segundos) agilizando el proceso de síntesis del material. También hay que tomar en cuenta que el tratamiento térmico empleado no requiere de equipo sofisticado para realizarse y como resultado se puede disminuir el costo del proceso de producción de éste tipo de materiales

Otra ventaja de este estudio es que permite plantear la síntesis de posibles compósitos *in situ* y agilizaría el proceso de deposición de varios compuestos en vez de depositar capas de varios compuestos como normalmente se hace esto al generar substratos para celdas solares en un solo proceso de deposición. Por último hay que resaltar que los compuestos obtenidos aparte de poder ser sintetizados de manera económica, pueden ser igual de eficientes que los CZTS, ya que presentan valores de banda prohibida muy buenos para aplicaciones fotovoltaicas. Lo anterior indica que podrían sustituir a los CZTS de manera adecuada.

## AGRADECIMIENTOS

A la VIEP de la BUAP por el apoyo brindado para este trabajo bajo el proyecto: síntesis económica de compuestos del sistema Cu-Sn-S para aplicaciones fotovoltaicas.

## BIBLIOGRAFÍA

Adelifard, M., Mohagheghi, M. M. B., y Eshghi, H. (2012). *Preparation and characterization of Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> ternary semiconductor nanostructures via the spray pyrolysis technique for photovoltaic applications*. Physica Scripta, 85 (3), 035603.

Anuar, K., Ho, S. M., Tan, W. T., Atan, S., Kuang, Z., Haron, M. J., y Saravanan, N. (2009). *Effect of deposition period and bath temperature on the properties of electrodeposited Cu<sub>4</sub>SnS<sub>4</sub> films*. Solid State Science and Technology, 17 (2), 226-237.

Avellaneda, D., Nair, M. T. S., y Nair, P. K. (2010). *Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> and Cu<sub>4</sub>SnS<sub>4</sub> thin films via chemical deposition for photovoltaic application*. Journal of the Electrochemical Society, 157 (6), D346-D352.

Bouaziz, M., Ouerfelli, J., Srivastava, S.K., Bernede, J.C., y Amlouk, M. (2010). *Effect of Cu/Sn concentration ratio on the phase equilibrium-related properties of Cu-Sn-S sprayed materials*. Basic and Applied Research, 31 (6), 498-503.

Bouaziz, M., Ouerfelli, J., Srivastava, S.K., Bernede, J.C., y Amlouk, M. (2011). *Grow of Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> thin films by solid reactions under sulphur atmosphere*. Vacuum, 85 (1), 783-786.

Chen, X., Wang, X., An, C., Liu, J., y 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., yPlatzer-Björkman, C. (2012). *Reactive sputtering of precursors for Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin film solar cells*. Thin Solid Films, 520 (24), 7093-7099

Fernandes, P. A., Salomé, P. M. P., y Da Cunha, A. F. (2009). *Growth and Raman scattering characterization of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films*. Thinsolid films, 517 (7), 2519-2523.

Fernandes, P. A., Salomé, P. M. P., Sartori, A. F., Malaquias, J., da Cunha, A. F., Schubert, B. A., y Ribeiro, G. M. (2013). *Effects of sulphurization time on Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> absorbers and thin films solar cells obtained from metallic precursors*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 115, 157-165.

Fontané, X., Calvo-Barrio, L., Izquierdo-Roca, V., Saucedo, E., Pérez-Rodríguez, A., Morante, J. R., y Siebentritt, S. (2011). *In-depth resolved Raman scattering analysis for the identification of secondary phases: characterization of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> layers for solar cell applications*. Applied Physics Letters, 98(18), 181905.

Grenet, L., Bernardi, S., Kohen, D., Lepoittevin, C., Noël, S., Karst, N., y Mariette, H. (2012). *Cu<sub>2</sub>ZnSn(S 1– x Se x)<sub>4</sub> based solar cell produced by selenization of vacuum deposited precursors*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 101, 11-14.

Kassim, A., Ho, S. M., Tan, W. T., Atan, M. S., Kuang, D., Haron, M., y Saravanan, N. (2008). *Effects of solution concentration on the properties of Cu<sub>4</sub>SnS<sub>4</sub> thin films*. Materials science, 14 (2), 101-105.

Kassim, A., Nagalingam, S., Tee, T. W., Sharif, A. M., Abdullah, D. K., Elas, M. J., y Min, H. S. (2009). *Effect of Deposition Period and pH on Chemical Bath Deposited Cu<sub>4</sub>SnS<sub>4</sub> Thin Films*. Philippine Journal of Science, 138 (2), 161-168.

Kassim, A., Tee, T. W., Sharif, A. M., Abdullah, D. K., HARON, J., SOON MIN, H. O., y Saravanan, N. (2009). *Influence of bath temperature and pH value on properties of chemically deposited Cu<sub>4</sub>SnS<sub>4</sub> thin films*. Journal of the Chilean Chemical Society, 54 (3), 256-259.

Kassim, A., Tee, T. W., Abdullah, A. H., Nagalingam, S., y Min, H. S. (2010). *Deposition and characterization of Cu<sub>4</sub>SnS<sub>4</sub> thin films by chemical bath deposition method*. Macedonian journal of chemistry and chemical engineering, 29 (1), 97-103.

S. Sivakamur., D. Anusuya., Chandra P. Khatiwada., J. Sivasubramanian., y A. Venkatesan. (2014). *Characterizacion of diverse mole of pure and Ni-doped α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> synthesized*

*nanoparticles through chemical precipitation route. Spectro Chemical Acta Part A* 128 (1) 69-75

Su, Z., Sun, K., Han, Z., Liu, F., Lai, Y., Li, J., y 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.

Vicini, R. A., y Micheloud, O. M. (2012). *Smart grid: fundamentos, tecnologías y aplicaciones*. Cengage Learning. Cap. 4

Yoo, H., y Kim, J. (2011). *Comparative study of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> film growth. Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95 (1), 239-244.

Yoo, H., y Kim, J. (2010). *Growth of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films using sulfurization of stacked metallic films. Thin Solid Films*, 518 (22), 6567-6572.