

Estructura cristalina del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ depositado por co-evaporación: análisis comparativo estannita-kesterita

Heiddy P. Quiroz[✉], Jorge A. Calderón, A. Dussan

Crystal structure of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ deposited by co-evaporation: A Stannite-kesterite comparative analysis

Abstract

We fabricated quaternary compound, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, films by co-evaporation of copper, tin and zinc selenide precursors in a selenium atmosphere and deposited the samples on soda-lime glass substrates. From the x-ray diffraction data, we established that the phase that characterizes the compound is sensitive to changes in the synthesis parameters and affects the structure of the material. Through a comparison of stannite and kesterite structures associated with $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ growth, we detailed structural properties such as interplanar distance, crystal planes, crystallite size and the atomic position of the elements of the compound. A comparative analysis of the structures revealed that the stannite is the crystallizing material. Using the Rietveld method and software we were able to simulate the stannite structure establishing subtle differences with the kesterite structure.

Keywords: Structural properties; x-rays; kesterite; stannite; quaternary compounds.

Edited by Beynor Paez[✉] & Alberto Acosta

Departamento de Física, Grupo de Materiales Nanoestructurados,
Universidad Nacional de Colombia - Bogotá, Colombia.

Received: 22-11-2013 Accepted: 25-03-2014

Published on line: 14-04-2014

Citation: Quiroz HP, Calderon JA, Dussan A (2014) Estructura cristalina del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ depositado por co-evaporación: análisis comparativo estannita-kesterita. *Universitas Scientiarum* 19(2): 115-121 doi: 10.11144/Javeriana.SC19-2.eccc

Funding: Universidad Nacional de Colombia – DIB

Electronic supplementary material: N/A

Introducción

La aplicación de películas delgadas en dispositivos fotovoltaicos ha sido de gran interés por las propiedades físicas que presentan, en especial, como capa absorbente para celdas solares. En particular, el estudio de materiales con baja toxicidad y con relativa sencillez en la obtención de sus precursores, ha sido el centro de atención durante los últimos años (Mesa et al. 2009, Kannan et al. 2010, Saji et al. 2011, Seikea et al. 2011, Colombara et al. 2012, Park et al. 2012, Law et al. 2013). Este es el caso de los compuestos $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) y $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe), los cuales presentan altos coeficientes de absorción y eficiencias de conversión aceptables que posibilitan su aplicación en el aprovechamiento de la energía solar (Zhou et al. 2010, Parracho 2011, Li et al. 2012, Zhang et al. 2013).



La importancia de la relación entre los diferentes elementos del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ durante los procesos de síntesis redonda en mejor calidad para su aplicación como capa absorbente en celdas solares. El cobre (Cu), como elemento metálico juega papel importante y preponderante tanto en el estudio de las propiedades eléctricas del material (compuesto ligeramente pobre en Cu) como en un posible aumento de defectos atribuidos al posicionamiento del Cu en la red de la estructura (compuesto con alta concentración de cobre en relación con los otros elementos constituyentes).

Por lo anterior, la identificación del tipo de estructura cristalina del CZTSe es de gran importancia en la determinación de propiedades tanto electroquímicas como estructurales del mismo. El compuesto CZTSe se puede cristalizar en estructuras tipo estannita o kesterita, que provienen de la familia tetragonal y es básicamente una estructura de doble blenda de Zinc. La mayor parte de sus reflexiones están en la misma posición que las fases binarias, ternarias y del compuesto cuaternario CTZSe, dificultando su identificación por difracción de rayos X (Parracho 2011).

Se presenta un estudio de las propiedades estructurales de películas delgadas de compuesto CZTSe identificando los planos cristalinos, tamaños del cristalito y posiciones atómicas de los elementos del compuesto. Se realiza una comparación de las estructuras estannita y kesterita asociadas al crecimiento del $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ y define la fase característica del compuesto. Usando el método Rietveld y programas de cómputo se simula una estructura tipo estannita para el material.

Materiales y métodos

Las películas delgadas del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ fueron preparadas sobre sustratos de vidrio tipo soda lime por deposición física en fase de vapor (physical vapor deposition; PVD) en presencia de Se. Las masas de los precursores utilizados fueron para el Cu (0,118 g), Sn (0,97 g) y ZnSe (0,151 g), todos ellos con alto grado de pureza ($99,95 \pm 0,05\%$). El proceso de deposición se llevó a cabo en tres etapas. En la primera etapa, se co-evaporaron simultáneamente Cu y Se₂ con una temperatura del sustrato $T_{s(\text{Cu})} = 673$ K. En esta etapa se formó el compuesto Cu_2Se , como

resultado de la reacción de los dos precursores. En la segunda etapa, se co-evaporaron simultáneamente Sn y Se manteniendo $T_{s(\text{Sn})} = 523$ K, esta nueva capa se deposita sobre la ya existente de Cu_2Se . Durante esta etapa se formó el compuesto SnSe_2 , el cual a su vez reaccionó con el Cu_2Se para dar lugar a la formación en gran medida del compuesto ternario Cu_2SnSe_3 . En la tercera etapa se evaporó ZnSe variando la $T_{s(\text{ZnSe})}$ entre 553 a 773 K. La reacción final dio lugar a la formación del compuesto cuaternario $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. Las reacciones que se suceden han sido consideradas en la fabricación del compuesto por otros investigadores (Ganchev et al. 2011, Yoo 2011), así como también la síntesis del compuesto CZTSe usando el método de co-evaporación a partir de sus elementos primarios Cu, Sn, Se y Zn (Redinger & Siebentritt 2010, Delbos 2012, Tanaka et al. 2012).

El diagrama de fases del compuesto ternario del sistema Cu-Sn-Se, indica las rutas posibles para obtener los precursores binarios (Cu_2Se y SnSe) de la fase Cu_2SnSe_3 y el diagrama de fases pseudo-binario del sistema Cu_2Se y Cu_2Sn (Miles et al. 2005). A su vez, muestra la relación entre las concentraciones molares de los precursores binarios y los rangos de temperatura en los cuales crece la fase $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (Figura 1).

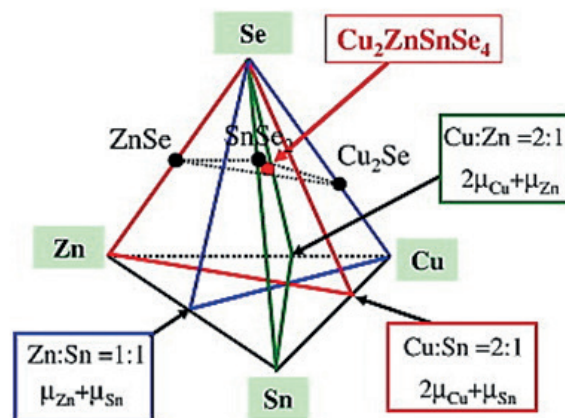


Fig. 1. Diagrama de fases del ternario del sistema Cu-Sn-Se (Miles et al. 2005).

Las muestras fueron caracterizadas a través de medidas de difracción de rayos X usando un difractómetro Philips X'Pert Pro de PANalytical, equipado con una fuente de $\text{Cu-K}\alpha$: 1,540598 Å, 40 kV, 40 mA y un detector X'Celerator. El software empleado para el cotejo de las muestras y las

simulaciones obtenidas fue el X'PertHighScore Plus por medio de refinamiento Rietveld en el rango de $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ con pasos angulares de $0,026^\circ$. Todas las muestras fueron medidas a temperatura ambiente y presión atmosférica. El espesor de las muestras obtenido por perfilometría fue de ~ 700 nm.

Resultados

Para obtener los parámetros óptimos con los cuales se formara la fase característica del CZTSe, se variaron tanto las temperaturas de sustrato como las masas de los precursores involucrados entre 573 – 773 K y 0,118 – 0,171 g, respectivamente. Se presentan los rangos de variación a los cuales fueron sometidos los parámetros de síntesis para la obtención de las películas delgadas con fase característica del compuesto CZTSe (Tabla 1).

Tabla 1. Variación de los parámetros de deposición de las películas de $Cu_2ZnSnSe_4$. La precisión en los valores reportados para las masas es de $\pm 0.001g$.

Parámetro de Síntesis				
Muestra	$T_{s(Cu)}$ (K)	M_{Cu} (g)	$T_{s(ZnSe)}$ (K)	M_{ZnSe} (g)
G1	573-773	0,118	673	0,153
G2	673	0,104-0,131	673	0,153
G3	673	0,118	573-773	0,153
G4	673	0,118	673	0,131-0,171

La fase característica propia del compuesto fue obtenida para valores óptimos de los parámetros como

Tabla 2. Planos de reflexión (índices de Miller) y posiciones angulares de los picos determinados por refinamiento Rietveld de los difractogramas de XRD del compuesto cuaternario $Cu_2ZnSnSe_4$. estructuras estannita (PDF 01-070-8930) y de la kesterita (PDF 01-083-2261).

Experimental $Cu_2ZnSnSe_4$			Teórico Estannita			Teórico Kesterita		
$2\theta \pm 0,002$	hkl	$d \pm 0,002 \text{ \AA}$	$2\theta \pm 0,001$	hkl	$d \pm 0,002 \text{ \AA}$	$2\theta \pm 0,001$	hkl	$d \pm 0,002 \text{ \AA}$
27,169	112	3,284	27,1	112	3,281	28,49	112	3,13
45,129	220	2,008	45,08	220	2,009	47,33	220	1,92
53,393	312	1,713	53,42	312	1,71	56,029	312	1,64
65,856	400	1,419	65,84	400	1,42	69,348	400	1,354
72,499	332	1,305	72,42	332	1,305	76,27	332	1,246

son: $T_{s(Cu)} = 673$ K, $M_{Cu} = 0,118$ g, $T_{s(ZnSe)} = 673$ K, $M_{ZnSe} = 0,153$ g; en el difractograma se evidencia la presencia del pico ubicado a $2\theta = 27.1^\circ$ como el pico de mayor intensidad y referido al pico característico del material (Figura 2).

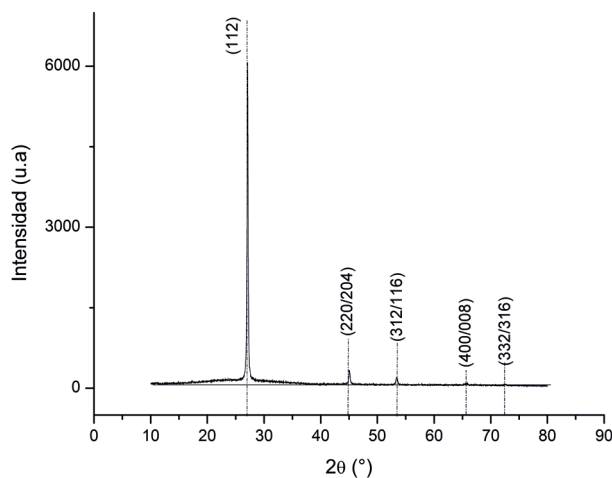


Fig. 2. Difractograma de la muestra estándar ($T_{s(Cu)} = 673$ K) con lo cual se obtuvo la fase del compuesto cuaternario CZTSe y se asocian los índices de Miller para el compuesto.

A partir de las medidas de XRD fue posible establecer la identificación de los parámetros de red que conforman las estructuras cristalinas mediante el uso de refinamiento Rietveld. Los datos registrados se obtuvieron mediante la comparación, que involucró las posiciones angulares de los picos, los índices de Miller y las distancias interplanares, de las estructuras teóricas de la kesterita y de la estannita con respecto a lo hallado experimentalmente (Tabla 2). El factor de Bragg (R) y el factor de estructura reportados a partir del refinamiento Rietveld (ficha PDF 01-070-8930) fueron de 0,0517 y 0,0001, respectivamente.

Las estructuras cristalinas en las que el compuesto CZTSe cristaliza, evidencian que el compuesto fabricado por co-evaporación en tres etapas coincide en forma y simetría con la estructura cristalina de la estannita (**Figura 3**).

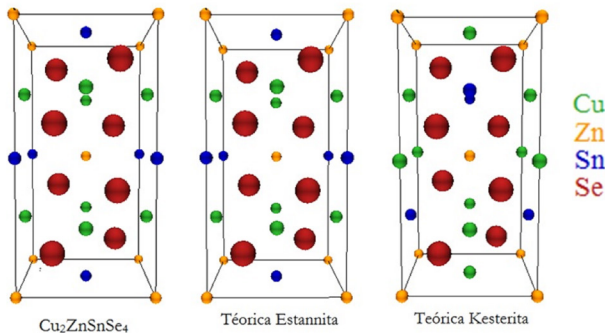


Fig. 3. Comparación entre las estructuras teóricas kesterita y estannita, y la estructura simulada para el compuesto cuaternario $Cu_2ZnSnSe_4$ partir de las medidas de XRD.

Utilizando el programa X'PertHighScore Plus se determinaron los parámetros de red del compuesto $Cu_2ZnSnSe_4$. Se encontró que tiene una estructura cristalina tetragonal y reportan los parámetros estructurales (**Tabla 3**).

$Cu_2ZnSnSe_4$, y que denominaremos como muestra estándar. La muestra estándar fue obtenida luego de la variación realizada a los parámetros de síntesis, masa del ZnSe, masa del Cu, masa Sn, y las temperaturas de sustrato cuando eran depositados los compuestos ZnSe y Cu (Tabla 1). En un trabajo previo se reportó que la estructura del compuesto CZTSe es sensible a cambios en los parámetros de síntesis, generando la pérdida de la estructura característica propia del compuesto (Figura 2), evidenciando la presencia de fases binarias asociadas a ZnSe y $Cu_{1.8}Se$. En este mismo sentido fue mostrada una correlación entre las propiedades morfológicas y estructurales en función de los parámetros de síntesis (Quiroz et al. 2014).

Por otra parte el análisis aquí considerado es referido a la caracterización estructural por rayos X de la muestra denominada como estándar, realizando un barrido a muy bajos ángulos, 2θ de 0.02° , con el fin de garantizar la identificación precisa de la ubicación de los picos; disminuyendo la relación señal-ruido y garantizando la fiabilidad del procesamiento a través del refinamiento Rietveld.

Tomando como base esta identificación y los índices de Miller asociados al patrón experimental (Figura 2) se encontraron los planos cristalinos y ángulos asociados a los picos; necesarios para la identificación de la estructura en la que cristaliza el compuesto.

Tabla 3. Parámetros estructurales del compuesto $Cu_2ZnSnSe_4$.

Parámetros cristalinos					Posiciones atómicas			
a (Å)	b (Å)	c (Å)	Grupo Espacial	Nº Grupo Espacial	Elemento	x	y	z
5,69	5,69	11,34	I-42m	121	Cu	0	0,5	0,25
α (°)	β (°)	γ (°)	Volumen (Å ³)	Sistema Cristalino	Zn	0	0	0
90	90	90	366,84	Tetragonal	Sn	0	0	0,5
					Se	0,2587	0,2587	0,3714

Discusión

Se presenta el difractograma de XRD correspondiente a la muestra con una temperatura del sustrato $T_{s(Cu)} = 673K$ para la evaporación del cobre (Figura 2), en la cual se obtuvo la fase del compuesto cuaternario

Mediante el uso de programas de cómputo se realizó el cálculo de las distancias interplanares y se generó una comparación al 1% de tolerancia por refinamiento Rietveld entre el espectro experimental y los espectros teóricos de las estructuras estannita y kesterita. Sin embargo, y teniendo en cuenta

las dificultades en discernir identificación de la estructura cristalina a través de XRD, se realizó un estudio detallado de los espectros teóricos y la relación entre los planos cristalinos y las distancias interplanares mediante análisis simulados de los espectros característicos (Tabla 2). Las distancias interplanares fueron obtenidas usando el programa PowderCell.

Al observar los valores reportados de los índices de Miller, posiciones atómicas y distancias interplanares (Tabla 2), se evidencia concordancia entre los índices de Miller identificados por XRD y el refinamiento Rietveld, con los provistos en el patrón teórico de la estannita en contraste con las notorias discrepancias obtenidas al compararlos con la estructura kesterita. Las distancias interplanares muestran diferencias menores al 1% para el pico principal ubicado en $2\theta = 27,1^\circ$ para el espectro experimental y los datos calculados a partir del patrón teórico de la estannita; contrario a lo anterior, las diferencias mostradas con respecto al patrón teórico de la kesterita es cerca del 5%. En cuanto a las posiciones angulares se evidencia alta correspondencia entre las posiciones dadas por el refinamiento Rietveld para el espectro experimental (Figura 2) y las posiciones dadas por el patrón teórico de la estannita.

Se puede observar que la estructura cristalina de la kesterita de CZTSe (Figura 2) es similar a la estructura calcopirita de los compuestos CIGS donde el indio y el galio se sustituye por zinc y estaño (Mise & Nakada 2009, Liao et al. 2012, Park et al. 2012). De igual forma, a la estructura del ZnO (Wei et al. 2009, Lemlikchi et al. 2010) o ZnS (Muthukumarán & Ashok 2013, Sookhakian et al. 2014), los aniones y cationes del cristal CZTSe de kesterita que se encuentran situados en un entorno de unión tetraédrica con un modelo de apilamiento que es análogo a la blenda de zinc (Du et al. 2012, Jiang et al. 2013).

Por otra parte, la estructura estannita para el compuesto CZTSe se diferencia de la kesterita en que el orden de los cationes en la sub-red cambia (Amiri et al. 2012, Jiang et al. 2013), los átomos de Cu se intercambian con los átomos de Sn (Figura 3).

En un difractograma, no sólo la posición e intensidad de los picos contienen información, sino que incluso la forma de los picos depende de la

microestructura de la muestra: el tamaño de cristal. Para determinar el tamaño de Cristalito se utilizó la ecuación de Scherrer:

$$\Delta(2\theta) = \frac{0.9\lambda}{(d \cos \theta)} \quad (1)$$

Donde: $\Delta(2\theta)$ es el tamaño de Cristalito, 0,9 es el factor de forma, d es el ancho medio del pico con mayor intensidad en radianes y θ es la posición del pico (Koch et al. 2007). Haciendo uso de la ecuación (1) se determinó que el tamaño de Cristalito para nuestro compuesto es de $45,38 \pm 2,26$ nm.

Conclusión

Se reporta que el compuesto CZTSe fabricado por el método de co-evaporación en tres etapas es caracterizado por una estructura cristalina tipo estannita. Las estructuras cristalinas estannita y kesterita fueron determinadas a partir de una comparación entre los planos cristalinos y posiciones atómicas obtenidos por refinamiento Rietveld del espectro experimental de XRD y los patrones teóricos establecidos para el material. A partir de la simulación de la estructura cristalina del compuesto cuaternario y su comparación con la forma con que cristaliza el material se encontró una dependencia del posicionamiento de los cationes durante el proceso de crecimiento del cristal que influye de manera directa en los parámetros cristalinos del compuesto cuaternario CZTSe. Otros métodos de preparación del compuesto pueden influenciar la estructura cristalina y la fase en la cual cristaliza el material, siendo necesario un estudio en dependencia del método.

Agradecimientos

Este trabajo fue soportado por proyectos de la Universidad Nacional de Colombia – DIB. Agradecimiento al Grupo de Materiales Semiconductores y Energía Solar por el apoyo del laboratorio en la preparación de las muestras.

Conflicto de intereses

Este trabajo no presenta conflicto de intereses.

Referencias

- Amiri N, Postnikov AV (2012) Secondary phase Cu_2SnSe_3 vs. kesterite $Cu_2ZnSnSe_4$: similarities and differences in lattice vibration modes. *Journal Applied Physics* 112:033719 doi: dx.doi.org/10.1063/1.4745894
- Colombara D, Petera LM, Hutchingsb K, Rogersb KD, Schäfer S et al. (2012) Formation of Cu_3BiS_3 thin films via sulfurization of Bi–Cu metal precursors. *Thin Solid Films* 520:5165-5171 doi: 10.1016/j.tsf.2012.04.003
- Delbos S (2012) Kesterite thin films for photovoltaics: a review. *EPJ Photovoltaics* 3:35004 doi: 10.1051/epjpv/2012008
- Du Y, Changa B, Fua X, Wanga X, Wang M (2012) Electronic structure and optical properties of zinc-blende GaN. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics* 123:2208-2212 doi: 10.1016/j.ijleo.2011.10.017
- Ganchev M, Iljina J, Kaupmees L, Raadik T, Volobujeva O et al. (2011) Phase composition of selenized $Cu_2ZnSnSe_4$ thin films determined by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. *Thin Solid Films* 519:7394-7398
- Jiang M, Yan X (2013) Cu_2ZnSnS_4 Thin Film Solar Cells: Present Status and Future Prospects. *Solar Cells - Research and Application Perspectives* Prof. Arturo Morales-Acevedo (ed) ISBN: 978-953-51-1003-3 doi: 10.5772/50702
- Kannan S, Steinebach H, Rieth L, Solzbacher F (2010) Selectivity, stability and repeatability of In_2O_3 thin films towards NO_x at high temperatures (≥ 500 °C). *Sensors and Actuators B: Chemical* 148:126-134 doi: 10.1016/j.snb.2010.04.026
- Koch CC, Ovid'ko IA, Seal S, Veprek S (2007) *Structural Nanocrystalline Materials Fundamentals and application*. Cambridge University Press, Cambridge
- Law al AT, Adeloju SB (2013) Progress and recent advances in phosphate sensors: A review. *Talanta* 114:191-203 doi: 10.1016/j.talanta.2013.03.031
- Lemlikchi S, Abdelli-Messaci S, Lafane S, Kerdja T, Guittoum A et al. (2010) Study of structural and optical properties of ZnO films grown by pulsed laser deposition. *Applied Surface Science* 256:5650-5655 doi: 10.1016/j.apsusc.2010.03.026
- Li J, Ma T, Wei M, Liu W, Jiang G et al. (2012) The $Cu_2ZnSnSe_4$ thin films solar cells synthesized by electrodeposition route. *Applied Surface Science* 258:6261-6265 doi: 10.1016/j.apsusc.2012.03.006
- Liao KH, Sua CY, Dinga YT, Pan CT (2012) Microstructural revolution of CIGS thin film using CuInGa ternary target during sputtering process. *Applied Surface Science* 263:476-480 doi: 10.1016/j.apsusc.2012.09.087
- Mesa F, Dussan A, Gordillo G (2009) Evidence of trapping levels and photoelectric properties of Cu_3BiS_3 thin films. *Physica B* 404:5227-5230 doi: 10.1016/j.physb.2009.08.302
- Miles RW, Hynes KM, Forbes I (2005) Photovoltaic solar cells: An overview of state-of-the-art cell development and environmental issues. *Prog. Crystal Growth and Characterization of Materials* 51:1-42 doi: 10.1016/j.pcrysgrow.2005.10.002
- Mise T, Nakada T (2009) Microstructural properties of (In,Ga) $_2$ Se $_3$ precursor layers for efficient CIGS thin-film solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93:1000-1003 doi: 10.1016/j.solmat.2008.11.028
- Muthukumar S, Ashok KM (2013) Structural, FTIR and photoluminescence properties of ZnS:Cu thin films by chemical bath deposition method. *Materials Letters* 93:223-225 doi: 10.1016/j.matlet.2012.11.091
- Park JS, Maenga WJ, Kima HS, Park JS (2012) Review of recent developments in amorphous oxide semiconductor thin-film transistor devices. *Thin Solid Films* 520:1679-1693 doi: 10.1016/j.tsf.2011.07.018
- Park SU, Sharma R, Ashok K, Kang S, Sim JK et al. (2012) A study on composition, structure and optical properties of copper-poor CIGS thin film deposited by sequential sputtering of CuGa/In and In/(CuGa+In) precursors. *Journal of Crystal Growth* 359:1-10 doi: 10.1016/j.jcrysgro.2012.08.013
- Parracho PM (2011) *Filmes Calcogenetos para células solares: Crescimento e Propriedades*. Tesis de Doctorado. Departamento de Física, Universidad de Aveiro, Brasil
- Quiroz HP, Seña N, Dussan A (In Press) Microstructural and morphological properties of nanocrystalline $Cu_2ZnSnSe_4$ thin films: identification new phase on structure. *Journal of Physics Conference Series*
- Redinger A, Siebentritt S (2010) Coevaporation of $Cu_2ZnSnSe_4$ thin films. *Applied Physics Letters* 97:092111 doi: 10.1063/1.3483760
- Saji VS, Choi IH, Lee CW (2011) Progress in electrodeposited absorber layer for $CuIn_{(1-x)}Ga_xSe_2$ (CIGS) solar cells. *Solar Energy* 85:2666-2678 doi: 10.1016/j.solener.2011.08.003
- Seikea S, Shiosaki K, Kuramoto M, Komaki H, Matsubara K et al. (2011) Development of high-efficiency CIGS integrated submodules using in-line deposition technology. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95:254-256 doi: 10.1016/j.solmat.2010.01.023
- Sookhakian M, Amin YM, Basirun WJ, Tajabadi MT, Kamarulzaman N (2014) Synthesis, structural, and optical properties of type-II ZnO–ZnS core–shell nanostructure. *Journal of Luminescence* 145:244-252 doi: 10.1016/j.jlumin.2013.07.032

- Tanaka T, Sueishi T, Saito K, Guo Q, Nishio M et al. (2012) Existence and removal of Cu_2Se second phase in coevaporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films. *Journal Applied Physics* 111:053522 doi: 10.1063/1.3691964
- Wei XQ, Zhang Z, Yu YX, Man BY (2009) Comparative study on structural and optical properties of ZnO thin films prepared by PLD using ZnO powder target and ceramic target. *Optics & Laser Technology* 41:530-534 doi: 10.1016/j.optlastec.2008.11.009
- Yoo H, Kim J (2011) Comparative study of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ film growth. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95:239-244 doi: 10.1016/j.solmat.2010.04.060
- Zhang YZ, Liao C, Zonga K, Wanga H, Liu JB et al. (2013) $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin film solar cells prepared by rapid thermal annealing of co-electroplated Cu-Zn-Sn precursors. *Solar Energy* 94:1-7 doi: 10.1016/j.solener.2013.05.002
- Zhou Z, Wang Y, Xu D, Zhang Y (2010) Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ screen printed layers for solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 94:2042-2045 doi: 10.1016/j.solmat.2010.06.010

Estructura cristalina del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ depositado por co-evaporación: análisis comparativo estannita-kesterita

Resumen. Se fabricaron películas del compuesto cuaternario $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ por el método de co-evaporación de los precursores cobre, estaño y selenio de zinc en presencia de una atmosfera de selenio. Las muestras fueron depositadas sobre sustratos de vidrio tipo soda lime. A partir de las medidas de difracción de rayos X se estableció, que la fase que caracteriza el compuesto es sensible a cambios en los parámetros de síntesis afectando la estructura del material. Se detallaron propiedades estructurales como distancia interplanar, planos cristalinos, tamaños del cristalito y posiciones atómicas de los elementos del compuesto; a través de la comparación de las estructuras estannita y kesterita asociadas al crecimiento del $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. El análisis comparativo entre las estructuras, permitió determinar la tipo estannita como la que cristaliza el material. Usando el método Rietveld y programas de cómputo se logró simular la estructura estannita obtenida; evidenciando diferencias sutiles con la estructura kesterita.

Palabras clave: Propiedades estructurales; rayos x; kesterita; estannita; compuestos cuaternarios.

Estructura cristalina do composto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ depositado por co-evaporação: análise comparativa estannita-kesterita

Resumo. Fabricaram-se filmes do composto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ pelo método de co-evaporação dos precursores cobre, estanho e selenio de zinco na presença de uma atmosfera de selênio. As amostras foram depositadas sobre sustratos de vidro tipo soda lime. A partir das medidas de difração de raios X se estabeleceu que a fase que caracteriza o composto é sensível a alterações nos parâmetros de síntese afetando a estrutura do material. Detalharam-se propriedades estruturais como distancia interplanar, planos cristalinos, tamanhos do cristalito e posições atômicas dos elementos do composto; através da comparação das estruturas estannita e kesterita associadas ao crescimento do $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. A análise comparativa entre as estruturas, permitiu determinar o tipo Estannita como a que cristaliza o material. Utilizando o método Rietveld e programas de computação conseguiu-se simular a estrutura estannita obtida; mostrando diferenças subtis com a estrutura kesterita.

Palavras-chave: Propriedades estruturais; raios x; kesterita; estannita; compostos quaternários.