

IDENTIFICACIÓN DE UNA NUEVA FASE EN LA ESTRUCTURA CRISTALINA DEL COMPUESTO CUATERNARIO $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ DURANTE LA ETAPA INCORPORACIÓN DEL ZnSe

ANDERON DUSSÁN CUENCA¹

✉ HEIDDY PAOLA QUIROZ GAITÁN²

NEYDER JESÚS SEÑA GAIBAO³

RESUMEN

En este trabajo se presenta un estudio de las propiedades estructurales de películas delgadas del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ variando tanto la masa (M_x) como la temperatura del sustrato al cual fue evaporado (T_s) el compuesto binario ZnSe. Todas las muestras fueron depositadas por el método de co-evaporación en tres etapas y manteniendo constante los demás parámetros. A partir de las medidas de difracción de Rayos X fue posible establecer con el incremento de la T_s la presencia de fases binarias asociadas al compuesto cuaternario durante el proceso de crecimiento del material. Se encontró que alrededor del pico principal, $2\theta = 27,1^\circ$, predominan las fases binarias y la presencia del ZnSe que se forma durante la subsecuente etapa de selenización del material. Una especie de bifurcación en el pico principal ($2\theta = 27,1^\circ$) fue observado para la transición entre $M_{\text{ZnSe}} = 0,153$ g a 0,171 g. Medidas de difracción de rayos x fueron realizadas al compuesto binarios puro, observándose una correspondencia con los picos encontrados alrededor del pico principal del compuesto. Un estudio a través de espectroscopia Raman evidenció corrimientos raman asociados a los compuestos binarios observados por XRD. A partir de la ecuación de Scherrer se encontró que los tamaños de los cristalitos variaban entre 80 y 90 nm.

PALABRAS CLAVES: propiedades estructurales; Rayos X; compuestos cuaternarios.

IDENTIFICATION OF A NEW PHASE IN THE CRYSTAL STRUCTURE OF COMPOSITE QUATERNARY $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ STAGE DURING INCORPORATION OF ZnSe

ABSTRACT

This work presents a study of the structural properties of thin films of the compound $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ varying both mass (M_x) and the substrate temperature which was evaporated (T_s) ZnSe binary compound. All samples were deposited by co-evaporation method in three phases keeping all other parameters constant. From measurements of X-ray diffraction it was possible to establish T_s increasing the presence of associated binary phase's quaternary compound during the

¹ Licenciado en Matemáticas y Física Universidad de la Amazonía; Especialista en Ciencias Físicas Universidad Nacional de Colombia; Mg. en Ciencias Físicas Universidad Nacional de Colombia y Ph.D. en Física Universidad Nacional de Rosario, Argentina. Docente Universidad Nacional de Colombia, Grupo de Materiales Nanoestructurados, Departamento de Física Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá, Colombia.

² Física Universidad Nacional de Colombia; estudiante de Maestría Universidad Nacional de Colombia; Grupo de Materiales Nanoestructurados, Departamento de Física Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá, Colombia.

³ Físico Universidad de Córdoba; estudiante de Maestría en la Universidad Nacional de Colombia; Grupo de Materiales Nanoestructurados, Departamento de Física Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá, Colombia.

✉ Autor de correspondencia Quiroz-Gaitán, H.P.: Calle 5 N° 1C-39 int. 6, Chía - Cundinamarca. Código Postal: 250001
Teléfono: (57 1) 862 00 62.
Correo electrónico: hpquiroz@unal.edu.co

Historia del artículo:

Artículo recibido: 26-IX-2013 / Aprobado: 05-I-2014

Disponible online: 21 de marzo de 2014

Discusión abierta hasta marzo de 2015

growth process of the material. It was found that around the main peak, $2\theta = 27,1^\circ$, predominantly binary phases and the presence of ZnSe which is formed during the subsequent step of selenization of the material. A sort of fork in the main peak ($2\theta = 27,1^\circ$) was observed for the transition between $M_{\text{ZnSe}} = 0,153$ g to 0,171 g. X-Ray diffraction measurements were made at binary compound pure, observing a correspondence with the peaks found around the main peak of the compound. A study by Raman spectroscopy, Raman shifts associated evidenced binary compounds observed by XRD. From the Scherrer equation it was found that crystallite sizes range between 80 and 90 nm.

KEY WORDS: Structural Proprieties; X-Ray; Quaternary Compounds.

IDENTIFICACAO DUMA NOVA FASE NA ESTRUTURA CRISTALINA DO COMPOSTO QUATERNARIO $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ DURANTE A ETAPA DE INCORPORACAO DO ZnSe

SUMÁRIO

Neste trabalho apresenta-se um estudo das propriedades estruturais de películas finas do composto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ variando tanto a massa quanto a temperatura do substrato no qual foi evaporado (T_s) o composto binário ZnSe. Todas as amostras foram depositadas com o método de co-evaporação n em três etapas e mantendo constante os outros parâmetros. A partir das medidas de difração de raios x foi possível estabelecer com o incremento da T_s a presença de fases binárias associadas ao composto quaternário durante o processo de crescimento do material. Encontrou-se que ao redor do pico principal, $2\theta = 27,1^\circ$, predominam as fases binárias e a presença do ZnSe que se forma durante a seguinte etapa de selenização do material. Um tipo de bifurcação no pico principal ($2\theta = 27,1^\circ$) foi observado para a transição entre $M_{\text{ZnSe}} = 0,153$ g a 0,171 g. Medidas de difração de raios x foram realizadas ao composto binário puro, observou-se uma correspondência com os picos encontrados ao redor do pico principal do composto. Um estudo a través de espectroscopia Raman evidenciou corrimientos Raman asociados aos compostos binários observados por XRD. A partir da equação de Scherrer encontrou-se que os tamanhos dos cristalitos variavam entre 80 e 90 nm.

PALAVRAS-CHAVE: Propriedades estruturais; Raios X; Compostos quaternários.

INTRODUCCIÓN

La búsqueda de materiales abundantes en la naturaleza y cuyos componentes sean de baja o nula toxicidad, son entre otras consideraciones, elementos importantes para el desarrollo de dispositivos y/o sistemas basados en compuestos ternarios y cuaternarios. (Yunae Cho, *et al.*, 2013; Dominik M. Berg., *et al.*, 2012; Prakash Swarnakar, *et al.*, 2013). En particular los compuestos basados en cobre (Cu), zinc (Zn) y el estaño (Sn) han tomado importancia para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos (Prakash Swarnakar, *et al.*, 2013, Yan-Fang Du, *et al.*, 2012).

Las películas delgadas semiconductoras de compuestos cuaternarios $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) y

$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) han mostrado una creciente importancia como capa absorbente en celdas solares (Z Q Li, *et al.*, 2011; Rachmat Adhi Wibowo, *et al.*, 2010).

En ambos casos, algunas de sus propiedades como la banda de energía o *gap* directo y alto coeficiente de absorción (10^4 cm^{-1}), los hacen promisorios para aplicaciones como capa absorbente en celdas solares. (Min-Ling Liu, *et al.*, 2009). Un estudio detallado de las fases que hacen parte de la estructura considerando los diferentes parámetros de deposición aún no es claro.

En este trabajo presentamos un estudio de las propiedades estructurales del compuesto cuaternario CZTSe en dependencia tanto con la variación de la

temperatura de sustrato durante la etapa de deposición como la relación de masa del ZnSe. Una nueva fase que involucra la presencia de contribuciones de binarios Cu_xSe con el aumento de la masa ZnSe se reporta aquí por primera vez. Una correlación con corrimientos Raman ratifican las contribuciones de fases binarias en el compuesto.

DETALLES EXPERIMENTALES

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 (PVD, en inglés, *physical vapor deposition*) en presencia de Se. Las masas de los precursores utilizados fueron de 0,118 g para el Cu, 0,97 g para el Sn, y 0,151 g para el ZnSe, 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 Se_2 con una temperatura del sustrato $T_{s(\text{Cu})} = 673 \text{ K}$. 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 $T_{s(\text{Sn})} = 523 \text{ K}$, 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 y 773 K. La reacción final dio lugar a la formación del compuesto cuaternario $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. Por otra parte la masa del ZnSe se varió entre 0,133 y 0,170 g. Las reacciones que se suceden han sido consideradas en la fabricación del compuesto por otros investigadores (M. Ganchev, 2011).

Las muestras fueron caracterizadas a través de medidas de difracción de rayos x usando un difractor Philips X'Pert Pro de PANalytical, equipado con una fuente de $\text{Cu-K}\alpha$: $1,540598 \text{ \AA}$, 40 kV, 40 mA y un detector X' Celerator. El *software* empleado para el cotejo de las muestras fue el X'Pert HighScore 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, incluyendo las binarias para su comparación con los análisis presentados, fueron barridas en el mismo rango espectral. Las medidas

Raman fueron realizadas al conjunto de muestras del compuesto CZTSe usando un equipo Horiba Jobin Yvon modelo HR Labram de alta resolución el cual está equipado con un detector CCD detector con resolución 1024×256 píxels, un láser de He/Ne de 633nm y un diodo láser de 785 nm. Las muestras presentaron un espesor de alrededor de $0,6 \mu\text{m}$. El espesor de las muestras fue obtenido a partir de medidas de espectrofotometría Uv-Vis-IR y corroborado con técnicas de perfilometría.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la **Tabla 1** se presentan el rango de variación de los parámetros de deposición tenidos en cuenta para el estudio del compuesto CZTSe.

Tabla 1. Rango de variación de los parámetros de deposición del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

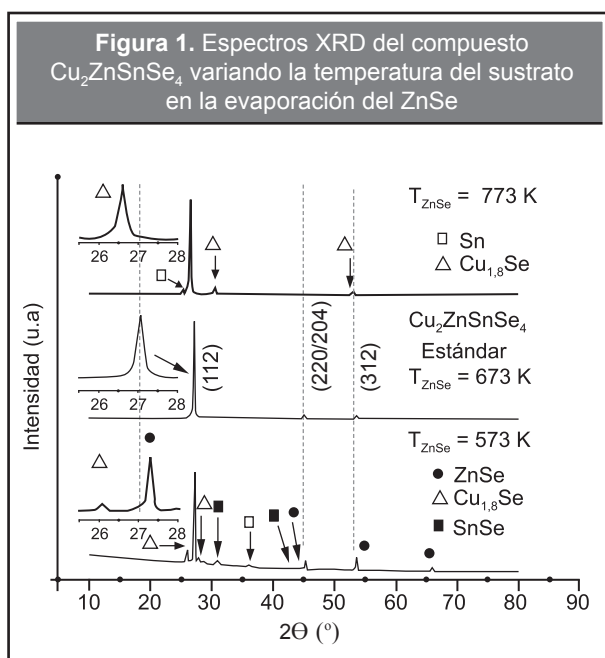
Parámetros de Síntesis				
Muestras	$T_{s(\text{Cu})}$ (K)	M_{Cu} (g)	$T_{s(\text{ZnSe})}$ (K)	M_{ZnSe} (g)
Grupo 1	673	0,118	573 - 773	153
Grupo 2	673	0,118	673	0,131 – 0,171

Nota de los autores: Los valores correspondientes a las masas se reportan con un error de $\pm 0,001\text{g}$

Teniendo en cuenta que la presencia de Cu en el material afecta de manera significativa las propiedades eléctricas y de estructura del compuesto en la formación de la fase cuaternaria, en todos los casos, la temperatura de sustrato y la masa del Cu se mantuvieron constantes; lo anterior con el fin de concentrar la atención del grupo investigador en la influencia del compuesto ZnSe en la formación del CZTSe.

En la **Figura 1** se presentan los espectros de difracción de rayos X obtenidos para el conjunto de muestras del compuesto cuaternario CZTSe variando la temperatura de sustrato durante la etapa de deposición del ZnSe. Los parámetros que se mantuvieron constantes para este grupo de muestras fueron la temperatura del sustrato para el Sn en 523 K y las masas del Cu, Sn y ZnSe, en 0,118 g, 0,097 g, 0,153 g respectivamente.

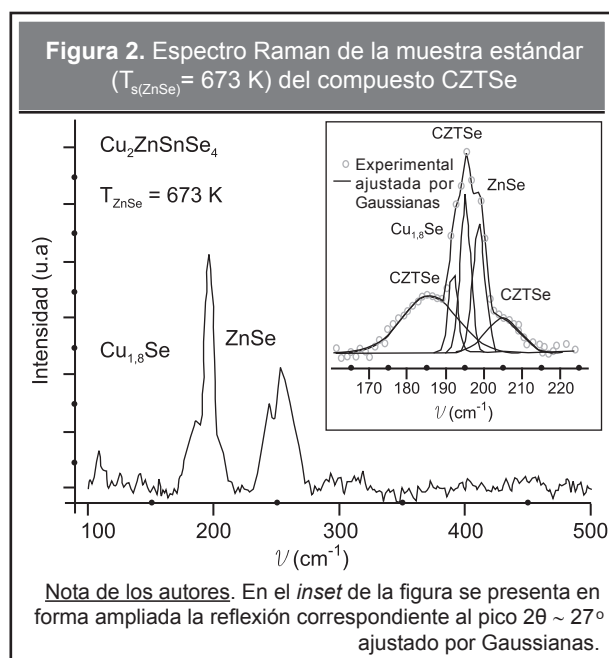
A partir de la **Figura 1** se puede observar que la muestra del compuesto CZTSe para el cual se obtuvo la estructura correspondiente a la fase cuaternaria fue



$T_{\text{ZnSe}} = 673$ K. Cuando la temperatura de sustrato fue de 573 y 773 K, se observa un corrimiento de la reflexión característica para el compuesto alrededor del pico principal $2\theta \sim 27^\circ$, como se muestra en la **Figura 2**. Para $T_{\text{ZnSe}} = 773$ K se observa un pico en el espectro de XRD hacia $2\theta \sim 26,89^\circ$, indicando la presencia de una fase de CuSe. Estas reflexiones son detectables teniendo en cuenta las altas concentraciones de ZnSe en relación con la cantidad de Cu involucrada en la reacción y como se puede observar en la **Tabla 1**. En todos los casos, la indexación de los picos fue realizada usando X'Pert HighScore Plus.

Algunos autores asocian el pico $2\theta \sim 26,89^\circ$ a la presencia de fases ternarias Cu_2SnSe_3 y Cu_2SnSe_4 (H. Yoo, *et al.*, 2013); sin embargo, en la investigación objeto de este artículo, este no ha sido considerado teniendo en cuenta las bajas concentraciones de Sn en comparación con las demás fuentes precursoras. Un análisis a través de microscopía Raman a la muestra cuaternaria CZTSe considerada como la muestra estándar ($T_{\text{ZnSe}} = 673$ K, en la **Figura 1**) evidenció la contribución de fases binarias relacionadas con Cu_xSe lo que se puede apreciar en la **Figura 2**.

Para una $T_{\text{s(ZnSe)}} = 573$ K el Se reacciona con Sn, Zn y Cu para constituir fases secundarias dando lugar a la formación de aleaciones binarias como CuSe, ZnSe y SnSe como se observa en la **Figura 1**. Lo anterior está en concordancia con lo encontrado a partir de



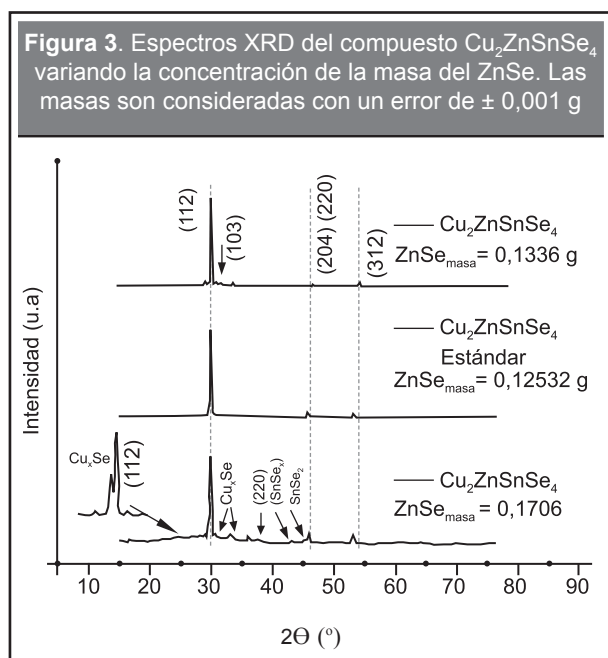
la medida Raman para la muestra estándar como se muestra en la **Figura 2** y ha sido reportado por otros autores en procesos de deposición con temperaturas de sustrato mayores a 500 K (H. Yoo, *et al.*, 2013).

Para una mayor comprensión de los procesos de reacción en las propiedades estructurales del CZTSe se realizó un estudio variando la masa del ZnSe en relación a la concentración del compuesto. En la **Figura 3** se presentan los espectros de XRD del compuesto cuaternario CZTSe variando la M_{ZnSe} entre $0,131$ y $0,171 \pm 0,001$ g.

A partir de la **Figura 3** se puede observar que para concentraciones bajas del compuesto ZnSe ($\text{ZnSe} \leq 0,153 \pm 0,001$ g) no se observan fases presentes en el compuesto cuaternario en comparación con lo observado con el espectro de XRD obtenido para una $M_{\text{ZnSe}} = 0,1706 \pm 0,001$ g. Lo anterior está asociado a los procesos de difusión del Se y la reacción de éste con los precursores Cu, Sn y Zn. Teniendo en cuenta que para altas temperaturas de sustrato se favorece la interdifusión del Se, la formación de las fases binarias tienen lugar en la interfaz sustrato película. De nuevo, la presencia de una fase binaria asociada al Cu_xSe es corroborada por lo evidenciado en el espectro Raman para la muestra estándar.

CONCLUSIONES

Un estudio de las propiedades estructurales del compuesto CZTSe mostró que un incremento de la T_s y la



M_x influyen la formación de fases binarias asociadas al compuesto cuaternario durante el proceso de crecimiento del material. Se encontró que alrededor del pico principal, $2\theta = 27,1^\circ$, predominan las fases binarias y la presencia del ZnSe que se forma durante la subsecuente etapa de selenización del material. Una especie de bifurcación en el pico principal ($2\theta = 27,1^\circ$) fue observada para la transición entre $M_{\text{ZnSe}} = 0,153$ g a $0,171$ g. Medidas Raman demostraron la asociación de reflexiones observadas en los espectros XRD con aleaciones de Cu_xSe y ZnSe.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue soportado con fondos del proyecto Cod. Quipu: 201010016486, Universidad Nacional de Colombia. Un agradecimiento especial al grupo de Materiales Semiconductores y Energía Solar por el soporte en la preparación de las muestras.

REFERENCIAS

- Dominik M. Berg, Rabie Djemour, Levent Gütay, Guillaume Zoppi, Susanne Siebentritt, Phillip J. Dale, (2012). Thin Film Solar Cells Based on the Ternary Compound Cu_2SnS_3 , *Thin Solid Films*, 520, julio, pp. 6291–6294.
- H. Yoo, R. A. Wibowo, A. Hölzing, R. Lechner, J. Palm2, S. Jost, M. Gowtham, F. Sorin, B. Louis, R. Hock,

(2013). Investigation of the Solid State Reactions by Time-Resolved X-Ray Diffraction while Crystallizing Kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin Films, *Thin Solid Films*, 535, mayo, pp. 73–77.

M. Ganchev, J. Iljina, L. Kaupmees, T. Raadik, O. Volobujeva, A. Mere, M. Altosaar, J. Raudoja, E. Mellikov, (2011). Phase Composition of Selenized $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Thin Films Determined by X-Ray Diffraction and Raman Spectroscopy, *Thin Solid Films*, 519, agosto, pp. 7394–7398

Min-Ling Liu, Fu-Qiang Huang, Li-Dong Chen, and I-Wei Chen, (2009). A Wide-Band-Gap p-Type Thermoelectric Material Based on Quaternary Chalcogenides of $\text{Cu}_2\text{ZnSnQ}_4$ ($Q=\text{S,Se}$), *Applied Physics Letters*, 94, mayo, pp. 202103 - 202103-3.

Prakash Swarnakar, Sushil R. Kanel b, Dhriti Nepal, Yuntong Jiang, Huiying Jia, Lei Kerr, Mark N. Goltz, Jonathan Levy, John Rakovan, (2013). Silver Deposited Titanium Dioxide Thin Film for Photocatalysis of Organic Compounds Using Natural Light, *Solar Energy*, 88, febrero, pp. 242–249.

Rachmat Adhi Wibowo, Woon Hwa Jung, M. Hilmy Al-Faruqi, Ikhlasul Amal, Kyoo Ho Kim, (2010). Crystallization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Compound by Solid State Reaction Using Elemental Powders, *Materials Chemistry and Physics*, 124, diciembre, pp. 1006–1010.

Yan-Fang Du, Jun-Qi Fan, Wen-Hui Zhou, Zheng-Ji Zhou, Jie Jiao, and Si-Xin Wu, (2012). One-Step Synthesis of Stoichiometric $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ as Counter Electrode for Dye-Sensitized Solar Cells, *Applied Applied Materials & Interfaces*, 4(3), marzo, pp. 1796–1802.

Yunae Cho, Dong-Wook Kim, SeJin Ahn, Dahyun Nam, Hyeonsik Cheong, Guk Yeong Jeong, Jihye Gwak, Jae Ho Yun, (2013). Recombination in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin-film solar cells containing ordered vacancy compound phases, *Thin Solid Films*, 546, noviembre, pp. 358–361.

Z Q Li, J H Shi, Q Q Liu, Y W Chen, Z Sun, Z Yang and SMHuang, (2011). Large-Scale Growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4/\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Core/Shell Nanowires, *Nanotechnology*, 22, mayo, pp. 8.

PARA CITAR ESTE ARTÍCULO / TO REFERENCE THIS ARTICLE / PARA CITAR ESTE ARTIGO /

Dussán-Cuenca, A., Quiroz-Gaitán, H.P., Señá-Gaibao, N.J. (2014). Identificación de una nueva fase en la estructura cristalina del compuesto cuaternario $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ durante la etapa incorporación del ZnSe. *Revista EIA*, 11, Edición especial N.1 (marzo), pp. E25-E29. [Online]. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.14508/reia.2014.11.1.25-29>