

Síntesis y caracterización de películas delgadas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

Eliseo Llamas-Regla^a, Yamilet Rodríguez-Lazcano^b, Enue Barrios-Salgado^{b*}, Juan Pablo Pérez-Orozco^c, Juantorena, A. U.^d

^aThor Químicos de México S. A. de C. V., Autopista México - Querétaro Kilómetro 182, 76700 Pedro Escobedo, Oro.

^bUniversidad Autónoma de Nayarit, Ciudad de la Cultura "Amado Nervo" S/N, C.P. 63155, Tepic, Nayarit, México.

^cDepartamento de Ingeniería Química y Bioquímica, Instituto Tecnológico de Zacatepec, Tecnológico Nacional de México. Calzada Tecnológico # 27, Col. Centro. C. P. 62780, Zacatepec, Morelos.

^dUniversidad Autónoma del Estado de Morelos. Av. Universidad 1001. Col. Chamilpa, CP. 62209, Cuernavaca, Morelos.

*E-mail de autor responsable: enue.barrios@uan.edu.mx

Recibido 06 diciembre 2021, Aceptado 25 enero 2022

Resumen

Mediante el depósito secuencial de películas delgadas de SnSe (110 nm)-ZnSe (90 nm)- Cu_{2-x}Se (55 nm) depositadas químicamente y con un post-tratamiento térmico en presencia de polvo de Selenio a 400 °C y 10 Torr se forma una película delgada de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ de 205 nm de espesor. A partir de la medición de difracción de rayos X se comprueba la formación de la película delgada de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ sin la identificación de fases secundarias. El material tiene una brecha de energía de 0.84 eV, una conductividad eléctrica de $0.2 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, con movilidad de huecos de $60 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y concentración de portadores de huecos de $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

Palabras clave: Película delgada, depósito químico, brecha de energía, CZTSe

1. Introducción

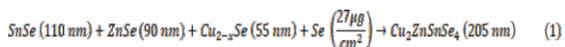
El compuesto cuaternario de seleniuro, cobre, zinc y estaño (CZTSe) es un material de estructura tetragonal [1], también conocido como kesterita, que ha alcanzado un lugar prometedor entre los materiales absorbentes de celdas solares inorgánicas de película delgada; llegando en el 2012 a una eficiencia de conversión solar del 11.1% [2-4]. Se ha reportado que estas películas delgadas presentan conductividad tipo p y una brecha de energía entre 0.8 y 1.5 eV, con coeficiente de absorción óptico $> 10^4 \text{ cm}^{-1}$ en la región visible del espectro electromagnético [5-8]. Estas características hacen posible el uso de este material como capa absorbidora en celdas solares.

Un camino prometedor para minimizar costos y maximizar el retorno de inversión es el uso de técnicas sin vacío para depositar películas delgadas fotovoltaicas [9]. La formación de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ a temperaturas superiores a 500 °C podría ocasionar pérdidas del material debido a la volatilidad durante el calentamiento, de modo que, a temperaturas inferiores podría disminuir la descomposición del material [10,11]. En este trabajo se forma una película delgada de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ calentando la estructura de SnSe-ZnSe- Cu_{2-x}Se a 400 °C en presencia de polvo de selenio. Estos compuestos binarios son depositados previamente mediante la deposición individual y secuencial sobre sustratos de vidrio pretratados (SnSe [12], ZnSe [13] y Cu_{2-x}Se [14]). Se presenta la caracterización estructural, morfológica, óptica y eléctrica de la película delgada de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ desarrollada. En este trabajo se presenta una nueva metodología para la formación del compuesto CTZSe, la

cual consiste en el depósito secuencial de los compuestos binarios mediante la técnica de Depósito por Baño Químico, siendo ésta relativamente sencilla y económica ya que no requiere de vacío ni de altas temperaturas.

2. Parte experimental

Los espesores de las películas apiladas de seleniuro metálico para producir $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ se pueden proponer considerando la masa molar y la densidad de las capas de reacción: SnSe (197.65 g/mol, 6.19 g/cm³); ZnSe (144.34 g/mol, 5.26 g/cm³); Cu_{2-x}Se (196.52 g/mol, 6.9 g/cm³); Se (78.96 g/mol, 4.82 g/cm³); y del producto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (627.02 g/mol, 5.62 g/cm³). Para el presente trabajo se establece un espesor de 205 nm para la película delgada de SnSe, la cual es depositada a 26 °C durante 1.5 horas sobre sustratos de vidrio pretratados [12].



En la estimación de los espesores, x se ignora, debido a que, se sabe que el producto es deficiente en Cu, lo que le confiere una conductividad eléctrica de tipo p. Para los cálculos se toma la composición del Cu_{2-x}Se reportada para el mineral berzelianita con un valor cercano a 0.15 [15]. Esta misma composición ya ha sido reportada previamente por Barrios et al. en el 2014 [12]. En el depósito químico de películas delgadas apiladas, la condición que debe cumplirse es que los baños químicos subsiguientes no causen disolución o sustitución atómico / iónica de las películas delgadas ya depositadas previamente. La secuencia particular de SnSe-ZnSe- Cu_{2-x}Se se considera como la mejor alternativa para asegurar



esta condición. Se ha reportado que otras secuencias de depósitos no son compatibles [16].

Para la formación del compuesto CZTSe se parte de depósitos químicos secuenciales de las películas delgadas de SnSe, ZnSe y Cu₂-xSe y posteriormente se somete a tratamientos en presencia de polvo de selenio. La secuencia y método de depósito de las películas delgadas de las multicapas y sus tratamientos subsecuentes para obtener las películas delgadas de CZTSe se describen a continuación.

Pretratamiento del sustrato: Como sustratos se utilizan portaobjetos de vidrio Corning (75 mm x 25 mm x 1 mm de espesor), los cuales se someten a un pretratamiento durante la noche en una solución acuosa diluida (0.03 M) de Na₂S a temperatura ambiente (24-26 °C). Esto favorece un mejor depósito de las películas delgadas de SnSe.

Película delgada de SnSe [12]: se disuelven 700 mg de cloruro de estaño (SnCl₂) en 5 ml de acetona (CH₃COCH₃), enseguida se añaden 35 ml de 3.5 M de trietanolamina (TEA-(CH₂CH₂OH)₃N) y se agita vigorosamente. Posteriormente, se agregan con agitación continua 18 ml de hidróxido de sodio (NaOH) de 2.0 M y 0.25 ml de polivinilpirrolidona (PVP) 0.5% w/w, 4.0 ml de 0.2 M de selenosulfato de sodio (Na₂SeSO₃) y 16 ml de agua. El pH de esta solución es de 14. La solución de Na₂SeSO₃ se prepara con 2 g de polvo de Se y 12.3 g de Na₂SO₃ en 100 ml de agua desionizada a reflujo cerca del punto de ebullición durante 3 h. Se utilizan reactivos de la marca "Baker Analyzed" (JT Baker). Los portaobjetos de vidrio se colocan verticalmente en el baño de la solución química y se mantienen a 28 °C en un baño de recirculación (PolyScience, Digital Temperature Controller). Después de 90 min, se deposita una película de SnSe especularmente reflectiva de 110 nm de espesor. Los sustratos se enjuagan en agua desionizada y se secan.

Película delgada de ZnSe [13]: se adicionan secuencialmente 36 ml de ZnCl₂ de 0.1 M, 16 ml de Na₃C₆H₅O₇·2H₂O de 1 M, 2.5 ml de NH₃(ac) 30%, y finalmente se agrega una solución preparada con 400 mg de (CH₃)₂NC(Se)NH₂ disuelta en 46 ml de Na₂SO₃ de 0.01 M. En esta solución se colocan las películas de SnSe y se mantiene a 55 °C durante 1 h 30 min a temperatura controlada. Al término del depósito se obtiene una película de ZnSe de 80 nm de espesor.

Película delgada de Cu₂-xSe [14]: El baño químico es preparado adicionando secuencialmente 10 ml de CuSO₄·H₂O de 0.5 M, 1 ml de TEA de 1 M, 12 ml de Na₂SeSO₃ de 0.4 M y 76 ml de H₂O [17]. Los sustratos con las bicapas de SnSe-ZnSe se colocan verticalmente en este baño durante 20 min a 28 °C. Al término del depósito, los sustratos con las películas obtenidas se retiran del baño, se enjuagan y se secan con aire. Después de 20 min de deposición se obtiene un espesor de 55 nm para Cu₂-xSe.

En el depósito por baño químico la película delgada crece por ambos lados del sustrato por lo que, para poder caracterizar es necesario retirar una cara, para lo cual se

utilizan hisopos de algodón humedecidos en HCl concentrado.

Tratamiento térmico de la multicapa de SnSe-ZnSe-Cu₂-xSe: Para lograr la formación del compuesto cuaternario CZTSe a partir de los depósitos secuenciales descritos previamente, se realiza el tratamiento térmico (TT) en presencia de 20 mg de polvo de selenio elemental y se coloca en un horno de vacío (High Vacuum Equipment Riverton). De acuerdo con la ecuación (1) el requerimiento de selenio elemental es de 27 µg. Considerando la pérdida de material durante el proceso de horneado, se considera que 20 mg de Se elemental son adecuados para la reacción. Las condiciones del tratamiento son: presión de 10 Torr en nitrógeno, temperatura de 400 °C y tiempo de 2 h. El espesor de la película delgada resultante es de aproximadamente 205 nm, tal como se predice en la ecuación (1).

Caracterización: Para la medición de los espesores de las películas delgadas se usa un perfilómetro Alpha-step 100 (Tencor, CA). Para esta medición se realiza primero una ligera raya con un vidrio Corning sobre el sustrato/CZTSe cuidando no rayarlo, para eliminar totalmente la película sobre el sustrato se usa un palillo humedecido ligeramente con HCl, con esto se logra la formación de un escalón vidrio-película bien definido.

Para la caracterización estructural, los patrones de difracción de rayos X (DRX) de las películas delgadas se obtienen de un equipo Rigaku ULTIMA IV, en un ángulo θ a 100°, utilizando la radiación

rasante (δ) de 0.5 y 1.5°. Utilizando la fórmula de Debye Scherrer [18] se obtienen los valores de tamaño promedio del cristal. Para el estudio de la superficie de las películas de CZTSe se utiliza un microscopio electrónico de barrido de alta resolución (Hitachi- FESEM S-5500). Para el análisis de la composición química se usa un microscopio electrónico de barrido (Hitachi-SEM SU1510), el cual tiene acoplado un sistema EDX (Energy Dispersive X-ray) capaz de detectar la radiación X emitida por los distintos elementos químicos de la muestra cuando se hace incidir el haz de electrones sobre ella.

Los espectros de transmitancia (T) y reflectancia (R) se obtiene en un espectrofotómetro Shimadzu UV-3101PC UV-VIS-NIR, en el intervalo de 250 a 2500 nm. Para la T se utiliza aire como referencia y para la R un espejo aluminizado. El coeficiente de absorción óptico (α) se calcula directamente a partir de los valores medidos de R y T considerando la ecuación 2. Para las mediciones eléctricas, se colocan sobre la superficie de la muestra electrodos de carbón (dos líneas paralelas de 5 mm de largo por 5 mm de separación), usando pintura (SPI-Chem). La corriente en oscuridad y bajo iluminación se mide en un sistema computarizado usando un electrómetro Keithley 619 y una fuente de voltaje programable Keithley 230. Las mediciones se realizan manteniendo la muestra durante 20 s en oscuridad, seguidamente 20 s bajo iluminación y finalmente 20 s

más en oscuridad. Se utiliza una lámpara de halógeno-tungsteno de 850 W/m² de intensidad de iluminación sobre la superficie de la muestra. La conductividad eléctrica se obtiene a partir de los valores medidos de corriente y voltaje aplicado para la película.

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left\{ \frac{(1-R)^2}{2T} + \left[\left(\frac{(1-R)^2}{2T} \right)^2 + R^2 \right]^{1/2} \right\} \quad (2)$$

donde T es la transmitancia, R es la reflectancia, y d es el espesor de la película.

3. Resultados y discusión

Caracterización estructural por DRX: Los patrones de difracción de las películas de CZTSe se muestran en la Figura 1. Los principales picos de difracción que aparecen en las posiciones $2\theta = 27.16, 45.13$ y 53.45° , puede atribuirse a la difracción de los planos (112), (204) y (312)/(116), respectivamente, de Cu₂ZnSnSe₄ (PDF 01-0708930) de estructura cristalina tetragonal. Cabe mencionar que la posición de los picos correspondientes a los compuestos ZnSe y Cu₂SnSe₃ se encuentran en ángulos muy cercanos [19]. Se ha reportado que las películas de CZTSe pueden exhibir estructura tetragonal tipo kesterita (grupo espacial I-4) o estannita (grupo espacial I-42m). Con estos resultados se podría aseverar que estas películas presentan estructura cristalina tetragonal tipo estannita, sin embargo, resulta difícil descartar la presencia de fases secundarias, por lo antes mencionado. Estos resultados están acordes a lo observado por diversos autores. Jung [20] reportó películas delgadas de CZTSe obtenidas por co-evaporación, en donde muestra que a bajas temperaturas (473 K) obtiene películas de CZTSe con fase secundaria de ZnSe y a mayores temperaturas 593 y 643 K obtiene únicamente la fase del CZTSe tipo estannita. En el caso de los resultados de DRX mostró el doblete bien definido de los planos (116)/(312) en las posición $2\theta = 45.1$. Salomé [21] sugiere que no es posible definir únicamente a partir de los DRX la fase del compuesto cuaternario, y con los Raman concluye que a temperaturas de 200 a 300 °C se tienen fases secundarias de Cu₂Se y ZnSe mientras que a temperaturas de 350 y 400 °C descarta totalmente las fases secundarias mismas que no son observadas por DRX. Sin embargo, películas delgadas de CZTSe reportadas como tipo kesterita se identifican los planos cristalinos (112), (204) y (312)/(116) en las posiciones $2\theta = 27, 45$ y 53° [22, 23]. Es evidente la discrepancia existente actualmente respecto al tipo de estructura asignada para el CZTSe. Si se consideran los picos de los DRX y los parámetros de red obtenidos, se puede decir que se forma la película tipo estannita a 400 °C. Uday [24] menciona que, a partir de un estudio por difracción de neutrones, puede existir la kesterita parcialmente desordenada. Chen [25] y Persson [26] a partir de estudios teóricos determinaron que el tipo kesterita es más estable que la estannita y pueden co-existir en muestras sintetizadas.

Caracterización morfológica por FESEM y composición química: La morfología superficial de las películas de Cu₂ZnSnSe₄ preparadas a 400 °C se muestra en la Figura 2, en ésta se observan tamaños de grano irregulares pequeños y grandes, y la superficie homogénea con aglomerados de aprox. 150 nm formados por granos de 15 nm. La micrografía de la sección transversal de la película confirma que el espesor de la película es de 205 nm, de acuerdo con la ecuación (1) e inferido de los patrones de DRX de incidencia rasante de la Figura 1.

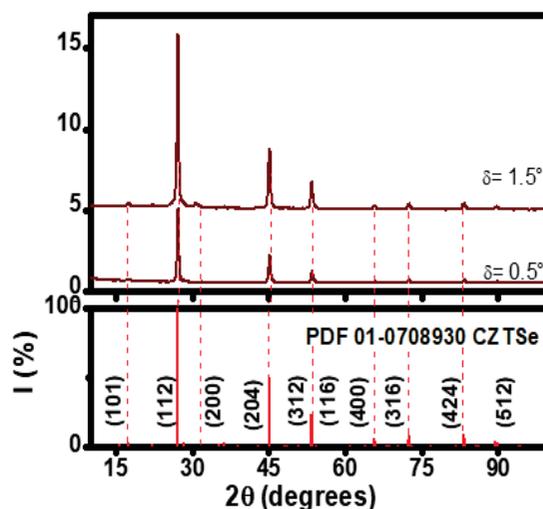


Figura 1: DRX ($\delta = 0.5$ y 1.0°) de la película de CZTSe, obtenida por el tratamiento post-depósito a 400 °C durante 2 h en presencia de 20 mg de Se de la multicapa de las películas delgadas de SnSe, ZnSe y Cu_{2-x}Se depositadas secuencialmente a partir de baños químicos.

La composición química de los elementos de los materiales formados en la película se estima a partir de la medición EDX utilizando un haz de electrones acelerado a 7 kV. En la película de Cu₂ZnSnSe₄ preparada a 400 °C las composiciones elementales (en %) son: Cu, 27; Zn, 17; Sn, 10; Se, 46 y en este caso se detectan trazas de azufre de hasta 0.3-2%, que surge del pretratamiento de los sustratos de vidrio en solución de Na₂S. Este valor se agrega al contenido de Se para deducir la proporción de los elementos. El contenido de Zn está en exceso con una relación Zn/Sn > 1.5. Los resultados son acordes a la composición elemental en películas delgadas de Cu₂ZnSnSe₄ ya que la proporción estequiométrica de Cu, 25; Zn, 12.5; Sn, 12.5; y Se, 50, casi nunca se cumple debido a la presencia de componentes adicionales, como ZnSe, que no se detectan en los patrones DRX. En películas delgadas de Cu₂ZnSnSe₄ obtenidas de pilas metálicas de Cu-Zn-Sn pulverizadas con magnetrón mediante calentamiento en vapor de Se a 500 °C, la relación Zn/Sn es 1.15 y la relación Cu/(Zn + Sn) es 0.83 [27]. En películas de Cu₂ZnSnSe₄ producidas por un proceso de co-evaporación de un solo paso de Cu, Sn, Sn y Se elemental, la composición elemental típica es: Cu, 24; Zn, 17; Sn, 12 y Se, 47 [28].

Generalmente, se considera que el exceso de ZnSe ubicado en la interfaz Mo/Cu₂ZnSnSe₄ ayuda en el rendimiento de las celdas solares [4].

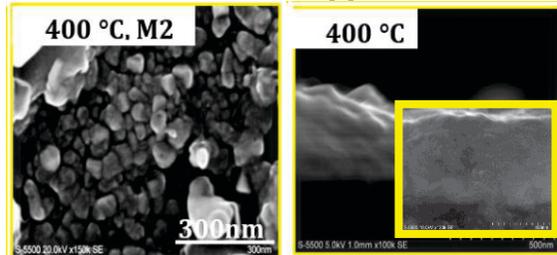


Figura 2: FESEM de la película delgada de CZTSe, obtenida por el tratamiento post-depósito durante 2 h en presencia de 20 mg de Se de la multicapa de las películas delgadas de SnSe, ZnSe y Cu_{2-x}Se depositadas secuencialmente a partir de baños químicos.

Propiedades ópticas y eléctricas: Los espectros de transmitancia óptica (T) y reflectancia especular (R) de las películas delgadas preparadas a 400 °C con espesores de aprox. 205 nm se muestran en la Figura 3. La naturaleza especular de la superficie se evalúa observando qué tan cerca de un valor de 100% se mantienen los valores de T + R antes de que comience a caer debido a la absorción óptica por las transiciones electrónicas de la banda de valencia a la banda de conducción. En la película Cu₂ZnSnSe₄ producida por calentamiento a 400 °C el valor es aproximadamente del 85%. El coeficiente de absorción óptica (α) para la película se calcula y se presenta en la Figura 3. En el recuadro se muestra $(\alpha h\nu)^n$ contra energía del fotón ($h\nu$) para $n = \frac{2}{3}$, resultando una banda prohibida de 0.84 eV. Este valor coincide en general con los reportados para Cu₂ZnSnSe₄ [29,30] y es similar al valor teórico reportado de aprox. 1.0 eV [31].

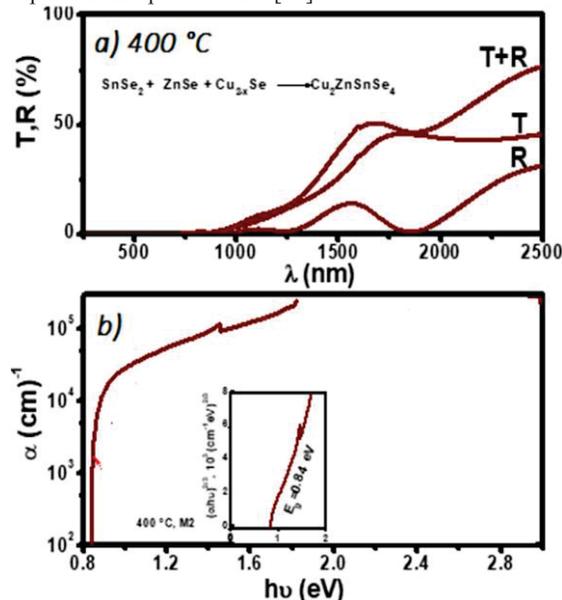


Figura 3: a) Transmitancia (T) y reflectancia (R) de la película delgada de CZTSe, obtenida por el tratamiento post-depósito a 400 °C durante 2 h en presencia de 20 mg de Se de la multicapa de películas delgadas de SnSe, ZnSe y Cu_{2-x}Se depositadas

secuencialmente a partir de baños químicos. b) el coeficiente de absorción óptica, insertada la curva para Eg.

La conductividad eléctrica tipo p de la película se determina a partir de la prueba de la punta caliente y de la medición del experimento de Hall. La movilidad de Hall de las películas de Cu₂ZnSnSe₄ para los huecos (μ_p) es de 40 - 60 cm²/Vs. En la Figura 4 se muestra la conductividad eléctrica (σ_p) de la película. En las figuras insertadas se muestra el aumento y la disminución de la fotoconductividad 1 s después de iniciar la iluminación (800 W/m²) y 1 s después de apagar la iluminación. El aumento de la conductividad eléctrica ($\Delta\sigma_p$) es de 0.002 $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ y la película tiene una σ_p de 0.224 $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Los valores de conductividad eléctrica permiten estimar la concentración de portadores (huecos) ($p_p = \sigma_p/q\mu_p$) en la película la cual es de $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. El aumento de la fotoconductividad durante la iluminación más allá de 1 s sería un efecto resultante del aumento de la temperatura (y de los portadores generados térmicamente) y de la movilidad del portador de carga debido a la modificación del potencial entre granos. Por tanto, la caída de la conductividad eléctrica 1 s después de apagar la iluminación es casi la mitad que durante el aumento de 1 s desde el nivel de oscuridad.

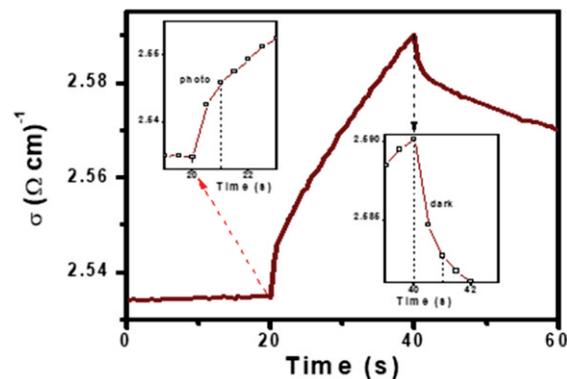


Figura 4: Conductividad eléctrica de la película delgada de CZTSe de 200 nm obtenida por el tratamiento post-depósito a 400 °C durante 2 h en presencia de 20 mg de Se de la multicapa SnSe-ZnSe-Cu_{2-x}Se depositada secuencialmente a partir de baños químicos.

4. Conclusiones

En este trabajo se presentó un método para preparar películas delgadas cristalinas y fotoconductoras de Cu₂ZnSnSe₄ de 205 nm de espesor mediante calentamiento a 400 °C en presencia de polvo de Se depósitos secuenciales por baño químico de las películas delgadas de SnSe, ZnSe y Cu_{2-x}Se. A partir de los DRX se identificó la presencia de una sola fase en la muestra. La brecha de energía es de 0.84 eV; la conductividad eléctrica es tipo p con un valor de $0.224 (\Omega\text{-cm})^{-1}$. Consideramos que el presente método se encuentra entre las rutas sencillas para preparar este material, que además combina propiedades ópticas y eléctricas deseables su uso en celdas solares como capa absorbidora.

5. Agradecimientos

Agradecemos a Patricia Altuzar, a José Campos Álvarez y a Oscar Gómez Daza por las mediciones de DRX, SEM-EDXS y FESEM y ópticas, respectivamente. Además, al IER-LIFYCS por el uso de sus instalaciones.

6. Referencias

1. Barrios Salgado Enue, Celdas Solares de película delgada de seleniuros de metales por depósito químico. Tesis Doctoral. Universidad Nacional Autónoma de México, Temixco, Morelos, mayo 2014.
2. T. K. Todorov, J. Tang, S. Bag, O. Gunawan, T. Gokmen, Y. Zhu, and D. B. Mitzi, "High-Efficiency Solar Cell with Earth-Abundant Liquid-Processed Absorber", *Adv. Energy Mater.*, 2012, 3, 34.
3. G. Zoppi, I. Forbes, R. W. Miles, P. J. Dale, J. J. Scragg and L. M. Peter, "Cu₂ZnSnSe₄ Thin Film Solar Cells Produced by Selenisation of Magnetron Sputtered Precursors", *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 2009, 17, 315–319.
4. I. L. Repins, M. J. Romero, J. V. Li, Su-Huai Wei, D. Kuciauskas, C-S Jiang, C. Beall, C. DeHart, J. Mann, W-C Hsu, G. Teeter, Al Goodrich, and R. Noufi, "Kesterite Successes, Ongoing Work, and Challenges: A Perspective From Vacuum Deposition", *IEEE J. Photovoltaics*, 2013, 3, 439.
5. H. Katagiri, K. Saitoh, T. Washio, H. Shinohara, T. Kurumadani, S. Miyajima, Development of thin film solar cell based on Cu₂ZnSnSe₄. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 65 (2001) 141-148.
6. M. Ganchev, L. Kaupmees, J. Iliyana, J. Raudoja, O. Volobujeva, H. Dikov, M. Altosaar, E. Mellikov, T. Varem, Formation of Cu₂ZnSnSe₄ thin films by selenization of electrodeposited stacked binary alloy layers, *Energy Procedia* 2 (2010) 65–70
7. T. Tanaka, T. Nagatomo, D. Kawasaki, M. Nishio, Q. Guo, A. Wakahara, et al., Preparation of Cu₂ZnSnSe₄ thin films by hybrid sputtering, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 66 (2005) 1978–1981
8. A. Redinger, D. M. Berg, P. J. Dale, R. Djemour, L. Gütay, T. Eisenbarth, N. Valle, S. Siebentritt, Route to wards high-efficiency single-phase Cu₂ZnSn(S,Se)₄ thin-film solar cells: model experiments and literature review, *IEEE Journal of Photovoltaics* 1 (2011) 200
9. S. Abermann, "Non-vacuum processed next generation thin film photovoltaics: Towards marketable efficiency and production of CZTS based solar cells", *Solar Energy*, 2013, 94, 37-70.
10. S. Schorr, "The crystal structure of kesterite type compounds: A neutron and X-ray diffraction study", *Sol. Energy Mater. & Sol. Cells*, 2011, 95, 1482–1488.
11. J. J. Scragg, T. Ericson, T. Kubart, M. Edoff, C. Platzer-Bjorkmann, "Chemical Insights into the Instability of Cu₂ZnSnSe₄ Films during Annealing", *Chem. Mater.*, 2011, 23, 4625.
12. E. Barrios-Salgado, M. T. S. Nair, and P. K. Nair, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2014, 3, Q169-Q175.
13. C. A. Estrada, P. K. Nair, M. T. S. Nair, R. A. Zingaro and E. A. Meyers, Chemical bath deposition of ZnSe and CuSe thin films using N,N-dimethylselenourea, *J. Electrochem. Soc.*, 1994, 75, 1557-1564.
14. V. M. Garcia, M. T. S. Nair, and P. K. Nair, Copper selenide thin films by chemical bath deposition, *J. Cryst. Growth*, 1999; 203, 113-124.
15. J. W. Earley, Description and synthesis of the selenide minerals, *Am. Mineral.* 1950; 337-364
16. J. S. King, S. M. Herron, B. P. Tran, K. Pangan-Okimoto, and S. F. Bent, "Aqueous bath process for deposition of Cu₂ZnSnSe₄ photovoltaic absorbers," A. Wangperawong, , *Thin Solid Films*, 2011, 519, 2488–2492.
17. V. M. García, Películas delgadas de seleniuros metálicos (Bi, Cd, Cu y Zn) por depósito químico y tratamientos postdepósito para aplicaciones fotovoltaicas, Doctorado en Ciencias (Ciencia de Materiales), Facultad de Ciencias, UNAM (1998)
18. C. S. Barrette, T. M. Masalski, *Structure of Metals*, McGraw Hill, New York (1966) 668
19. P. M. P. Salomé, P. A. Fernandes, A. F. da Cunha, Morphological and structural characterization of Cu₂ZnSnSe₄ thin films grown by selenization of elemental precursor layers, *Thin Solid Films* 517 (2009) 2531–2534
20. J. Sunghun, G. Jihye, H. Y. Jae, J. A. Se, N. Dahyun, C. Hyeonsik, A. Seungkyu, C. Ara, S. S. Kee, H. Y. Kyung, Cu₂ZnSnSe₄ thin film solar cells based on a single-step co-evaporation process, *Thin Solid Films* 535 (2013) 52–56
21. P. M. P. Salomé, P. A. Fernandes, A. F. da Cunha, Morphological and structural characterization of Cu₂ZnSnSe₄ thin films grown by selenization of elemental precursor layers, *Thin Solid Films* 517 (2009) 2531–2534
22. K. Dong-Hau, H. Jen-Pin, Development of the Cu₂ZnSnSe₄ absorption layer with "passivated" large grains for a thin-film solar cell device, *Journal of Crystal Growth* 372 (2013) 34–38
23. W. Septina, S. Ikeda, A. Kyoraiseki, T. Harada, M. Matsumura, Single-step electrodeposition of a microcrystalline Cu₂ZnSnSe₄ thin film with a kesterite structure, *Electrochimica Acta* 88 (2013) 436–442
24. P. Uday Bhaskar, G. Suresh Babu, Y.B. Kishore Kumar, V. Sundara Raja. Growth and characterization of Cu₂ZnSnSe₄ thin films by a two-stage process, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 115 (2013) 181–188
25. S. Chen, X. G. Gong, A. Walsh, and S. H. Wei, Crystal and electronic band structure of Cu₂ZnSnX₄ (X=S and Se) photovoltaic absorbers: First-principles insights. *Applied Physics Letters* 94 (2009) 041903
26. C. Persson, Electronic and optical properties of Cu₂ZnSnS₄ and Cu₂ZnSnSe₄, *Journal of Applied Physics* 107 (2010) 053710
27. G. Zoppi, I. Forbes, R. W. Miles, P. J. Dale, J. J. Scragg and L. M. Peter, Cu₂ZnSnSe₄ thin film solar cells produced by selenization of magnetron sputtered precursors, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2009, 17, 315–319.

28. S. Jung, J. Gwak, J. H. Yun, S. Ahn, D. Nam, H. Cheong, S. Ahn, A. Cho, KS Shin, KH Yoon, Cu₂ZnSnSe₄ thin film solar cells based on a single-step co-evaporation process, *Thin Solid Films*, 2013, 535, 52-56.

29. P. Uday Bhaskar, G. Suresh Babu, Y.B. Kishore Kumar, V. Sundara Raja. Growth and characterization of Cu₂ZnSnSe₄ thin films by a two-stage process, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 115 (2013) 181–188

30. O. Volobujeva, S. Bereznev, J. Raudoja, K. Otto, M. Pilvet, E. Mellikov, Synthesis and characterisation of Cu₂ZnSnSe₄ thin films prepared via a vacuum

31. G. Qijie, M. Grayson, W. C. Yang, C. W. Bryce, A. S. Eric, W. H. Hugh, and A. Rakesh, Fabrication of 7.2% Efficient CZTSSe Solar Cells Using CZTS Nanocrystals. *J. 10.1021/ja108427b XXXX American Chemical Society*