

# Síntesis y caracterización de los compuestos ternarios $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ y $\text{Cu}_2\text{GeTe}_3$

M.A. Villarreal, B.J. Fernández, M. Pirela y A. Velásquez-Velásquez  
*Laboratorio de Temperaturas Bajas, Centro de Estudio de Semiconductores, Departamento de Física,  
Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes,  
Apartado de Correos N° 1, La Hechicera-Mérida, 5251, Venezuela*

A.J. Mora y G.E. Delgado\*  
*Laboratorio de Cristalografía, Departamento de Química, Facultad de Ciencias,  
Universidad de los Andes, Mérida, 5251, Venezuela*  
\*e-mail: gerzon@ula.ve

Recibido el 11 de diciembre de 2001; aceptado el 15 de julio de 2002

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de los compuestos ternarios  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  y  $\text{Cu}_2\text{GeTe}_3$ . Las muestras fueron sintetizadas utilizando la técnica de fusión directa. El análisis químico (EDX) permitió establecer las relaciones estequiométricas 2:1:3 para ambos compuestos. El análisis termo-diferencial (ATD) muestra la existencia de una fase única que funde a  $765^\circ\text{C}$  para el  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  y de una fase principal que funde a  $504^\circ\text{C}$  para el  $\text{Cu}_2\text{GeTe}_3$ . En este último compuesto también se detecta una fase secundaria a  $357^\circ\text{C}$ , pero con un área de pico menor del 5 % del área total. El análisis por difracción de rayos-X indica que ambos compuestos cristalizan en el sistema ortorrómbico con grupo espacial  $\text{Imm}2$  y parámetros de celda unidad:  $a = 11.8616(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 3.9525(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 5.4879(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 257.29(1) \text{ \AA}^3$  para  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ , y  $a = 12.6406(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 4.2115(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 5.9261(2) \text{ \AA}$ ,  $V = 315.48(2) \text{ \AA}^3$  para  $\text{Cu}_2\text{GeTe}_3$ .

*Descriptores:* Semiconductores; análisis térmico; difracción de rayos-X en muestras policristalinas.

This work reports the synthesis and characterization of the ternary compounds  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  and  $\text{Cu}_2\text{GeTe}_3$ . Both samples were synthesized by using the direct fusion technique. The chemical analysis (EDX) confirmed the 2:1:3 stoichiometric ratio for both compounds. The thermal differential analysis (ATD) showed the existence of a single phase for  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  that melts at  $765^\circ\text{C}$ , and a principal phase for  $\text{Cu}_2\text{GeTe}_3$  that melts at  $504^\circ\text{C}$ . In the last compound, a second transition at  $357^\circ\text{C}$  is also observed but with a peak area of less than 5 % of total area, approximately. The X-ray powder diffraction analysis indicated that both compounds crystallize in the orthorhombic space group  $\text{Imm}2$ , with unit cell parameters:  $a = 11.8616(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 3.9525(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 5.4879(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 257.29(1) \text{ \AA}^3$  for  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ , and  $a = 12.6406(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 4.2115(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 5.9261(2) \text{ \AA}$ ,  $V = 315.48(2) \text{ \AA}^3$  for  $\text{Cu}_2\text{GeTe}_3$ .

*Keywords:* Semiconductors; thermal analysis; X-ray powder diffraction.

PACS: 61.10.Nz; 61.66.Fn

## 1. Introducción

El estudio estructural y térmico de los compuestos ternarios pertenecientes a la familia  $\text{Cu}_2\text{-Ge-VI}_3$  es interesante, debido principalmente a que presentan potenciales aplicaciones como dispositivos fotovoltaicos y acusto-ópticos en el infrarrojo cercano [1-7]. Estos materiales poseen bajos puntos de fusión, los cuales disminuyen en la medida que el número atómico, el peso atómico y el radio del anión aumentan. El compuesto  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$ , estudiado por difracción de cristal único [2], cristaliza en el sistema monoclínico y funde a una temperatura mayor que los  $850^\circ\text{C}$ . El compuesto  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ , igualmente caracterizado por técnicas de monocristal, se ha reportado en una estructura ortorrómbica [3]. En cuanto a su punto de fusión, diversos estudios reportan que funde a  $760^\circ\text{C}$  [4],  $788^\circ\text{C}$  [5],  $765^\circ\text{C}$  [6] y  $780^\circ\text{C}$  [7]. Para el  $\text{Cu}_2\text{GeTe}_3$ , solo se encuentra reportado en la literatura un trabajo realizado con películas fotográficas tomadas en una cámara de Debye-Scherrer, que atribuye a este compuesto una simetría tetragonal [8]. A diferencia de los otros dos miembros de la familia, para el  $\text{Cu}_2\text{GeTe}_3$  no se ha reportado estudio térmico alguno. Con el propósito de establecer algunas relaciones estructurales en la familia  $\text{Cu}_2\text{-Ge-VI}_3$ , en este trabajo se presenta la síntesis, el análisis químico y térmico, y la caracterización estructural de los compuestos ternarios  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  y  $\text{Cu}_2\text{GeTe}_3$ .

## 2. Procedimiento experimental

Los compuestos fueron sintetizados por fusión directa de sus elementos constituyentes (componentes de alta pureza mayor de 3N), pesados en relaciones estequiométricas apropiadas, dentro de cápsulas de cuarzo selladas al vacío. Estas cápsulas se sometieron previamente a pirólisis para evitar que los componentes puros reaccionaran con el cuarzo. En la primera etapa, el proceso de fusión se llevó a cabo dentro de un horno (en posición vertical) calentado a razón de  $60^\circ\text{C/h}$ , hasta alcanzar  $900^\circ\text{C}$ . Luego los compuestos se mantuvieron a esa temperatura por espacio de 276 horas. Finalmente, las muestras fueron enfriadas hasta temperatura ambiente a razón  $6^\circ\text{C/h}$  durante 50 h para el  $\text{Cu}_2\text{GeTe}_3$ , y a razón de  $30^\circ\text{C/h}$  por espacio de 20 horas para el  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ . La homogeneidad de los lingotes se corroboró mediante análisis químicos con EDX realizados en varias porciones del mismo. La muestra de  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  exhibía un color gris oscuro, mientras que la de  $\text{Cu}_2\text{GeTe}_3$  tenía un color gris claro. Además, las muestras mostraron excelentes propiedades mecánicas, ya que se pudieron cortar en láminas muy delgadas, aptas para realizar las medidas ópticas. El análisis químico semicuantitativo se realizó en varias muestras pulidas, utilizando un Microscopio SEM Hitachi S-2500. El análisis térmico diferencial (DTA) se midió en un instrumento Perkin-Elmer TGA-7. Los datos de difracción de muestras policristalinas se obtu-

vieron en un difractómetro Siemens D5005, utilizándose radiación filtrada  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1.54059 \text{ \AA}$ ) con el tubo de rayos-X a 30 kV y 15 mA. Los datos se colectaron en el intervalo de  $10\text{-}100^\circ$  en  $2\theta$ , con un intervalo de pasos de  $0.02^\circ$  y un tiempo de conteo de 45 segundos por paso.

### 3. Resultados y discusiones

En las Tablas I y II se muestran el porcentaje atómico y las relaciones estequiométricas obtenidas para tres regiones diferentes de los compuestos estudiados, con valores promedios Cu:1.81 ( $\pm 0.9\%$ ), Ge:1.05 ( $\pm 0.9\%$ ), Se:3.14 ( $\pm 1.0\%$ ), para el  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ ; Cu:1.98 ( $\pm 1.0\%$ ), Ge:1.34 ( $\pm 0.9\%$ ), Te:2.68 ( $\pm 1.0\%$ ), para el  $\text{Cu}_2\text{GeTe}_3$ . Esto corresponde a la relación esperada 2:1:3 para ambos compuestos. Las curvas obtenidas del análisis térmico se muestran en la Fig 1. Para el  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  se observa un pico bien definido ( $765^\circ\text{C}$ ) que corresponde a su punto de fusión. Este valor concuerda bien con los reportados previamente [4, 6]. El termograma del  $\text{Cu}_2\text{GeTe}_3$  presenta un pico bien definido que indica el punto de fusión para esta fase ( $504^\circ\text{C}$ ), y un pico muy poco intenso ( $357^\circ\text{C}$ ), atribuido a la presencia en trazas de una segunda fase no identificada. El indexado de los patrones de difracción de rayos-X en muestras policristalinas se realizó utilizando el programa DICVOL91 [9]. Utilizando el programa de refinamiento por mínimos cuadrados NBS\*AIDS [10] se obtuvieron parámetros de celda mejorados:  $a = 11.865(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 3.949(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 5.490(1) \text{ \AA}$

y  $a = 12.643(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 4.220(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 5.930(1) \text{ \AA}$ , para  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  y  $\text{Cu}_2\text{GeTe}_3$ , respectivamente. Ambos compuestos cristalizan en el sistema ortorrómbico con grupo espacial Imm2 en concordancia con lo reportado por Parthé *et al.* [3] para el compuesto  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ . Para el compuesto  $\text{Cu}_2\text{GeTe}_3$ , es posible construir una celda tetragonal con parámetros de celda unidad:  $a = 5.957(8) \text{ \AA}$  y  $c = 5.928(10) \text{ \AA}$ . Esta celda, que concuerda con la encontrada por Rivet [8], es una sub-celda tetragonal, relacionada con la celda ortorrómbica aplicando la transformación:  $a_o = 3\sqrt{2}/2 a_t$ ,  $b_o = \sqrt{2}/2 a_t$ ,  $c_o = c_t$ ,  $V_t = 3V_o/2$ . En este mismo patrón, se observaron dos picos de muy baja intensidad ( $27.60^\circ$  y  $29.80^\circ$  en  $2\theta$ ) que pueden atribuirse a la segunda fase identificada en el ATD, aunque por estar en tan poca proporción no se logró identificar y no se incluyó en el refinamiento final. Con el propósito de refinar las estructuras de ambos compuestos en el grupo espacial Imm2, se realizó un estudio por el método de Rietveld [11]. Para este refinamiento se utilizó como modelo inicial las posiciones atómicas reportadas por Parthé *et al.* [3]. En las Fig. 2 y 3 se muestran las gráficas finales del refinamiento Rietveld para ambos compuestos. Los parámetros de las celdas unitarias obtenidos luego del refinamiento fueron:  $a = 11.8616(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 3.9525(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 5.4879(1) \text{ \AA}$  y  $V = 257.29(1) \text{ \AA}^3$ , para el  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  y  $a = 12.6406(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 4.2115(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 5.9261(2) \text{ \AA}$  y  $V = 315.48(2) \text{ \AA}^3$  para el  $\text{Cu}_2\text{GeTe}_3$ , con figuras de mérito:  $R_p = 6.0$ ,  $R_{wp} = 7.8$ ,  $R_{exp} = 5.0$  y  $R_p = 8.3$ ,  $R_{wp} = 10.9$ ,  $R_{exp} = 7.3$ , respectivamente.

TABLA I. Análisis químico del compuesto  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$

Elemento	Región superior			Región central			Región inferior		
	%Atóm	Esteq	error %	%Atóm	Esteq	error %	%Atóm	Esteq	error %
Cu	30.49	1.829	0.9	29.65	1.779	0.9	30.16	1.809	0.9
Ge	17.45	1.047	0.9	17.39	1.043	0.9	17.79	1.067	0.9
Se	52.06	3.124	1.0	52.97	3.178	1.0	52.06	3.124	1.0

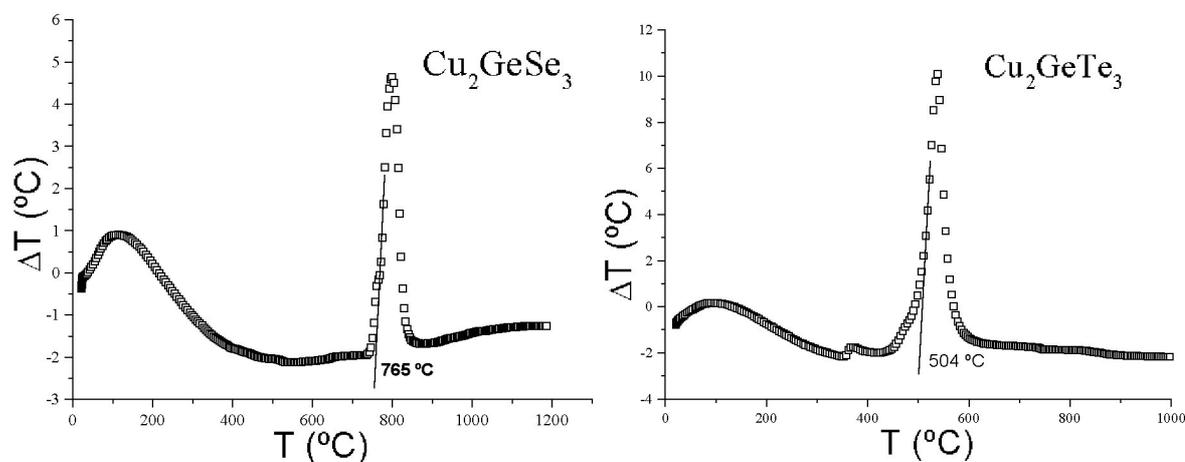
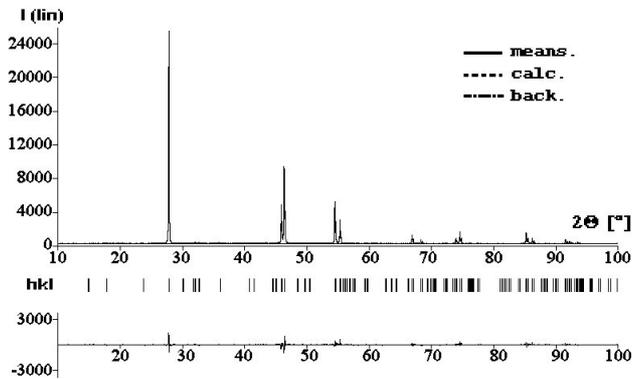
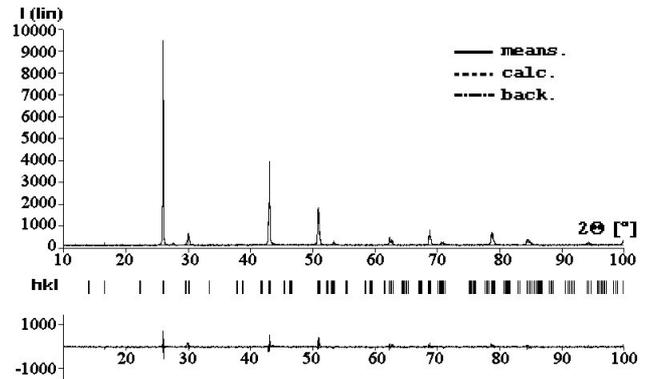


FIGURA 1. Análisis térmico diferencial de los compuestos  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  y  $\text{Cu}_2\text{GeTe}_3$ .

TABLA II. Análisis químico del compuesto  $\text{Cu}_2\text{GeTe}_3$ 

Elemento	Región superior			Región central			Región inferior		
	% Atóm	Esteq	error %	% Atóm	Esteq	Error %	% Atóm	Esteq	error %
Cu	33.16	1.990	1.0	31.76	1.906	1.0	34.10	2.046	1.0
Ge	21.95	1.317	0.9	24.22	1.453	0.9	21.02	1.261	0.9
Te	44.89	2.693	1.0	44.01	2.641	1.0	44.88	2.693	1.0

FIGURA 2. Gráfica del refinamiento final Rietveld para el compuesto  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ .FIGURA 3. Gráfica del refinamiento final Rietveld para el compuesto  $\text{Cu}_2\text{GeTe}_3$ .

#### 4. Conclusiones

Los compuestos semiconductores  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  y  $\text{Cu}_2\text{GeTe}_3$ , sintetizados por fusión directa, exhiben una estequiometría acorde con la esperada (2:1:3). El compuesto  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  funde a una temperatura de  $765^\circ\text{C}$ . El compuesto  $\text{Cu}_2\text{GeTe}_3$  funde a una temperatura de  $504^\circ\text{C}$ . Ambos compuestos pueden

considerarse isoestructurales dado que cristalizan en el sistema ortorrómbico con grupo espacial  $\text{Imm}2$ .

#### Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado gracias al CDCHT-ULA (Proyectos NURR-C-272-00-D y C-1036-00-05-E) y al CONICIT (Proyecto LAB-97000821).

1. L.I. Berger, V. Prochukhan, *Ternary Diamond-Like Semiconductors*, (Consultans Bureau, NY, 1969).
2. L.M. de Chalbaud *et al.*, *Mater. Res. Bull.* **32** (1997) 1371.
3. E. Parthé and J. Garín, *Monatsh. Chem.* **102** (1972) 1197.
4. E.P. Rogarocha, A.N. Melikhova, and N.M. Panasenco, *Neorg. Mater.* **11** (1975) 839.
5. E.G. Zhukov *et al.*, *Zh. Neorg. Khim.* **29** (1984) 1897.
6. B.J. Fernández, J.A. Henao, and J.M. Delgado, *Cryst. Res. Technol.* **31** (1996) 65.
7. I.D. Olekseyuk *et al.*, *J. Alloys Compds.* **298** (2000) 203.
8. J. Rivet, *Ann. Chim.* **10** (1965) 243.
9. A. Boultif, and D. Louër, *J. Appl. Cryst.* **24** (1991) 987.
10. A.D. Mighell, C.R. Hubbard, and J.K. Stalick, National Bureau of Standards, Tech. Note 1141 (1981).
11. H.M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **2** (1969) 65.