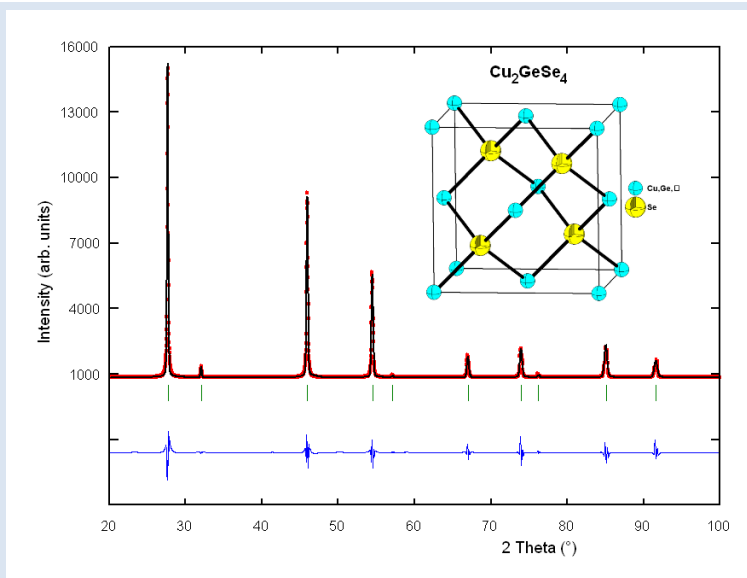


CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DEL SEMICONDUCTOR TERNARIO  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_4$ Gerzon E. Delgado<sup>1\*</sup>, Jines E. Contreras<sup>1</sup>, Gustavo Marcano<sup>2</sup>, Carlos Rincón<sup>2</sup>, Luis Nieves<sup>2</sup>

1: Laboratorio de Cristalografía, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela

2: Centro de Estudios de Semiconductores, Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela

\*e-mail: gerzon@ula.ve



## RESUMEN

El compuesto semiconductor ternario  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_4$  ha sido caracterizado mediante difracción de rayos-X en muestras policristalinas y refinado por el método Rietveld. Este compuesto cristaliza en el sistema cúbico, grupo espacial  $F\bar{4}3m$  (N°216),  $Z = 1$ , con parámetros de celda unidad  $a = 5.5815(3) \text{ \AA}$  y  $V = 173.88(3) \text{ \AA}^3$ . El refinamiento de 10 parámetros instrumentales y estructurales convergió a las figuras de mérito  $R_p = 4.4\%$ ,  $R_{wp} = 6.8\%$ ,  $R_{exp} = 5.5\%$ ,  $R_B = 6.0\%$  y  $S = 1.2$  para 4001 intensidades y 28 reflexiones independientes. La estructura del  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_4$  puede ser descrita como derivada de la blenda de zinc donde los átomos de Zn están reemplazados por átomos de Cu y Ge, y por vacancias catiónicas.

Palabras Claves: Semiconductor, Estructura cristalina, Refinamiento Rietveld.

CRYSTAL STRUCTURE OF THE TERNARY SEMICONDUCTOR  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_4$ 

## ABSTRACT

The ternary semiconductor compound  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_4$  has been characterized by means of X-ray powder diffraction and refined by the Rietveld method. This compound crystallizes in the cubic system, space group  $F\bar{4}3m$  (N° 216),  $Z = 1$ , with unit cell parameters  $a = 5.5815(3) \text{ \AA}$  and  $V = 173.88(3) \text{ \AA}^3$ . The refinement of 10 instrumental and structural parameters converged to the figures of merit  $R_p = 4.4\%$ ,  $R_{wp} = 6.8\%$ ,  $R_{exp} = 5.5\%$ ,  $R_B = 6.0\%$  and  $S = 1.2$  for 4001 step intensities and 28 independent reflections. The  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_4$  structure can be described as derivative of the zincblende where Zn atoms are replaced by Cu and Ge atoms, and cationic vacancies.

Keywords: Semiconductor, Crystal structure, Rietveld refinement

## 1. INTRODUCCIÓN

La mayoría de los compuestos semiconductores cristalizan en estructuras tetraédricas [1], en donde cada átomo tiene como primeros vecinos otros cuatro átomos enlazados por orbitales híbridos  $sp^3$  colocados en los vértices de un tetraedro. Para la formación de estos enlaces se hace necesario un número promedio de cuatro electrones de valencia por átomo. Sin embargo, algunas estructuras derivadas conllevan la omisión ordenada de átomos dando lugar a las llamadas estructuras tetraédricas de vacancia o de defecto. En este tipo de estructuras algún átomo tiene menos de cuatro vecinos, debido a la presencia de vacancias en los sitios catiónicos. A este tipo de estructuras pertenecen los materiales semiconductores de las familias  $IV_2-VI_3$  y  $IV_2-VI_4$ , respectivamente, en donde  $\square$  indica la vacancia catiónica la cual se incluye para mantener el mismo número de cationes y aniones en la estructura [2]. Estas dos familias de semiconductores se encuentran relacionadas por el hecho que la segunda resulta de un exceso del anión de la primera.

En particular, los compuestos ternarios de la familia  $Cu_2-IV-VI_3$  ( $IV = Ge, Sn$ ;  $VI = S, Se, Te$ ) han sido ampliamente estudiados debido principalmente a que presentan aplicaciones potenciales como dispositivos fotovoltaicos y acusto-ópticos en el infrarrojo cercano [3]. Desde el punto de vista estructural, estos materiales cristalizan en estructuras monoclinicas con grupo espacial  $Cc$  ( $N^\circ 9$ ), u ortorrómbicas con grupo espacial  $Imm2$  ( $N^\circ 44$ ) [4-9].

Por otra parte, hasta el momento hay muy poca información sobre la familia de compuestos de la familia  $IV_2-VI_4$ . Para el ternario  $Cu_2SnSe_4$  han sido reportadas su estructura cristalina y sus propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas, resultando ser un semiconductor cúbico tipo-p [10]. Más recientemente, se ha reportado que el ternario  $Cu_2GeSe_4$  posee un gran coeficiente de absorción de  $\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$  y una pequeña brecha de energía  $\sim 1 \text{ eV}$ , que lo convierten en un compuesto de interés para una nueva generación de celdas solares utilizando películas delgadas [11]. Para desarrollar el material  $Cu_2GeSe_4$  en dispositivos de alto rendimiento, es necesaria una mejor comprensión de su estructura cristalina. Por esta razón, en este trabajo se presenta la caracterización estructural de este ternario

semiconductor utilizando difracción de rayos-X en muestras policristalinas.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

El compuesto ternario  $Cu_2GeSe_4$  se preparó por fusión directa utilizando la técnica de Bridgman-Stockbarger. Se obtuvo un lingote uniforme al calentar los elementos Cu, Ge y Se, en proporciones estequiométricas, dentro de una cápsula de cuarzo sellada al vacío. Esta cápsula se sometió previamente a pirólisis para evitar que los componentes puros reaccionaran con el cuarzo y se colocó en un horno vertical de zona múltiple. En la primera etapa, el proceso de fusión se llevó a cabo calentado a razón de  $60^\circ\text{C/h}$ , desde temperatura ambiente hasta  $1150^\circ\text{C}$ . La mezcla se mantuvo a esta temperatura por 24 horas con agitación periódica cada 3 horas. Posteriormente, la muestra se dejó enfriar a razón de  $10^\circ\text{C/h}$  hasta los  $800^\circ\text{C}$ , hasta los  $650^\circ\text{C}$  a razón de  $1^\circ\text{C/h}$  y hasta los  $500^\circ\text{C}$  a razón de  $5^\circ\text{C/h}$ . Se mantuvo a esta temperatura durante 120 horas hasta apagar el horno y dejar enfriar a temperatura ambiente.

El lingote obtenido mostró excelentes propiedades mecánicas y se logró cortar en láminas muy delgadas. La homogeneidad del lingote se corroboró mediante análisis químico con EDX realizado por medio de un microscopio electrónico de barrido (SEM) Hitachi S-2500 equipado con un accesorio Kevex EDX, en tres regiones del lingote. El error en el análisis sin estándar fue de alrededor de 5%.

Para el análisis por difracción de rayos-X, una pequeña porción del lingote se maceró mecánicamente en un mortero de ágata. El polvo fino resultante se tamizó a 106 micras, para obtener un tamaño de grano homogéneo, y se colocó en un porta-muestra de silicio que no emite radiación de fondo. Los datos de difracción de muestras policristalinas se obtuvieron, a temperatura ambiente de  $298(1) \text{ K}$ , en un difractor Philips PW-1250, utilizándose radiación de  $CuK_\alpha$  ( $\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$ ) con el tubo de rayos-X a 30 kV y 15 mA. Los datos se colectaron en el rango de  $2\theta$   $20-100^\circ$ , con un intervalo de pasos de  $0.02^\circ$  y un tiempo de conteo de 20 segundos por paso. Se utilizó una muestra comercial de silicio como estándar externo.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Análisis químico

Los porcentajes atómicos promedio obtenidos mediante el estudio EDX fueron Cu (28.7%), Ge (14.3%) y Se (57.0%), los cuales concuerdan bien con la relación estequiométrica esperada 2:1:4.

#### 3.2 Difracción de rayos-X

El patrón de difracción de rayos-X del ternario semiconductor Cu<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub> muestra una sola fase (Figura 1). Las 10 reflexiones medidas se indexaron completamente en una celda cúbica. Para ello se utilizó el programa Dicvol06 [12]. El análisis de las ausencias sistemáticas indica que no existen condiciones de simetría, revelando una red primitiva

tipo P. Un examen detallado del patrón de difracción establece que este material es isoestructural con el compuesto semiconductor Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>4</sub> [10], el cual cristaliza en una celda cúbica con grupo espacial  $F\bar{4}3m$  (N° 216). Utilizando el programa de refinamiento por mínimos cuadrados NBS'AIDS [13] se obtuvieron parámetros de celda mejorados. Los datos de difracción de rayos-X en muestra policristalina para el compuesto Cu<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub> se muestran en la Tabla 1. Allí se indican los parámetros de celda refinados junto con las figuras de mérito del ajuste de Wolf M<sub>N</sub> [14] y Smith-Snyder F<sub>N</sub> [15].

**Tabla 1.** Datos de difracción de rayos-X en muestras policristalinas del Cu<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub>.

Grupo espacial $F\bar{4}3m$ ( $T_d^2$ , N° 216), Z = 1 $a = 5.5815(3) \text{ \AA}$ , V = 173.88(3) $\text{\AA}^3$								
$2\theta_{\text{obs}}$ (°)	$d_{\text{obs}}$ (Å)	$(I/I_o)_{\text{obs}}$	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$2\theta_{\text{cal}}$ (°)	$d_{\text{cal}}$ (Å)	$\Delta 2\theta$ (°)
27.651	3.2233	100.0	1	1	1	27.658	3.2225	0.007
32.054	2.7898	34.8	2	0	0	32.043	2.7907	-0.011
45.942	1.9737	16.5	2	2	0	45.949	1.9734	0.007
54.470	1.6831	16.5	3	1	1	54.477	1.6829	0.007
57.135	1.6107	4.9	2	2	2	57.116	1.6112	-0.019
67.019	1.3952	5.1	4	0	0	67.009	1.3954	-0.010
73.950	1.2806	4.9	3	3	1	73.959	1.2805	0.009
76.211	1.2482	3.3	4	2	0	76.218	1.2481	0.007
85.061	1.1395	2.9	4	2	2	85.074	1.1395	0.013
91.639	1.0740	3.3	5	1	1	91.627	1.0742	-0.012

$$M_{10} = 345.6 [13]; F_{10} = 98.1 (0.0102, 10) [14]; \Delta 2\theta (\text{°}) = (0.00)$$

El refinamiento por el método Rietveld [16] de la estructura del ternario Cu<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub> se realizó utilizando el programa Fullprof [17]. Las posiciones atómicas iniciales se tomaron del compuesto isoestructural Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>4</sub> [9], mientras que los parámetros de celda utilizados fueron aquellos obtenidos del refinamiento por mínimos cuadrados mostrados en la Tabla 1. El refinamiento final involucró los siguientes parámetros: ajuste del cero del instrumento, factor de escala, parámetro de asimetría, dos parámetros de forma del perfil V, W y un parámetro mezclado de la función de forma pseudo-Voigt del perfil, un parámetro de celda unidad y tres factores de temperatura isotrópicos. Las figuras de mérito finales son: R<sub>p</sub> = 4.4%,

R<sub>wp</sub> = 6.8%, R<sub>exp</sub> = 5.5%, R<sub>B</sub> = 6.0% y S = 1.2, para 4001 pasos de intensidad y 28 reflexiones independientes. Detalles del refinamiento Rietveld se muestran en la Tabla 2. La Figura 1 muestra los perfiles observado, calculado y la diferencia para el ciclo final del refinamiento. La Figura 2 muestra la celda unidad del ternario Cu<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub>, y en la Tabla 3 se muestran las posiciones atómicas y los factores de temperatura isotrópicos.

El compuesto Cu<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub> posee una estructura derivada de la esfalerita cuyo prototipo es el compuesto Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>4</sub> [9]. La estructura consiste de un arreglo sin distorsión de tetraedros CuSe<sub>4</sub> y GeSe<sub>4</sub>, con distancias Cu-Se y Ge-Se similares de 2.42(1) Å, conectados por esquinas comunes (ver

Figura 2). Cada anión está coordinado tetraédricamente lo cual es característico de los llamados compuestos con estructura adiamantada [18]. Esta estructura puede ser descrita como

derivada de la blenda de zinc (ZnS) donde los átomos de Zn han sido reemplazados por átomos de Cu y Ge, y una vacancia catiónica.

**Tabla 2.** Resultados del refinamiento Rietveld del ternario Cu<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub>.

Fórmula molecular	Cu <sub>2</sub> GeSe <sub>4</sub>	Rango 2θ (°)	20-100
Peso molecular (g/mol)	742.57	Tamaño de paso 2θ (°)	0.02
a (Å)	5.5815(3)	Tiempo de conteo (s)	20
V (Å <sup>3</sup> )	173.88(3)	N° intensidades	4001
Z	1	N° refl. independientes	28
Sistema cristalino	Cúbico	R <sub>p</sub> (%)	4.4
Grupo espacial	F $\bar{4}$ 3m (N° 216)	R <sub>wp</sub> (%)	6.8
D <sub>calc</sub> (g/cm <sup>-3</sup> )	7.09	R <sub>exp</sub> (%)	5.5
Longitud de onda (CuK <sub>α</sub> )	1.54056 Å	R <sub>B</sub> (%)	6.0
Forma de perfil	Pseudo-Voigt	S	1.2
Temperatura (K)	298(1)		

$$R_p = 100 \frac{\sum |y_{obs} - y_{calc}|}{\sum |y_{obs}|}$$

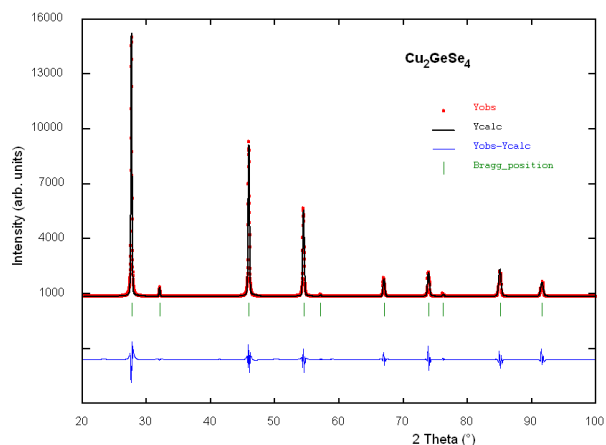
$$R_{wp} = 100 \left[ \frac{\sum w |y_{obs} - y_{calc}|^2}{\sum w |y_{obs}|^2} \right]^{1/2}$$

$$R_{exp} = 100 \left[ \frac{(N-P+C)}{\sum w (y_{obs}^2)} \right]^{1/2}$$

$$R_B = 100 \frac{\sum_k |I_k - I_{c_k}|}{\sum_k I_k}$$

$$S = [R_{wp} / R_{exp}]$$

N-P+C número de grados de libertad

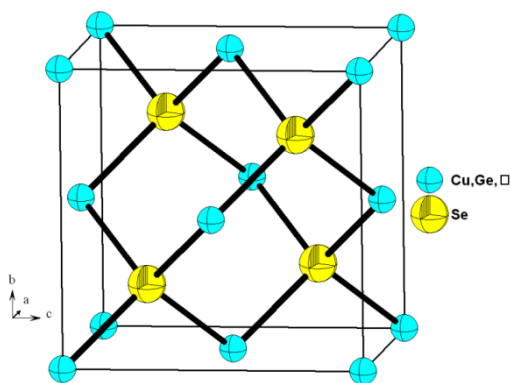


**Figura 1.** Gráfica del refinamiento Rietveld del ternario semiconductor Cu<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub>.

**Tabla 3.** Coordenadas atómicas y factores de temperatura isotrópicos del compuesto Cu<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub>.

átomo	Sitio	x	y	z	F <sub>oc</sub>	B(Å <sup>2</sup> )
Cu	4a	0	0	0	0.5	0.3(3)
Ge	4a	0	0	0	0.25	0.4(3)
□	4a	0	0	0	0.25	
Se	4c	¼	¼	¼	1.0	0.8(4)

□ = vacancia



**Figura 2.** Diagrama de la celda unidad del Cu<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub>.

#### 4. CONCLUSIONES

El compuesto ternario Cu<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub> ha sido caracterizado estructuralmente utilizando difracción de rayos-X en muestras policristalinas. Este compuesto cristaliza con estructura cúbica y representa un nuevo material semiconductor de la familia II<sub>2</sub>-IV-□-VI<sub>4</sub>.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido posible gracias al CDCHT-ULA y al FONACIT (Proyecto LAB-97000821).

## 6. REFERENCIAS

- [1]. Parthé E, en: Westbrook JH, Fleischer RL (Eds.), *Intermetallic Compounds, Principles and Applications*, Vol. 1, John Wiley & Sons, Chichester, UK, 1995, 14, 343-362.
- [2]. Delgado JM. *Inst. Phys. Conf. Series* 1998; 152, 45-50.
- [3]. Samanta LK. *phys stat. sol. (a)* 1987; 100, K93-K97.
- [4]. Parthé E, Garín J. *Monatsh. Chem.* 1971; 102, 1197-1208.
- [5]. Chalbaud LM, Díaz de Delgado G, Delgado JM, Mora AE, Sagredo V. *Mater. Res. Bull.* 1997; 32, 1371-1376.
- [6]. Onoda M, Chen XA, Sato A, Wada H. *Mat. Res. Bull.* 2000; 35, 1563-1570.
- [7]. Delgado GE, Mora AJ, Marcano G, Rincón C. *Mat. Res. Bull.* 2003; 38, 1949-1955.
- [8]. Delgado GE, Mora AJ, Pirela M, Villarreal M, Velásquez A, Fernández B. *phys. stat. sol.(a)* 2004; 201, 2900-2904.
- [9]. Delgado GE, Mora AJ, Marcano G, Rincón C. *Cryst. Res. Technol.* 2008; 43, 433-437.
- [10]. Marcano G, Rincón C, Marín G, Tovar R, Delgado GE. *J. Appl. Phys.* 2002; 92, 1811-1815.
- [11]. Choi SG, Donohue AL, Marcano G, Rincón C, Gedvilas, LM, Li J, Delgado GE. *J. Appl. Phys.* 2013; 114, 033531.
- [12]. Boulitif, A, Louër D, *J. Appl. Cryst.* 2004; 37, 724-731.
- [13]. Mighell AD, Hubbard CR, Stalick JK. *National Bureau of Standards, USA*, 1981, Tech. Note 1141.
- [14]. de Wolff PM. *J. Appl. Cryst.* 1968; 1, 108-113.
- [15]. Smith GS, Snyder RL. *J. Appl. Cryst.* 1979; 12, 60-65.
- [16]. Rietveld HM. *J. Appl. Cryst.* 1968; 2, 65-71.
- [17]. Rodríguez-Carvajal J. Fullprof (version April 2013), Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS), France.