

## Estructura cristalina del nuevo semiconductor cuaternario $\text{CuVInSe}_3$

Heras Sumoza Julio César<sup>1\*</sup>, Delgado Arciniegas Gerzon Eusebio<sup>1</sup>, Quintero Miguel<sup>2</sup>,  
Grima-Gallardo Pedro<sup>2,3</sup>, Marroquín Gustavo<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Laboratorio de Cristalografía. Av. Alberto Carnevalli, Mérida 5101. Venezuela.

<sup>2</sup>Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias, Departamento de Física, Centro de Estudio de Semiconductores. Av. Alberto Carnevalli, Mérida 5101. Venezuela.

<sup>3</sup>Centro de Investigaciones de Astronomía, Centro Nacional de Tecnologías Ópticas. Av. Alberto Carnevalli, Mérida 5101. Venezuela.

<sup>4</sup>Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas Norte 152, México DF 07730, México.

\*Autor para correspondencia: [jheras529@gmail.com](mailto:jheras529@gmail.com), [gerzon@ula.ve](mailto:gerzon@ula.ve)

### Recibido:

31/mayo/2018

### Aceptado:

20/julio/2018

### Palabras clave:

Rietveld,  
 $\text{CuVInSe}_3$ ,  
adamantano

### Keywords:

Rietveld,  
 $\text{CuVInSe}_3$ ,  
adamantane

### RESUMEN

La estructura cristalina del compuesto cuaternario  $\text{CuVInSe}_3$  que pertenece al sistema  $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{VSe})_x$  con  $x = 0.5$ , se analizó usando datos de difracción de rayos X en muestras policristalinas. Este material cristaliza en el grupo espacial tetragonal,  $P\bar{4}2c$  (Nº 112), con parámetros de celda unidad  $a = 5.7909(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.625(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 389.84(5) \text{ \AA}^3$ . El refinamiento Rietveld de 25 variables instrumentales y estructurales condujo a los factores de confiabilidad  $R_{\text{exp}} = 6.6\%$ ,  $R_p = 8.7\%$ ,  $R_{\text{wp}} = 8.8\%$  y  $S = 1.3$  para 4501 intensidades y 153 reflexiones independientes. Este compuesto tiene una estructura de tipo adamantano normal y es isoestructural con el cuaternario  $\text{CuFeInSe}_3$ .

### ABSTRACT

The crystal structure of the quaternary compound  $\text{CuVInSe}_3$  belonging to the system  $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{VSe})_x$  with  $x = 0.5$ , was analyzed using X-ray powder diffraction data. This material crystallizes in the tetragonal space group  $P\bar{4}2c$  (Nº 112), with unit cell parameters  $a = 5.7909(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.625(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 389.84(5) \text{ \AA}^3$ . The Rietveld refinement of 25 instrumental and structural variables led to  $R_{\text{exp}} = 6.6\%$ ,  $R_p = 8.7\%$ ,  $R_{\text{wp}} = 8.8\%$  and  $S = 1.3$  for 4501 step intensities and 153 independent reflections. This compound has a normal adamantane structure and is isostructural with  $\text{CuFeInSe}_3$ .

## Introducción

La adición de un binario II-VI a estructura calcopirita del tipo I-III-VI<sub>2</sub>, produce aleaciones con composición (I-III-VI<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(II-VI)<sub>x</sub>. Todas las fases posibles cumplen las reglas para la formación de compuestos adamantano que proporcionan materiales con comportamiento semiconductor, que pertenecen a las familias de compuestos derivados del binario II-VI (Parthé 1995). Recientemente, se ha observado que cuando  $x = 1/2$  se obtiene la formación de aleaciones con la composición I-II-III-VI<sub>3</sub> (Grima-Gallardo *et al.*, 2001a; 2001b, 2002, 2007a, 2007b, 2015). En un trabajo realizado recientemente sobre el material de CuFeInSe<sub>3</sub> se encontró que este compuesto cristaliza en una estructura tetragonal primitiva con el grupo espacial P $\bar{4}2c$  (Mora *et al.*, 2007) conocido como P-calcopirita (Höenle *et al.*, 1988). Este resultado contrasta con el grupo espacial I $\bar{4}2d$  de la estructura de calcopirita I-III-VI<sub>2</sub> relacionada, lo que indica una degradación de la simetría pero manteniendo el volumen casi inalterado.

Este tipo de materiales han recibido últimamente considerable atención principalmente porque pueden ser útiles por sus potenciales aplicaciones en la fabricación de celdas solares de bajo costo y sus grandes efectos magneto-ópticos que se observan cuando II son átomos paramagnéticos (Shapira *et al.*, 1988; Katagiri *et al.*, 2009).

Actualmente estamos investigando la síntesis y caracterización estructural de las familias de compuestos calcogenuros adamantados (Delgado *et al.*, 2008; 2009; 2010; 2014; 2015), y como parte de los estudios en curso, en este trabajo reportamos la síntesis y caracterización cristalográfica del nuevo compuesto cuaternario CuVInSe<sub>3</sub>, que pertenece al sistema (Cu-In-Se<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(VSe)<sub>x</sub> donde  $x = 1/2$ . El estudio estructural se llevó a cabo mediante el refinamiento por el método Rietveld utilizando datos de difracción de rayos-X en polvo.

## Metodología

### Síntesis

Los materiales de partida (Cu, In, V y Se) con una pureza nominal de (al menos) 99,99% en peso en la relación estequiométrica se mezclaron en un tubo de cuarzo vacío y sellado con las paredes internas previamente carbonizadas. Se prepararon lingotes policristalinos de aproximadamente 1 g por la técnica habitual de fusión y recocido, bajando la temperatura de 1500 a 850 K a una velocidad de 20 K/h, manteniendo esta temperatura durante 30 días y finalmente enfriando a temperatura ambiente a una velocidad de 10 K/h.

## Recolección de datos de rayos X en polvos

Una pequeña cantidad de la muestra se trituró en un mortero de ágata y se colocó sobre un porta muestra de cero background cubierto con una capa delgada de vaselina. Se utilizó un difractor de polvo Siemens D5005 para la recolección de datos con las condiciones dadas en la Tabla 1.

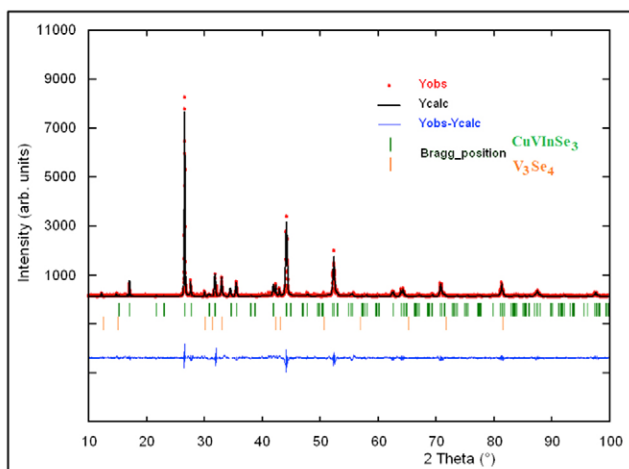
## Resultados y discusión

El patrón de difracción de CuVInSe<sub>3</sub> se muestra en la Figura 1. En esta gráfica es posible observar también pequeñas cantidades de una segunda fase, que se identificó como V<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>, PDF N° 84-2431 (ICDD, 2013).

Las posiciones de las reflexiones de la fase principal (CuVInSe<sub>3</sub>) se indexaron usando Dicvol04 (Boultif y Louër, 2004), que dieron una solución única en una celda tetragonal con  $a = 5,798 (2) \text{ \AA}$  y  $c = 11,630 (2) \text{ \AA}$ . Al analizar las características cristalográficas de CuVInSe<sub>3</sub> con las de otros compuestos de la familia I-II-III-VI<sub>3</sub>, se encuentra que este material es isomorfo con CuFeInSe<sub>3</sub>, el cual cristaliza con una estructura de P-calcopirita (Mora *et al.*, 2007). Por lo tanto, para refinar los parámetros estructurales de CuVInSe<sub>3</sub>, el grupo espacial P $\bar{4}2c$  (N° 112) y los parámetros de posición atómica de CuFeInSe<sub>3</sub> se tomaron como los valores iniciales.

**Tabla 1.** Parámetros experimentales para la recopilación de datos del compuesto CuVInSe<sub>3</sub>.

difractor	Siemens D5005
Radiación	CuK $\alpha$
ajustes instrumentales	40kV, 30mA
longitud de onda de CuK $\alpha_1$	$\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$
monocromador	grafito
modo de escaneo	2 $\theta$ / $\theta$ (reflección)
Intervalo 2 $\theta$	10-100°
tamaño de paso	0.02° (2 $\theta$ )
Tiempo de conteo	40 s
rotación del espécimen	15 r.p.m.
patrón externo	cuarzo
temperatura	298(1) K



**Figura 1.** Gráfico final de Rietveld del  $\text{CuVInSe}_3$ .

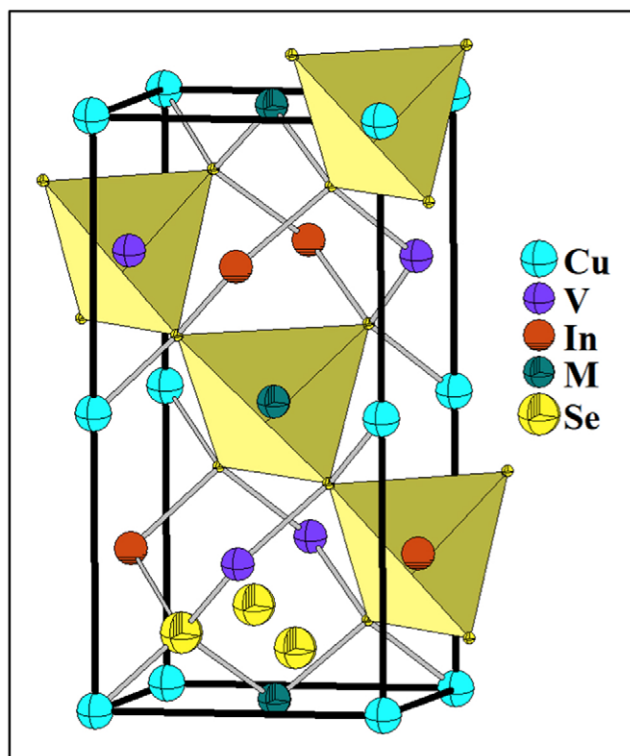
El refinamiento Rietveld se realizó utilizando el programa Fullprof (Rietveld, 1969; Rodríguez-Carvajal, 1993). La celda unidad indexada se tomó como parámetros de inicio. Las posiciones atómicas del binario  $\text{V}_3\text{Se}_4$  (Kallel y Boller, 1984) se incluyeron como fase secundaria en el refinamiento. La dependencia angular del ancho máximo del pico a la mitad del máximo (FWHM) se describió mediante la fórmula de Cagliotti (Cagliotti *et al.*, 1958). La función parametrizada del perfil pseudo Voigt de Thompson-Cox-Hastings (Thompson *et al.*, 1987) se utilizó para la simulación del perfil de las reflexiones. El background de los datos de XRD se refinó con un polinomio con seis coeficientes. El movimiento térmico de los átomos fue descrito por un factor de temperatura isotrópico global. Las figuras de mérito finales para 25 variables instrumentales y estructurales fueron:  $R_{\text{exp}} = 6.6\%$ ,  $R_p = 8.7\%$ ,  $R_{\text{wp}} = 8.8\%$ ,  $S = 1.3$ , para 4501 intensidades de paso y 153 reflexiones independientes.

La Figura 1 muestra el perfil observado, calculado y la diferencia para el ciclo final del refinamiento de Rietveld. El trazo inferior es la curva de diferencia entre los patrones observados y calculados. Las reflexiones de Bragg están indicadas por barras verticales. Los parámetros de celda unitaria, las coordenadas atómicas, el factor de temperatura isotrópico, las distancias de enlace y ángulo se muestran en la Tabla 2.

La información adicional que se puede extraer de este estudio basado en el método de Rietveld es un análisis semi-cuantitativo de las dos fases presentes en el patrón de difracción de rayos X (Hill y Howard, 1987). El

refinamiento final convergió a los siguientes porcentajes de fracción en peso:  $\text{CuVInSe}_3$  (95.3%) y  $\text{V}_3\text{Se}_4$  (4.7%).

El  $\text{CuVInSe}_3$  cristaliza con una estructura tipo P-calcopirita en un compuesto normal de estructura de adamantano (Parthé, 1995). En este compuesto cuaternario, la introducción de vanadio (V) en la composición de calcopirita  $\text{CuInSe}_2$  produce un efecto de dilución que deja el volumen de la celda casi sin cambios, con una degradación de la simetría de la estructura que va de calcopirita  $I\bar{4}2d$  a la estructura P-calcopirita  $P\bar{4}2c$ . Los aniones de Se forman una disposición compacta donde cada anión se coordina mediante cuatro cationes ubicados en las esquinas de un tetraedro ligeramente distorsionado. Todos los cationes están coordinados de manera similar por cuatro aniones. La Figura 2 muestra una vista poliédrica de la estructura cristalina con los cuatro tipos de tetraedros  $\text{CuSe}_4$ ,  $\text{VSe}_4$ ,  $\text{InSe}_4$  y  $\text{MSe}_4$  centrados en átomos donde todos los poliedros están orientados en la misma dirección y están conectados por los vértices.



**Figura 2.** Diagrama de la celda unidad para el calcogenuro cuaternario  $\text{CuVInSe}_3$  (selenuro de cobre vanadio e indio), que muestra los tetraedros alrededor de los cationes.

**Tabla N°2** . Celda unidad, coordenadas atómicas, factores de temperatura isotrópicos, distancias de enlace(Å) y ángulos (°) para CuVInSe<sub>3</sub>, derivados de M = (Cu1 + V1 + In1).

Grupo espacial , Z= 2.667 (8/3),  
 $a = 5.7909(4) \text{ \AA}, c = 11.625(1) \text{ \AA}, V = 389.84(5) \text{ \AA}^3$ .

Atomo	Ox.	Posición	x	y	Z	foc	B (Å <sup>2</sup> )
Cu	+1	2e	0	0	0	1	0.4(4)
V	+2	2d	0	½	¼	1	0.4(4)
In	+3	2b	½	0	¼	1	0.4(4)
		2f	½	½	0	⅓	0.4(4)
M		2f	½	½	0	⅓	0.4(4)
		2f	½	½	0	⅓	0.4(4)
Se	-2	8n	0.2553(5)	0.2572(5)	0.1231(3)	1	0.4(4)

Cu-Se	2.518(3)	V-Se	2.540(3)	In-Se	2.530(3)	M-Se	2.456(3)
-------	----------	------	----------	-------	----------	------	----------

Se <sup>iii</sup> -Cu-Se <sup>iv</sup>	108.1(1)	Se <sup>iii</sup> -Cu-Se <sup>v</sup>	112.1(1)	Se <sup>iii</sup> -Cu-Se	108.3(1)
Se <sup>iv</sup> -Cu-Se <sup>v</sup>	108.3(1)	Se <sup>iv</sup> -Cu-Se	112.1(1)	Se <sup>v</sup> -Cu-Se	108.1(1)
Se-V-Se <sup>xii</sup>	108.5(1)	Se <sup>x</sup> -V-Se <sup>xi</sup>	108.5(1)	Se <sup>x</sup> -V-Se	108.5(1)
Se <sup>x</sup> -V-Se <sup>xii</sup>	111.4(1)	Se <sup>xi</sup> -V-Se	111.4(1)	Se <sup>xi</sup> -V-Se <sup>xii</sup>	108.5(1)
Se-In-Se <sup>i</sup>	107.9(1)	Se-In-Se <sup>viii</sup>	111.9(1)	Se-In-Se <sup>ix</sup>	108.7(1)
Se <sup>viii</sup> -In-Se <sup>i</sup>	108.7(1)	Se <sup>viii</sup> -In-Se <sup>ix</sup>	107.9(1)	Se <sup>i</sup> -In-Se <sup>ix</sup>	111.9(1)

Códigos de simetría: (i) 1-x, y, 0.5-z; (ii) 1-x, 1-y, z; (iii) -x, 1-y, z; (iv) -x, y, 0.5-z; (v) x, 1-y, 0.5-z; (vi) y, 1-x, -z; (vii) 1-y, x, -z; (viii) x, -y, 0.5-z; (ix) 1-x, -y, z; (x) -y, x, -z; (xi) -x, -y, z; (xii) y, -x, -z.

## Conclusiones

Un nuevo calcogenuro cuaternario ha sido sintetizado y caracterizado estructuralmente. Los cristales de CuVInSe<sub>3</sub> pertenecen al sistema tetragonal con el grupo espacial P4̄2c. Este material, un nuevo compuesto de la familia de semiconductores I-II-III-VI<sub>3</sub>, tiene una estructura adamantano y consiste en una disposición tridimensional de tetraedros CuSe<sub>4</sub>, VSe<sub>4</sub> e InSe<sub>4</sub> ligeramente distorsionados conectados por esquinas comunes.

## Agradecimientos

Este trabajo fue apoyado por CDCHT-ULA y FONACIT (Subvenciones LAB-97000821, PEII-1697 y proyecto N° 2011001341).

## Referencias

- Boultif, A., Louer, D. (2004). Powder pattern indexing with the dichotomy method, *J. Appl. Cryst.* 37, 724-731.
- Cagliotti, G., Paoletti, A., Ricci, F.P. (1958). Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction, *Nucl. Instrum.*, 3, 223.
- Delgado, G.E., Mora, A.J., Grima-Gallardo, P., Quintero, M. (2008). Crystal structure of CuFe<sub>2</sub>InSe<sub>4</sub> from X-ray powder diffraction, *J. Alloys Comp.*, 454, 306-309.
- Delgado, G.E., Mora, A.J., Contreras, J.E., Grima-Gallardo, P., Durán, S., Muñoz, M., Quintero, M. (2009). Crystal structure characterization of the quaternary compounds CuFeAlSe<sub>3</sub> and CuFeGaSe<sub>3</sub>, *Cryst. Res. Technol.*, 44, 548-552.

- Delgado, G.E., Mora, A.J., Grima-Gallardo, P., Durán, S., Muñoz, M., Quintero, M. (2010). Preparation and crystal structure characterization of  $\text{CuNiGaSe}_3$  and  $\text{CuNiInSe}_3$  quaternary compounds, *Bull. Mater. Sci.*, 33(5), 637-640.
- Delgado, G.E., Quintero, E., Tovar, R., Grima-Gallardo, P., Quintero, M. (2014). Synthesis and crystal structure of the quaternary compound  $\text{AgFe}_2\text{GaTe}_4$ , *J. Alloys Comp.*, 613, 143-145.
- Delgado, G.E., Mora, A.J., Grima-Gallardo, P., Muñoz, M., Durán, S., Quintero, M., Briceño, J.M. (2015). Crystal structure of the quaternary compounds  $\text{CuFe}_2\text{AlSe}_4$  and  $\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$  from X-ray powder diffraction, *Bull. Mater. Sci.*, 38(4), 1061-1064.
- Grima-Gallardo, P., Cárdenas, K., Quintero, M., Ruiz, J., Delgado, G.E. (2001). X-ray diffraction (XRD) studies on  $(\text{CuAlSe}_2)_x(\text{FeSe})_{1-x}$  alloys, *Mater. Res. Bull.*, 36(5), 861-866.
- Grima-Gallardo, P., Cárdenas, K., Molina, L., Quintero, M., Ruiz, J., Delgado, G.E., Briceño, J.M., (2001). A Comparative Study of  $(\text{Cu-III-Se}_2)_x(\text{FeSe})_{1-x}$  Alloys (III: Al, Ga, In) ( $0 \leq x \leq 1$ ) by X-Ray Diffraction, Differential Thermal Analysis and Scanning Electron Microscopy, *phys. stat. sol. (b)*, 187(2), 395-406.
- Grima Gallardo, P., Durán, S., Quintero, M., Muñoz, M., Delgado, G.E., Briceño, J.M., Romero, H., Ruiz, J. (2002). X-Ray Diffraction (XRD), Differential Thermal Analysis (DTA), and Scanning Electron Microscopy (SEM) of  $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{VSe})_x$  Alloys ( $0 \leq x \leq 0.5$ ), *phys. stat. sol. (a)*, 193(2), 217-225.
- Grima-Gallardo, P., Muñoz, M., Durán, S., Delgado, G.E., Quintero, M., Ruiz, J. (2007). Preparation and investigation of the quaternary alloy  $\text{CuTaNSe}_3$ , *Mater. Res. Bull.*, 42(12), 2067-2071.
- Grima-Gallardo, P., Muñoz, M., Durán, S., Delgado, G.E., Quintero, M., Briceño, J.M., Ruiz, J. (2007). "Preparation and investigation  $(\text{Cu-III-Se}_2)_{1-x}(\text{NbSe})_x$  alloys (III: Ga, In) with  $x = 1/2$ " *Phys. Stat. Sol. (a)*, 204(4), 1093-1099.
- Grima-Gallardo, P., Torres, S., Quintero, M., Nieves, L., Moreno, E., Delgado, G.E. (2015). Phase Diagram of  $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{FeSe})_x$  alloys, *J. Alloys Comp.*, 630, 146.
- Hill, R.J., Howard, J.C. (1987). Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method, *J. App. Cryst.*, 20, 467-474.
- Höenle, W., Kuehn, G., Boehnke, U.C. (1988). Crystal structures of two quenched Cu-In-Se phases, *Cryst. Res. Technol.*, 23, 1347-1354.
- International Centre for Diffraction Data (ICDD), (2013). Powder Diffraction File (Set 1-65). Newtown Square, PA, USA.
- Kallel, A., Boller, H. (1984). A single-crystal structure refinement of  $\text{V}_3\text{Se}_4$ , *J. Less-Common Metals.*, 102, 213-217.
- Katagiri, H., Jimbo, K., Maw, W.S., Oishi, K., Yamazaki, M., Araki, H., Takeuchi, A. (2009). Development of CZTS-based thin film solar cells, *Thin Solid Films.*, 517, 2455-2460.
- Klepp, K.O., Gurtner, D. Z (2004). Crystal structure of tricopper tetraselenidovanadate (V)  $\text{Cu}_2\text{VSe}_4$ , *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.*, 215, 4.
- Knight, K.S. (1992). The crystal-structures of  $\text{CuInSe}_2$  and  $\text{CuInTe}_2$ , *Mater. Res. Bull.*, 27, 161-167.
- Mora, A.J., Delgado, G.E., Grima-Gallardo, P. (2007). Crystal structure of  $\text{CuFeInSe}_3$  from X-ray powder diffraction data, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 204(2), 547-554.
- Parthé E. (1995). *Wurtzite and Sphalerite Structures*. In: J.H. Westbrook, R.L. Fleischer (eds), *Intermetallic Compounds, Principles and Applications*. Vol. 1, John Wiley & Sons, Chichester, UK.
- Rietveld, H.M. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. App. Cryst.*, 2, 65-71.
- Rodriguez-Carvajal, J. (1993). Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction, *Phys. B: Cond. Matter.*, 192, 55-69.
- Shannon, S.D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Cryst. A.*, 32, 751-767.
- Shapira, Y., McNiff Jr, E.J., Oliveira Jr, N.F., Honig, E.D., Dwight, K., Wold, A. (1988). Magnetic properties of  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeS}_4$ : Antiferromagnetic interactions in the wurtz-stannite structure, *Phys. Rev. B.*, 37, 411.
- Thompson, P., Cox, D.E., Hastings, J.B. (1987). Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , *J. App. Cryst.*, 20, 79-83.