



Artículo Original

## Síntesis y caracterización estructural de las aleaciones ((CuInTe<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub> (Cu<sub>3</sub>-MT-Te<sub>4</sub>)<sub>x</sub>) (MT: Nb, Ta con x = 1/10, 1/5, 1/3, 1/2 y 2/3)

Synthesis and structural characterization of the alloys ((CuInTe<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub> (Cu<sub>3</sub>-MT-Te<sub>4</sub>)<sub>x</sub>) (MT: Nb, Ta con x = 1/10, 1/5, 1/3, 1/2 y 2/3)

Menjamín Salas<sup>a</sup>, Ernesto Calderón<sup>b</sup>, Miguel Soto<sup>b</sup>, Freddy Fernández<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Universidad Nacional Experimental de los Llanos Ezequiel Zamora. Venezuela

<sup>b</sup>Universidad de los Andes. Venezuela

Recibido: 22-02-2017

Aceptado: 14-11-2017

### Resumen

En este trabajo se reporta la caracterización de las aleaciones (CuInTe<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub> (Cu<sub>3</sub>-MT-Te<sub>4</sub>)<sub>x</sub> (MT: Nb, Ta y x = 1/10, 1/5, 1/3, 1/2 y 2/3), utilizando las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Difracción de Rayos-X (DRX) y Análisis Térmico Diferencial (ATD). Estas aleaciones fueron preparadas por la técnica de fusión y recocido cumpliendo con la regla de Grimm-Sommerfeld. El trabajo se apoya en los termogramas de los compuestos CuInTe<sub>2</sub> y Cu<sub>3</sub>NbTe<sub>4</sub> que fueron medidos con anterioridad e incorporados en los diagramas de fases para el sistema (CuInTe<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub> (Cu<sub>3</sub>-MT-Te<sub>4</sub>)<sub>x</sub> en x = 0 y x = 1; con la intención de obtener la mejor información de las fases desde x = 0 a x = 1. En estos diagramas de fases de la familia de aleaciones, obtuvimos en los rangos de concentraciones, las siguientes fases: en 0 < x < 0,1, la fase tipo calcopirita, para 0 < x < 0,9 una zona de dos fases, calcopirita más sulvanita y para 0,9 < x < 1, la fase sulvanita. La solubilidad de la fase sulvanita Cu<sub>3</sub>NbTe<sub>4</sub> en la calcopirita es de aproximadamente 10 % al igual que la solubilidad de la fase CuInTe<sub>2</sub> en la sulvanita. Esta poca solubilidad entre la familia de la calcopirita y los metales de transición Nb y Ta hizo imposible aumentar la brecha de energía.

**Palabras clave:** Semiconductor, aleaciones, difracción de rayos x, análisis térmico diferencial, diagrama de fase.

Código UNESCO: 2211.01

### Abstract

In this work we reported the characterization of (CuInTe<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub> (Cu<sub>3</sub>-B<sup>v</sup>-Te<sub>4</sub>)<sub>x</sub> (B<sup>v</sup>: Nb, Ta and x = 1/10, 1/5, 1/3, 1/2 and 2/3), alloys system using Scanning Electron Microscope (SEM), X-Ray Diffraction (XRD) and Differential Thermal Analysis (DTA) techniques. Alloys system was prepared by fusion and annealing direct fulfilling the rule of Grimm-Sommerfeld. The work is based on the thermograms of the CuInTe<sub>2</sub> and Cu<sub>3</sub>NbTe<sub>4</sub> compounds that were previously measured and incorporated in the phase diagrams for the system (CuInTe<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub> (Cu<sub>3</sub>-MT-Te<sub>4</sub>)<sub>x</sub> at x = 0 and x = 1; with the intention of obtaining the best information of the phases from x = 0 to x = 1. In these phase diagrams of the alloy family, we obtained in the concentration ranges, the following phases: in 0 < x < 0, 1, the phase type chalcopyrite, for 0 < x < 0, 9 two phases, sulvanita and chalcopyrite and for 0, 9 < x < 1, the sulvanita phase. The solubility of the sulvanita Cu<sub>3</sub>NbTe<sub>4</sub> in the chalcopyrite is of the approximately 10% like solubility of the CuInTe<sub>2</sub> in the sulvanita. This little solubility did impossible to increase to the breach of energy for the family chalcopyrite.

**Key words:** Semiconductors, alloys, X-ray diffraction, differential thermal analysis, phase diagram.

UNESCO Code: 2211.01

## 1. Introducción

Las calcopirritas del tipo Cu-III-VI<sub>2</sub> (III= Ga, In) y (VI=S, Se, Te) son los compuestos ternarios que han originado celdas solares en películas delgadas con una eficiencia hasta del 19,9% [1]. El CuInSe<sub>2</sub> y CuInTe<sub>2</sub> han sido por excelencia los materiales calcopiríticos más estudiados en los últimos 40 años debido al interés que presentan sus propiedades ópticas, eléctricas y la aplicación en la industria tecnológica: construcción de celdas solares y componentes electrónicos de alta tecnología [2]. Estos semiconductores cristalizan en la estructura tetragonal, tipo calcopirita con grupo espacial  $I\bar{4}2d$ , posee un coeficiente de absorción entre 104 y 105  $cm^{-1}$  y una brecha de energía directa entre 1.1 y 0.9 eV aproximadamente [3, 4]. El CuInSe<sub>2</sub> y CuInTe<sub>2</sub> se caracterizan por mostrar en sus termogramas durante el calentamiento y el enfriamiento, dos transiciones termodinámicas: una transición del tipo orden-desorden, cercana al punto de fusión (o solidificación) y otra en el punto de fusión (o solidificación). El CuInSe<sub>2</sub> posee un punto de fusión de tipo congruente a 1080°C y una transición sólido-sólido del tipo orden-desorden a 820°C [5, 6, 7]. El CuInTe<sub>2</sub> tiene el punto de fusión congruente a 789°C (1062 K) y la transición orden-desorden a 672°C (945 K) [8]. En los últimos años se ha venido desarrollando lo que se ha denominado con el nombre de Espintrónica. Los nuevos dispositivos espintrónicos se fabrican con materiales que han sido denominados semiconductores ferromagnéticos y también con las llamadas aleaciones semiconductoras semimagnéticas. En forma general, se utilizan los metales de transición como átomos magnéticos en las diluciones. Esto es debido a que los metales de transición cuando se incorporan a la aleación; se ionizan con electrones desapareados con un momento magnético neto. Existen muchos procedimientos para incorporar metales de transición en las matrices semiconductoras. Una de las más comunes es utilizar aleaciones en donde un átomo de la matriz semiconductoras generalmente diamagnética es sustituido por un átomo del metal de transición. Se han reportado que algunos compuestos de la subfamilia II-IV-V<sub>2</sub> presentan ferromagnetismo a temperatura ambiente en aleaciones con Mn [9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16] y también, a través de cálculos teóricos ab initio se encontró que los compuestos de la subfamilia I-III-VI<sub>2</sub> podrían presentar esa misma propiedad en aleaciones con Fe, Cr, Ni o Co [17, 18, 19]. Sin embargo, esta última hipótesis requiere de corroboración experimental. Algunos autores han trabajado extensivamente en estas aleaciones en los últimos años [20, 21, 22, 23, 24], utilizando como átomo magnético los elementos Fe, Co, Mn, Nb, Ta, Ni, Cr y V. El objetivo fundamental de este trabajo es realizar un estudio de la nueva aleación (CuInC<sup>VI</sup><sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(Cu<sub>3</sub>-B<sup>V</sup>-C<sup>VI</sup><sub>4</sub>)<sub>x</sub> BV:Nb, Ta; C<sup>VI</sup>:Te; en función de la concentración para  $x = 1/10, 1/5, 1/3, 1/2$  y  $2/3$  y caracterizarlas mediante las técnicas: de microscopía electrónica de barrido (MEB), difracción de rayos-X (DRX) y análisis térmico diferencial (ATD). Esto con el propósito de obtener nuevos materiales que tenga la propiedad del CuInTe<sub>2</sub> en cuanto a su alto coeficiente de absorción óptica 105  $cm^{-1}$ , pero con una brecha de energía mayor a 0,9 eV y cercana al valor ideal para celdas solares de 1,5 eV.

## 2. Procedimiento experimental

### 2.1. Preparación de las muestras

La síntesis de las muestras es realizada por método de fusión y recocido [25, 26]. Se utilizaron elementos constituyentes con una pureza nominal del 99.999 del peso por ciento en el cociente estequiométrico del Cu, In, Te, Nb, Ta. La estequiometría correcta del compuesto, se obtiene al depositar en las capsulas de cuarzo, cantidades estequiométricas previamente pesadas, de los elementos constituyentes formando inicialmente una mezcla de un gramo para una composición determinada. Seguidamente la cápsula se sella a un vacío de  $5 \times 10^{-3}$  Torr y se introduce la capsula en un horno vertical de una zona. Se calienta progresivamente con rata de 50°C/h; desde temperatura ambiente (25°C) hasta la temperatura de fusión del anión (450°C) para los telurios dejándose a esta temperatura por 48 horas. Este procedimiento ayuda a la formación de los compuestos binarios a baja temperatura y minimiza los riesgos de explosiones. Se reinicia el calentamiento a la misma rata hasta los 1100°C, donde se mantiene por un día. Durante todo el proceso de calentamiento se agita mecánicamente la cápsula para mejor homogeneización del lingote. Después se baja diariamente 100°C hasta 600°C que es la temperatura de recocido. Se mantiene la temperatura de las capsulas en 600°C durante 30 días con la finalidad de regenerar los granos o eliminar tensiones, luego se apaga el horno y se espera a que llegue a temperatura ambiente. Este método de recocido permite que las muestras tenga un buen equilibrio y se evita la presencia de fases secundarias no deseadas.

### 2.2. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El estudio morfológico y el análisis químico semicuantitativo de la muestra fueron realizados en un microscopio electrónico de barrido Jeol-5600 y un microscopio SEM Hitachi®-2500+System Six respectivamente. El microscopio (MEB) Hitachi®-2500+System Six crea una imagen ampliada de la superficie de la muestra 100.000 veces o más,

utilizando un haz móvil muy fino de energía de electrones entre 0 a 20 KeV tal que nos permite recorrer y explorar el área completa de la muestra o punto por punto en áreas seleccionadas de la imagen. Como fuente de iluminación se utilizó un cañón de electrones con un filamento de Hexaboburo de Lantano (LaB<sub>6</sub>) y como sistema de detección se usó el detector de electrones Everhard Thornley®.

### 2.3. Difracción de Rayos X (DRX)

Para el análisis de rayos X, pequeñas cantidades de las muestras se molieron en un mortero de ágata y se montaron en un soporte plano sin fondo cubierto con una capa delgada de grasa. Los datos de difracción de rayos-X fueron obtenidos en un difractor de polvo marca Siemens D5005, a temperatura ambiente equipado con un tubo de rayos X (radiación  $K\alpha$  del Cu:  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ; 20 kV; 20 mA.); las medidas se realizaron en configuración geométrica de reflexión simétrica  $\theta/\theta$  de Bragg-Bretano. Se utilizó una rendija fija y una rendija de divergencia de 1mm, un monocromador de 1 mm de hendidura, y un detector de 0.1 mm de abertura. La toma de datos se realizó en el rango de  $10^\circ - 100^\circ$  en  $2\theta$  en pasos de  $0,02^\circ$  y el tiempo de conteo de 10 s/paso.

### 2.4. Análisis Térmico Diferencial (ATD).

Se utilizó un analizador térmico diferencial Perkin Elmer® DTA-7 automatizado, que consiste de un horno, cuyo interior es cilíndrico dentro del cual se encuentran dos termocuplas de Pt/Pt-Rh. Una termocupla mide la temperatura del horno con velocidad programable en el rango de temperaturas desde  $25^\circ\text{C}$ - $1200^\circ\text{C}$ . Y otra termocupla diferencial, que se encuentra en las uniones donde son colocadas las muestras que ya están en capsulas de cuarzo selladas al vacío; para medir la diferencia de temperatura entre la muestra del sistema de aleaciones a estudiar y la muestra de referencia, en este caso oro (Au). Las tasas de calentamiento y enfriamiento se controlaron a  $20 \text{ K/h}$ . Las temperaturas de transición se obtuvieron de forma manual de la gráfica  $\Delta T$  vs  $T$  con el criterio de que la transición ocurre en la intersección de la línea base con la pendiente del pico de transición térmica.

## 3. Resultados y discusión

### 3.1. Difracción de rayos-X en la aleación $(\text{CuInTe}_2)_{1-x}(\text{Cu}_3\text{-MT-Te}_4)_x$ (MT: Nb, Ta con $x = 1/10, 1/5, 1/3, 1/2$ y $2/3$ ).

#### Difracción de rayos-X de $(\text{CuInTe}_2)_{1-x}(\text{Cu}_3\text{-Nb-Te}_4)_x$

La Figura 1 muestra los patrones de difracción obtenidos para esta familia de aleaciones para las composiciones  $x = 1/10, 1/5, 1/3, 1/2$  y  $2/3$ . Se observa que en el rango de composiciones estudiado coexisten las fases tetragonal calcopirita del  $\text{CuInTe}_2$  con la fase cúbica sulvanita del  $\text{Cu}_3\text{NbTe}_4$ . Hemos señalado en color azul, los planos (hkl) de la fase sulvanita y en color rojo, los planos (hkl) de la fase calcopirita. Estos planos fueron identificados con respecto al patrón de difracción teórico del  $\text{CuInTe}_2$  y  $\text{Cu}_3\text{NbTe}_4$ , calculado mediante el programa Power Cell; con  $a = 6,194 \text{ \AA}$  y  $c = 12,34 \text{ \AA}$ , para  $\text{CuInTe}_2$  y  $a = 5,92 \text{ \AA}$  para  $\text{Cu}_3\text{NbTe}_4$ .

Adicionalmente, en la composición  $x=1/2$ , observamos dos pequeños picos regulares, uno a un ángulo de  $2\theta = 13^\circ$  y otro a  $2\theta = 32^\circ$ ; que no se corresponden con la estructura calcopirita y la estructura sulvanita, lo que sugerimos que es un tipo de impureza.

#### 3.1.1. Difracción de rayos-X de $(\text{CuInTe}_2)_{1-x}(\text{Cu}_3\text{TaTe}_4)_x$

La Figura 2 muestra los patrones de difracción obtenidos para la familia de aleaciones  $(\text{CuInTe}_2)_{1-x}(\text{Cu}_3\text{TaTe}_4)_x$  para las composiciones  $x = 1/10, 1/5, 1/3, 1/2$  y  $2/3$ . Se observa que coexisten las fases tetragonal calcopirita del  $\text{CuInTe}_2$  (hkl números azules) con la fase cúbica sulvanita del  $\text{Cu}_3\text{TaTe}_4$  (hkl números rojos) en todas las composiciones estudiadas

## 4. Análisis Térmico Diferencial (ATD)

### 4.1. La Familia de Aleaciones $(\text{CuInTe}_2)_{1-x}(\text{Cu}_3\text{NbTe}_4)_x$

En las figuras 3 y 4 se muestran los termogramas de esta familia de aleaciones en el calentamiento y enfriamiento, respectivamente. A primera vista de los termogramas se observa que en este sistema la solubilidad en ambos extremos es muy pequeña. En el calentamiento observamos que el pico correspondiente a la transición orden-desorden ( $942 \text{ K}$ ) y fusión ( $1051 \text{ K}$ ), disminuye su área y se ensancha a medida que aumenta la variable  $x$ . Esto es indicativo que la introducción del tercer catión (Nb) en la red calcopirita favorece el desorden, pero al mismo tiempo hace más lenta la transición. En el calentamiento la composición  $x = 0,1$  muestra una ancha zona de sólido más líquido y otra transición

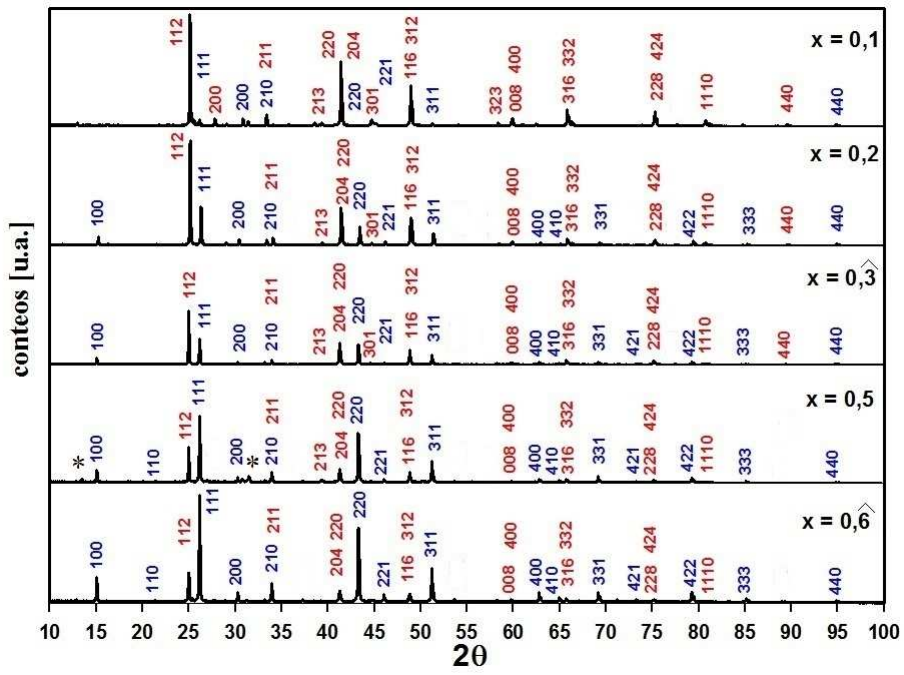


Figura 1. Patrones de difracción de rayos x de la familia de aleaciones  $(\text{CuInTe}_2)_{1-x}(\text{Cu}_3\text{NbTe}_4)_x$  para las composiciones  $x = 1/10, 1/5, 1/3, 1/2$  y  $2/3$ . Los índice de Miller en rojo para la fase calcopirita y en azul para la fase sulvanita

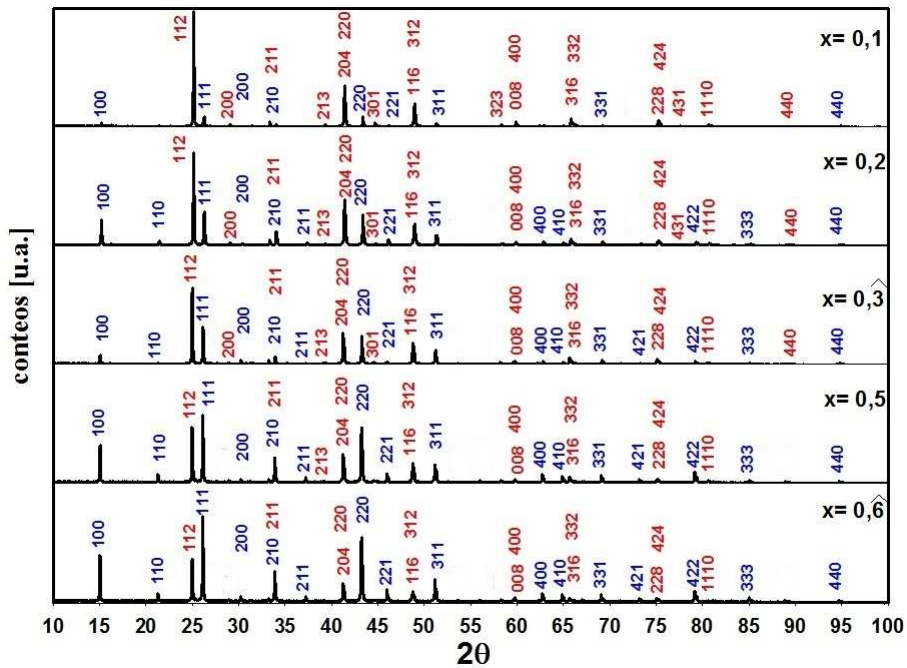


Figura 2. Patrones de difracción de rayos x de la familia de aleaciones  $(\text{Cu}_3\text{TaTe}_4)_x\text{CuInTe}_2$  para las composiciones  $x = 1/10, 1/5, 1/3, 1/2$  y  $2/3$

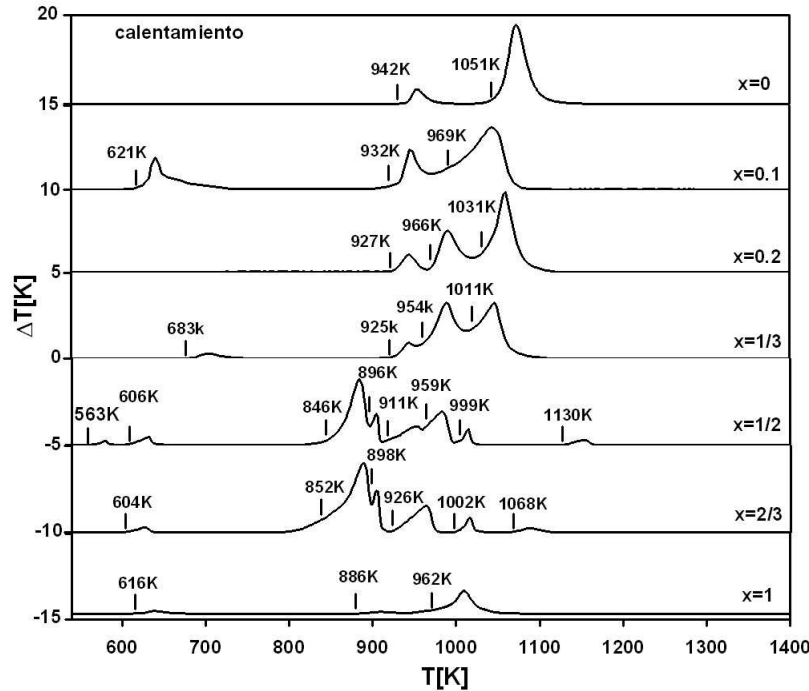


Figura 3. Termogramas de la familias de aleaciones  $(\text{CuInTe}_2)_{1-x}(\text{Cu}_3\text{NbTe}_4)_x$  en el ciclo de calentamiento para las composiciones  $x = 0, 1/10, 1/5, 1/3, 1/2, 2/3$  y  $1$ .  $x = 0, 1$

Cuadro 1. Transiciones termodinámicas del compuesto  $\text{Cu}_3\text{NbTe}_4$  obtenidas por la técnica de Análisis Térmico Diferencial (ATD).

Compuesto	Pto. Fusión [K]	Pto. Solidificación [K]	Otras transiciones [K]	
			Calentamiento	Enfriamiento
$\text{Cu}_3\text{NbTe}_4$	962	1011	886, 616	911, 832

a baja temperatura (621 K). Las composiciones  $x = 0, 1, 0, 2, 1/3, 1/2$  y  $2/3$  muestran sucesivas transiciones (966 K, 954 K, 959 K y 926 K). Estas transiciones pueden estar relacionada con la aparición de una zona de sólido más líquido. Las composiciones  $x = 1/2$  y  $2/3$  muestran cuatro transiciones (846 K, 852 K, 896 K y 898 K). Estas transiciones pueden estar relacionada con la aparición de una zona de sólido más sólido de la fase desordenada de la calcopirita y sulvanita. Los picos a altas temperatura (1130 K y 1068 K) en la composición  $x = 1/2$  y  $2/3$ ; sugerimos que se deben a impurezas. En la composición  $x = 1$ , correspondiente a la sulvanita  $\text{Cu}_3\text{NbTe}_4$ , presenta tres transiciones térmicas a 616, 886 y 962 K. La relativamente poca área bajo el pico de fusión muestra que esta composición es poco estable.

En los termogramas correspondiente al enfriamiento observamos que la composición  $x = 0, 1$  muestra una temperatura de solidificación cercana al  $\text{CuInTe}_2$  e igualmente con la transición orden-desorden, sin embargo, se observan claramente dos transiciones a baja temperatura (636 y 590 K). La composición  $x = 0, 2$  es similar a la composición  $x = 0, 1$  con la excepción que no se observa el pico a 590 K. La composición  $x = 1/3$  es similar a la composición  $x = 0, 1$  con la observación de que el pico correspondiente a la transición orden-desorden se ha desdoblado (904 y 890 K). Las composiciones  $x = 1/2$  y  $1/3$  muestran una solidificación incongruente. La sulvanita,  $\text{Cu}_3\text{NbTe}_4$ , muestra dos transiciones térmicas (832 y 911 K) antes de la solidificación (1011 K). No hemos encontrado en la bibliografía reportes sobre las propiedades térmicas, punto de fusión, solidificación u otras transiciones de fase de los materiales con estructura sulvanita. En el Cuadro 1 presentamos por primera vez la transición termodinámica del compuesto con estructura tipo sulvanita  $\text{Cu}_3\text{NbTe}_4$ ; obtenida por la técnica de Análisis Térmico Diferencial (ATD).

Existe una diferencia de temperatura entre el punto de fusión y el de solidificación de 49 K para  $\text{Cu}_3\text{NbTe}_4$ . Esta diferencia es debida a fenómenos de sobrecalentamiento o sobreenfriamiento, o al uso de ratas de calentamiento o enfriamiento inadecuadas en el experimento. Tratándose de compuestos definidos, las temperaturas de fusión y solidificación deben coincidir.

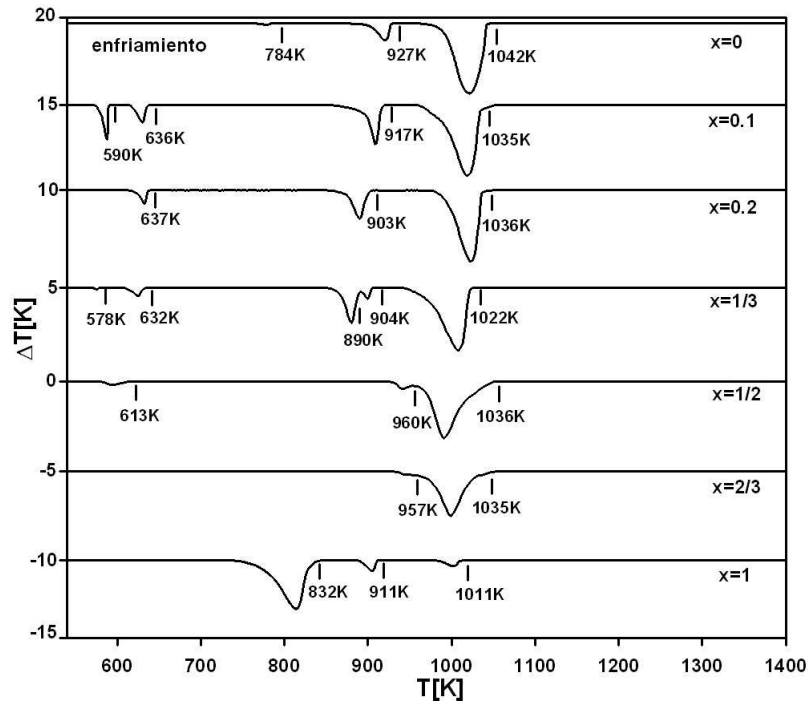


Figura 4. Termogramas de la familias de aleaciones  $(\text{CuInTe}_2)_{1-x}(\text{Cu}_3\text{NbTe}_4)_x$  en el ciclo de enfriamiento para las composiciones  $x = 0, 0.1, 0.2, 1/3, 1/2, 2/3$  y 1.

#### 4.1.1. La Familia de Aleaciones $(\text{CuInTe}_2)_{1-x}(\text{Cu}_3\text{NbTe}_4)_x$

En las figuras 5 y 6 se muestran los termogramas de esta familia de aleaciones en el calentamiento y enfriamiento, respectivamente.

Las composiciones  $x = 0, 0.1, 0.2$  y  $1/3$  muestran termogramas similares, aunque para  $x = 1/3$  se comienza a observar un punto de fusión de tipo incongruente, que se observa más claramente para la composición  $x = 1/2$ .

La composición  $x = 2/3$  presenta una fusión con dos regiones de sólido más líquido similar a lo observado en el sistema anterior.

Con respecto a la sulvanita  $\text{Cu}_3\text{TaTe}_4$ , no podemos presentar el termograma porque extraviamos la síntesis preparada antes de obtenerlo. Una nueva síntesis está en proceso para poder obtener este importante termograma.

En el enfriamiento se observa, para las composiciones  $x = 0, 0.1$  y  $0.2$  que la transición orden-desorden se desdobra en dos picos. Este comportamiento sugiere que la introducción de un tercer catión hace que el ordenamiento de la subred catiónica se realice en etapas, en un rango amplio de temperaturas. Se observa también una transición a baja temperatura ( $640\text{ K}$  para  $x = 0, 1$ ,  $639\text{ K}$  para  $x = 0, 2$  y  $642\text{ K}$  para  $x = 1/3$ ) para la cual no tenemos en estos momentos una explicación precisa. Las composiciones  $x = 1/2$  y  $x = 2/3$  muestran comportamientos similares al calentamiento con zonas consecutivas de sólido + líquido.

## 5. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Se utilizó la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido para obtener la estequiometría de la aleación  $(\text{CuInTe}_2)_{1-x}(\text{Cu}_3\text{NbTe}_4)_x$ , hemos colocado únicamente la concentración para  $x = 1/3$  y en el Cuadro 2 se observan las concentraciones atómicas y nominales en porcentaje de los elementos constituyentes de la aleación anterior.

Según el análisis estequiométrico, se puede observar que la fase I es pobre en Nb, y los valores de concentración atómica se corresponde aproximadamente con los valores nominales de la fase  $\text{CuInTe}_2$ , mientras que la fase II, es pobre en In, y los valores de concentración atómica cercanos a los valores nominales de la fase  $\text{Cu}_3\text{NbTe}_4$ . Se puede concluir que en la concentración  $x = 1/3$  están presente las dos fases calcopirita y sulvanita.

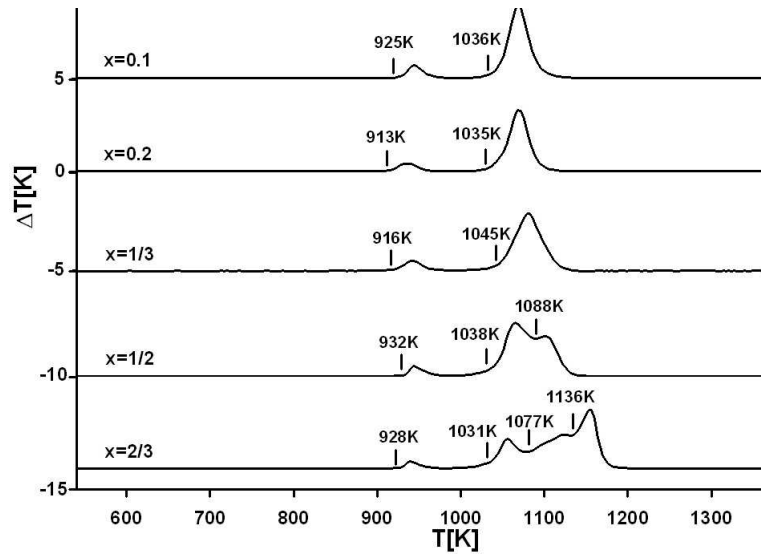


Figura 5. Termogramas de la familias de aleaciones  $(\text{CuInTe}_2)_{1-x}(\text{Cu}_3\text{TaTe}_4)_x$  en el ciclo de calentamiento para las composiciones  $x=0,1/10,1/5,1/3,1/2$  y  $2/3$ .

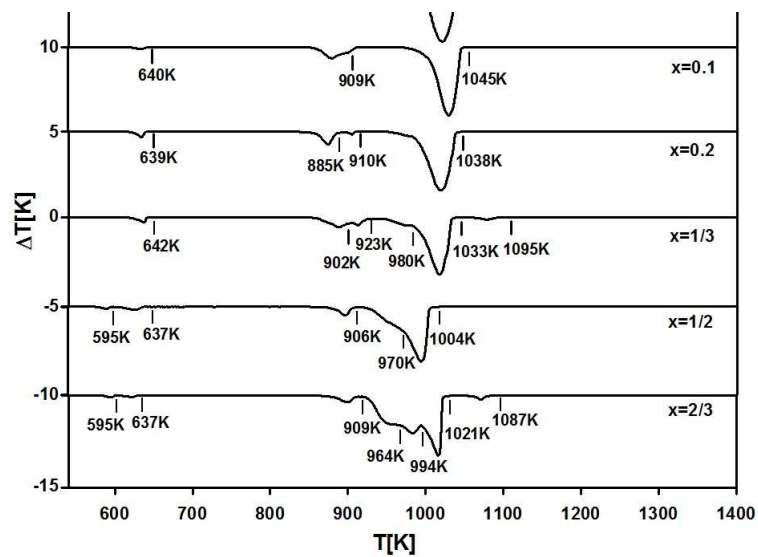


Figura 6. Termogramas de la familias de aleaciones  $(\text{CuInTe}_2)_{1-x}(\text{Cu}_3\text{TaTe}_4)_x$  en el ciclo de enfriamiento para las composiciones  $x=0,1/10,1/5,1/3,1/2$  y  $2/3$ .

Cuadro 2. Análisis estequiométrico por la técnica Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Elementos	Concentración atómica experimental (%) fase I	Concentración atómica experimental (%) fase II	Concentración atómica nominal (%) $\text{CuInTe}_2$	Concentración atómica nominal (%) $\text{Cu}_3\text{NbTe}_4$
Te	$51,83 \pm 0,20$	$50,83 \pm 0,20$	50	50
Cu	$24,75 \pm 0,25$	$36,68 \pm 0,25$	25	37.5
Nb	$0,10 \pm 0,01$	$12,24 \pm 0,01$	—	12.5
In	$23,99 \pm 0,01$	$0,20 \pm 0,01$	25	—

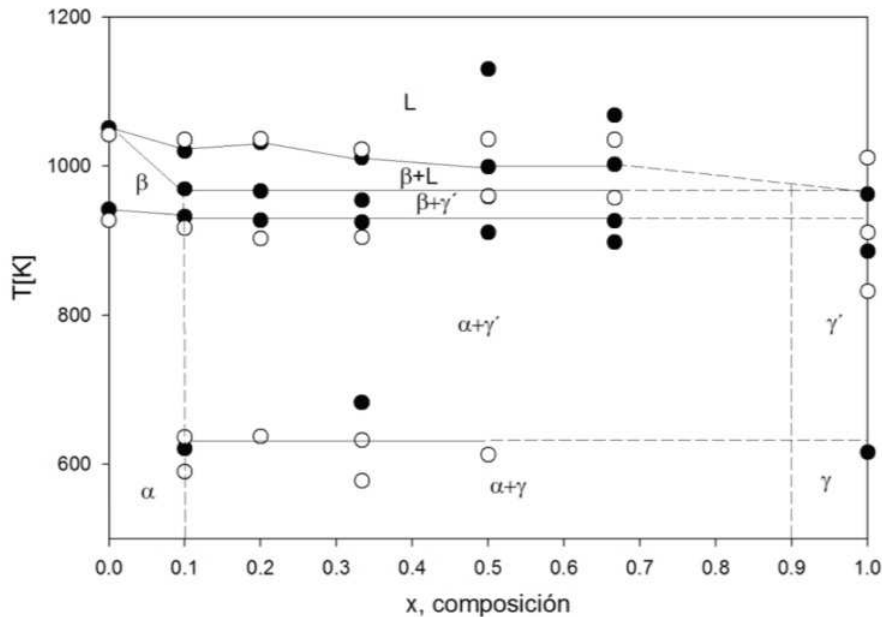


Figura 7. Diagrama de fases del sistema  $(\text{CuInTe}_2)_{1-x}(\text{CuNbTe}_4)_x$ . Puntos negros: calentamiento. Puntos blancos: enfriamiento en el ciclo de enfriamiento.

## 6. Diagramas de fases

### 6.1. Sistema $(\text{CuInTe}_2) - (\text{Cu}_3\text{NbTe}_4)$

En la Figura 7 mostramos un primer diagrama de fases de este sistema. La fase  $\alpha$  corresponde a la fase ordenada tipo calcopirita, mientras que la fase  $\beta$  es la fase desordenada. La fase  $\gamma$  es la fase tipo sulvanita. Finalmente,  $L$  representa la fase líquida.

El esquema del presente diagrama obtenemos: para  $0 < x < 0,1$  se observa la fase tipo calcopirita, para  $0 < x < 0,9$  una zona de dos fases, calcopirita más sulvanita y para  $0,9 < x < 1$ , la fase sulvanita. En este caso hemos especulado con la fase  $\gamma'$  considerándola una fase sulvanita desordenada, para corroborarlo sería necesario realizar experimentos de difracción de rayos  $x$  en función de la temperatura. Observamos varias regiones por encima de la región  $\alpha + \gamma$ , del tipo  $\alpha + \gamma'$ ,  $\beta + \gamma'$  y  $\beta + L$ . Según la figura 7, entre  $x = 0$  y  $x = 0,1$  tenemos un 10 % de fase calcopirita  $\text{CuInTe}_2$  y en  $x = 0,9$  y  $x = 1$  tenemos un 10 % de la fase sulvanita  $\text{Cu}_3\text{NbTe}_4$ ; Es decir el rango de solubilidad de  $\text{Cu}_3\text{NbTe}_4$  en  $\text{CuInTe}_2$  y del  $\text{CuInTe}_2$  en el  $\text{Cu}_3\text{NbTe}_4$  es de aproximadamente un 10 %

### 7. Sistema $(\text{CuInTe}_2) - (\text{Cu}_3\text{TaTe}_4)$

En la Figura 7 mostramos un primer diagrama de fases de este sistema. La fase  $\alpha$  corresponde a la fase ordenada tipo calcopirita, mientras que la fase  $\beta$  es la fase desordenada. La fase  $\gamma$  es la fase tipo sulvanita. Finalmente,  $L$  representa la fase líquida. Para este sistema, desafortunadamente perdimos la información con respecto al ternario  $\text{Cu}_3\text{TaTe}_4$  y por tanto el diagrama de fases está incompleto en la región de la sulvanita. Según la figura 7, el rango de solubilidad de la sulvanita  $\text{Cu}_3\text{TaTe}_4$  en la calcopirita  $\text{CuInTe}_2$  y del  $\text{CuInTe}_2$  en el  $\text{Cu}_3\text{TaTe}_4$  es de aproximadamente un 10 %. Esta última estimación debe tomarse con cuidado pues no tenemos valores experimentales por encima de la composición  $x = 2/3$ . El centro del diagrama  $0,1 < x < 0,66$  está constituido por dos fases ( $\text{CuInTe}_2 + \text{Cu}_3\text{TaTe}_4$ ) que se debe tomar con precaución porque no sabemos cómo la fase  $\gamma$  evoluciona con la temperatura. Por encima de la región  $\beta + \gamma$  se encuentra una región que especulativamente hemos identificado como  $\beta + L$ .



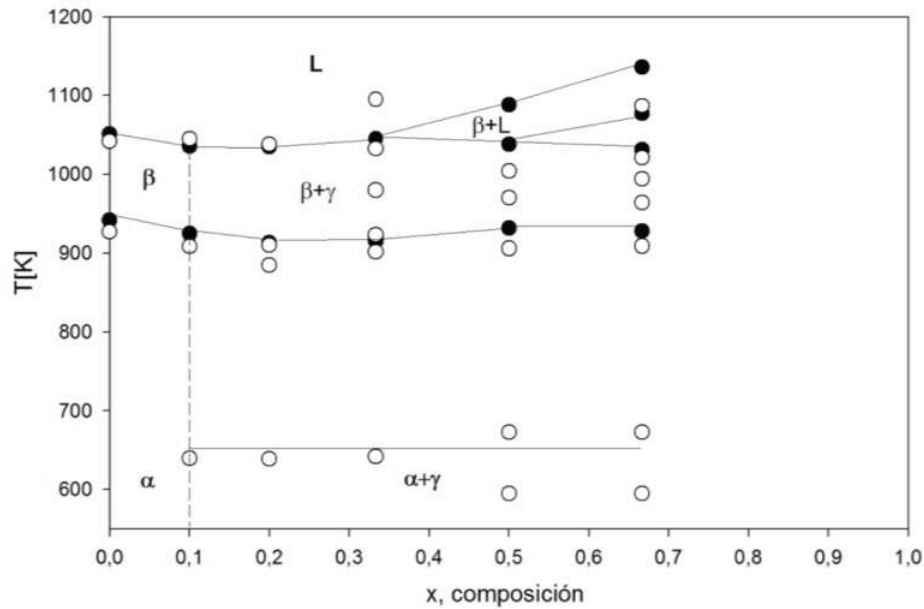


Figura 8. Diagrama de fases del sistema  $(\text{CuInTe}_2)_{1-x} (\text{Cu}_3\text{TaTe}_4)_x$ . Puntos negros: calentamiento. Puntos blancos: enfriamiento.  $\alpha$  fase calcopirita ordenada;  $\beta$ : fase calcopirita desordenada;  $\gamma$  fase sulvanita y L: fase líquida.

## 8. Conclusiones

El análisis de los parámetros de la red obtenidos por difracción de rayos X y los termogramas obtenidos por análisis térmico diferencial nos ha permitido sugerir los primeros diagramas de fases obtenidos para las familias de aleaciones  $(\text{CuInTe}_2)_{1-x} (\text{Cu}_3\text{MT-Te}_4)_x$ . Los diagramas muestran en  $0 < x < 0,1$  la fase tipo calcopirita, para  $0 < x < 0,9$  una zona de dos fases, calcopirita más sulvanita y para  $0,9 < x < 1$ , la fase sulvanita. La solubilidad de la sulvanita  $\text{Cu}_3\text{NbTe}_4$  en la calcopirita es de aproximadamente 10 % al igual que la solubilidad del  $\text{CuInTe}_2$  en la sulvanita. Esta poca solubilidad hizo imposible aumentar la brecha de energía para la familia calcopirita. Reportamos las transiciones térmicas de la sulvanita  $\text{Cu}_3\text{NbTe}_4$  por primera vez, la presencia de transiciones a temperaturas menores al punto de fusión que sugieren transiciones estructurales de la fase sulvanita antes de la fusión.

## 9. Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento del presente trabajo a CDCHTA-ULA, proyectos códigos C-1885-14-05-B y C-1741-11-05-B.

## Referencias

- [1] I. Repins; M.A. Contreras; B. Egaas; C. DeHart; J. Scharf; C.L. Perkins; B. To; R. Nouf. 19.9 *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 16(3):235–239, 2008.
- [2] K. Zitter; J. Schmand. Isomer shifts of the 6.2 keV nuclear transition of ta-181 in sulvanite type ternary phases  $\text{Cu}_3\text{Tax}_4$  ( $x=s,se,te$ ). *Materials Research Bulletin*, 19(6):801–805, 1984.
- [3] K. Zitter; J. Schmand. Isomer shifts of the 6.2 keV nuclear transition of ta-181 in sulvanite type ternary phases  $\text{Cu}_3\text{Tax}_4$  ( $x=s,se,te$ ). *Materials Research Bulletin*, 19(6):801–805, 1984.
- [4] A. Abo El Soud; T. Hendia; L. Soliman; H. Zayed; M. Kenawy. Effect of heat treatment on the structural and optical properties of  $\text{CuInTe}_2$  thin film. *Journal of Materials Science*, 28(5):1182–1188, 1993.
- [5] B. Stanbery. Copper indium selenides and related materials for photovoltaic devices. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 27(2):73–117, 2002.
- [6] D. Rudmann. Effects of sodium on growth and properties of  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  thin films and solar cells. Trabajo de grado para optar al título de Doctor of Sciences. Swiss Federal Institute of Technology: Zurich. Department of Physics, Suiza, 2004.
- [7] A. Timothy; B. Stanbery. Processing of  $\text{CuInSe}_2$ -based solar cells: Characterization of deposition processes in terms of chemical reaction analyses. University of Florida, Gainesville, 1999.
- [8] P. Leo; E. Rogacheva. Phase diagrams and structure of some semiconductor  $\text{A}_2\text{B}_2\text{C}$  alloy. *Sov. Phys. Dokl*, 12(5):503–506, 1967.

- [9] G. Medvedkin; T. Ishibashi; T. Nishi; K. Hayata; Y. Hasewaga; K. Sato. Room temperature ferromagnetism in novel diluted magnetic semiconductor  $\text{cd}_1\text{-xmnxgep}_2$ . *Japanese Journal of Applied Physics*, 39(10A):L949–L951, 2000.
- [10] G. Medvedkin; K. Hirose; T. Ishibashi; T. Nishi; V.G. Voevodin; K. Sato. Room temperature ferromagnetism in novel diluted magnetic semiconductor  $\text{cd}_1\text{-xmnxgep}_2$ . *Journal of Crystal Growth*, 236(4):609–612, 2002.
- [11] S. Choi; G. Cha; S. Hong; S. Cho; Y. Kim; J. Ketterson; S. Jeong; G. Yi. Room-temperature ferromagnetism in chalcopyrite mn-doped  $\text{znsnas}_2$  single crystals. *Solid State Communications*, 122(3):165–167, 2002.
- [12] S. Cho; S. Choi; G. Cha; S. Hong; Y. Kim; Y. Zhao; A. Preeman; J. Ketterson; B. Kim; B. Choi. Room-temperature ferromagnetism in  $(\text{zn}_1\text{-xmnx})\text{gep}_2$  semiconductors. *Physical Review Letters*, 88(25):1–4, 2002.
- [13] S. Cho; S. Choi; G. Cha; S. Hong; Y. Kim; J. Ketterson; B. Kim; Y. Kim; B. Choi; J. Jeong. Ferromagnetic properties of chalcopyrite  $(\text{zn}_1\text{-xmnx})\text{gep}_2$  semiconductors. *Journal of the Korean Physical Society*, 42:S724–S726, 2003.
- [14] R. Demin; L. Koroleva; S. Marenkin; V. Novotortsev; B. Trukhan; S. Varnavskii; T. Aminov; G. Shabuninab; R. Szymczak; M. Baranc. Heterogeneous magnetic state in mn-doped  $\text{cdgep}_2$  and  $\text{cugate}_2$ . In *Proceedings of the Third Moscow International Symposium on Magnetism*, 2005.
- [15] R. Demin; L. Koroleva; S. Marenkin; S. Mikhailov; T. Aminov; H. Szymczak; R. Szymczak; M. Baran. Room-temperature ferromagnetism in mn-doped  $\text{cdgeas}_2$  chalcopyrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 290-291:1379–1382, 2005.
- [16] L. Koroleva; V.Yu Pavlov; D. Zashchirinski; S. Marenkin; S. Varnavskii; R. Szymczak; V. Dobrovolskii; L. Killinski. Room-temperature ferromagnetism in mn-doped  $\text{cdgeas}_2$  chalcopyrite. *Physics of the Solid State*, 49(11):2125–2125, 2007.
- [17] T. Kamatani; H. Aka. Magnetic properties of chalcopyrite-based diluted magnetic semiconductors. *Journal of Superconductivity*, 16(1):95–97, 2003.
- [18] T. Kamatani; H. Aka. The magnetic properties in transition metal-doped chalcopyrite semiconductors. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 6(5-6):389–391, 2003.
- [19] T. Kamatani; H. Aka. Electronic structure and ferromagnetism of mn-substituted  $\text{cuals}_2$ ,  $\text{cugas}_2$ ,  $\text{cuins}_2$ ,  $\text{cugase}_2$ , and  $\text{cugate}_2$ . *Physical Review B*, 69(10):104422, 2004.
- [20] P. Grima; E. Calderón; M. Muñoz; S. Durán; M. Quintero; E. Quintero; M. Morocoima; G. Delgado; H. Romero; J. Briceño; J. Fernandez. Synthesis and characterization of  $\text{cu}_3\text{tain}_3\text{se}_7$  and  $\text{cuta}_2\text{inte}_4$ . *physica status solidi (a)*, 205(7):1552–1559, 2008.
- [21] G. Delgado; A. Mora; P. Grima; M. Quintero. Crystal structure of  $\text{cu}_2\text{fe}_2\text{in}_4$  from x-ray powder diffraction. *Journal of Alloys and Compounds*, 454(1-2):306–309, 2008.
- [22] G. Delgado; A. Mora; J. Contreras; P. Grima; S. Durán; M. Muñoz; M. Quintero. Crystal structure characterization of the quaternary compounds  $\text{cu}_2\text{fe}_2\text{se}_3$  and  $\text{cu}_2\text{fe}_2\text{ge}_3$ . *Crystal Research and Technology*, 44(5):548–552, 2009.
- [23] G. Delgado; A. Mora; P. Grima; S. Durán; M. Muñoz; M. Quintero. Preparation and crystal structure characterization of  $\text{cu}_2\text{in}_3\text{ge}_3$  and  $\text{cu}_2\text{in}_3\text{se}_3$  quaternary compounds. *Bulletin of Materials Science*, 33(5):637–640, 2010.
- [24] M. Salas; P. Grima-Gallardo; Ch. Power; M. Quintero; M. Soto; J. Briceño; H. Romero. Pressure dependence of raman-active mode frequencies in  $\text{cu}_3\text{nb}_3\text{s}_4$  ternary compound. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 34(1):86–91, 2014.
- [25] M. Quintero; L. Dierker; J. Woolley. Crystallography and optical energy gap values for  $\text{cd}_2\text{x}(\text{cuin})\text{ymn}_2\text{zte}_2$ , alloy. *Journal of Solid State Chemistry*, 63(1):110–117, 1986.
- [26] M. Quintero; P. Grima; R. Tovar; G. Pérez; J. Woolley. Phase relations and the effects of ordering in  $(\text{agin})_1\text{-xmn}_2\text{zte}_2$  and  $(\text{cuin})_1\text{-zmn}_2\text{zte}_2$  alloys. *Physica Status Solidi*, 107(1):205–211, 1988.