Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

www.rlmm.org

DIAGRAMA DE FASES DE LAS ALEACIONES $(CuGaSe_2)_{1-x}(FeSe)_x$ $(0\leq x\leq 0.5)$

Miguel Soto[1], Pedro Grima-Gallardo[1], Miguel Quintero[1], Menjamin Salas[1,4], Marcos Muñoz[1], Sonia Durán[1], Luis Nieves[1], Ekadink Moreno[1], Miguel A. Ramos[2] y José M. Briceño[3]

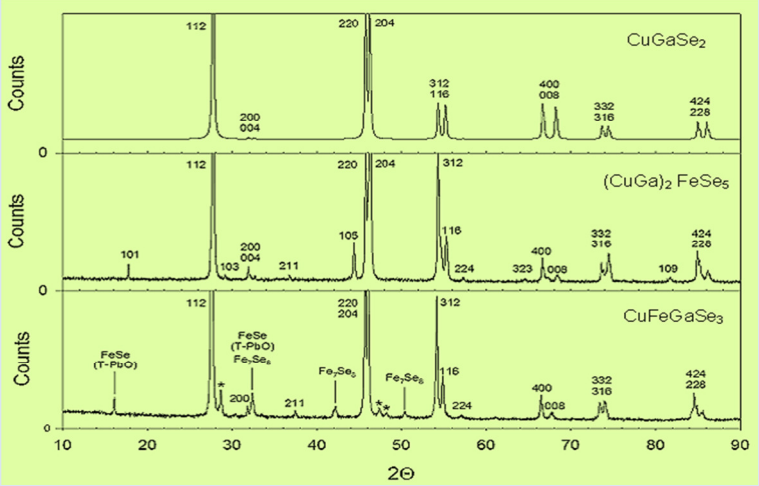
1: Centro de Estudios en Semiconductores (C.E.S.). Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida 5101-Venezuela.

2: Laboratorio de Difracción y Fluorescencia de Rayos-X. Instituto Zuliano de Investigaciones Tecnológicas (INZIT), La Cañada de Urdaneta, Estado Zulia, Venezuela.

3: Laboratorio de Análisis Químico y Estructural (LAQUEM), Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida 5101-Venezuela.

4: Programa Ciencias de la Educación, Vicerrectorado de Producción Agrícola (VPA), Universidad Nacional Experimental de Los Llanos Occidentales "Ezequiel Zamora" (UNELLEZ), vía Biscucuy, Mesa de Cavacas, Guanare, Estado Portuguesa, Venezuela.

* *e-mail: soto.m@ula.ve*



RESUMEN

Se prepararon muestras policristalinas del sistema de aleaciones $(CuGaSe_2)_{1-x}$ $(FeSe)_x$ en el rango de composiciones $(0\leq x\leq 0{,}5)$ por la técnica de fusión y recocido. Los productos fueron analizados usando las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX) y Análisis Térmico Diferencial (ATD). Del análisis de los resultados experimentales se propone un diagrama de fases, T-x, en la región de composiciones cercana al $CuGaSe_2$.

Palabras Claves: $CuGaSe_2$, FeSe, aleaciones, difracción de rayos X, análisis térmico diferencial, diagrama de fase.

PHASE DIAGRAM OF $(CuGaSe_2)_{1-x}(FeSe)_x$ $(0\leq x\leq 0.5)$ ALLOYS

ABSTRACT

Polycrystalline samples of the $(CuGaSe_2)_{1-x}$ $(FeSe)_x$ alloy system in the composition range $(0\leq x\leq 0.5)$ were prepared by the melt and anneal technique. X-Ray Diffraction (XRD) and Differential Thermal Analysis (DTA) techniques were used to characterize the products. From the analysis of the experimental results a T-x phase diagram is proposed in the $CuGaSe_2$-rich field $(0\leq x\leq 0.5)$.

Keywords: $CuGaSe_2$, FeSe, alloys, X-ray diffraction, differential thermal analysis, phase diagram.

1. INTRODUCCIÓN

Los compuestos semiconductores ternarios de la forma A^{I}-B^{III}-C^{VI}_2 (I: Cu, Ag; III: Al, Ga, In y VI: S, Se, Te) constituyen una familia de materiales con aplicaciones en óptica no lineal, dispositivos fotovoltaicos (debido al alto coeficiente de absorción óptica α de algunos de ellos, como el $CuInSe_2$ cuyo valor de a es del orden de 10^4 cm^{-1}) y termoeléctricos, que fueron intensamente estudiados en las últimas décadas del siglo XX [1]. Recientemente, volvieron a ser objeto de estudio al descubrirse que cuando se aleaban con metales de transición, en particular Mn^{+2}, presentaban propiedades ferromagnéticas con temperaturas de Curie, Tc, cercanas a la temperatura ambiente [2].

$CuGaSe_2$ cristaliza en una estructura cristalina tetragonal, tipo calcopirita (grupo de espacio $I\bar{4}2d$, Nº 122), parámetros de red a=5,619 Å y c=11,026 Å (c/a=1,962) [1]. Funde peritécticamente, por lo tanto presenta dos transiciones térmicas, a) sólido → sólido + líquido (α→α+L) a 1303K y b) sólido + líquido → líquido (α+L→L) a 1360K [3]. En analogía con los otros compuestos isomorfos calcopiríticos, debe existir una transición térmica del tipo orden-desorden, de la fase α ordenada a una fase β desordenada, sin embargo su valor calculado de 1324K [4] es muy cercano al de la transición de α→α+L a 1303K y dado que la energía asociada a la transición orden-desorden (α→β) es pequeña (el cambio de volumen es de apenas 1-2%) en relación a la energía asociada a la transición α→(α+L), resulta muy difícil de identificar en los termogramas. En cuanto al FeSe, es un material no-estequiométrico, es decir, la composición 1:1 entre Fe y Se está compuesta por dos fases. Una de ellas exhibe una estructura tetragonal tipo PbO (α-FeSe) y la otra una estructura hexagonal, que es típica del NiAs (β-FeSe); la fase α-FeSe pertenece al grupo espacial P4/nmm con parámetros de celda a=3,77 Å, c=5,52 Å; y la fase β-FeSe, al grupo espacial $P6_3/mmc$ con parámetros de celda a=4,00 Å y c=5,88 Å [5-6]. De acuerdo al diagrama de fase del sistema Fe-Se [7], la composición 1:1 entre Fe y Se presenta (calentado) una transición sólido → sólido (α+β→δ) a 1060K, un punto de fusión peritéctico (δ→δ+L) a 1240K, y una transición sólido + líquido → líquido (δ+L→L) a 1330K. Es importante resaltar que el FeSe durante los últimos años ha sido estudiado con interés, puesto que representa un grupo nuevo de materiales que exhiben propiedades superconductoras. El FeSe presenta una transición superconductora a 8K que se eleva a 27K cuando es sometido a presión de algunos GPa [8-9].

En el presente trabajo se reportan las medidas de difracción de rayos X y análisis térmico diferencial del sistema de aleaciones $(CuGaSe_2)_{1-x}(FeSe)_x$ con $0 \leq x \leq 0,5$ y del análisis de los resultados se propone el diagrama de fases T-x, correspondiente a la zona de composiciones cercanas al $CuGaSe_2$.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Preparación de las muestras

El método de preparación de las muestras utilizado fue el de fusión y recocido, el cual se describe a continuación. Se utilizaron elementos puros (99,99%) de Cu, Ga, Fe y Se en cantidades estequiométricas, las cuales se introducen en una cápsula de cuarzo sellada al vacio (10^{-4} Torr). Seguidamente la cápsula se introduce en un horno de perfil plano y se calienta hasta los 220ºC (punto de fusión del Se), dejándola a esta temperatura por 48 horas, agitando constantemente mediante un motor electromecánico. Este procedimiento garantiza la formación de especies binarias a baja temperatura impidiendo que exista gas de Se libre a alta temperatura, lo cual podría producir, o bien explosión de la cápsula, o un lingote deficiente en Se. A continuación se vuelve a subir la temperatura, lentamente (10ºC/h), hasta los 1150ºC, con el agitador mecánico conectado para una mejor mezcla de los componentes. Después de 24 horas, se comienza el proceso de enfriamiento, a la misma tasa de 10ºC/h, hasta la temperatura de recocido (600K), con el agitador térmico desconectado. La cápsula se deja a la temperatura de recocido durante un mes a fin de asegurar el equilibrio térmico de la(s) fase(s) presente(s). Al cabo de un mes se enfrían a temperatura ambiente desconectando la potencia eléctrica del horno.

2.2 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. Se empleó el método del polvo cristalino para analizar los datos de rayos X, los cuales se registraron en un difractómetro tipo Siemens D5005, equipado con un tubo de rayos X (radiación Kα del Cu: λ=1,5418 Å; 40 kV; 30 mA);

©2013 Universidad Simón Bolívar

las medidas se realizaron a temperatura ambiente, en modo de reflexión θ/θ. 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. El rango de medida en 2θ fue de 10°-100° en pasos de 0,02° con un tiempo de exposición de 40 s. La calibración externa se hace con Si en polvo.

2.3 Análisis Térmico Diferencial (ATD).

Las medidas de ATD se llevaron a cabo en un aparato automático Perkin-Elmer DTA-7 con termocuplas Pt/Pt-Rh. De acuerdo al punto de fusión esperado de la muestra, se usó el Au o Ag como muestra de referencia. Las tasas de calentamiento y enfriamiento se controlaron a 20K/h. Las temperaturas de transición se obtuvieron de forma manual de la gráfica ΔT 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, como es usual.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Difracción de Rayos X

En la figura 1 se muestran los patrones de difracción de rayos X para las composiciones x=0, x=1/3 y x=1/2. Para x=0; el patrón de difracción fue calculado usando un software convencional (Power Cell). De la figura 1 se observa que la composición x=1/3 es monofásica, con líneas de orden (101, 103, 105, 323, 109) bien definidas, lo que sugiere una estructura ordenada tipo-calcopirita. Los parámetros de red obtenidos son: a = 5,610 Å y c = 10,960 Å (c/a=1,954). Es importante hacer notar, que los picos de orden no son visibles en el $CuGaSe_2$ porque los coeficientes de atenuación de rayos X procedentes de la transición K_α del Cu, tienen valores similares para los cationes Cu y el Ga (52,9 y 67,9 cm^2/g, respectivamente), por lo tanto los cationes Cu y Ga son indistinguibles. Sin embargo, el valor del Fe es 308 cm^2/g, seis y cinco veces superior a los coeficientes de Cu y Ga, respectivamente, por lo que la sustitución de Cu (o Ga) por Fe hace que los cationes se hagan distinguibles. Por esta razón, el hecho de que las líneas de orden sean observables para la composición x=1/3 es una prueba que el Fe está entrando en la red cristalina sustituyendo a los cationes Cu y Ga. Un estudio sistemático de la estructura cristalina por refinamiento Rietveld está siendo adelantado para analizar cuál de los dos sitios (I o III) es más probable de ocupación para el Fe y será objeto de un próximo reporte. Con respecto a la composición x=1/2, se observa una fase principal tipo tetragonal pero con ausencia de las líneas de orden sugiriendo que ya la estructura no es ordenada sino desordenada. En trabajos anteriores se ha reportado que para la composición x=1/2 la estructura cristalina es del tipo $P\bar{4}2c$ N° 112 debido a una reducción de la simetría [10-12]. Para esta composición (x=1/2) son también observables tres fases adicionales: a) FeSe tetragonal tipo PbO, b) Fe_7Se_8 y c) una fase por ahora no indexada señalada con asteriscos. Los parámetros de red obtenidos para esta composición fueron: a = 5,626 Å y c = 11,053 Å (c/a=1,965).

De estas medidas se concluye que la solubilidad del FeSe en la matriz ternaria $CuGaSe_2$ está comprendida entre el 33,33 y el 50% molar.

3.2 Análisis Térmico Diferencial

En la figura 2 se muestran los termogramas experimentales para las composiciones $0 \leq x \leq 0,5$. Para x=0 se observan las dos transiciones, $\alpha \rightarrow (\alpha+L)$ a 1316K y $(\alpha+L) \rightarrow L$ a 1362K, en buena correspondencia con lo ya publicado en la literatura [3]. Para x=0,1 (10% de FeSe) el punto de fusión disminuye en unos 100K y el pico asociado a la transición disminuye su área notablemente indicativo del desorden inducido en la red. Recordemos que el área bajo el pico se corresponde al cambio de entalpía (ΔH) asociada a la transición. El punto de fusión desciende hasta la composición x=0,2 y aumenta a partir de ese valor de composición hasta x=0,5.

La figura 3 muestra las curvas de ATD en el proceso de enfriamiento. Como era de esperarse el comportamiento es similar al calentamiento, con un mínimo relativo en la composición x=0,2.

Una vez obtenidos los termogramas (calentamiento y enfriamiento) para las diferentes composiciones, se propone el diagrama de fase T-x, que se muestra en la figura 4. En este diagrama se observa que el máximo campo de existencia de la fase calcopirita (α) está comprendida, a 600K entre x=0 y x=0,3, aproximadamente. A medida que aumenta la temperatura su campo de existencia va disminuyendo hasta que se hace cero en las coordenadas x=0 y T=1362K. El triángulo negro a 600K, señala el valor obtenido por difracción de

©2013 Universidad Simón Bolívar

rayos X para la composición x=1/3, para la cual no se observa presencia de una segunda fase. Los puntos de coordenadas (x=0,3; T=610K) y (x=0,2; T=990K) se obtuvieron del ATD pero no se incluyen en las figuras 2 y 3 porque los picos correspondientes no serían apreciables en la escala de esas figuras.

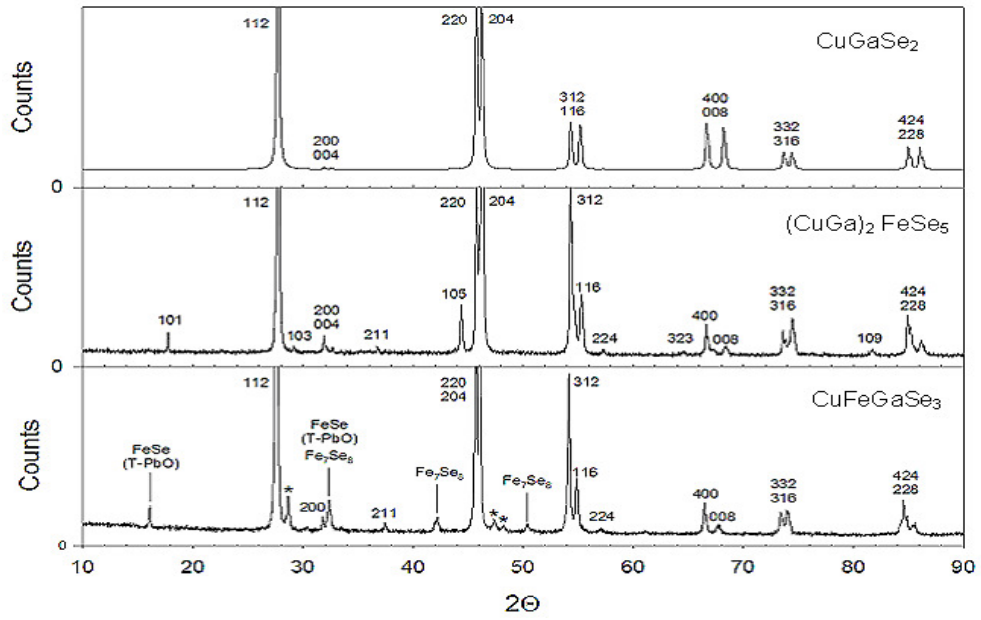


Figura 1. Patrones de difracción para las composiciones x=0 (calculado), x=1/3 y x= 1/2. Se indican los índices de Miller de la fase calcopirita y la presencia de fases adicionales: α-FeSe, Fe_7Se_8 y una fase por ahora no indexada señalada con asteriscos.

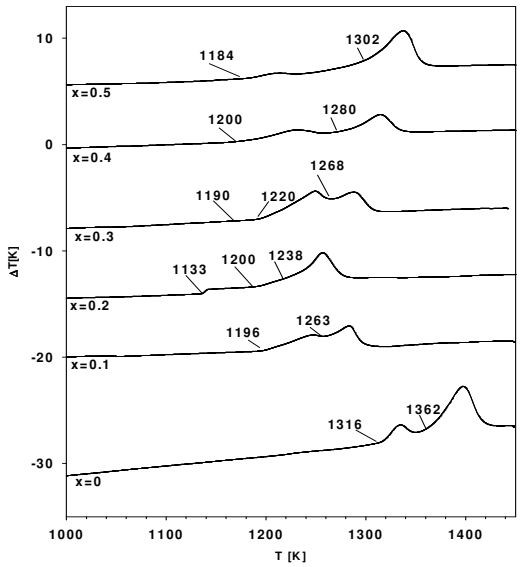


Figura 2. Curvas de ATD (calentamiento) del sistema $(CuGaSe_2)_{1-x}(FeSe)_x$ con $0 \leq x \leq 0,5$

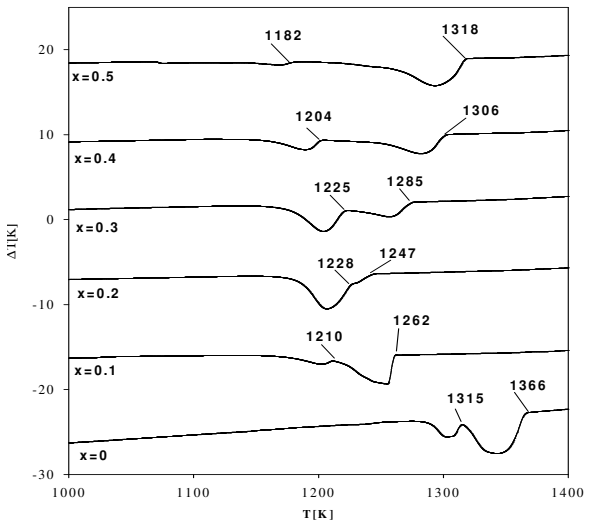


Figura 3. Curvas de ATD (enfriamiento) del sistema $(CuGaSe_2)_{1-x}(FeSe)_x$ con $0 \leq x \leq 0,5$.

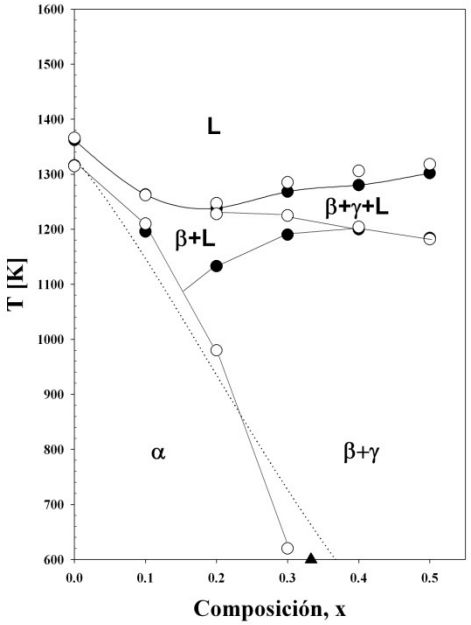


Figura 4. Diagrama de fases del sistema de aleaciones $(CuGaSe_2)_{1-x}(FeSe)_x$ con $0 \leq x \leq 0,5$.

La línea punteada ha sido calculada usando el modelo de Rincón [4] para los materiales calcopiríticos, ampliado por Grima-Gallardo [13] para las aleaciones. En estos modelos, la temperatura de transición orden-desorden, T_c, viene dada por la expresión:

$$T_c = (\beta \Delta E_g + T_0^{0.5})^2 \quad (1)$$

Donde β=43,941 $K^{0,5}eV^{-1}$ y T_0=132,64 K son constantes; mientras que ΔE_g es la variación de la brecha de energía entre las fases ordenada y desordenada, y viene dada por:

$$\Delta Eg = \alpha_{AB} C^2 / A_0 \quad (2)$$

Siendo $A_0 \approx 1$ eV, el parámetro efectivo del ancho de banda, α_{AB} es un factor de corrección que depende de los cationes involucrados (para Cu y Ga es igual a 0,029) y C se define como:

$$C = 1,5e^2 (Z_B / r_B - Z_A / r_A) \exp(-kR) \quad (3)$$

A y B denotan los cationes constituyentes del ternario ABC_2, *e* es la carga del electrón, Z representa la valencia de los cationes, *r* los radios covalentes, $k=(4,045x\ 10^4/a^{0,5})cm^{-1}$ es el número de onda del potencial de apantallamiento relacionado con el parámetro de la red, *a* y $R=(r_A+r_B+2r_C)/4$ es el promedio aritmético de los radios covalentes de los átomos A, B y C. La dependencia con la composición *x*, se obtiene utilizando:

$$r_A(x) = r_A(1-x) + r_D(x) \quad (4)$$

$$r_B(x) = r_B(1-x) + r_D(x) \quad (5)$$

$$\alpha_{AB}(x) = \alpha_{AB}(1 + x - x^2) \quad (6)$$

En donde, el subíndice D se refiere al catión que sustituye a los cationes A y B en la aleación. En el presente cálculo se utilizaron los radios covalentes r_A=1,17 Å, r_B=1,25 Å, r_C=1,17 Å y r_D=1,165 Å [14] y el valor *a* = 5,619 Å para el parámetro de la red del $CuGaSe_2$ [1]. Se observa que el cálculo obtenido es muy cercano a la línea experimental, corroborando que el límite de solubilidad del FeSe en el $CuGaSe_2$ a 600K se encuentra en el intervalo 0,3<x<0,4.

Para el $CuGaSe_2$ (x=0) las transiciones α→ (α+β) → β → (β+L) se encuentran solapadas, tal como se explicó anteriormente y en el diagrama solo se muestran las fases inicial (α) y final (β+L). Para evitar confusiones con la fase α que proviene de la calcopirita, la fase proveniente del FeSe ha sido denominada γ. Así, para valores de composición mayores a x=0,3 se encuentra la región β+γ, la cual tiene un campo de existencia mínimo a 600K y aumenta gradualmente con la temperatura hasta aproximadamente los 1100K (x=0,2). Estrictamente, se debería observar la secuencia α→ (α+β) → β → (β+γ), sin embargo, la región (α+β) es por lo general una región muy delgada y muchas veces se omite [15]. La región β debe ser asimismo muy delgada y no se ha podido observar. Para ello deberían prepararse muchas muestras de composición muy cercana lo cual está fuera del objetivo del presente trabajo, así que en el diagrama solo se muestran las regiones α y (β+γ). Por encima de las regiones α y (β+γ) se extienden las regiones (β+L) y (β+γ+L).

4. CONCLUSIONES

La combinación de resultados experimentales (DRX y ATD) además del cálculo teórico para la transición orden-desorden nos permiten concluir que la solubilidad del FeSe en la matriz ternaria $CuGaSe_2$ es del 30-40% molar a 600K, un poco menor que la estimada por el análisis de DRX. Esto sucede porque una fase, para ser detectada por DRX, debe estar presente en proporciones del 5%

©2013 Universidad Simón Bolívar

aproximadamente. Por otro lado, tal como se explicó al final de la sección anterior, en este tipo de aleaciones la transición desde la fase totalmente ordenada (α) a la fase totalmente desordenada (β) es bastante difusa. Por encima del 30-40%, el sistema es multifásico. La línea de transición orden-desorden calculada coincide con los valores obtenidos experimentalmente demostrando la validez del modelo utilizado.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al CDCHT-ULA por el financiamiento del presente proyecto, código C-1630-09-05-B.

6. REFERENCIAS

[1]. Shay J.L. and Wernick J.H., Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Propierties, and Applications (Pergamon Press, New York, 1975).

[2]. Medvedkin G.A., Ishibashi T., Nishi T., Hayata K., Hasewaga Y., and Sato K., Jpn. J. Appl. Phys. 39, L949 (2000).

[3]. Mikkelsen J.C., Journal of Electronic Materials,Volume 10, Number 3, 541-558 (1981).

[4]. Rincon, C., Phys. Rev. B45, 12716-12719 (1992).

[5]. Hägg G. and Kindström A. L., Z., Phys. Chem., Abt. B, 22, 453-464 (1933).

[6]. Srivastava M.M., Srivastava O. N., Acta Crystallogr. A, 31, S28b (1975).

[7]. Okamoto, H., J. Phase Equilibria. Vol. 12, No 3, 383-389 (1991).

[8]. Fong-Chi Hsu, Jiu-Yong Luo, Kuo-Wei Yeh, Ta-Kun Chen, Tzu-Wen Huang, Philip M Wu, Yi-Lin Huang, Yan-Yi Chu, Der-Chung Yan, and Maw-Kuen Wu, PNAS, Nº 38, vol 105, 14262-14264 (2008).

[9]. Y. Mizuguchi, F. Tomioka, S. Tsuda, T. Yamaguchi and Y. Takano, Appl. Phys. Lett. 93 152505 (2008).

[10]. Mora A.J., Delgado G.E. and Grima-Gallardo P., Phys. Stat. Sol. (a) 204, No. 2, 547–554 (2007).

[11]. P. Grima-Gallardo, M. Muñoz, S. Durán, G.E. Delgado, M. Quintero and J. Ruiz., Materials Research Bulletin 42, 2067–2071 (2007).

[12]. Delgado G. E., Mora A. J., Contreras J. E., Grima-Gallardo P., Durán S., Muñoz M., and Quintero M., Cryst. Res. Technol., 1-5 (2009).

[13]. Grima-Gallardo, P. Phys. Stat. Sol. (a), 134, 119-125 (1992).

[14]. Valenzuela-Calahorro, C. "Introducción a la Química Orgánica", Ed. McGraw-Hill, Madrid, 1999).

[15]. Quintero M., Guerrero E., Tovar R. and Sánchez-Pérez G. J. Solid State Chem. 5, 456 (1990).

©2013 Universidad Simón Bolívar