

## ANÁLISIS ESTRUCTURAL DEL SISTEMA Cu-In-Se-S USANDO EL MÉTODO DE RIETVELD

*Leonardo Barrios<sup>1</sup>, Rodolfo Vargas<sup>2</sup>, Elisamelis Martínez<sup>3</sup>, Tomás Bonillo<sup>4</sup>*

<sup>1</sup>Físico médico, Complejo Hemato, Oncológico y de Radiocirugía Dr. Domingo Luciani, Caracas, Venezuela

<sup>2</sup>Doctor en Ciencias, Unidad de Estructura Molecular, IDEA, Caracas, Venezuela.

<sup>3</sup>Magister en Física, Unidad de Estructura Molecular, IDEA, Caracas, Venezuela.

<sup>4</sup>Magister en Biología, Unidad de Estructura Molecular, IDEA, Caracas, Venezuela.

E-mail: leonardoalberto@gmail.com

### RESUMEN

El método de Rietveld, debido a su versatilidad es uno de los más usados y eficientes para la determinación de estructuras policristalinas, y el cálculo de las posiciones atómicas. Para realizar el refinamiento de estructuras cristalinas se requieren de una serie de pasos, como son: adquisición de datos, búsqueda de la fase isoestructural, indexación de los patrones, simulación de la estructura y por último el ajuste de la estructura. En este trabajo el método de Rietveld se usó para el refinamiento de la estructura cristalina de un semiconductor, que es la aleación CuInSeS, con diferentes proporciones de Se-S, que es usada para fabricar celdas solares. Los resultados obtenidos de los refinamientos de las estructuras cristalinas, fueron empleados para estudiar, la variación estructural en los distintos porcentajes de Se-S, incidiendo de manera directa en las propiedades físicas y químicas de estos materiales, debido a que estos dependen de diferentes parámetros como la concentración, la ubicación de los átomos, la temperatura, entre otros.

Estos resultados permitirán, de igual forma, realizar variaciones en los componentes que constituyen las muestras, produciendo semiconductores con una mejor eficiencia y con mayores aplicaciones en la industria.

**Palabras claves:** *Policristalinas, semiconductor, Rietveld.*

### STRUCTURAL ANALYSIS OF THE Cu-In-Se-S SYSTEM BY USING THE RIETVELD METHOD

### ABSTRACT

The Rietveld method, due to its versatility is one of the most used and efficient for the determination of polycrystalline structures, and the calculation of atomic positions. To accomplish the refinement of crystalline structures, a series of steps are required, such as: data acquisition, search of the isostructural phase, patterns indexation, simulation of the structure and finally the adjustment of the structure. In this job the Rietveld method was used for the refinement of the crystalline structure of a semiconductor, which is the alloy Cu-In-Se-S, with

different proportions of Se-S, which is used to manufacture solar cells. The results obtained from the refinements of the crystalline structures were used to study the structural variation in the different percentages of Se-S, directly affecting in the physical and chemical properties of these materials, since these depend on different parameters such as concentration, location of the atoms, temperature, among others.

These results will allow, making variations in the components that constitute the samples, producing semiconductors with a better efficiency and with greater applications in the industry.

**Keywords:** *Polycrystallines, semiconductor, Rietveld.*

## 1. INTRODUCCIÓN

El método de Rietveld consiste en ajustar punto a punto por mínimos cuadrados el patrón de difracción experimental, con el calculado según un modelo estructural previo. En el refinamiento se ajustan los parámetros que definen la estructura del cristal en estudio como: parámetros de la celda unidad, posiciones atómicas, parámetros térmicos y factores de ocupación, al igual que los parámetros asociados con la disposición experimental utilizada para el registro de los datos como: la radiación de fondo, las características opto-geométricas del equipo, el desplazamiento de la muestra, pudiéndose así determinar la estructura cristalina de la muestra en estudio [1,2].

Este método de refinamiento es muy versátil, ya que permite extraer información de una estructura en tres dimensiones a partir de un patrón de difracción que está en una dimensión. Los datos obtenidos a partir de la difracción de rayos X consisten en una figura de la intensidad vs el ángulo de difracción, y es usada para la identificación de las fases y para el refinamiento de la geometría de la red [3].

El análisis de la estructura involucra diversos factores que van desde la adquisición de unos datos de alta calidad con un equipo de muy buena resolución y poder obtener de esta forma la intensidad de la difracción de polvo en intervalos de  $2\theta$ , un modelo inicial que sea razonablemente cercano a la estructura del cristal real, que describa la forma de los picos, los anchos a media altura de estos, además de cualquier error sistemático en las posiciones de los picos de Bragg en el patrón de polvo, teniendo como resultado final el refinamiento de las coordenadas atómicas empleando el método de Rietveld [4,5].

El sistema que se va a analizar en este estudio es el cuaternario CuInSeS, que es un semiconductor que cristaliza en la estructura de la calcopirita. Es una aleación compuesta por dos materiales semiconductores: el CuInSe<sub>2</sub>, que presenta la estructura de la calcopirita y que exhibe la conductividad tipo n y tipo p, y el CuInS<sub>2</sub> con la misma estructura cristalina que el material anterior y el mismo tipo de conductividad. La diferencia entre estos dos materiales es que la movilidad del CuInSe<sub>2</sub> es menor a la del CuInS<sub>2</sub>, debido a que la masa efectiva de los compuestos sulfurados es mayor que la de los materiales que tienen selenio [6].

La fórmula estequiométrica del sistema a estudiar es CuInSe<sub>2x</sub>S<sub>2(1-x)</sub> ( $x = 0, \dots, 1$ ). La celda unidad está formada por 4 átomos de cobre, 4 átomos de indio y 8 átomos, compartidos entre el selenio y el azufre. Su celda unidad es tetragonal, tiene un volumen de aproximado de  $359 \text{ \AA}^3$  y pertenece al grupo espacial I-42d, número 122 de la tabla internacional de cristalografía [7]. Para realizar el refinamiento se utilizó el programa computacional FULLPROF 98 realizado por José Rodríguez Carvajal [8]. Este es un programa para el análisis de estructuras cristalinas por el método de

Rietveld, para datos obtenidos de fuentes de neutrones o rayos X. El programa también puede ser usado como una herramienta de comparación de perfiles, aun sin tener ningún conocimiento de la estructura [8,9], produciendo un enorme desarrollo en la cristalografía moderna y en la ciencia de materiales.

## 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El sistema CuInSeS, se sintetiza como semiconductor, y cristaliza en una estructura tipo calcopirita, perteneciente al grupo espacial I-42d, enumerado con el 122 en las tablas internacionales de cristalografía [7], tiene una estructura tetragonal con  $Z = 4$  (4 moléculas por celda unidad). En particular para el sistema con la fórmula  $\text{CuInSe}_{2x}\text{S}_{2(1-x)}$  la repartición atómica es la siguiente: por 4 átomos de cobre, 4 son de indio y 8 átomos están compartidos entre el selenio y el azufre, siendo este intercambio importante, ya que ocasiona variaciones en la estructura, así como también en sus propiedades químicas y físicas. Las muestras analizadas por difracción de rayos X, fueron preparadas en el Laboratorio de Física Aplicada de la Universidad de los Andes, Mérida-Venezuela, por el profesor Dr. Adán López, produciendo la síntesis del material con diferentes proporciones entre Se-S (1%, 40%, 50%, 70% y 90%). La preparación del cristal comenzó con la purificación individual de los elementos constituyentes, para mejorar de esta forma la síntesis del material, ya que pequeñas cantidades de impurezas podrían traer inconvenientes en el crecimiento del cristal y por lo tanto para la recolección de la data con el difractómetro. Para la preparación del sistema policristalino cuaternario, los elementos constituyentes son mezclados en proporciones estequiométricas y sellados al vacío en una "bombona" de cuarzo a una presión de  $10^{-6}$  Torr. Posteriormente ésta se coloca en un horno a una temperatura que varía entre  $988^{\circ}\text{C}$  y  $1044^{\circ}\text{C}$ , para asegurar una muestra homogénea [6]. Se analizaron 5 muestras con distintas concentraciones de Se-S, manteniendo constante los parámetros experimentales, la data fue obtenida por medio de un difractómetro automático de rayos X, SIEMENS D-5005. Operado con un voltaje acelerador 40 kv, una corriente de 30 mA, la radiación empleada fue  $\lambda_{\text{Cu}\alpha} = 1,5405 \text{ \AA}$  para un ánodo de Cu, para un barrido sobre la muestra de  $2^{\circ}$  a  $88^{\circ}$  en  $2\theta$ , a un paso de  $0,02^{\circ}$  y un tiempo de conteo de 0,8 segundos en cada paso. Todo esto fue realizado a temperatura y presión ambiental.

### 2.1. Indexación de los Patrones

Los parámetros iniciales empleados para la indexación de los patrones de difracción, fueron los reportados en la base de datos del Powder Diffraction Files N° 36 – 1311, y de los datos obtenidos por el difractómetro, que consta de las posiciones en  $2\theta$ , obteniendo como resultado la Tabla 1, en esta tabla se muestran las figuras de mérito, que son factores tomados en cuenta para determinar la mayor exactitud de la indexación de los difractogramas, en la Tabla 2 se muestran los errores máximos permitidos.

**Tabla 1.** Indexación de los patrones de difracción del sistema CuInSeS.

Composición	Nº de reflexiones	a(Å)	c(Å)	c/a	Desviación estándar		Figuras de mérito	
					Parámetro a	Parámetro c	F	M
1%	13	5,66	11,35	2,01	0,002	0,007	15,1	6,5
40%	12	5,69	11,36	1,99	0,003	0,004	17,1	5,2
50%	10	5,64	11,35	2,01	0,002	0,008	14,8	5,5
70%	10	5,60	11,03	1,97	0,011	0,014	10,6	4,9
90%	13	5,55	11,17	2,01	0,001	0,004	15,2	5,7

**Tabla 2.** Errores permitidos y  $\langle \Delta 2\theta \rangle$  obtenidos de la indexación del patrón.

Composición	Error Máximo Permitido (2 $\theta$ )	$\langle \Delta 2\theta \rangle$
1%	0,051°	0,026°
40%	0,085°	0,023°
50%	0,070°	0,031°
70%	0,115°	0,048°
90%	0,065°	0,0230°

## 2.2. Refinamiento de las Estructuras Cristalinas

Se refinaron 18 parámetros, el factor de escala, los parámetros de la celda ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ), los parámetros que describen la dependencia angular del ancho a media altura ( $U$ ,  $V$ ,  $W$ ), cuatro coeficientes para la función polinomial, dos posiciones atómicas, correspondientes a los átomos de Se y S, y factores de temperatura ( $B_{iso}$ ), estos valores se indican en las Tablas 2 y 3. El factor  $R_F$ , expresa la diferencia entre los factores de estructura observados y los calculados a partir del modelo estructural refinado es un indicativo de confiabilidad de la estructura, al disminuir su valor el modelo estructural mejora en el transcurso del refinamiento, el  $R_B$  toma en cuenta la razón entre las intensidades de Bragg observadas y calculadas, el  $R_{wp}$  es el factor del difractograma ponderado, relaciona las intensidades tanto las observadas como las calculadas, y por último el  $R_{exp}$  refleja la calidad de los datos, se basa solo en un conteo estadístico y en una estimación del valor de  $R_{wp}$  que se puede obtener para una muestra dada. Se estima que una estructura está adecuadamente refinada cuando el valor de  $R_B$  está alrededor de 10%.

**Tabla 3.** Parámetros refinados.

%Se-S	Parámetro de la función pseudo-voigt	Parámetros del ancho a media altura			Nº. Reflex	$R_F$	$R_B$	$R_{wp}$	$R_{exp}$
		U	V	W					
1	0,653	0,336	-0,149	0,055	51	9,52	7,35	25,6	17,83
40	2,386	0,748	-0,399	0,059	49	10,4	5,87	25,6	17,83
50	0,141	0,160	0,214	0,019	48	5,33	4,73	21,6	19,08
70	0,474	0,234	0,109	0,025	54	5,88	5,13	22,8	20,20
90	0,557	0,325	0,023	0,034	54	5,66	5,95	23,4	19,60

En las Tablas 4 a 9 se muestran las posiciones, los factores de temperatura y de ocupación refinados para cada una de las muestras estudiadas y a continuación sus respectivos patrones obtenidos con el refinamiento de las estructuras.

**Tabla 4. Resultados obtenidos para Se-S (1%).**

Átomos	Posición de Wyckoff	Simetría	X	Y	Z	Biso (Å <sup>2</sup> )	Factor de ocupación.
Cu	4a	4	0,000	0,000	0,000	2,048	0,250
In	4b	4	0,500	0,500	0,000	4,851	0,250
Se	8d	1	0,270	0,250	0,625	0,450	0,495
S	8d	2	0,230	0,250	0,125	2,622	0,005

**Tabla 5. Resultados obtenidos para Se-S (40%).**

Átomos	Posición de Wyckoff	Simetría	X	Y	Z	Biso (Å <sup>2</sup> )	Factor de ocupación
Cu	4a	4	0,000	0,000	0,000	0,240	0,250
In	4b	4	0,500	0,500	0,000	7,091	0,250
Se	8d	1	0,274	0,250	0,625	0,871	0,280
S	8d	2	0,226	0,250	0,125	1,548	0,220

**Tabla 6. Resultados obtenidos para Se-S (50%).**

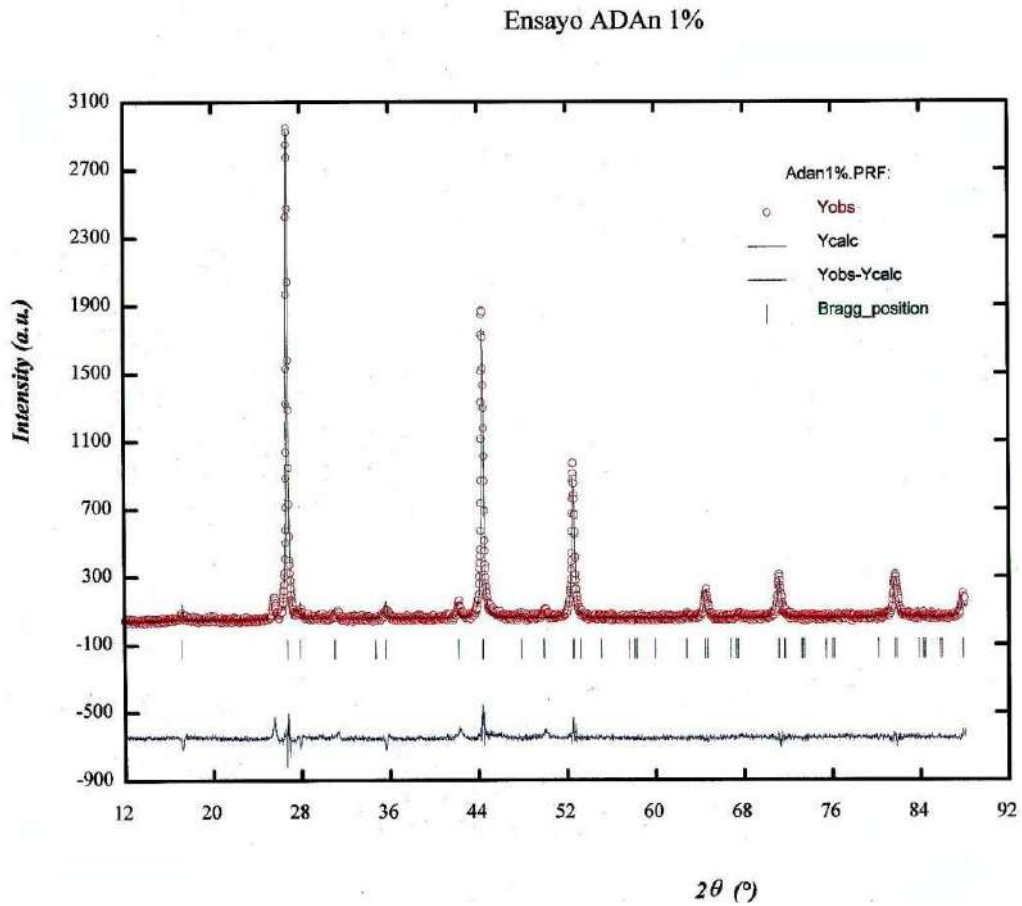
Átomos	Posición de Wyckoff	Simetría	X	Y	Z	Biso (Å <sup>2</sup> )	Factor de ocupación
Cu	4a	4	0,000	0,000	0,000	2,193	0,250
In	4b	4	0,500	0,500	0,000	1,131	0,250
Se	8d	1	0,270	0,250	0,625	2,656	0,265
S	8d	2	0,230	0,250	0,125	1,651	0,235

**Tabla 7. Resultados obtenidos para Se-S (70%).**

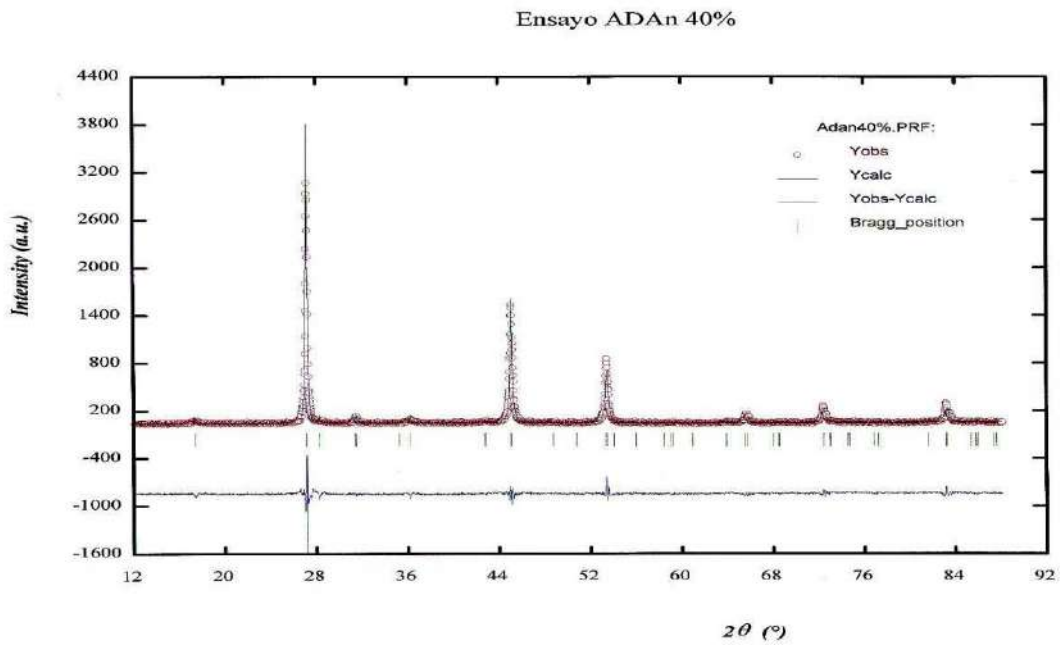
Átomos	Posición de Wyckoff	Simetría	X	Y	Z	Biso (Å <sup>2</sup> )	Factor de ocupación
Cu	4a	4	0,000	0,000	0,000	1,501	0,250
In	4b	4	0,500	0,500	0,000	2,237	0,250
Se	8d	1	0,283	0,250	0,625	0,505	0,145
S	8d	2	0,217	0,250	0,125	0,874	0,335

**Tabla 8. Resultados obtenidos para Se-S (90%).**

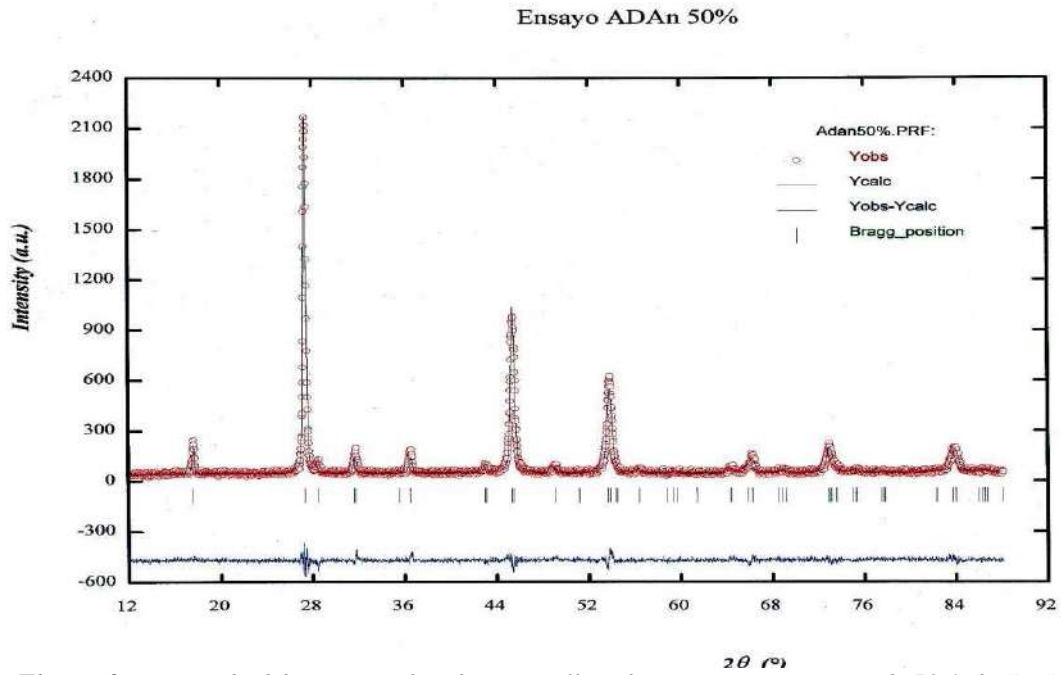
Átomos	Posición de Wyckoff	Simetría	X	Y	Z	Biso (Å <sup>2</sup> )	Factor de ocupación
Cu	4a	4	0,000	0,000	0,000	2,220	0,250
In	4b	4	0,500	0,500	0,000	2,591	0,250
Se	8d	1	0,273	0,250	0,625	6,689	0,055
S	8d	2	0,228	0,250	0,125	1,294	0,445



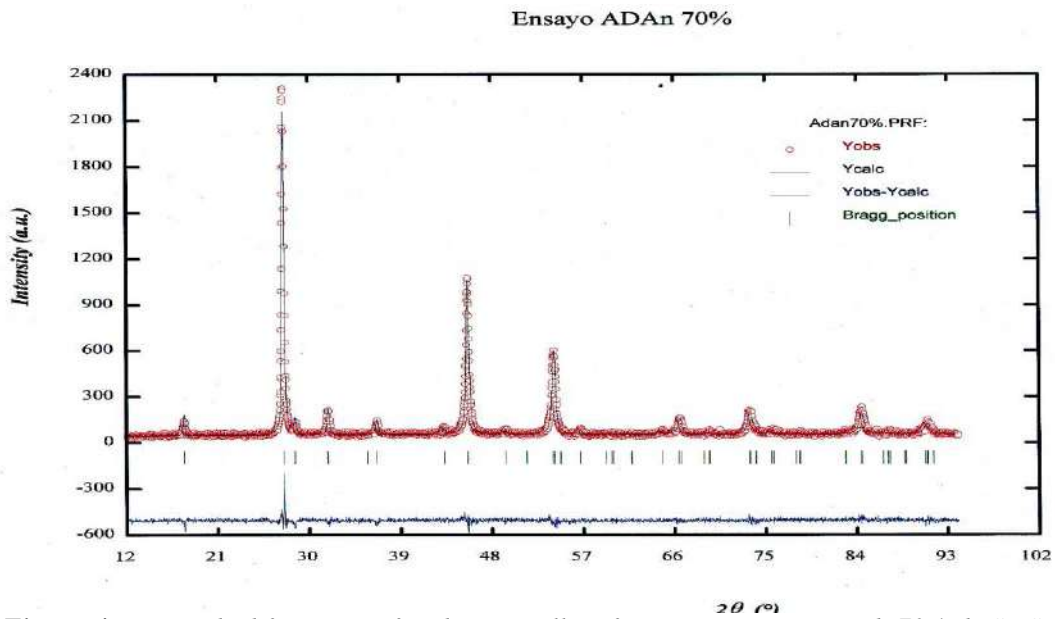
*Figura 1. Patrón de difracción refinado con FullProf a una concentración de 1% de Se-S.*



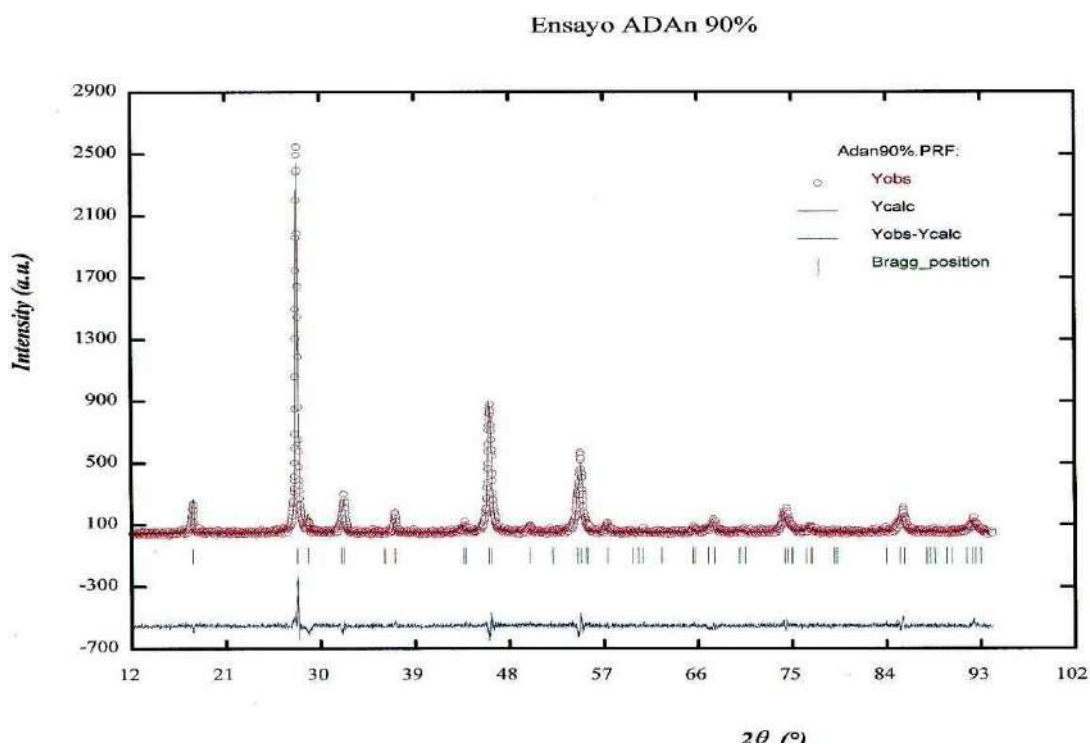
*Figura 2. Patrón de difracción refinado con FullProf a una concentración de 40% de Se-S.*



*Figura 3. Patrón de difracción refinado con FullProf a una concentración de 50% de Se-S.*



*Figura 4. Patrón de difracción refinado con FullProf a una concentración de 70% de Se-S.*



**Figura 5.** Patrón de difracción refinado con Fullprof a una concentración de 90% de Se-S.

### 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

El refinamiento de los parámetros de las estructuras cristalinas del sistema  $\text{CuInSe}_{2x}\text{S}_{2(1-x)}$  y de los parámetros instrumentales produjo los siguientes criterios de ajuste para todas las proporciones de Se-S:

**Tabla 9.** Criterios de ajuste para las distintas concentraciones.

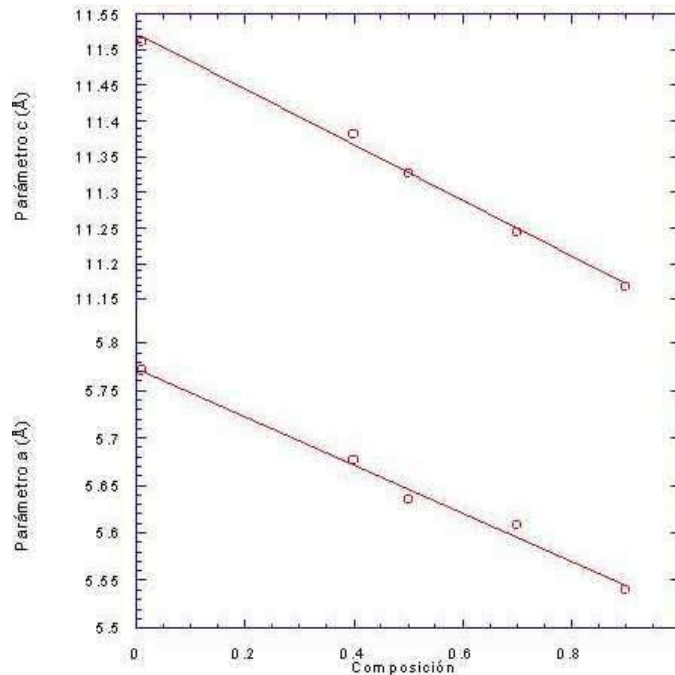
% Se-S	$R_F$ (%)	$R_B$ (%)
1	9,52	7,35
40	10,4	5,87
50	5,33	4,73
70	5,88	5,13
90	5,66	5,95

Los valores  $R_F$  y  $R_B$ , indican que los modelos de las estructuras cristalinas del sistema  $\text{CuInSe}_{2x}\text{S}_{2(1-x)}$  son similares a las estructuras (según los porcentajes) que produjeron los patrones de difracción de rayos X experimentales. Por lo tanto, se puede afirmar que los modelos generados numéricamente son correctos. Por otro lado, todas las muestras estudiadas presentan patrones de difracción muy similares. Sin embargo, existe una pequeña diferencia en los valores de las intensidades que tiene que ser tomada en cuenta, y esto se puede observar en las figuras de la variación de los parámetros y del volumen de la celda en función de la composición de  $\text{CuInSe}_{2x}\text{S}_{2(1-x)}$ , la variación de estos se muestra en la Tabla 10 y en las Figuras 6 y 7.

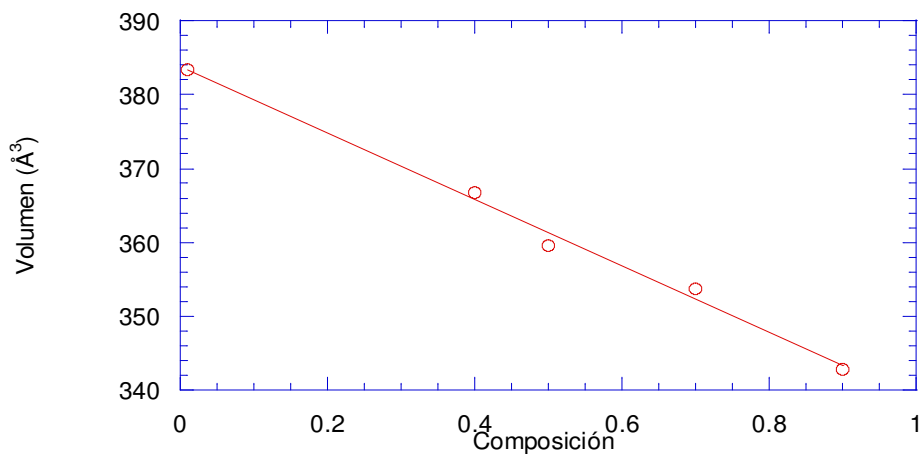


**Tabla 10.** Parámetros de celda de  $\text{CuInSe}_{2x}\text{S}_{2(1-x)}$

(%)	Parámetro a(Å)	Parámetro c(Å)	Volumen (Å <sup>3</sup> )
1	5,771	11,511	383,351
40	5,676	11,381	366,696
50	5,635	11,327	359,610
70	5,608	11,244	353,664
90	5,541	11,168	342,815



**Figura 6.** Variación de los parámetros de celda a y c en función de la composición del  $\text{CuInSe}_{2x}\text{S}_{2(1-x)}$ .



**Figura 7.** Variación del volumen en función de la composición de  $\text{CuInSe}_{2x}\text{S}_{2(1-x)}$ .

En dichas figuras se observa la variación lineal de los parámetros y del volumen de la celda unitaria en función de la composición de  $\text{CuInSe}_{2x}\text{S}_{2(1-x)}$ . Ajustando la recta por el método de mínimos cuadrados se obtuvieron las ecuaciones 1 a 3 para los parámetros  $a(\text{Å})$ ,  $c(\text{Å})$  y  $V(\text{Å}^3)$  en función de  $x$ :

$$a(\text{Å}) = 5,77 - 0,253x \quad (R = 0,994) \quad (1)$$

$$c(\text{Å}) = 11,52 - 0,391x \quad (R = 0,997) \quad (2)$$

$$V(\text{Å}^3) = 383,83 - 45,029x \quad (R = 0,997) \quad (3)$$

En las figuras mostradas anteriormente se observa que a medida que la concentración de Se aumenta y la concentración de S disminuye, los parámetros de celda disminuyen a su vez, produciendo la variación del tamaño de la estructura.

Es importante notar que los factores de temperatura ( $B_{\text{iso}}$ ) obtenidos no varían linealmente con la concentración de Se-S, esto es debido a que este factor está relacionado con el movimiento de los átomos en la estructura (agitación térmica) y este movimiento no es el mismo en todas las direcciones de la celda, por lo tanto los átomos se van a mover en diferentes direcciones con diferentes valores del factor de temperatura, la variación de la vibración térmica de los átomos, como el resultado de un aumento de la temperatura, trayendo como consecuencia la expansión de la celda unidad, originando cambios en los planos de espaciamiento  $d_{\text{hkl}}$  y en las posiciones  $2\theta$  de las líneas de difracción. Si las posiciones de una o más líneas son medidas como una función de la temperatura, el coeficiente de expansión térmica de la muestra puede ser determinado para la difracción empleando rayos X.

#### 4. CONCLUSIÓN

El método de Rietveld se empleó para ajustar los parámetros de celda y las posiciones de los átomos del sistema  $\text{CuInSeS}$ , en todas sus concentraciones, en donde se observó la variación lineal de estos, así como también del volumen en función de la concentración de Se y S, esta variación nos muestra que la estructura se contrae cuando cambia el porcentaje de Se y S, esto a su vez cambia las propiedades del sistema.

#### 5. REFERENCIAS

- [1] A. Altomare, F. Capitelli, N. Corriero, C. Cuocci, A. Falcicchio, A. Moliterni and R. Rizzi. *The Rietveld Refinement in the EXPO Software: A Powerful Tool at the End of the Elaborate Crystal Structure Solution Pathway*, Crystals, 8, 203, 2018.
- [2] Curso Intensivo sobre “*Determinación y Refinamiento Estructural por el Método de Rietveld de Materiales policristalinos*”. Mérida del 2 al 5 de mayo de 2000. CONICIT - PROGRAMA DE LABORATORIOS NACIONALES.
- [3] D. K. Smith. “*Computer Analysis of Diffraction Data*”, *Reviews in Mineralogy*, 20, pp. 183 – 216. 1989.
- [4] L.B. McCusker, R.B. Von Dreele, D.E.Cox, D. Louër and P. Scardi “*Rietveld Refinements Guidelines*”, *J. Appl. Cryst*, 32, pp. 36–50, 1999.
- [5] J. E. Post, D. L. Bish, “*Rietveld Refinement of Cristal Structures Using Powder X-Ray Diffraction Data*”, *Reviews in Mineralogy*, 20, pp. 277 – 308, 1989.
- [6] A. Lopez, B. Frontal, J. Henao, E. mora, W. Giriat and R. Vargas. “*Structural and optical*

*properties of the quaternary alloys  $CuInSe_{2x}S_{2(1-x)}$* ” *Inst . Phys. Conf. Ser.* N° 152: section A: Crystal Growth and Characterization. Paper Presented at the 11th Int. Conf. On ternary and multinary Compounds, ICTMC - 11, Salford, 8 - 12 September 1997.

- [7] International Tables for X - Ray Crystallography, published for The Union Of Crystallography by The Kynoch Press, volume I, pp. 428 – 429, 2006.
- [8] Rashmi and D. K. Sun. “X - Ray powder diffraction study of  $CuInSeTe$ ”, *Powder Diffraction*, (2000), 15, 65 - 68.
- [9] M. Louër and D. Louër, “The use of  $pc`s$  *ab initio* structure determination from powder diffraction data”, *advances in X – Ray*, 37, pp. 21 – 25, 1994.