SÍNTESIS SOLVOTÉRMICA Y CARACTERIZACIÓN DE NANOCRISTALES DE Cu_2SnS_3 y Cu_2SnSe_3

Silvana Alvarez Gibilterra, Jines Contreras, José Miguel Delgado*

- ✓ Este artículo forma parte del "Volumen Suplemento" **S1** de *la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* (*RLMM*). Los suplementos de la RLMM son números especiales de la revista dedicados a publicar memorias de congresos.
- ✓ Este suplemento constituye las memorias del congreso "*X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)*" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008.
- ✓ La selección y arbitraje de los trabajos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*, quien nombró una comisión *ad-hoc* para este fin (véase editorial de este suplemento).
- ✓ La *RLMM* no sometió estos artículos al proceso regular de arbitraje que utiliza la revista para los números regulares de la misma.
- ✓ Se recomendó el uso de las "Instrucciones para Autores" establecidas por la *RLMM* para la elaboración de los artículos. No obstante, la revisión principal del formato de los artículos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*.

Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; **S1** (3): 941-946

SÍNTESIS SOLVOTÉRMICA Y CARACTERIZACIÓN DE NANOCRISTALES DE Cu_2SnS_3 y Cu_2SnSe_3

Silvana Alvarez Gibilterra, Jines Contreras, José Miguel Delgado*

Laboratorio de Cristalografía, LNDR-X, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida 5101, Venezuela

**e-mail: silvanagibilterra@hotmail.com*

Trabajos presentados en el X CONGRESO IBEROAMERICANO DE METALURGIA Y MATERIALES IBEROMET
Cartagena de Indias (Colombia), 13 al 17 de Octubre de 2008

Selección de trabajos a cargo de los organizadores del evento

Publicado On-Line el 29-Jul-2009
Disponible en: *www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html*

Resumen

Nanocristales de Cu_2SnS_3 y Cu_2SnSe_3, compuestos pertenecientes a la familia de semiconductores del tipo I_2-IV-VI_3, fueron preparados por métodos solvotérmicos. El comportamiento de los materiales de partida fue investigado variando su naturaleza (elementos o sales) y morfología, el solvente y la temperatura de síntesis. Las condiciones más apropiadas para la obtención de los materiales deseados fueron: 1) materiales de partida en forma de polvo, 2) etilendiamina usada como solvente, 3) temperatura de reacción de 180ºC. El buen acuerdo del patrón registrado con el reportado corroboró la obtención de los compuestos deseados. El tamaño de los dominios cristalinos (1-D) de 128 Å y 154 Å obtenidos para el Cu_2SnS_3 y Cu_2SnSe_3, respectivamente, reveló la naturaleza nanocristalina de los materiales preparados.

Palabras Claves: *Semiconductores, Nanomateriales, Difracción de Rayos-X*

Abstract

Nanocrystals of Cu_2SnS_3 and Cu_2SnSe_3, compounds belonging to the I_2-IV-VI_3 family of semiconductors, were prepared by solvothermal methods. The behavior of the starting materials was investigated by varying their nature (elements or salts) and morphology, as well as the solvent and temperature used in the synthesis. The most appropriate conditions for obtaining the desired materials were: 1) starting reagents in powder form, 2) ethylenediamine used as the solvent, 3) reaction temperature of 180°C. The good agreement between registered and the reported patterns corroborated that the desired compounds were obtained. The size of the crystalline domains (1-D) of 128 and 154 Å Å obtained for Cu_2SnS_3 and Cu_2SnSe_3, respectively, revealed the nanocrystalline nature of the materials prepared.

Keywords*: Semiconductors, Nanomaterials, X-ray diffraction*

1. INTRODUCCION

Los recientes y cada vez más acelerados desarrollos tecnológicos demandan con mayor intensidad la preparación y caracterización de nuevos y mejores materiales. Entre estos materiales, los semiconductores siguen recibiendo particular atención. Por ello, en el campo de la Ciencia de los Materiales se le ha prestado un especial interés a ampliar las metodologías que tradicionalmente se han venido utilizando en la preparación de materiales hacia el desarrollo de nuevas rutas de síntesis de sólidos cristalinos, ahora con énfasis en la obtención de materiales con estructura de baja dimensionalidad, en condiciones experimentales de moderadas presiones y temperatura, en tiempos relativamente cortos. Entre estas nuevas rutas de síntesis están los llamados Métodos Solvotérmicos, los métodos que usan Radiación de Microondas y los Métodos de Sol-Gel. Estos nuevos métodos están orientados a la obtención de materiales con dominios cristalinos a baja escala (nanomateriales), ya que, como es bien conocido, la micro-estructura que presentan estos materiales nanocristalinos, influye fuertemente en las propiedades particulares que exhiben.

Los métodos solvotérmicos han mostrado resultados exitosos en la síntesis de nanoestructuras de materiales semiconductores. Esta ruta de síntesis, a diferencia de los métodos tradicionales, constituye una metodología sencilla que se caracteriza porque las reacciones de síntesis se llevan a cabo en solución, en un dispositivo

conocido como autoclave, sometida a presión autógena y a temperaturas controladas por encima de la temperatura ambiente pero menor de los 300ºC, y en tiempos relativamente cortos. En la literatura se han reportado varios esfuerzos enfocados en la preparación de algunos semiconductores, miembros de la familia II-VI [1,2,3], V_2VI_3 [4], IV-VI [3,5], III-V [6], I-III-VI_2 [7], por medio de estos métodos. En años recientes, sistemas ternarios pertenecientes a las familias de semiconductores I_2-IV-VI_3, I_2 IV VI_4 and I_8 IV VI_6 también han sido sintetizados esa ruta [8,9].

La información referente a la estructura y la microestructura del material puede ser obtenida por una variedad de técnicas, entre ellas, las de difracción de rayos-X. La microestructura, aspecto que incluye el tamaño de los dominios cristalinos, generalmente no se analiza, aunque está contenida en la forma de los máximos del patrón de difracción. El tamaño de los dominios cristalinos se puede obtener a partir del ensanchamiento de los máximos de difracción, ubicados en posiciones 2θ particulares, mediante la llamada Ecuación de Scherrer [10]. En esta metodología, relativamente sencilla, generalmente se analizan unos pocos picos, ajustando sus perfiles para determinar tanto sus áreas como los anchos a la mitad de su altura, los denominados *FWHM* ("*Full Width at Half Maximum*"). El valor *FWHM* de un pico resulta de la convolución del ensanchamiento instrumental (*FW(I)*, inherente a la disposición instrumental) y el ensanchamiento originado por la microestructura de la muestra analizada (*FW(S)*). Para determinar la contribución debida a la microestructura, es necesario precisar el ensanchamiento instrumental. Para ello, se debe registrar el patrón de difracción de un material de referencia. El proceso de deconvolución, realizado por varios programas de computación, permite determinar el valor *FWHM* asociado con cada uno de los máximos de difracción registrados. Mediante la ecuación de Scherrer se puede calcular el tamaño del dominio cristalino, τ .

Tomando como referencia los estudios, previamente señalados, mediante los cuales se han preparados varios semiconductores por medio de esta ruta de síntesis, se han precisado las diferentes condiciones experimentales propicias para la obtención del Cu_2SnS_3 y el Cu_2SnSe_3, materiales pertenecientes a la familia de seminconductores del tipo I_2-IV-VI_3. A estos materiales, se le registró su patrón de difracción. Una vez comprobada la naturaleza de los productos obtenidos, se realizó el ajuste de los máximos de difracción de ambos patrones para determinar el tamaño promedio de sus dominios cristalitos.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis

Luego de numerosos intentos de síntesis, se precisaron las condiciones experimentales propias para la obtención de los compuestos en estudio. La síntesis del compuesto Cu_2SnSe_3 se realizó en un autoclave a partir de los elementos constituyentes de alta pureza, previamente pulverizados, en la siguientes cantidades estequiométricas: Cu (0,2677g), Sn (0,2481g) y Se (0,4913g), junto con 7 mL del etilendiamina. La reacción fue sometida a 180ºC durante 72 horas. Cumplido el tiempo de reacción, el producto obtenido se filtró y se secó a temperatura ambiente durante 72 horas. En la síntesis del compuesto Cu_2SnS_3, se partió de sales de alta pureza de los metales constituyentes y azufre elemental. Las sales utilizadas fueron: $CuCl_2{\cdot}2H_2O$ (0,3482 g) y $SnCl_2{\cdot}2H_2O$ (0,2617 g). Se pesó 0,28673 g de S. Se utilizó 7 mL de etilendiamina como medio de reacción. La reacción se llevó a cabo a 180ºC durante 72 horas. El producto obtenido se filtró. Notándose la humedad del producto se sometió a un calentamiento de 50°C para secarlo. En las Figura 1 y 2 se muestra la instrumentación usada en la síntesis de los materiales objeto del presente estudio.

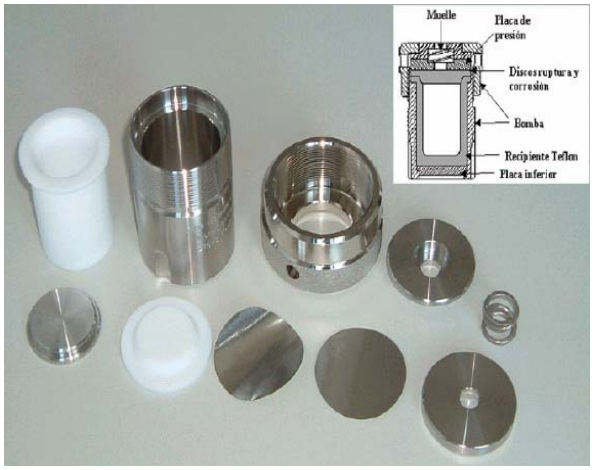


Figura 1. Dispositivo conocido como "*autoclave"* utilizado en los métodos solvotérmicos.



Figura 2. Estufa usada para calentar el autoclave (T < 300ºC)

2.2 Difracción de Rayos-X

Los patrones de difracción de muestras representativas de estas síntesis se registraron en el Difractómetro de Polvo del Laboratorio de Cristalografía de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes, equipado con un goniómetro Philips PW-1050/25, automatizado por Crystal Logic, Inc. Estos patrones fueron registrados bajo las siguientes condiciones: Rango de barrido entre los 10° a 80°, en pasos de 0,02°, con un tiempo de exposición para el producto Cu_2SnSe_3 de 30 segundos y de 60 segundos para el Cu_2SnS_3.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados de los análisis químicos realizados con las facilidades EDX, acopladas al Microscopio Electrónico de Barrido Hitachi S-2500 (equipo KEVEX EDX, modelo Delta-3), del Laboratorio de Análisis Químico y Estructural de Materiales (Dpto. de Física-ULA), tanto del compuesto Cu_2SnS_3 como del Cu_2SnSe_3, indican que la estequiometría de los productos de reacción se corresponde con la de los compuestos esperados, al estar los elementos presentes en la debida relación porcentual.

Los patrones de difracción de rayos-X de la muestra Cu_2SnS_3 y Cu_2SnSe_3 se muestran en la Figura 2 y 3, respectivamente. Se nota claramente una gran semejanza entre el patrón registrado experimentalmente y el patrón calculado a partir de los parámetros estructurales reportados en la literatura [11,12]. Este hecho indica que los productos obtenidos, bajo condiciones solvotérmicas, se corresponden con las fases reportadas.

Todos los máximos registrados tanto en el patrón de Cu_2SnS_3 como en el del Cu_2SnSe_3 se corresponden a una celda monoclínica, con parámetros muy similares a los reportados, ver Tabla 1 y 2, respectivamente. En esta tabla se incluyen las Figuras de Méritos de de-Wolf [13] y de Smith-Snyder [14]

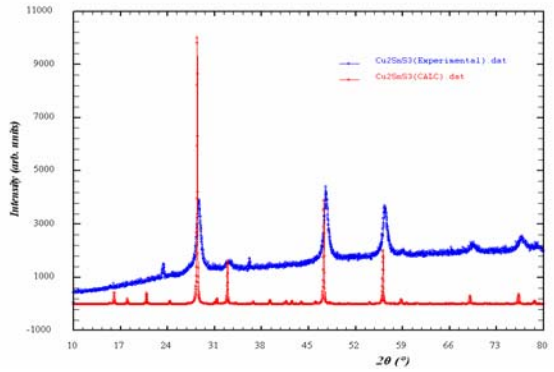


Figura 3. Superposición del patrón registrado y el calculado para el Cu_2SnS_3

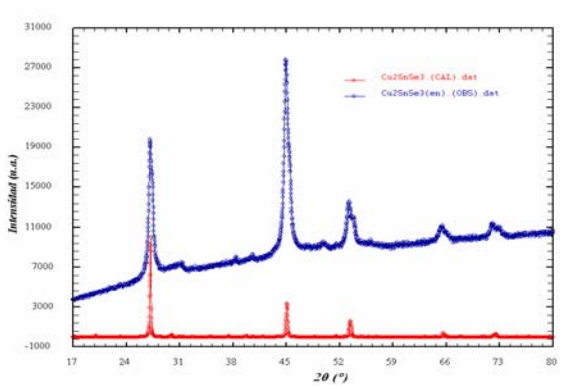


Figura 4. Superposición del patrón registrado y el calculado para el Cu_2SnSe_3.

Tabla 1. Indexado de los máximos de difracción registrados para el Cu_2SnS_3, mediante el programa DicVol-91, implementado en FullProf [15].

Celda monoclínica, ***a*** = 6,937(4)Å, ***b*** = 3,117(2)Å, ***c*** = 6,333(7)Å, β = 109,93(6)º, V = 128,73 Å^3

$2\theta_{obs}$	d_{obs}(Å)	*h k l*	$2\theta_{calc}$	d_{calc}(Å)	$\Delta 2\theta$
23,407	3,79742	1 0 1	23,396	3,79920	0,011
28,677	3,11039	0 1 0	28,615	3,11700	0,062
33,038	2,70911	2 0 -2	33,090	2,70504	-0,051
33,176	2,69816	1 1 -1	33,143	2,70081	0,033
47,601	1,90878	1 1 2	47,594	1,90905	0,007
56,378	1,63066	4 0 0	56,393	1,63029	-0,014
59,095	1,56201	3 1 -3	59,140	1,56094	-0,045
59,197	1,55956	0 2 0	59,242	1,55850	-0,044
		3 1 -3	59,140	1,56094	0,057
69,423	1,35272	4 0 -4	69,435	1,35252	-0,012
69,509	1,35126	2 2 -2	69,559	1,35040	-0,050
76,639	1,24232	1 1 4	76,644	1,24226	-0,005
76,801	1,24011	4 1 -4	76,754	1,24075	0,046
78,980	1,21127	5 1 -3	78,962	1,21150	0,018

Figuras de Mérito: M_{13} = 10,2; M'_{13} = 30,5; F_{13} = 4,3(0,0307;99)

Tabla 2. Indexado de los máximos de difracción registrados para el Cu_2SnSe_3, mediante el programa DicVol-91, implementado en Fullprof [15].

Celda Monoclínica , ***a*** = 6,809(3)Å, ***b*** = 6,905(3)Å, ***c*** = 6,017(2)Å, β = 108,67(4)º, V = 268,03 Å^3

$2\theta_{obs}$	d_{obs}(Å)	*h k l*	$2\theta_{calc}$	d_{calc}(Å)	$\Delta 2\theta$
27,140	3,28303	1 1 1	27,200	3,27589	-0,060
31,098	2,87356	1 2 -1	31,122	2,87139	-0,024
31,356	2,85050	0 0 2	31,359	2,85027	-0,003
38,396	2,34253	1 0 2	38,363	2,34444	0,032
		2 1 1	38,445	2,33965	-0,049
40,577	2,22148	1 1 2	40,606	2,21997	-0,029
44,945	2,01524	2 2 1	44,884	2,01783	0,061
49,720	1,83229	0 1 3	49,726	1,83208	-0,006
49,865	1,82732	3 0 1	49,846	1,82797	0,019
50,043	1,82121	1 3 -2	50,005	1,82252	0,038
53,242	1,71909	2 3 -2	53,238	1,71920	0,004
53,833	1,70161	4 0 -1	53,854	1,70098	-0,022
65,443	1,42501	0 0 4	65,437	1,42513	0,006
65,990	1,41452	3 0 -4	65,987	1,41458	0,003
72,104	1,30887	1 4 -3	72,148	1,30819	-0,043
		3 2 -4	72,098	1,30897	0,006
73,000	1,29501	1 5 1	73,018	1,29474	-0,018

Figuras de Mérito: M_{15} = 9,1; M'_{15} = 27,4; F_{15} = 4,6(0,0221; 149)

Para la determinación del tamaño de los dominios cristalinos, se realizó el ajuste del perfil de los máximos de difracción de la muestra con el programa JADE [16]. En la Figura 5 y 6 se presenta el ajuste realizado a algunos picos tanto del patrón de difracción del Cu_2SnS_3 y el Cu_2SnSe_3, respectivamente. Estos ajustes permiten precisar las posiciones de los máximos de difracción, sus alturas, áreas y el ensanchamiento a la mitad de sus alturas (*FWHM*). El ajuste se realizó sólo con los picos productos de la radiación Kα1. A partir de los valores *FWHM* obtenidos, usando la ecuación de Scherrer se determinó el tamaño de los dominios cristalinos (τ), en ansgtroms con la siguiente relación.

$$\tau = \frac{K\lambda}{FW(S)\cos\theta}$$

donde *FW(S)* es el ensanchamiento del pico generado por la muestra, localizado en un valor 2θ, *K* es el llamado factor de forma el cual usualmente toma un valor de alrededor de 0,9, λ es la longitud de onda de los rayos-X utilizados y θ es el ángulo de Bragg del pico en cuestión.

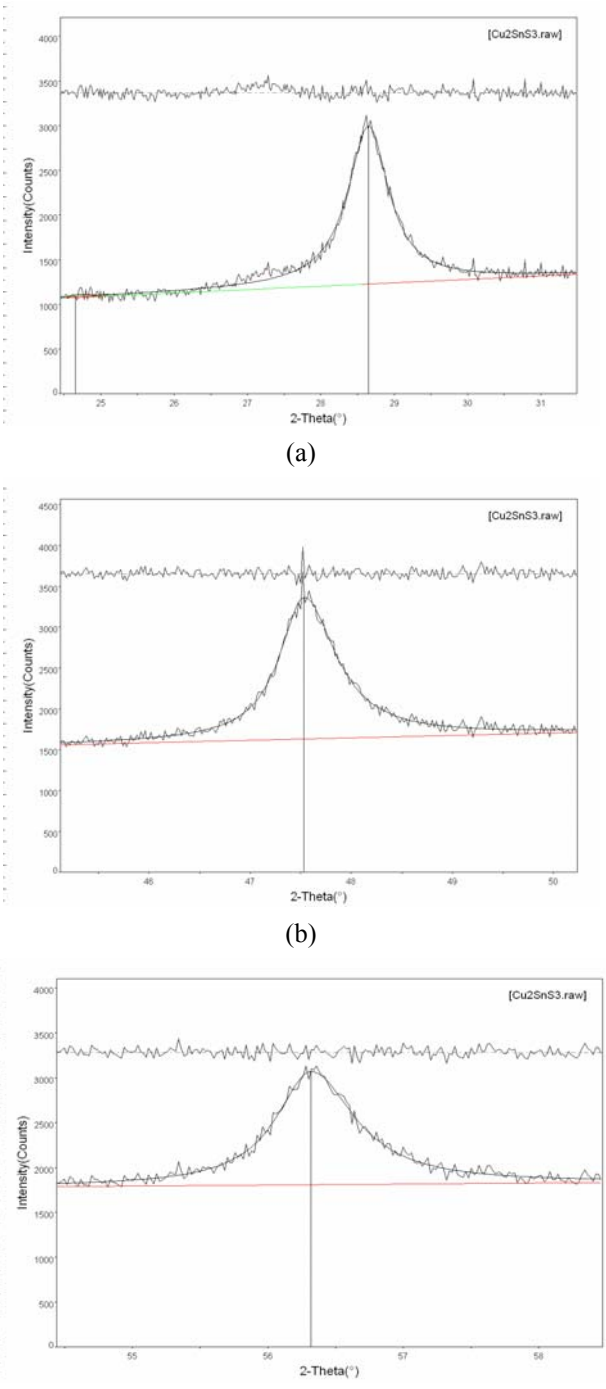
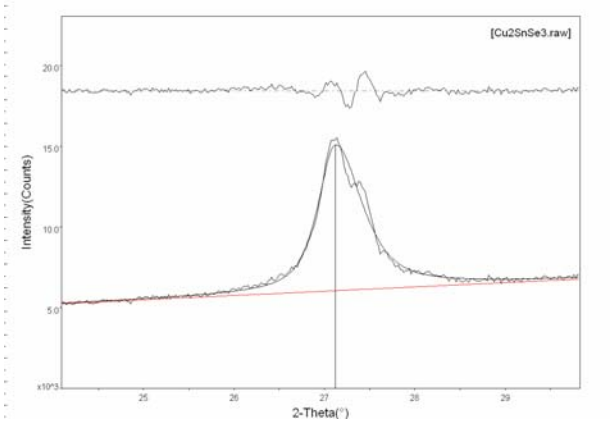
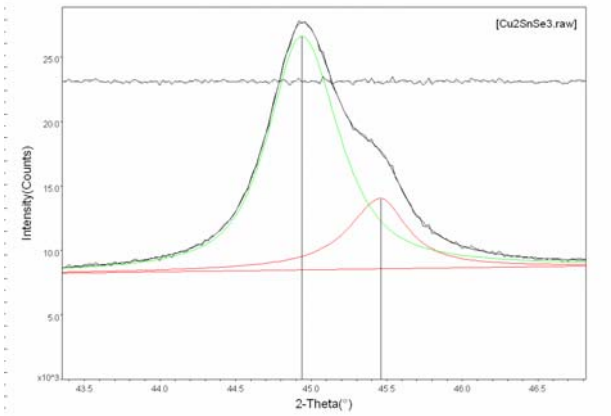


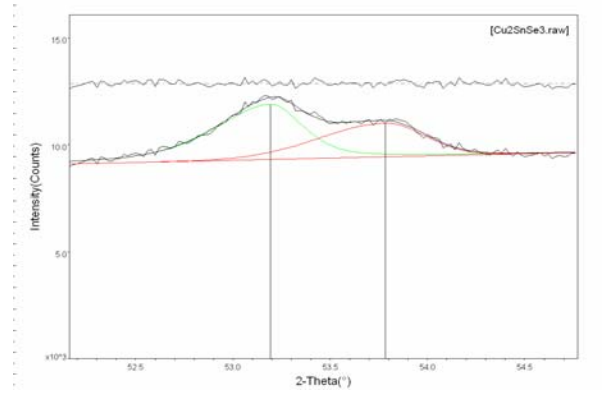
Figura 5. Ajuste realizado en máximos de difracción presentes en el patrón del Cu_2SnS_3



(a)



(b)



(c)

Figura 6. Ajuste realizado en máximos de difracción presentes en el patrón del Cu_2SnSe_3.

El programa JADE realiza la deconvolución mediante la fórmula *FW(S)^D = FWHM^*D – *FW(I)^*D, para estimar el ensanchamiento de pico debido a la muestra a partir de los valores *FWHM* obtenidos para algunos máximos de difracción. El valor *FWHM* de un pico es una combinación matemática del ensanchamiento del pico debido a la microestructura de la muestra *FW(S)* y el ensanchamiento instrumental *FW(I),* D es llamado el parámetro de deconvolución.

En las Tablas 3 y 4, se muestran los valores obtenidos luego del ajuste de los picos más intensos del patrón de difracción registrado, tanto en la muestra Cu_2SnS_3 como en el Cu_2SnSe_3, respectivamente. Junto a ello se reportan los valores del tamaño de dominio cristalino, τ (Å) unidimensional, calculado usando las facilidades del programa JADE [16].

Tabla 3. Valores *FWHM* de los picos más intensos del patrón de difracción del Cu_2SnS_3.

Pico	2θ	d (Å)	Centroide	Altura	FWHM	τ (Å)	τ (Å)
1	28,652 (7)	3,1130 (14)	28,644	1769 (22)	0,679 (14)	124 (4)	
2	47,533(6)	1,9113(5)	47,576	1736 (20)	0,676 (13)	131 (4)	128
3	56,319 (9)	1,6322 (5)	56,358	1266 (20)	0,706 (18)	130 (4)	

Tabla 4. Valores *FWHM* de los picos más intensos delpatrón de difracción del Cu_2SnSe_3.

Pico	2θ	d (Å)	Centroide	Altura	FWHM	τ (Å)	τ (Å)
1	27,125(5)	3,2847 (12)	27,185	9058 (97)	0,583 (10)	146 (4)	
2	44,938(2)	2,0155(2)	44,953	18188 (265)	0,553 (8)	160 (3)	160
3	53,194 (11)	1,7205 (6)	53,124	2585 (593)	0,529 (71)	173 (24)	

Sobre la base de los valores promedios obtenidos, el volumen promedio de los dominios cristalinos sería del orden de τ^3. Esto es, 2.097.152 $Å^3$ y 4.096.000 $Å^3$ para el Cu_2SnS_3 y Cu_2SnSe_3, respectivamente. Considerando el volumen de la celda monoclínica de ambos materiales (514 $Å^3$ para el Cu_2SnS_3 y 536 $Å^3$ para el Cu_2SnSe_3), habría en promedio unas 4080 celdas unidades en los dominios cristalinos del Cu_2SnS_3, mientras que en los dominios cristalinos del Cu_2SnSe_3 habría unas 7640 celdas unidades.

4. CONCLUSIONES

Se utilizaron exitosamente los métodos solvotérmicos en la preparación de nanocristales de Cu_2SnS_3 y Cu_2SnSe_3, materiales pertenecientes a la familia de semiconductores del tipo I_2-IV-VI_3. Luego de numerosos intentos, se precisaron las variables experimentales que produjeron los mejores resultados. Ellas fueron: temperatura de 180°C, etilendiamina como solvente y elementos de partida previamente pulverizados. El análisis químico realizado por EDX confirmó la obtención de los compuestos en estudio, al estar los elementos presentes en la debida relación porcentual. El buen acuerdo de los máximos de difracción del patrón registrado con el reportado corroboró la obtención de las fases deseadas. El ajuste de varios máximos

de difracción de rayos-X, mediante programas de computación, permitió precisar las posiciones, alturas, áreas y el ensanchamiento a la mitad de sus alturas (*FWHM*) de cada uno de ellos. Mediante la ecuación de Scherrer se pudo estimar que, en promedio, los dominios cristalinos del Cu_2SnS_3 contienen unas 4080 celdas unidades, mientras que los del Cu_2SnSe_3 tienen unas 7640 celdas unidades, considerando el tamaño de los dominios cristalinos y su relación con el volumen de la celda monoclínica de ambos materiales.

AGRADECIMIENTOS

Los autores del presente trabajo, especialmente SAG, agradecen al Centro de Estudios Avanzados en Óptica del Departamento de Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes el apoyo logístico brindado.

5. REFERENCIAS

[1] Chen M, Gao L, *Mater. Chem. and Phys* 2005; **91**: 437-441.

[2] Zhou G-T, Wang X, Yu JC, *Cryst. Growth & Design* 2005; **5**: 1761-1765.

[3] Henshaw G, Parkin IP, Shaw GA, *J. Chem. Soc*., *Dalton Trans.* 1997; **2**: 231-236.

[3] Hu H, Mo M, Yang B, Zhang X, Li Q, Yu W, Qian Y, *J. Crystal Growth,* 2003; **258**: 106-112.

[5] Unuma H, Shigetsuka N, Masui K, Nago J, Takahashi M, *J. Amer. Ceram. Soc.* 1998; **81**: 444-446.

[6] Qian Y, *Adv. Mater.* 1999; **11**: 1101-1102.

[7] Lu Q, Hu J, Tang K, Deng B, Qian Y, Li Y, *J. Crystal Growth,* 2000; **217**: 271-273.

[8] Li Q, Ding Y, Liu X, Qian Y, *Mater. Research Bulletin,* 2001; **36**: 2649-2656.

[8] Zhang L, Liang J, Peng S, Shi Y, Chen J, *Mater. Chem. and Phys,* 2007; **106**: 296-300.

[10] Warren BE, *X-Ray Diffraction*. Dover, Toronto, Canada (1990) 251-275.

[11] Delgado GE, Mora AJ, Marcano G, Rincón C, *Mater. Res. Bull*, 2003; **38**: 1949-1955.

[12] Mogollón de Ch L, Tesis de Maestría titulada "Síntesis y Caracterización Estructural de algunos semiconductores pertenecientes al sistema Cu_2IVS_3", 1997; PIQA, Facultad de Ciencias, ULA.

[13] de Wolf PM, *J. Appl. Cryst* 1968; **1**: 108-113.

[14] Smith GS, Snyder RL, *J. Appl. Cryst* 1979; **12**: 60-65.

[15] DicVOL91, incorporado en las facilidades de Fullprof: Thierry Roisnel, J. Rodrguez-Carvajal, a program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis (May 2003) Laboratoire de Chimie du Solide et Inorganique Moleculaire, Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS), France.

[16] JADE 6.5, Materials Data Inc., 1224 Concannon Blvd. Livermore, CA 94550, 2003.