

## PROPIEDADES TÉRMICAS DEL SISTEMA $\text{CuIn}_5\text{VI}_8$ (VI= S, Te, Se)

(Thermal properties of  $\text{CuIn}_5\text{VI}_8$  SYSTEM (VI= S, Te, Se))

Recibido: 27/10/2012 Aceptado: 25/01/2013

### Durán, Larissa

Universidad del Zulia, Venezuela  
[duanlarissa@hotmail.com](mailto:duanlarissa@hotmail.com)

### Estévez, Josefa

Universidad del Zulia, Venezuela  
[jestevez1316@yahoo.es](mailto:jestevez1316@yahoo.es)

### Parra, Zulema

Universidad del Zulia, Venezuela  
[zulemap9566@yahoo.com](mailto:zulemap9566@yahoo.com)

### Vivas, María

Universidad del Zulia, Venezuela  
[mariavivas86@gmail.com](mailto:mariavivas86@gmail.com)

### Castro, Jaime

Universidad del Zulia, Venezuela  
[ercastro@yahoo.es](mailto:ercastro@yahoo.es)

### Durante, Carlos

Universidad del Zulia, Venezuela  
[durincarlos@gmail.com](mailto:durincarlos@gmail.com)

## RESUMEN

Para la fabricación de materiales con aplicaciones en la tecnología de celdas solares, las entalpías de transformación de fase son parámetros importantes, no encontrándose reportadas hasta la fecha para los compuestos del sistema  $\text{CuIn}_5\text{VI}_8$  con VI= S, Te, Se. En este trabajo se realizó el estudio de las propiedades térmicas de muestras macizas policristalinas del mencionado sistema. Las medidas de difracción de rayos X en polvo y de Análisis Térmico Diferencial (ATD),  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  y  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$  mostraron una sola fase a temperatura ambiente, con estructura cúbica spinel y tetragonal, respectivamente. Para el  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  se comprobó que posee dos fases, con estructura tetragonal y hexagonal, coexistiendo a temperatura ambiente. Los termogramas mostraron transiciones de fase que coinciden con los respectivos diagramas de fase de los sistemas pseudo-binarios  $\text{Cu}_2\text{S-In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{Te-In}_2\text{Te}_3$  y  $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$ . A través de medidas de ATD se reportan por primera vez las entalpías de transformación de fase de los compuestos  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ ,  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  y  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$ , siendo 13,31 Kcal/mol, 15,34 Kcal/mol y 27,24 Kcal/mol, respectivamente.

**Palabras claves:** Semiconductores, Difracción de rayos X, ATD, Propiedades térmicas, Entalpía de transformación.

## ABSTRACT

To fabricate materials with applications on solar cells technology, phase transition enthalpies are important parameters, not reported to date for the  $\text{CuIn}_5\text{VI}_8$  compound system with  $\text{VI}=\text{S}, \text{Te}, \text{Se}$ . In this work, we studied the thermal properties of bulk polycrystalline samples of the mentioned system. In accordance with X-ray powder diffraction and Differential Thermal Analysis (DTA) measurements,  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  and  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$  showed one phase at room temperature, with cubic spinel and tetragonal structure, respectively.  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  showed two phases, with tetragonal and hexagonal structure, coexisting at room temperature. The thermograms showed phase transitions in good agreement with the phase diagrams of  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{In}_2\text{Te}_3$  and  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$  pseudo-binary systems. Using DTA measurements, the phase transition enthalpies of  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ ,  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  and  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$  compounds are reported for the first time, with 13,31 Kcal/mol, 15,34 Kcal/mol y 27,24 Kcal/mol, respectively.

**Keywords:** Semiconductors, X-ray diffraction, DTA, thermal properties, Transition enthalpy.

## INTRODUCCIÓN

Los compuestos de la familia  $\text{CuIn}_5\text{VI}_8$ , tales como  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ ,  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  y  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$ , han sido estudiados por diversos investigadores debido a sus interesantes propiedades físicas, las cuales hacen de ellos materiales ideales para la fabricación de dispositivos opto-electrónicos y para conversión fotovoltaica debido a su eficiencia.

Los compuestos I-III<sub>5</sub>-VI<sub>8</sub> tienen la deficiencia de un catión con respecto a los aniones, ellos son llamados Compuestos de Vacancia Ordenada (CVO) -en inglés: Ordered Vacancy Compounds (OVC)-. De acuerdo a la regla de Grimm-Sommerfeld, estos compuestos de deficiencia catiónica (relación catión/anión = 0.75, relación electrón de valencia/átomo = 4.57) no tienen una estructura completamente tetraédrica (Paorici, Zanotti y Gastaldi, 1979).

Por su parte, Zhang, Wei y Zunger (1997) han identificado un sistema semiconductor, calcopirita ternaria del tipo  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{X}_2^{\text{VI}}$  ( $\text{CuInSe}_2$ ), donde los arreglos ordenados de pares de defectos pueden formarse exotérmicamente aun a bajas temperaturas. También han mostrado que los defectos de pares donador-aceptor ( $2\text{V}_{\text{Cu}^{-1}} + \text{In}_{\text{Cu}^{2+}}$ ) y ( $2\text{Cu}_{\text{In}^{-2}} + \text{In}_{\text{Cu}^{2+}}$ ) en este compuesto ternario tienen, bajo ciertas condiciones, energías de formación particularmente bajas.

Ellos establecieron que la formación y estabilidad de los compuestos  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ ,  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ ,  $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$  y  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Se}_9$ , se originan de la repetición de una unidad simple de ( $2\text{V}_{\text{Cu}^{-1}} + \text{In}_{\text{Cu}^{2+}}$ ) por cada n unidades de  $\text{CuInSe}_2$ . Lo anterior queda representado por la expresión  $\text{Cu}_{n-3}\text{In}_{n+1}\text{Se}_{2n}$  con n entre 4 y 11 (Zhang, Wei y Zunger, 1997).

Por analogía, la formación de CVO en el lado rico en indio de los sistemas  $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{In}_2\text{Te}_3$  y  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$  estaría basada en el estudio de la física de defectos del  $\text{CuInTe}_2$  y del  $\text{CuInS}_2$ .

Los compuestos con estructura laminar, como el  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  y el  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ , siguen siendo compuestos atractivos de investigación básica y aplicada debido a sus propiedades físicas anisotrópicas y sus aplicaciones en el desarrollo de fotodetectores, de interruptores y de dispositivos fotovoltaicos (Haeuseler y otros, 2001).

En tal sentido en esta investigación se pretende estudiar las propiedades térmicas de la familia de compuestos  $\text{CuIn}_5\text{VI}_8$  (VI=S, Se y Te), a través del análisis térmico diferencial (ATD). A su vez, se determinan las entalpías de transformación de fase que hasta el presente no han sido reportadas para ninguno de los compuestos semiconductores ternarios  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ ,  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  y  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$ .

### DETALLES EXPERIMENTALES

Para la obtención de las aleaciones se seleccionó la técnica de síntesis directa a partir de la mezcla estequiométrica de los elementos constituyentes. Para esto, los elementos pesados en cantidades estequiométricas se introdujeron en cápsulas de cuarzo grafitadas por pirólisis con acetona, las cuales fueron posteriormente selladas a  $\sim 10^{-6}$  torr.

Para la fusión se utilizaron hornos verticales y un programa de crecimiento o síntesis controlado automáticamente. Manteniendo un volumen libre en las cápsulas lo suficientemente grande se previene que las presiones de vapor sean un inconveniente.

Por otro lado, aumentando lentamente la temperatura desde algunos grados por debajo del punto de fusión de los elementos del grupo VI, se controlan las posibles reacciones exotérmicas de este elemento con los elementos del grupo III. Las aleaciones fueron crecidas en la Sección de Crecimiento de Cristales del Laboratorio de Ciencia de Materiales del Departamento de Física, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia.

La difracción de rayos X en polvo del  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  se llevó a cabo en el Centro de Difracción Nacional de la Universidad de Los Andes, utilizando un equipo Siemens D5000 con ánodo de cobre ( $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ ) y geometría Bragg-Brentano. Se midió en el intervalo de  $2\theta$  entre  $5^\circ$  y  $100^\circ$  con un paso de  $0.02^\circ$ , mientras que el tiempo de toma de medidas fue de 15,0 seg/paso. Para procesar el difractograma se utilizó el sistema de interfaz gráfico de Winplotr, que incluye el programa Treor 90 necesario para indexar cada una de las líneas del difractograma del  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ .

La difracción de rayos X en polvo de los semiconductores  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  y  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$  se llevó a cabo en el Instituto Zuliano de Investigaciones Tecnológicas (INZIT), utilizando un difractómetro de polvo marca Bruker, modelo D8 Focus. Para procesar los difractogramas se utilizó un programa de indexación basado en GWBASIC.

Para estudiar las propiedades térmicas, transiciones de fase y punto de fusión de los compuestos estudiados, se realizó el Análisis Térmico Diferencial utilizando un equipo Shimadzu, modelo DTA 50, dotado con termopares Platino-Platino/10 % Rodio, controlado por un computador por medio del software TA-60WS y polvo de alúmina ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) como material de referencia inerte.

Las muestras fueron previamente encapsuladas al vacío para evitar la pérdida del material a altas temperaturas. Antes de proceder a realizar los termogramas de cada una de los compuestos que conforman el sistema  $\text{CuIn}_5\text{Vl}_8$  fue necesario realizar previamente la calibración del equipo, la cual fue realizada siguiendo estrictamente el procedimiento establecido por el fabricante.

Para verificar dicha calibración se procedió a realizar los termogramas de un conjunto de cinco metales puros como son oro, plata, plomo, estaño y zinc a velocidades de 10, 15 y 20 °C/min (Tabla 1). La determinación de las temperaturas de transición de fase de la familia de semiconductores  $\text{CuIn}_5\text{Vl}_8$  se realizó con la ayuda del programa TA60, leyendo las temperaturas onset (máximo cambio en la señal) asociadas a los máximos (enfriamiento) y mínimos (calentamiento) de las primeras derivadas de las señales de ATD para las distintas corridas registradas a 10, 15 y 20 °C/min.

Para determinar las temperaturas asociadas a cada transición de fase se realizó la extrapolación a 0 °C/min de los datos obtenidos de los termogramas. Con respecto a las entalpías de transformación de fase, se usó el área contenida en los picos de la señal de ATD para estimar el valor de  $\Delta H$ , usando una curva de calibración que provee un factor para convertir esta área en energía.

En el transcurso de una reacción (transición), el calor entrando en la muestra desde el entorno durante un intervalo infinitesimal de tiempo ( $dt$ ) es igual a la suma de la entalpía de transformación de la muestra ( $dH$ ) y del cambio en la temperatura de la muestra ( $dT_s$ ) multiplicado por la capacidad calorífica de la muestra ( $C_s$ ):

$$K(T_b - T_s)dt = dH + C_s dT_s \quad (1)$$

donde  $T_b$  es la temperatura del entorno y  $K$  es el coeficiente de transferencia de calor en  $\text{cal K}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Simultáneamente, para la referencia inerte se tiene:

$$K(T_b - T_r)dt = C_r dT_r \quad (2)$$

Restando miembro a miembro las ecuaciones anteriores y arreglando queda:

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} &= -K\Delta T - C_s \frac{d\Delta T}{dt} - \frac{dT_r}{dt} (C_s - C_r) \\ \frac{dH}{dt} &= -K\Delta T - C_s \frac{d\Delta T}{dt} - \beta (C_s - C_r) \end{aligned} \quad (3)$$

donde  $\Delta T = (T_s - T_r)$  y  $\beta = dT_r/dt$  es la velocidad de calentamiento. La ecuación 2 representa el modelo de Gray. Cuando las capacidades caloríficas de la muestra y la referencia se suponen iguales y constantes se tiene el modelo de Borchardt-Daniels (Borchardt y Daniels, 1957):

$$dH = -K\Delta T dt - C d\Delta T \quad (4)$$

Así, el valor de  $\Delta H$  viene dado por:

$$\Delta H = \int_{t=0}^{t=\infty} dH(t) = -K \int_0^{\infty} \Delta T dt - C(\Delta T_{t=\infty} - \Delta T_{t=0}) \quad (5)$$

Si las respuestas  $\Delta T$  del ATD antes y después de la transformación son iguales, resulta:

$$\Delta H = -K \int_0^{\infty} \Delta T dt = -KA \quad (6)$$

Quedando demostrado que el área de un pico de ATD provee un estimado de  $\Delta H$ , independientemente de la velocidad de calentamiento o enfriamiento. La determinación del área  $A$  del pico, y por tanto la evaluación de  $\Delta H$ , puede venir afectada por una serie de condiciones experimentales que pueden ser fuentes de error. En concreto, no siempre se cumple que los valores de  $\Delta T$  antes y después de la transformación sean iguales, es decir,  $\Delta T_{t=\infty} - \Delta T_{t=0} = \Delta T_0 \neq 0$ . Este desplazamiento de la línea base puede llevar a un serio error en el cálculo de  $\Delta H$ .

Un método más preciso de tratamiento de la señal calorimétrica para el cálculo de  $\Delta H$  se apoya en el trabajo realizado por Clavaguera; Clavaguera y Fontana (1998) que permite utilizar un programa iterativo para calcular  $\Delta H$  a partir de la descomposición de una señal de DSC (Differential Scanning Calorimetry) en el aporte de la transición propiamente dicha y en el aporte debido a  $\Delta C$ , el cual es el cambio en la capacidad calorífica de la muestra.

Estas consideraciones permiten elaborar un método de cálculo de la parte de la señal de DTA que, por integración, conduce a  $\Delta H$ . Para ello, es conveniente primero reescribir las ecuaciones en términos de la fracción de muestra transformada,  $f$ , y de la velocidad de transformación,  $df/dt$ , se tiene:

$$dH/dt = \Delta H df/dt \quad (7)$$

$$C_{s,t} - C_{s,t=0} = f\Delta C \quad (8)$$

$$Kd|\Delta T_t|/dt \gg d^2H/dt^2 \approx \Delta H d^2f/dt^2 \quad (9)$$

ya que, en primera aproximación,  $K(|\Delta T_t| - |\Delta T_{t=0}|) \approx dH/dt$  (ecuación 6). Rehaciendo el cálculo con las consideraciones anteriores queda:

$$K(|\Delta T_t| - |\Delta T_{t=0}|) = \Delta H \frac{df}{dt} + f\beta\Delta C - (C_{s,t=0} + f\Delta C) \frac{\Delta H}{K} \frac{d^2f}{dt^2} \quad (10)$$

Si se desconoce el valor de  $C_{s,t=0}$ , o se quiere simplificar el programa iterativo, se puede despreciar el tercer término de la suma en la ecuación (10), obteniéndose el valor de  $\Delta H$  con una precisión intermedia.

Así, el valor de  $\Delta H$  viene dado directamente por la expresión:

$$\Delta H = \int_{t=0}^{t=\infty} [K(|\Delta T_t| - |\Delta T_{t=0}|) - \beta f \Delta C] dt \quad (11)$$

El valor de  $K$  depende principalmente de parámetros propios del aparato (geometría del aparato y conductividad térmica del portamuestra), y por tanto puede determinarse por calibración del sistema con materiales conocidos. La calibración debe hacerse en un rango amplio de temperatura, ya que  $K$  depende de la temperatura, aunque usualmente se toma como constante en el rango de temperaturas de un pico de ATD bien definido como es el caso de los picos de fusión de los metales.

La calibración del aparato se realizó utilizando los termogramas de Sn, Pb, Zn, Ag y Au registrados a 10, 15 y 20 °C/min. Para cada metal y cada velocidad se calculó el área. Como área del pico de fusión de cada metal se tomó el promedio de las áreas obtenidas en cada velocidad de calentamiento.

La  $K$  asignada a la temperatura de fusión de cada metal se calculó dividiendo el calor de fusión reportado entre el área del pico de fusión, multiplicando por la masa del metal. La Tabla 1 muestra los valores de  $K$ , los cuales han sido ajustados a una expresión analítica en la Figura 1. Una vez conocida  $K$ , se aplica el programa iterativo a los termogramas de las muestras para obtener  $A$  y luego la ecuación (6) para calcular  $\Delta H$ .

El proceso de iteración para evaluar  $A$  se inicia indicando al programa los puntos inicial ( $y_0, t_0$ ) y final ( $y_f, t_f$ ), este calcula  $h_\infty$  y define una línea recta entre ambos puntos, en base a la cual calcula el área total y las áreas parciales y con estas la fracción transformada  $f$  en cada instante  $t_i$  (ver Figura 2). El conjunto de puntos ( $f_i, h_\infty, t_i$ ) así generados constituye una nueva línea base, volviendo a repetirse el cálculo. El proceso de iteración continúa hasta que la variación en el área total es menor del 0.01%.

## RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

Los patrones de difracción de los compuestos semiconductores ternarios  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ ,  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$  y  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  se muestran en la Figura 3. Del análisis se observa para el  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  la presencia de una sola fase con estructura cúbica spinel, con valor para celda unitaria de  $a=10.6902 \text{ \AA}$  y  $V=1221.71 \text{ \AA}^3$ , coincidiendo con lo reportado por Usujima y otros (1981).

En cuanto al  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$  se observa una sola fase con estructura tetragonal, con parámetros de red de  $a = 6.142876 \text{ \AA}$  y  $c = 12.26475 \text{ \AA}$ , tal como ha sido reportado anteriormente Rincón y otros (2000). Con respecto al  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  se observó la presencia de dos fases coexistiendo, una con estructura hexagonal y otra con estructura tetragonal.

Para la estructura tetragonal se obtuvieron como parámetros de red  $a = 5.731837 \text{ \AA}$  y  $c = 11.53095 \text{ \AA}$ , mientras que para la estructura hexagonal se obtuvieron los siguientes parámetros de red,  $a = 4.018668 \text{ \AA}$  y  $c = 16.3385 \text{ \AA}$ , coincidiendo con otros autores (Duran y otros, 2003; Duran y otros, 2009).

Algunos termogramas de los compuestos semiconductores ternarios  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ ,  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$  y  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  se muestran en las figuras 4-6, respectivamente. Las transiciones de fase y sus temperaturas asociadas (Tabla 2) obtenidas están en buen acuerdo con los diagramas de fase de las secciones pseudo-binarias  $\text{Cu}_2\text{S-In}_2\text{S}_3$  (Rogacheva, 1996),  $\text{Cu}_2\text{Te-In}_2\text{Te}_3$  (Palatnik y Rogacheva, 1967) y  $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$  (Stanbery, Chang y Anderson, 1997).

El compuesto  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  empieza a solidificar alrededor de  $1091 \text{ }^\circ\text{C}$  y termina alrededor de  $1071 \text{ }^\circ\text{C}$ , rango de temperatura en el cual se observa la coexistencia de la fase cúbica con el líquido, en contraposición con lo observado en el diagrama de fase del sistema  $\text{Cu}_2\text{S-In}_2\text{S}_3$  (Rogacheva, 1996) que muestra fusión congruente de la fase cúbica.

Esto puede deberse a desviaciones estequiométricas hacia el lado rico en Cu. Este compuesto no presenta ningún otro tipo de transición termodinámica, coincidiendo con lo reportado por otros autores (Usujima y otros, 1981; Rogacheva, 1996 y Bodnar y otros, 1998)

Con respecto al  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$ , se observa una transición solido-solido entre  $648$  y  $675 \text{ }^\circ\text{C}$  y solidificación entre  $681$  y  $694 \text{ }^\circ\text{C}$ . En el diagrama de fases del sistema  $\text{Cu}_2\text{Te-In}_2\text{Te}_3$  (Palatnik y Rogacheva, 1967) se observa que una fase tetragonal ordenada  $\epsilon$  se transforma en otra fase desordenada  $\delta$  a  $680 \text{ }^\circ\text{C}$  fundiendo esta última entre  $730$  y  $780 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Para el  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  se observa que comienza a fundir alrededor de  $881 \text{ }^\circ\text{C}$ , presentándose una transición de fase alrededor de  $901 \text{ }^\circ\text{C}$ , la cual correspondería a la fase hexagonal inestable pasando a la fase tetragonal o fundiendo directamente, coexistiendo con el líquido hasta alcanzar los  $960 \text{ }^\circ\text{C}$ , donde funde completamente. El diagrama de fases del sistema pseudo binario  $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$  de Stanbery, Chang y Anderson (1997) muestra que el  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  funde entre  $880$  y  $940 \text{ }^\circ\text{C}$ , rango de temperatura en la cual coexisten las fases hexagonal, tetragonal y líquida.

Una vez determinadas las temperaturas de fusión de los semiconductores  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ ,  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$  y  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  (Tabla 2) y conociendo el valor de K correspondiente a cada una de estas temperaturas (Tabla 1) se procedió con la ayuda de un programa iterativo a determinar las áreas correspondientes a las transiciones propiamente dichas, excluyendo el aporte debido a  $\Delta C$  (ecuación 11) con la generación de una nueva línea base.

Las Figuras 7-9 muestran las curvas que genera el programa, observándose la nueva línea base que permite calcular el área bajo la curva y así determinar las entalpías usando la ecuación (6). La Tabla 3 presenta las entalpías de los compuestos semiconductores estudiados.

Para el semiconductor  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ , la entalpía encontrada es la de fusión, debido a que los termogramas mostraron un solo pico bien definido. Los compuestos  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$  y  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  muestran en los termogramas picos superpuestos. Aunque es posible ver los máximos y mínimos de las derivadas correspondientes a los procesos que ocurren tanto en el calentamiento como en el enfriamiento, resulta difícil determinar las áreas de cada una de las transiciones involucradas.

Por esto, se optó por realizar el cálculo de un área total, es decir, el área de todos los procesos que ocurren sin hacer distinción de estos. Así, la entalpía obtenida para estos dos compuestos es la entalpía total de transformación. Las entalpías de fusión de los compuestos tetragonales  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuInSe}_2$  y  $\text{CuInTe}_2$ , reportadas por Matsushita, Endo e Irie (1991) son 15,8 Kcal/mol, 21,2 Kcal/mol y 26,6 Kcal/mol, respectivamente.

Estas aumentan con el tamaño del anión. En el caso de los compuestos estudiados, la entalpía total de transformación del compuesto tetragonal  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  es menor que la entalpía total de transformación del también tetragonal  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$ . Por su parte, el  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  no tiene estructura tetragonal, quedando fuera de este patrón.

## CONCLUSIONES

Se determinó que el semiconductor  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  posee una estructura cúbica spinel, cuyo parámetro de red es  $a = 10.690 \text{ \AA}$ . Se comprobó que el  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$  posee una estructura tetragonal, cuyos parámetros de red son  $a = 6.142876 \text{ \AA}$  y  $c = 12.26475 \text{ \AA}$ . Los resultados de difracción de rayos-X en polvo, mostraron que a temperatura ambiente la muestra del  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  presenta dos fases, una tetragonal con parámetros de red  $a = 5.731837 \text{ \AA}$  y  $c = 11.53095 \text{ \AA}$ , y otra hexagonal cuyos parámetros de red son  $a = 4.018668 \text{ \AA}$  y  $c = 16.3385 \text{ \AA}$ .

El  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  es un compuesto que funde completamente alrededor de  $1091 \text{ }^\circ\text{C}$  y no presenta ningún otro tipo de transición termodinámica.  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$  es un compuesto que no funde congruentemente, debido a que tiene un cambio sólido-sólido entre los  $648$  y  $675 \text{ }^\circ\text{C}$  y funde completamente entre  $681$  y  $694 \text{ }^\circ\text{C}$ .

El  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  es un material que comienza a fundir alrededor de  $881 \text{ }^\circ\text{C}$ , presenta una transición alrededor de  $901 \text{ }^\circ\text{C}$ , la cual puede corresponder a la fase hexagonal inestable pasando a la fase tetragonal al mismo tiempo que ambas fases funden y coexisten con el líquido, terminando de fundir a los  $960 \text{ }^\circ\text{C}$ .

En los termogramas del  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  no se pudieron observar picos separados, por lo que se calculó la entalpía total de las transformaciones presentes, lo que evidencia la energía total involucrada en todos los procesos; para este material la entalpía total es de  $13,31 \text{ Kcal/mol}$ . Para el  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  la entalpía de transformación encontrada es  $15,34 \text{ Kcal/mol}$ , correspondiendo a la fusión.

Se determinó que la entalpía total de transformación para el  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$ , sin descomponer los procesos involucrados, es de  $27,24 \text{ Kcal/mol}$ . Con estos resultados se puede concluir señalando que la fortaleza del enlace In-VI en el sistema  $\text{CuIn}_5\text{VI}_8$  crece

con la sustitución  $\text{Se} \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{Te}$ , en ese orden de sustitución. El conocimiento de las entalpías da un estimado de la energía necesaria para fabricar los materiales estudiados a gran escala.

### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por FONACIT (contrato número 201100542) y CONDES-LUZ (contratos numero CC-0313-11 y CC-0089-12).

### REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Bodnar, I., Kudritskaya, E., Polushina, I., Rud, V. y Rud, Y. (1998). Physical Properties of  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{In}_5\text{S}_8$  Single Crystals and Related Surface-Barried Structure. Semiconductors. Vol 32, Núm 9, Pp. Pp. 933-936.
- Borchardt, H. y Daniels, F. (1957). The application of differential thermal analysis to the study of reaction kinetics. Journal of American Chemical Society. Vol. 79, Pp. 41-46.
- Clavaguera, N.; Clavaguera, M.; y Fontana, M. (1998). Accuracy in the experimental calorimetric study of the crystallization kinetics and predictive transformation diagrams: Application to a Ga-Te amorphous alloy. Journal Materials Research. Vol. 13, Núm. 3, P.p 744-753.
- Duran, L.; Guerrero, C.; Hernández, E.; Delgado, J.; Contreras, J.; Wasim, S. y Durant, C. (2003). Structure, optical and electrical properties of  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  and  $\text{CuGa}_5\text{Se}_8$ . Journal of Physics and Chemistry of Solids. Vol. 64, Pp. 1907-1910.
- Duran, L.; Naranjo, J.; Fermín, J. y Durante Rincón, C. A. (2009). Optical properties of  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  and  $\text{CuGa}_5\text{Se}_8$  from ellipsometric measurements. Materials Chemistry and Physics. Vol. Pp. 73-77.
- Durante, C. (1998). Crecimiento, caracterización y propiedades ópticas de los sistemas  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$  Y  $\text{CuIn}_x\text{Al}_{1-x}\text{Se}_2$ . Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Barcelona. España.
- Haeuseler, H.; Elitok, E.; Memo, A. y Osnowsky, A. (2001). Materials with Layered structures XI: X-Ray power diffraction investigations in the systems  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ - $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  and  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$ - $\text{AgIn}_5\text{Se}_8$ . Materials Research Bulletin. Vol. 36, Pp. 737-745.
- Matsushita, H., Endo, S. and Irie, T. (1991). Thermodynamical properties of I-III-VI<sub>2</sub>-Group chalcopyrite semiconductors. Japanese Journal of Applied Physics. Vol. 30, Núm. 6, Pp. 1181-1185.
- Palatnik, L. y Rogacheva, E. (1967). Phase diagrams and structure of some semiconductor  $\text{A}_2\text{C}^{\text{VI}}\text{-B}_2\text{C}^{\text{VI}}$  Alloys. Soviet Physics-Doklady. Vol. 12, Núm. 5, Pp. 503-506.

- Paorici, C.; Zanotti, L. y Gastaldi, L. (1979). Preparation and structure of the  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  single-crystalline phase. *Materials Research Bulletin*. Vol. 14, Pp. 469-472.
- Rincón C.; Wasim S.; Marín G.; Hernández E.; Delgado J. y Galibert J. (2000). Raman spectra of  $\text{CuInTe}_2$ ,  $\text{CuIn}_3\text{Te}_5$ , and  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$  ternary compounds. *Journal of Applied Physics*. Vol. 88, Núm. 6, Pp. 3439-3444.
- Rogacheva, E. (1996). Phases relations in chalcopyrite materials. *Crystal Research and Technology*. Vol. 31, Pp. 1-10.
- Stanbery, B; Chang, C. y Anderson, T. (1997). Engineered phase inhomogeneity for CIS device optimization. Institute of Physics Publishing. Conference series- institute of physics 152, Section H, Pp. 915-922.
- Usujima, A.; Takeuchi, S.; Endo, S. e Irie, T. (1981). Optical and electrical properties of  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  and  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  single crystals. *Japanese Journal of Applied Physics*. Vol. 20, Núm. 7, Pp. 500-502.
- Zhang; S., Wei, S. y Zunger, A. (1997). Stabilization of ternary compounds via ordered arrays of defect pairs. *Physical Review Letters*. Vol. 78, Núm. 21, Pp. 4059-4062.

## TABLAS Y FIGURAS

Tabla 1. Calibración del aparato de ATD

Material	Temp. Fusión Reportada (°C)	Temp. Calent. (°C)	Temp. Enfriam. (°C)	Área Promedio (μVs)	masa (mg)	ΔH <sub>f</sub> (Cal/g)	K (Cal/μVs)
Estaño	231,80	234,01	233,76	1572,91	36,7	14,15	3,30E-4
Plomo	327,00	324,39	318,03	595,39	38,5	5,54	3,58E-4
Zinc	419,53	416,27	410,42	2521,02	43,0	26,77	4,57E-4
Plata	961,78	969,01	969,03	1142,07	39,1	25,00	8,56E-4
Oro	1064,18	1058,76	1056,10	667,40	41,0	15,22	9,35E-4

Fuente: elaboración propia.

Tabla 2. Temperaturas de calentamiento y enfriamiento extrapoladas a 0°C/min para compuestos semiconductores ternarios CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>, CuIn<sub>5</sub>Te<sub>8</sub> y CuIn<sub>5</sub>Se<sub>8</sub>

Compuestos Semiconductores	Temperatura de calentamiento (°C)			Temperatura de enfriamiento (°C)		
CuIn <sub>5</sub> S <sub>8</sub>	1071			1091		
CuIn <sub>5</sub> Te <sub>8</sub>	648	681		694	675	
CuIn <sub>5</sub> Se <sub>8</sub>	881	908	955	960	901	860

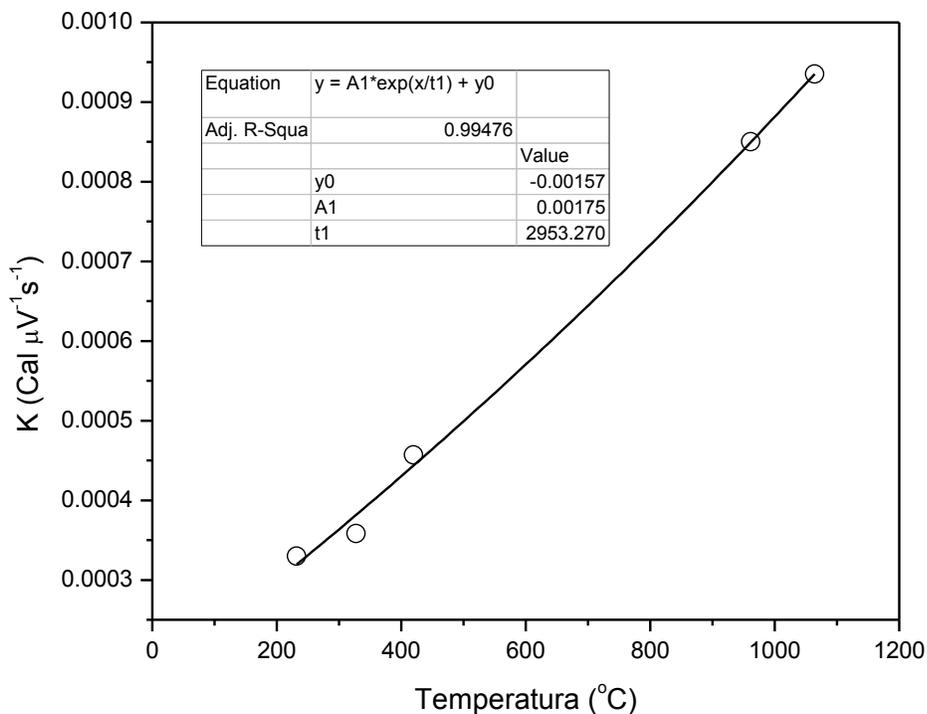
Fuente: elaboración propia.

Tabla 3. Entalpías para los compuestos semiconductores ternarios

Compuesto	Masa (mg)	Área promedio (μVs)	Punto de fusión (°C)	K (CalμV <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	ΔH (Kcal/mol)
CuIn <sub>5</sub> Se <sub>8</sub>	78,5	965,45	960	8,52E-4	13,31
CuIn <sub>5</sub> S <sub>8</sub>	70,0	1248,91	1091	9,62E-4	15,34
CuIn <sub>5</sub> Te <sub>8</sub>	35,2	897,65	694	6,44E-4	27,24

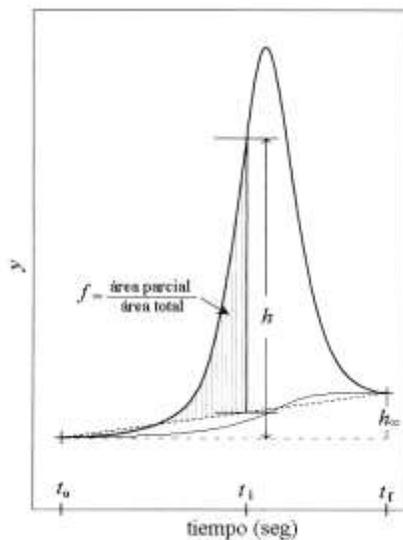
Fuente: elaboración propia.

**Figura 1. Coeficiente de transferencia de calor del aparato de ATD**



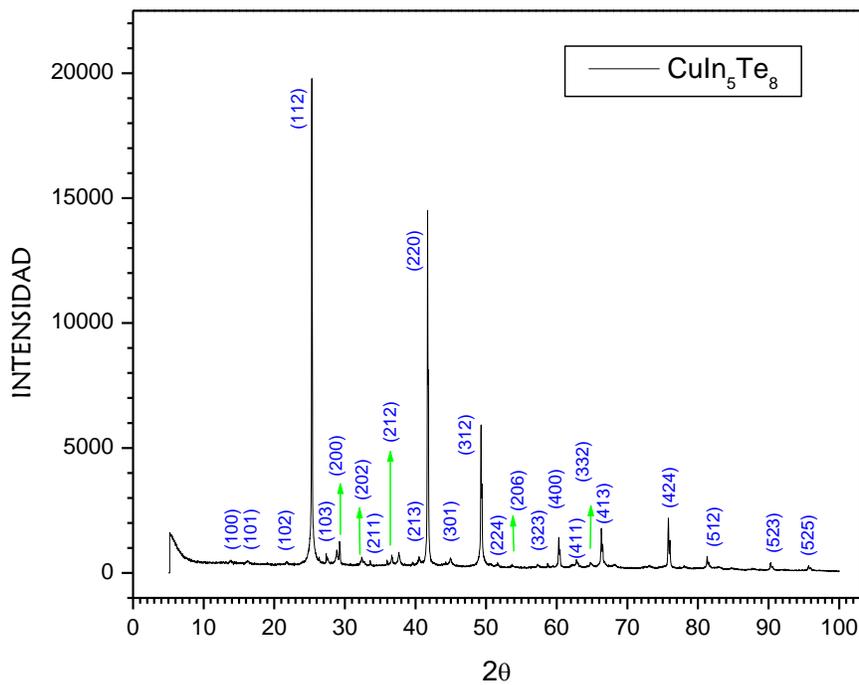
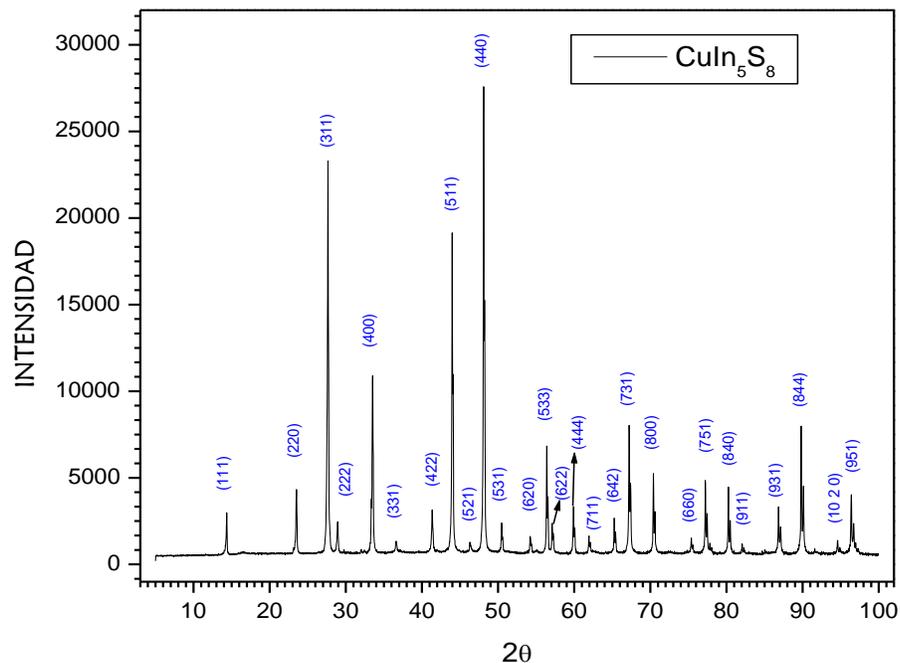
Fuente: elaboración propia.

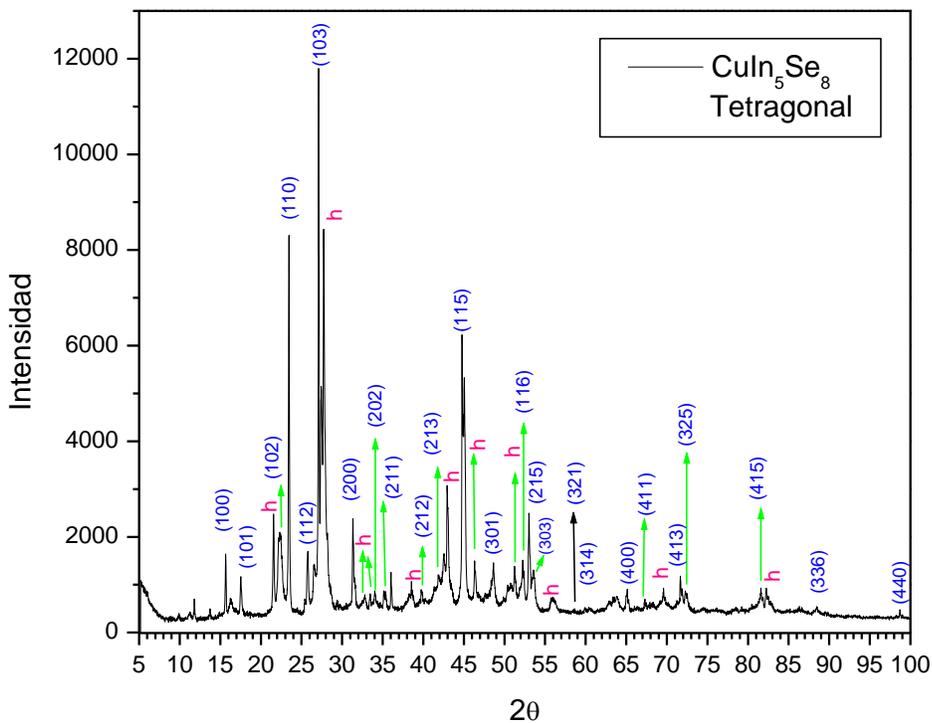
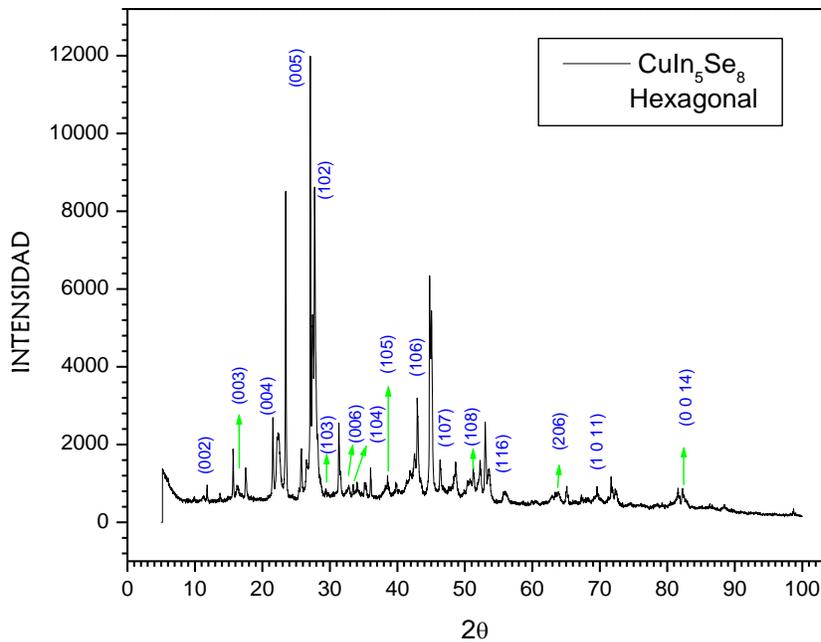
**Figura 2. Representación gráfica del funcionamiento del programa iterativo para calcular A**



Fuente: Durante (1998).

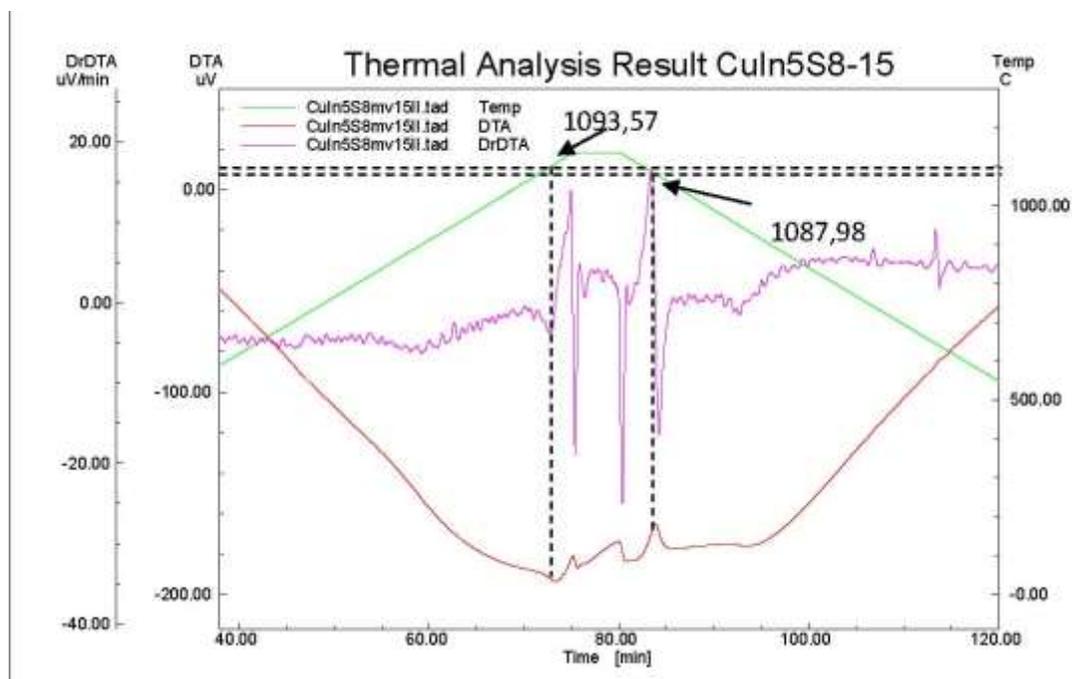
**Figura 3. Patrones de difracción de los compuestos semiconductores ternarios  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ ,  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$  y  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ .**





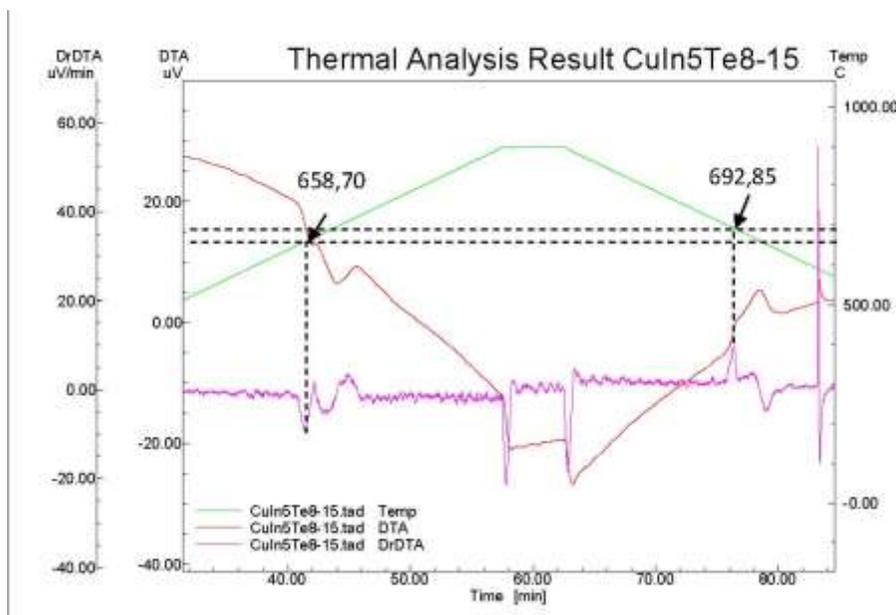
Fuente: elaboración propia.

**Figura 4. Termograma del  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  a  $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$**



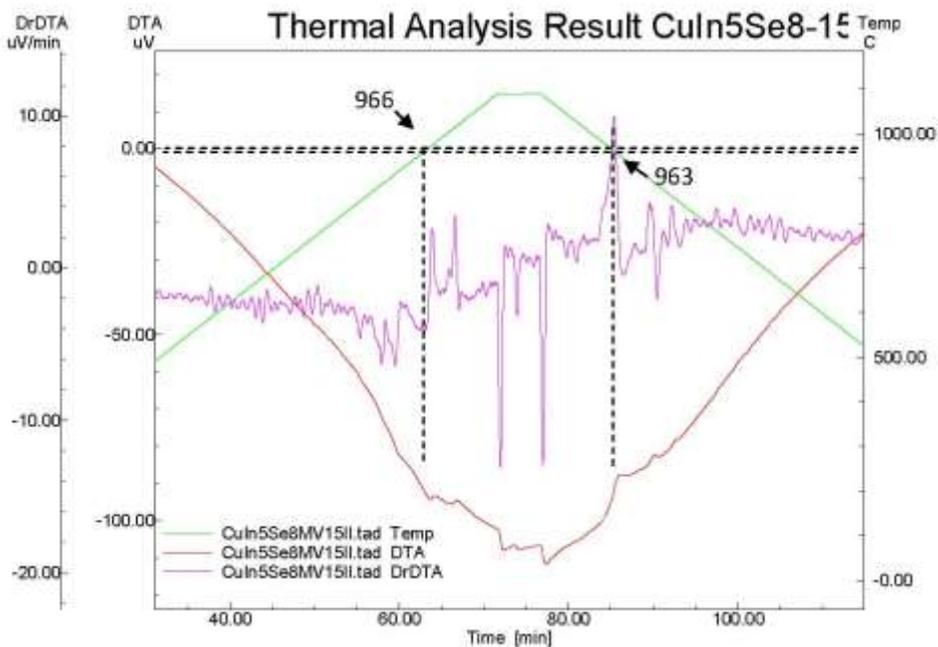
Fuente: elaboración propia.

**Figura 5. Termograma del  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$  a  $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$**



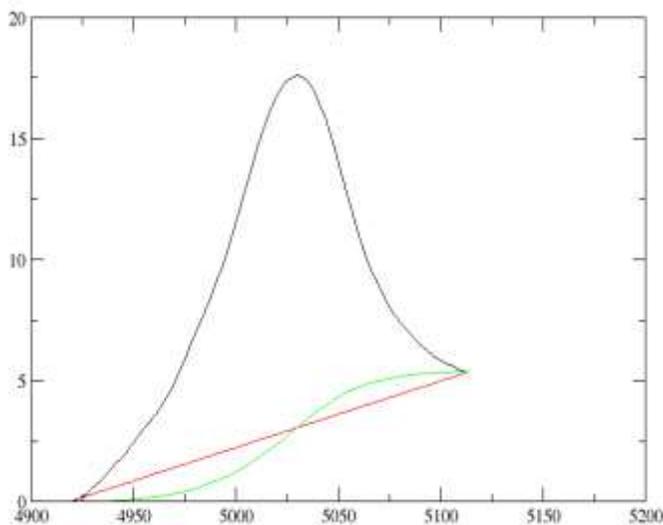
Fuente: elaboración propia.

**Figura 6. Termograma del  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  a  $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$**



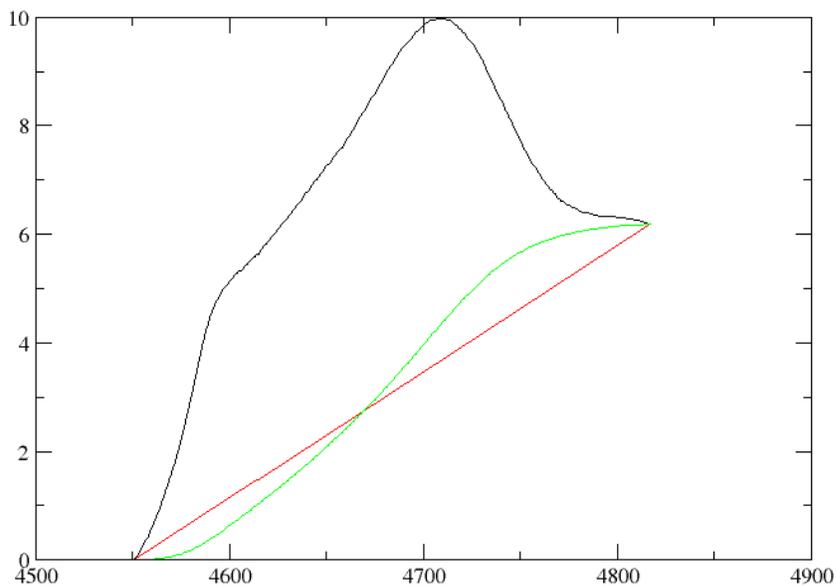
Fuente: elaboración propia.

**Figura 7. Pico de enfriamiento del  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  a  $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .**



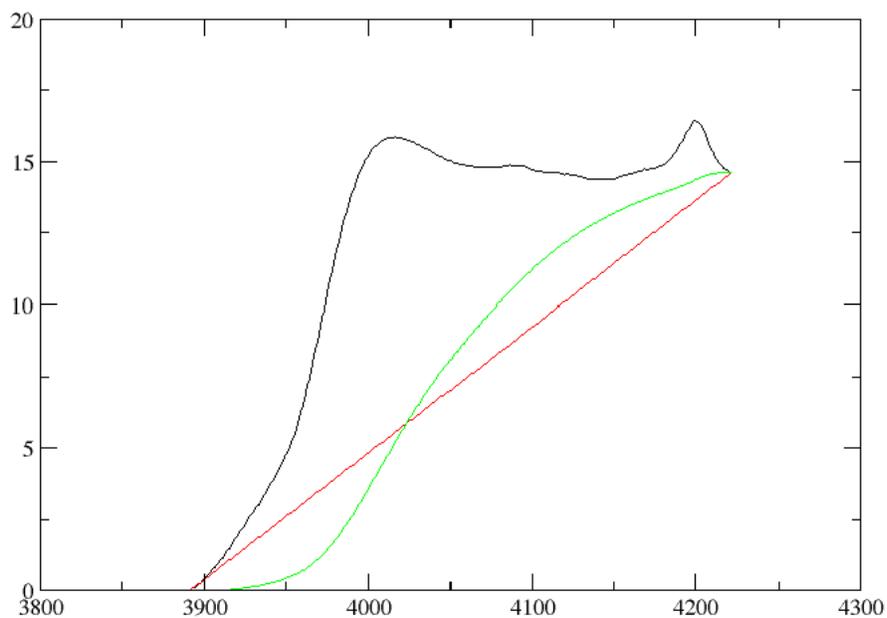
Fuente: elaboración propia.

**Figura 8. Pico de enfriamiento del  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$  a  $15\text{ }^\circ\text{C/min}$**



Fuente: elaboración propia.

**Figura 9. Pico de enfriamiento del  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  a  $20\text{ }^\circ\text{C/min}$**



Fuente: elaboración propia.