

## Síntesis y caracterización estructural de aleaciones bimetalicas cobre-selenio obtenidos mediante las técnicas microondas y mecosíntesis

A. Guzmán D.<sup>1</sup>, E. Jimenez P.<sup>2</sup>, C. Landauro S.<sup>3</sup>, M. Pillaca Q.<sup>4</sup>

(Recibido 7/06/2015 / Aceptado 8/07/2015)

### RESUMEN

En los últimos años las nanopartículas bimetalicas de seleniuro de cobre han llamado mucho el interés debido a su amplia aplicación en diferentes campos de la electrónica, dispositivos ópticos y electroópticos, entre otros. En este trabajo se describe dos métodos para la preparación de aleaciones bimetalicas cobre-selenio, que son las técnicas de molienda mecánica y microondas. El primer método realizado por molienda a partir de selenio y cobre en polvo durante 12 horas. Por otra parte el segundo método fue por la técnica de microondas. Para ello a una solución de sulfito de sodio se le añadió selenio en polvo, esta mezcla fue sometida a radiación microonda al 40% formando así el selenosulfato de sodio para luego agregarle acetato de cobre manteniendo la proporción Cu: Se (1:1) y se sometió a irradiación al 40%. Se obtuvo un precipitado de color negro el cual fue secado. Adicionalmente, se realizaron otros cambios en la proporción Cu:Se para 2:1 y 3:2. Luego se realizó el tratamiento térmico para la muestra sintetizada por la vía química calentándolo durante aproximadamente dos horas a 800 °C. Los productos obtenidos fueron caracterizados mediante DRX, FRX. A los difractogramas obtenidos se les realizó el refinamiento Rietveld utilizando el programa MAUD 2.33 y se utilizaron los programas DppMCA 1.0.0.16 y PyMCA 4.7.4 para tratar los datos obtenidos por el espectro de fluorescencia de rayos X.

**Palabras clave:** Mecanosíntesis, seleniuro de cobre, aleaciones bimetalicas, microondas.

## Synthesis and structural characterization of copper- selenium alloys bimetallic obtained through the techniques microwave and mecosynthesis

### ABSTRACT

In recent years bimetallic copper selenide nanoparticles have attracted much interest due to their wide application in different fields of electronics, optical and electro-optical devices, among others. In this paper two methods for the preparation of bimetallic copper-selenium alloys, which are mechanical milling techniques described and microwave. The first method by grinding from selenium and copper powder for 12 hours. Moreover the second method was by microwave technique. To this a solution of sodium sulfite was added selenium powder, this mixture was subjected microwave radiation 40% thus forming selenosulfate sodium and then add copper acetate keeping the Cu ratio: Se (1: 1) and He subjected to irradiation to 40%. One black precipitate which was obtained was dried. Is 2: 1 and 3: 2 Additionally, other Cu ratio changes were made. The heat treatment for the sample chemically synthesized by heating for about two hours at 800 ° C was then performed. The products obtained were characterized by XRD, XRF. A diffractograms obtained was performed using the Rietveld refinement program MAUD 2.33 and DppMCA 1.0.0.16 and 4.7.4 PROGRAMS PyMCA used to treat the spectrum data obtained by X-ray fluorescence.

**Keywords:** Mechanosynthesis, copper selenide, bimetallic alloys, microwave.

1 Laboratorio de Química Cuántica y Nuevos Materiales (LQCNM), Facultad de Química e Ing. Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos. E-mail: aldo.guzman@unsmm.edu.pe

2 Facultad de Química e Ing. Química. UNMSM. E-mail: nhk1997@hotmail.com

3 Laboratorio de Cristalografía y Rayos X. Facultad de ciencias Físicas. UNMSM. E-mail: clandauros@unsmm.edu.pe

4 Laboratorio de Cristalografía y Rayos X, Facultad de ciencias Físicas, UNMSM. E-mail: mirthapq@gmail.com

## I. INTRODUCCIÓN

Las aleaciones bimetálicas de seleniuro de cobre han llamado mucho el interés debido a su amplia aplicación en diferentes campos de la electrónica, dispositivos ópticos y electroópticos, entre otros [1]. El seleniuro de cobre se puede encontrar en muchas fases con estequiometrías diferentes [2] tales como  $\text{CuSe}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{CuSe}_2$ ,  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ ,  $\text{Cu}_5\text{Se}_4$ ,  $\text{Cu}_7\text{Se}_4$ ,  $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ , etc. Así como su composición no estequiométrica  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ . Hay varias estructuras cristalinas (monoclínico, cúbico, tetragonal, hexagonal) correspondientes a estas composiciones. Como un importante semiconductor tipo p el seleniuro de cobre ha estado atrayendo cada vez más la atención debido a sus fascinantes propiedades y amplias aplicaciones en células solares, sensores de gas, conductores iónicos rápidos, convertidores termoeléctricos [3]. En consecuencia, se vienen utilizando e implementando métodos de síntesis como el solvotermal, la electrodeposición, irradiación gamma, evaporación al vacío, sol-gel, método sonoquímico. Entre ellos, la irradiación microondas y molienda mecánica son nuevas técnicas alternativas para la síntesis de este tipo de aleaciones bimetálicas [4]. Uno de los métodos de síntesis en el presente trabajo se fundamenta en el uso de la irradiación de microondas como fuente de calentamiento [5]. El calentamiento en microondas de un material dieléctrico ofrece múltiples ventajas sobre el calentamiento convencional, como: calentamiento sin contacto, transferencia de energía en vez de calor, calentamiento rápido, calentamiento selectivo del material, rápido arranque y parada, calentamiento desde el interior del material, alto nivel de seguridad y automatización [6]. La mayoría de las aplicaciones industriales del calentamiento con microondas (industria alimentaria y pasteurización, procesos de secado, vulcanizado del caucho, polimerización o curado de resinas y polímeros por eliminación de disolventes polares) se basan en el calentamiento de sustancias que contienen moléculas polares [7]. El calentamiento en microondas de un

material dieléctrico ofrece múltiples ventajas sobre el calentamiento convencional, como: calentamiento sin contacto transferencia de energía en vez de calor, calentamiento rápido, calentamiento selectivo del material, rápido arranque y parada, calentamiento desde el interior del material, alto nivel de seguridad y automatización. En la **Figura N°1** en el calentamiento convencional se observa cómo se seca primero la superficie del material por aire caliente y el secado avanza del exterior hacia el interior, mientras que con las microondas el secado inicia desde el interior del material y procede hacia el exterior (generando un proceso más homogéneo y más rápido).

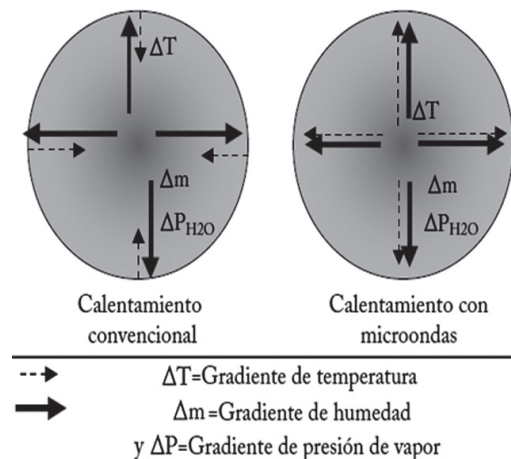


Figura N°1. Correa C. Laura. Los diferentes gradientes que se presentan durante el secado de un material por calentamiento convencional y por calentamiento con microondas.

La capacidad de una sustancia específica para convertir energía electromagnética en calor a una frecuencia y temperatura dada se determina por la llamada tangente de pérdida,  $\tan \delta$ . Este factor de pérdida se expresa como el cociente de estas dos propiedades como se expresa en la ecuación 1.

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (1)$$

Donde  $\epsilon''$  tiene el significado físico de ser la pérdida dieléctrica, indicativo de la eficiencia con la que la radiación electromagnética se convierte en calor y  $\epsilon'$  que indica el grado de penetración de los microondas en el material.

En la **Tabla N° 1** se muestra una lista de valores de factores de pérdidas para diferentes solventes.

Tabla N° 1. Constante dieléctrica ( $\epsilon'$ ), tangente de pérdida ( $\tan \delta$ ), y pérdida dieléctrica ( $\epsilon''$ ) para solventes a 2450 MHz y temperatura ambiente.

Solvente	$\epsilon'$	$\tan \delta$	$\epsilon''$
Agua	80.4	9.889	0.123
Dimetilsulfoxido	45.0	0.825	37.125
Dimetilformamida	37.7	0.161	6.079
Etilenglicol	37.0	1.35	49.95
Metanol	32.6	0.856	21.483
Etanol	24.3	0.941	22.866
Cloroformo	4.8	0.091	0.437
Tolueno	2.4	0.040	0.096
Hexano	1.9	0.020	0.038

Fuente: Correa C. Laura. El uso de las microondas en la industria farmacéutica. México.

Por otro lado la mecano-síntesis es una técnica de producción de nuevos materiales en fases fuera del equilibrio termodinámico, tales como soluciones sólidas extendidas, soluciones sólidas amorfas, fases nanocristalinas, fases nanovítreas, cuasicristales, etc. La Mecano-síntesis se basa fundamentalmente en reacciones de estados sólidos producidas por procesos de difusión atómica ultra rápida. Los productos son obtenidos en forma de polvometálico, el cual puede ser sinterizado y empastillados para diferentes propósitos<sup>[9]</sup>. El proceso de mecano-síntesis se puede dividir principalmente en dos etapas: la primera corresponde a la etapa de deformación plástica en donde se generan las interfaces y una estructura tipo laminar de las partículas (composite). La segunda etapa del proceso se inicia a partir de las interfaces cuando al interior de la microestructura se generan las condiciones locales de presión y temperatura para la activación de la reacción de estado sólido (RES)<sup>[10]</sup>.

En la **Figura N° 2** se observa una partícula compuesta resultante después de cierto tiempo de operación del equipo de mecano-síntesis sobre una mezcla de polvos metálicos A y B.

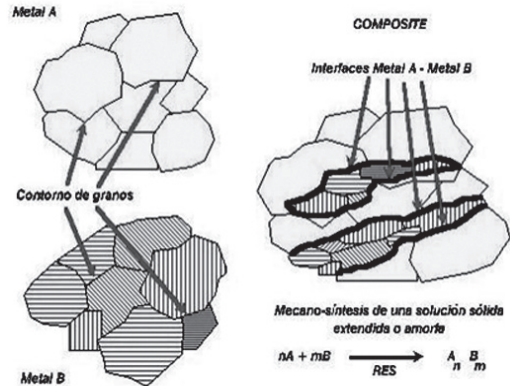


Figura N°2. Peña R. Victor. Representación esquemática de la formación de composites cuando se parte de una mezcla elemental de polvos elementales A y B.

El método Rietveld es una técnica de refinamiento de estructuras cristalinas, diseñado originalmente para analizar patrones de difracción de neutrones, con el tiempo se ha utilizado en patrones de difracción de rayos-X con muy buenos resultados. Este método consiste en ajustar un modelo teórico a un patrón experimental de difracción de rayos-x utilizando el método de mínimos cuadrados, hasta obtener el mejor ajuste entre ambos. El patrón de difracción calculado se basa en un modelo que incluye aspectos estructurales (grupo espacial, átomos en la unidad asimétrica, factores térmicos), microestructurales (concentración, microdeformaciones), e instrumentales (anchura a la altura media del pico de difracción causada por el instrumento, anchura de las rejillas utilizadas en la medición, tamaño de la muestra irradiada, penetración del haz de rayos-X en la muestra).

La descripción exacta de la forma de los picos de difracción es un proceso crítico en el refinamiento Rietveld. Algunas de las funciones que se utilizan para modelar los picos de difracción son las Lorentziana y Pseudo-Voigt ecuaciones 2 y 3.

$$L = \frac{\sqrt{4}}{\pi} \cdot \frac{1}{\left[1 + 4 \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2}\right]} \quad (2)$$

Donde:

$H_k$ : Es el ancho de la altura media del pico de difracción para la K-ésima reflexión.

$2\theta_i - 2\theta_k$ : Es el ángulo de Bragg para la  $K$ -ésima reflexión.

$$PV = nL + (1-n)G \quad (3)$$

El modelo pseudo – Voigt está formado por una combinación lineal de una función Gaussiana y una Lorentziana. El parámetro  $\eta = 0$  describe si la forma del pico de difracción es Gaussiana,  $\eta = 1$  si es Lorentziana. Si el valor de  $\eta$  se encuentra entre 0 y 1 se tiene una combinación de ambas.

## II. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 MÉTODO POR VÍA MICROONDAS

Para esta experiencia se trabajó con la relación Cu:Se(1:1), primero se preparó el  $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$ , esta solución se obtuvo al disolver 0.263 g de selenio en polvo con 50 mL de una solución de sulfito de sodio 1,1M (0,055 mol). La mezcla resultante de color negro se homogenizó por agitación magnética. Seguidamente se irradió con una potencia de 40% durante dos intervalos de 15 minutos. Al finalizar el tiempo se observó que la solución se tornó transparente. En un recipiente aparte se disolvió 0.995 g acetato de cobre en 50 mL de agua destilada (0,002 mol). La solución transparente de  $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$  se volvió a irradiar con una potencia de 40% (15 minutos) y mientras se usaba la radiación microondas se adicionó la solución de acetato de cobre sin detener la irradiación, después de pasar los 15 minutos se observó un precipitado negro mostrado en la **Figura N° 3**, siguiente posteriormente se filtró lavándolo con agua destilada caliente (15 mL) y con dos porciones de etanol (5 mL).

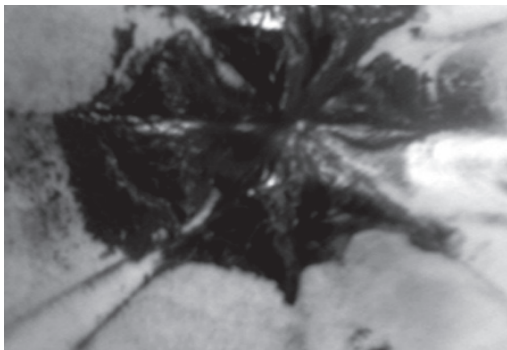


Figura N° 3. Muestra de selenio de cobre sintetizada por la técnica microonda.

Las aguas madres transparentes se guardaron en un vaso de precipitado mientras que el papel filtro con el producto, se secó en una estufa a 80 °C durante 20 minutos. Luego se pesó el papel obteniendo 0,639 g de producto siendo el rendimiento 50,74%.

Seguidamente se le hizo tratamiento térmico a la muestra por vía química colocándola solo el producto sin el papel filtro en un crisol que se llevó a una mufla y se calentó durante aproximadamente 2 horas a 800 °C.

### 2.2 MÉTODO POR MECANOSÍNTESIS

Para el proceso de molienda se mezcló polvos de cobre y selenio, pesando 1,2704 g de selenio y 2,0448 g de cobre manteniendo la proporción Cu:Se = 2:1, posteriormente la mezcla de polvos se colocó en un contenedor cilíndrico con interior plano junto con 4 bolas de acero de 0,602 cm de radio, sellándose bajo atmósfera inerte de argón. El proceso de molienda de bolas de la mezcla se llevó a cabo en el equipo de molienda SPEX-8000M utilizando una relación masa de bolas a masa de polvo de 10:1. El tiempo total de molienda fue de 12 horas y durante intervalos de 0, 3, 6, 9 y 12 horas (siendo para T=0 el blanco) se detenía el proceso para extraer pequeñas cantidades de muestra en la cámara de vacío bajo atmósfera inerte de argón.

## III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los productos se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX), fluorescencia de rayos X (FRX). Para la DRX se empleó un difractómetro modelo Bruker, modelo D8-Focus, geometría  $\theta - 2\theta$ , con radiación  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) y para los análisis por FRX se empleó un equipo portátil de FRX con cátodo de Ag, voltaje de 30 kV y corriente hasta de 30  $\mu\text{A}$ . Se encontró que la proporción entre el cobre y selenio juegan un papel importante en las formaciones de fases del selenio de cobre. La **Figura N° 4** muestra el difractograma del polvo obtenido por vía MW, se pueden observar la presencia de dos fases la de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  tetragonal tipo umangita (239-ICSD) y  $\text{Cu}_2\text{Se}$  cubica tipo berzelianita

(33628-ICSD), esto sucede cuando el acetato de cobre y selenio mantiene la proporción Cu:Se (1:1).

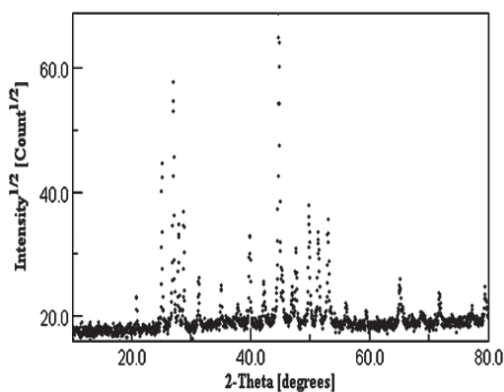


Figura N°4: Diffractograma de Rayos X de la muestra CuSe (C) obtenido por vía microondas.

El tratamiento térmico a 800°C hizo que se descompongan las fases de seleniuro de cobre formándose el CuO sin la presencia de alguna fase de la aleación bimetalica de seleniuro de cobre, el diffractograma del CuO se muestra en la **Figura N°5**.

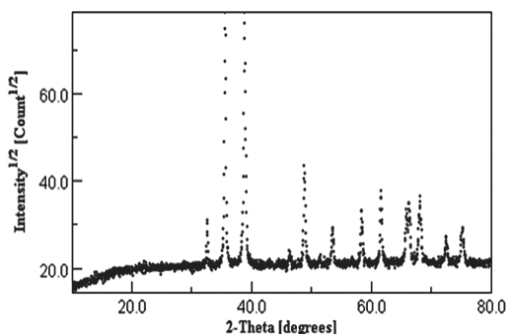


Figura N°5: Diffractograma de Rayos X de la muestra CuSe (C) con tratamiento térmico a 800 °C.

La **Figura N° 6** muestra el diffractograma del polvo obtenido por vía microondas, muestra la presencia de dos fases la de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  tetragonal tipo umangita (239-ICSD) y  $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$  cubica tipo berzelianita (77376-ICSD), esto sucede cuando la relación es Cu: Se (2:1). Mientras que en la **Figura N° 7** muestra el diffractograma de la fase pura de  $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ , cubica tipo berzelianita (77376-ICS) al cambiar la relación a Cu:Se (3:2).

La **Figura N° 8** muestra los diffractogramas de una serie completa de los polvos correspondiente a la aleación bimetalica cobre

– selenio obtenida por mecanosíntesis, los tiempos de molienda a los que se sometieron los polvos fueron 1, 3, 6 y 12 horas, se observa que a la 1 hora de molienda desaparecieron las intensidades del cobre y selenio metálico, a la tercera hora de molienda se formó la fase  $\text{Cu}_2\text{Se}$  y durante el resto del tiempo de molienda (6 y 12 horas).

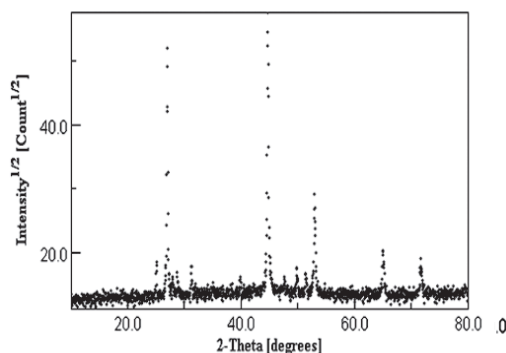


Figura N°6: Diffractograma de rayos X de la muestra CuSe (B) obtenido por vía microondas.

A partir de los diffractogramas de rayos X se realizó un refinado por el método Rietveld para determinar el tamaño medio del cristalito de los materiales, basándonos en la ecuación de Scherrer. Primero se identificaron las fases presentes en cada muestra utilizando el software Crystallographica Search-Match 2.1, luego de encontrar las fases para el refinamiento se utilizó el programa MAUD 2.33 posteriormente se importó los datos obtenidos al programa ORIGIN PRO 8SR2 V8.0891, donde se ajustó los picos de los diffractogramas con el perfil de la función PsdVoigt1 que contiene las contribución de la función Lorentziana y gaussiana registrando los valores de W y Xc utilizados en la ecuación de Scherrer.

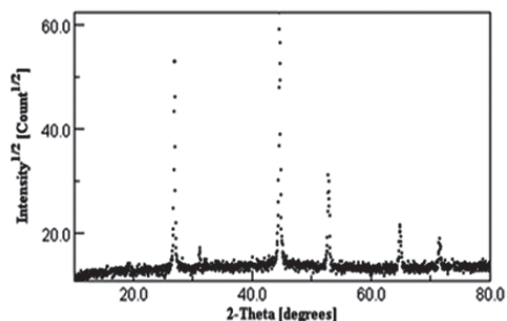


Figura N°7: Diffractograma de rayos X de la muestra CuSe (A) obtenido por vía microondas.

A partir de los difractogramas de rayos X obtenidos se realizó el refinamiento por el método Rietveld **Figura N° 9** para determinar el tamaño medio del cristalito de los materiales obtenidos basandonos en la ecuación de Scherrer. La **Tabla N° 2** muestra los Parámetros obtenidos en el refinamiento de Rietveld de las muestras sintetizadas por vía microondas.

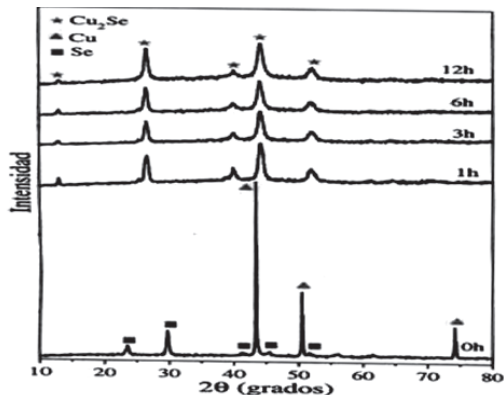
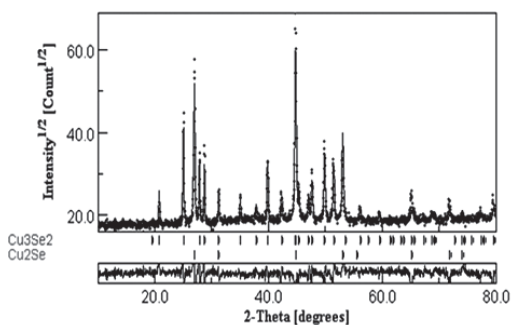
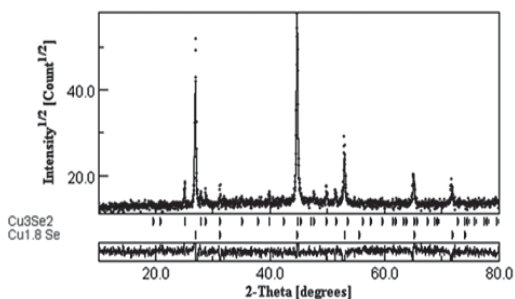


Figura N°8: Difractogramas de rayos X de la aleación Cu<sub>2</sub>Se obtenido por molienda mecánica según el tiempo de molienda.

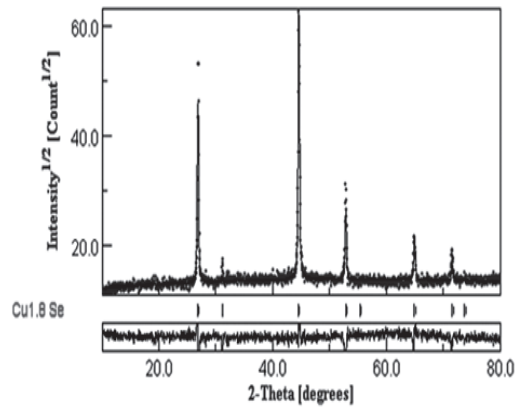
A partir del Cu<sub>2</sub>Se obtenido por mecosíntesis se realizó un análisis por Fluorescencia de rayos X (FRX) el cual mostro la presencia de Cu, Se, Fe, Ni en la aleación mostrado en la **Figura N° 10**.



(1)



(2)



(3)

Figura N°9: Difractogramas de Rayos X junto el refinamiento Rietveld referente a la síntesis de selenio de cobre mediante vía microondas: (1) CuSe (C), (2) CuSe (B), (3) CuSe (A).

Mediante los difractogramas se puede verificar que la proporción de cobre y selenio tiene mucha importancia en la formación de las fases de selenio de cobre en los experimentos al margen de mantener la misma potencia de irradiación y tiempo, el variar la proporción mencionada produjo mezclas de fases que se observan en la **Figura N°4** y N° 6, mientras que con la proporción adecuada Cu:Se (3:2) se puede observar en la **Figura N° 7** que aparece solamente la fase pura Cu<sub>1.8</sub>Se, esto se podría atribuir a la concentración de iones libres de Se<sup>2-</sup> (presente cuando el selenosulfato de sodio (Na<sub>2</sub>SeSO<sub>3</sub>) formado se disocia reacciona con la cantidad adecuada de iones Cu<sup>+1</sup>.

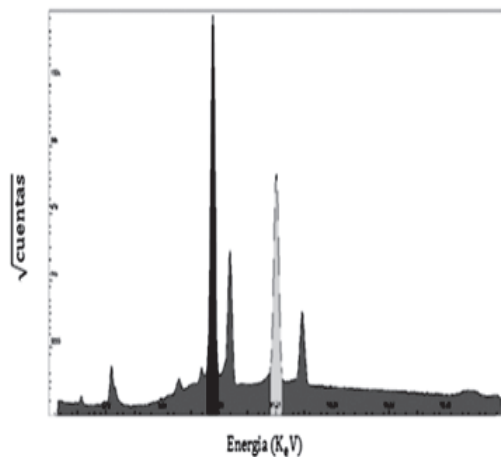


Figura N°10: Espectro de fluorescencia de rayos X de la aleación Cu<sub>2</sub>Se por molienda mecánica.

Tabla N° 2. Parámetros obtenidos en el refinamiento de Rietveld de las muestras sintetizadas por vía microondas.

Muestra	Fase	Parámetros de red (Å)	Volumen de celda (Å <sup>3</sup> )	RW (%)	Sig	Rexp (%)	TAMAÑO CRISTALITO nm	W (%) Fases
CuSe (A)	Cu <sub>1.8</sub> Se	a=b=c=5,740	189,119	12,579	1,795	7,00	31,8565	100
CuSe (B)	Cu <sub>3</sub> Se <sub>2</sub>	a=b=6,395 c=4,261	174,258	12,849	1,834	7,01	46,3523	17,062
	Cu <sub>1.8</sub> Se	a=b=c=5,726	187,739				40,3362	82,938
CuSe (C)	Cu <sub>2</sub> Se	a=b=c=5,720	187,149	12,768	2,573	4,963	44,4615	52,996
	Cu <sub>3</sub> Se <sub>2</sub>	a=b=6,394 c=4,267	174,449				42,7999	47,004

La FRX de la **Figura N° 11** muestra la presencia mayoritaria del selenio y cobre como también la señal de los elementos Zn y Ni cuya presencia se explica por el choque continuo de las contenedor cilíndrico provocando que trazas de esos elementos se incrusten en el polvo de la aleación bimetálica de cobre- selenio.

Los difractogramas de la **Figura N°8** muestran que mientras más sea el tiempo de molienda sigue manteniéndose la señal del Cu<sub>2</sub>Se sin alteraciones en su estructura mientras que los picos tienden a ser más agudos lo que es un indicio de un alto grado de cristalinidad de este material. Conforme a los resultados Rietveld presentados las tales como el Rexp indica valores que esta entre el 4 y 7 % el cual indica que hay una buena aproximación entre los datos experimentales y teóricos mientras que los valores de, Rw ≈ 12 y Sig ≈ 1 son un indicativo de lo eficaz que es

#### IV. CONCLUSIONES

Se sintetizo aleaciones bimetálicas de seleniuro de cobre mediante las técnicas microondas y Mecanosíntesis, mediante la p-DRX se confirmó la formación de las diferentes fases presentestales como Cu<sub>2</sub>Se, Cu<sub>1.8</sub>Se, Cu<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>.

La composición química de la aleación obtenida por Mecanosíntesis fue analizada mediante FRX, cuyo espectro mostro la presencia de los elementos Cu, Se así como también Ni y Zn ajenos los reactivos de partida debido principalmente al impacto de las

bolas en contra las paredes del cilindro. El refinamiento Rietveld reporto los parámetros de red, composición de cada fase, volumen de celda experimentales así como los valores de Sig, R<sub>w</sub>, R<sub>exp</sub>. El tamaño medio del cristalito calculado mediante la ecuación de Scherrer se encuentra en el rango de 30 - 47 nm

#### V. AGRADECIMIENTOS

Nuestro agradecimiento a la Mg. Mirtha Pillaca Quispe por transmitirnos su valiosa experiencia profesional. Asimismo, Al laboratorio de cristalografía de Rayos X de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Los autores expresan su agradecimiento por el apoyo que vienen recibiendo para el desarrollo de las investigaciones que están siendo financiadas con los fondos del Instituto Tecnológico de la Producción (ITP) del Ministerio de la Producción a través del Proyecto N°135-FINCYT-IB-2013.

#### VI. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] Rong F, Bai Y. Chemical synthesis of Cu<sub>2</sub>Se nanoparticles at room temperature. *Materials Research Bulletin*. 2012; 47: 92-95.
- [2] Bai Y, Zheng W. Chemical synthesis of Cu<sub>2</sub>Se nanoparticles at room temperature. *Superlattices and Microstructures*. 2013; 64: 297-392.
- [3] Filippo E, Manno D. Synthesis and growth mechanism of dendritic Cu<sub>2-x</sub>Se microstructures. *Journal of Alloys and Compounds*. 2012; 538: 8-10.

- [4] Singh K, Kumar P. Template free-solvothermally synthesized copper selenide ( $\text{CuSe}$ ,  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ ,  $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$  and  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ) hexagonal nanoplates from different precursors at low temperature. *Journal of Crystal Growth*. 2010; 312: 2804-2813.
- [5] Sonia S, Suresh Kumar P. Influence of growth and photocatalytic properties of copper selenide ( $\text{CuSe}$ ) nanoparticles using reflux condensation method. *Applied Surface Science*. 2013; 283: 802-807.
- [6] Suryanarayana C, Klassen T. Synthesis of nanocomposites and amorphous alloys by mechanical alloying. *J Mater Sci*. 2011; 46: 6301–6315.
- [7] Peña V. Mecano-síntesis. *Revista de investigación científica de física*, 1998; 1: 01-25.
- [8] Vidhya B, Velumani S. Effect of milling time and heat treatment on the composition of  $\text{CuIn}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{Se}_2$  nanoparticle precursors and films. *J Nanopart Res*. 2011; 13: 3033–3042.
- [9] Machado KD, de Lima JC. Structural study of  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  alloys produced by mechanical alloying. *Structural Science*. 2004; 60: 282-286.
- [10] Zlotorzynski A. The application of microwave irradiation to analytical and environmental chemistry. *Crit. Rev. Anal. Chem*. 1995; 25: 43–76.