

## SÍNTESIS, ANÁLISIS TÉRMICO Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DEL COMPUESTO $\text{Ag}_2\text{GeSe}_3$

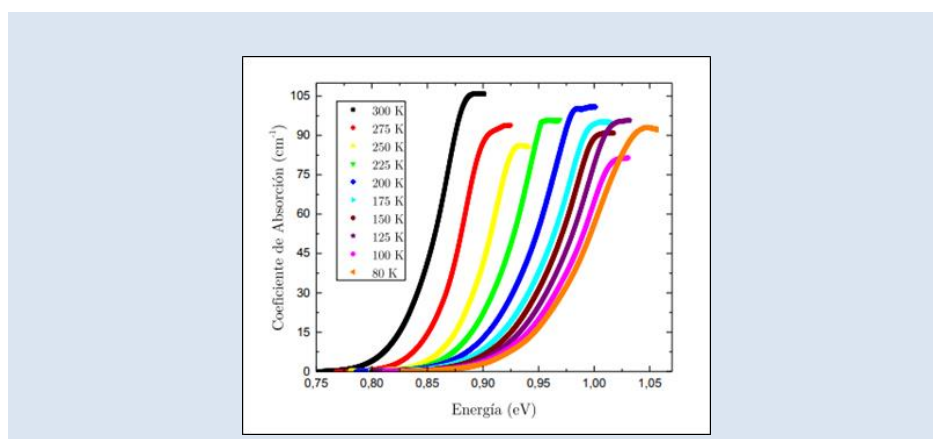
Manuel Zambrano<sup>1</sup>, Juan Rodríguez<sup>2</sup>, Ernesto Calderon<sup>1</sup>, Braulio Fernández<sup>1</sup>, Luis Nieves<sup>1</sup>, Leticia Mogollón<sup>3</sup>.

1: Centro de Estudios de Semiconductores, Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida 5101, Venezuela.

2: OPEMLab, Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará Campus do Pici, 65455-900, Fortaleza - CE Brazil.

3: Universidad Politécnica Territorial de Mérida “Kléber Ramírez” (UPTMKR). Coordinación de Fomento de Investigación y Creación Intelectual (FICI). Grupo de Investigación de Nanotecnología (GINANO). Mérida-Venezuela.

\* e-mail: zambraneof@gmail.com, ernestcalderon1@gmail.com, leticiamogollon@gmail.com.



### RESUMEN

El compuesto ternario  $\text{Ag}_2\text{GeSe}_3$  pertenece a la familia de los compuestos  $\text{I}_2\text{IVVI}_3$  de derivación catiónica adamantana con empaquetamiento aniónico cúbico proveniente de la estructura esfalerita. Se obtuvieron muestras policristalinas sintetizadas por el método de transporte en la fase de vapor, cuya pureza de los elementos constituyentes eran de 5N. El semiconductor  $\text{Ag}_2\text{GeSe}_3$  se caracterizó por las técnicas de análisis térmico diferencial, absorción óptica y difracción de rayos X, cuyos resultados indican que su punto de fusión se encuentra a una temperatura de 794 K, posee una brecha de energía directa de 0.851 eV a presión y temperatura ambiente, a su vez el patrón de difracción muestra la presencia de un 86,5 % de la fase principal  $\text{Ag}_2\text{GeSe}_3$  y un 11,5 % de una fase secundaria identificada como GeSe. El refinamiento de los parámetros de celda establece que la fase principal del compuesto  $\text{Ag}_2\text{GeSe}_3$  cristaliza en una estructura cuya simetría es monoclinica, con un grupo espacial  $\text{C}2/c$  ( $N^\circ 15$ ),  $Z = 4$ , y cuyo valor de los parámetros de la celda unidad son:  $a = 6,775(8) \text{ \AA}$ ,  $b = 22,581(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 11,635(5) \text{ \AA}$ , con un ángulo  $\beta = 97,08(2)^\circ$  y el volumen de la celda unidad  $V = 1766,48 \text{ \AA}^3$ . El refinamiento de parámetros convergió a las figuras de mérito  $M(20) = 11,2$ ;  $F(20) = 21,2$  (0,0052; 490); para 490 reflexiones independientes.

*Palabras claves:* Semiconductores; Síntesis; Estructura Cristalina; Absorción óptica.

### SYNTHESIS, THERMAL ANALYSIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF THE COMPOUND $\text{Ag}_2\text{GeSe}_3$

#### ABSTRACT

The ternary compound  $\text{Ag}_2\text{GeSe}_3$  belongs to the  $\text{I}_2\text{IVVI}_3$  family of adamantane cationic derivation compounds with cubic anionic packing originating from the sphalerite structure. Polycrystalline samples synthesized by the transport method in the vapor phase, whose purity of the constituent elements 5N, were obtained. The  $\text{Ag}_2\text{GeSe}_3$  semiconductor was characterized by differential thermal analysis, optical absorption and X-ray diffraction techniques, the results of which indicate that its melting point is at a temperature of 794 K, has a

direct energy gap of 0.851 eV at pressure and room temperature, in turn the diffraction pattern shows the presence of 86.5% of the main phase  $\text{Ag}_2\text{GeSe}_3$  and 11.5% of a secondary phase identified as GeSe. The refinement of the cell parameters establishes that the main phase of the compound  $\text{Ag}_2\text{GeSe}_3$  crystallizes in a structure whose symmetry is monoclinic, with a space group  $C2/c$  (No. 15),  $Z = 4$ , and whose value of the unit cell parameters are:  $a = 6.775$  (8) Å,  $b = 22.581$  (3) Å,  $c = 11.635$  (5) Å, with an angle  $\beta = 97.08$  (2) ° and the unit cell volume  $V = 1766.48$  Å<sup>3</sup>. The refinement of parameters converged to the figures of merit  $M(20) = 11.2$ ;  $F(20) = 21.2$  (0.0052, 490); for 490 independent reflections.

*Keywords:* Semiconductors; Synthesis; Crystal Structure; Optical absorption

## 1. INTRODUCCIÓN

Los compuestos isoestructurales con ternarios de familias  $\text{I}_2\text{-IV-VI}_3$  (con I=Ag, IV=Ge y VI=Se) análogos en valencia a los semiconductores binarios I I-VI han sido de mucho interés debido a sus propiedades físicas y potenciales aplicaciones tecnológicas [1]. En particular en el desarrollo de sensores acústicos-ópticos, termoelectrónicos y fotovoltaicos [2]. Estos semiconductores poseen una baja brecha de energía y punto de fusión, lo cual representa una aplicación importante en las celdas fotovoltaicas.

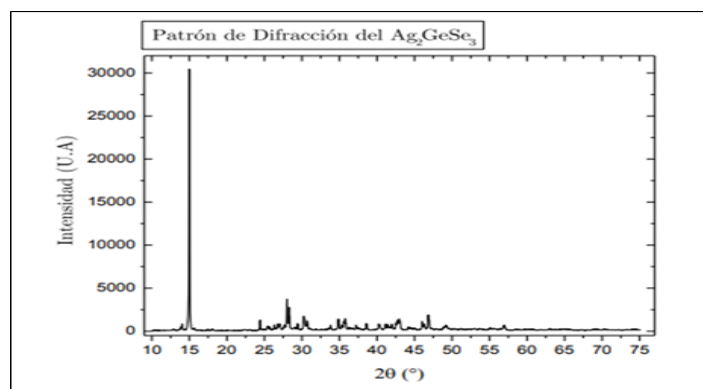
## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 Síntesis y Análisis Térmico Diferencial (DTA)

El semiconductor fue sintetizado por el método de fusión directa y recocido de sus elementos puros con una pureza nominal del 99,999 %. Se calcularon y se pesaron estequiométricamente las cantidades exactas de los elementos constituyentes, se retiraron impurezas con ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), ácido clorhídrico (HCl) y acetona ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ). El lingote se preparó con un peso total de 6 g, calculado el peso molecular de  $\text{Ag}_2\text{GeSe}_3$  se procedió a calcular la cantidad de cada elemento en el semiconductor, obteniéndose  $\text{Ag} = 2,4599$  g,  $\text{Ge} = 0,8278$  g y  $\text{Se} = 2,7123$  g. Los elementos se depositaron en una capsulada de cuarzo a  $10^{-6}$  Torr de vacío. La mezcla se mantuvo dos días a una temperatura de 230 °C, luego se aumentó gradualmente a una relación de 50 °C/día, culminando con una temperatura final de 1000 °C. El proceso de enfriamiento se realizó a una tasa de 10 °C/h hasta una temperatura de 600 °C, el proceso se realizó por 15 días. Las medidas se realizaron utilizando el equipo DTA-7 de la empresa Perkin-Elmer y el proceso consistió en moler 105 mg del compuesto  $\text{Ag}_2\text{GeSe}_3$  en un mortero de ágata, posteriormente se introdujo en el equipo con tasas de calentamiento y enfriamiento de 40 °C/min para un intervalo entre 400 °C a 1.150 °C.

### 2.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Los datos recopilados mediante esta técnica se obtuvieron en un difractor de muestras policristalinas SIEMENS, Modelo D5005. Los datos del patrón de difracción se obtuvieron en un rango de  $2\theta$  desde 10° hasta 75° con un paso de 0,02° y tiempo de exposición de 0,4 s/paso, obteniéndose el patrón que se muestra en la figura 1.



**Figura 1.** Patrón de difracción del compuesto  $\text{Ag}_2\text{GeSe}_3$

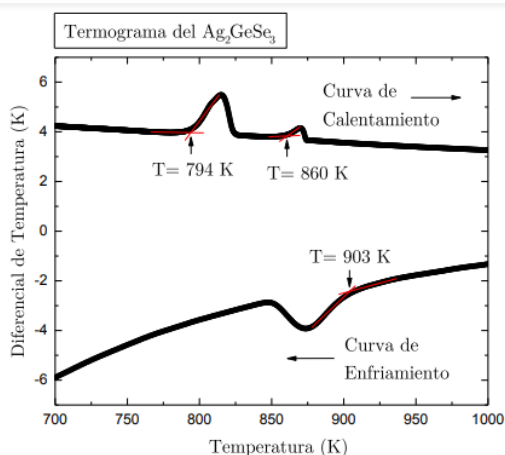
### 2.3 Absorción Óptica

Se utilizó un sistema óptico conformado por: Un monocromador modelo Spex de tres redes de difracción (300, 600 y 1200 líneas/mm), una lámpara de halógeno de tungsteno de 1000 W regulada por un autotransformador tipo (Variac); una lente de cuarzo (40 mm ó 35 mm), un chopper para filtrar frecuencias no deseadas, por otra parte, para medir a bajas temperaturas se utilizó un criostato de la empresa Cryodyne modelo 22c/350C y un detector de germanio con respuesta espectral de 2,48 eV a los 0,62 eV (500 nm a 2000 nm). El chopper y el detector fueron conectados a un amplificador Lock-in, el cual conjuntamente con el monocromador fueron controlados por un interface de control conectada a un computador.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Síntesis y Análisis Térmico Diferencial (DTA)

La figura 2 del termograma de DTA del compuesto  $\text{Ag}_2\text{GeSe}_3$  presenta dos transiciones de fase en la curva de calentamiento, la primera a una temperatura de  $T=794$  K definida como el punto de fusión del material y la segunda a  $T=860$  K asociada a una transformación sólido-sólido. En la curva de enfriamiento se observa una única fase para el compuesto  $\text{Ag}_2\text{GeSe}_3$  a temperatura  $T=903$  K definida como el punto de solidificación del compuesto.



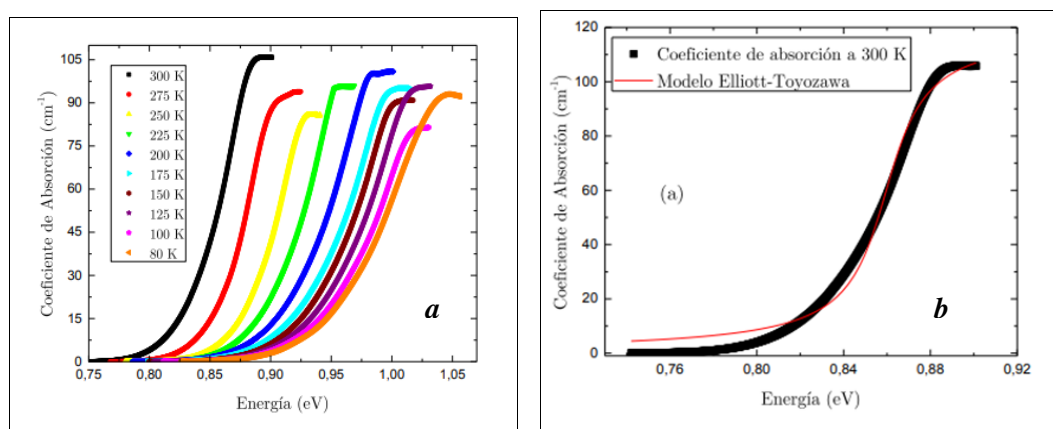
**Figura 2.** Termograma del Semiconductor  $\text{Ag}_2\text{GeSe}_3$ . [6]

### 3.2. DRX

Para determinar la simetría cristalina, los parámetros de celda y posible estructura del compuesto  $\text{Ag}_2\text{GeSe}_3$  se utilizaron el programa DICVOL 91 [3,4]. La primera indexación se realizó tomando en cuenta los picos del patrón de difracciones más intensas. Los resultados obtenidos para la primera indexación fueron una red cristalina monoclinica con parámetros de red;  $a=24,594(6)$  Å,  $b=7,186(2)$  Å,  $c=13,254(2)$  Å,  $\beta=91,93^0(2)$  y  $V=2341,14$  Å<sup>3</sup>, con figuras de Mérito  $M(20)=12,0$  y  $F(20)=23,6$  (0,0064:132). Posteriormente fue realizado el proceso de refinamiento de parámetros de celda y asignación de posibles grupos espaciales con el programa NBS\*AIDS [5] estableciendo que la fase principal del compuesto  $\text{Ag}_2\text{GeSe}_3$  cristaliza en una estructura con simetría monoclinica, grupo espacial  $C2/c$  (N° 15),  $Z=4$ , con parámetros de la celda unidad  $a=6,775(8)$  Å,  $b=22,581(3)$  Å,  $c=11,635(5)$  Å,  $\beta=97,08(2)^\circ$ , y el volumen de la celda unidad  $V=1766,48$  Å<sup>3</sup>. El refinamiento de parámetros convergió a las figuras de Mérito  $M(20)=11,2$ ;  $F(20)=21,2$  (0,0052; 490). Los máximos que no indexaron en la simetría de la fase estructural principal se asignaron a una fase secundaria de los binarios IV-VI<sub>3</sub> determinadas por Calvert [7] correspondiente al  $\text{GeSe}_3$  con estructura monoclinica, grupo espacial  $P21/c$  (14).

### 3.3. Absorción Óptica

Los espectros de absorción óptica fueron realizados en un rango desde 1181nm a 1674 nm (0,74 eV a 1,05 eV), para muestras de espesor de 0,050 cm. En la figura 3 se puede apreciar  $I_t/I_0$  en función de la Temperatura desde 80 K hasta 300 K. La brecha de energía se determinó utilizando el modelo de Elliot-Toyosawa, se discriminó el primer término a bajas temperaturas para la contribución excitónica, no presente en las medidas. Para el semiconductor  $\text{Ag}_2\text{GeSe}_3$  se determinó que la brecha de energía calculada de manera directa fue  $E_g=0,851\text{eV}$  y con el modelo de Elliot-Toyosawa  $E_g = 0,859 \text{ eV}$ , obteniéndose una discrepancia del 0,93 % entre ambos valores. Se puede observar el comportamiento homotético característico de los semiconductores a brecha de energía directa y su respectivo ajuste teórico de los datos experimentales. La variación de la brecha de energía con la temperatura muestra una disminución a medida que la temperatura disminuye.



**Figura 3.** a) Coeficiente de absorción vs Energía en el rango de 300 K a 80 K para el  $\text{Ag}_2\text{GeSe}_3$  [6], b) Ajuste del modelo de Elliot-Toyosawa para  $\text{Ag}_2\text{GeSe}_3$ . [6]

## 4. CONCLUSIONES

Los resultados de este trabajo demostraron que el compuesto  $\text{Ag}_2\text{GeSe}_3$  sintetizado por fusión directa de sus elementos constituyentes en proporción estequiometría, permite obtener cristales de calidad, su análisis de DTA mostró que poseen transiciones de fases estructurales, con una fase principal del ternario  $\text{Ag}_2\text{GeSe}_3$  y otra fase secundaria del binario  $\text{GeSe}_3$  y ambos crecen en una estructura monoclinica y diferentes grupos espaciales, es recomendable hacer estudios de difracción de rayos X de cristal único, para determinar sus estructuras cristalinas. Su caracterización óptica presenta una brecha de energía de un semiconductor de brecha estrecha, el efecto de la temperatura sobre la brecha de energía establece la existencia de procesos de dispersión que deben ser estudiados a temperaturas  $T < 80^\circ\text{C}$

## 5. REFERENCIAS

- [1]. Calderón E, Villareal M, Fernández B, Salas M, Pérez J, Nieves L, *Rev. LatinAm. Metal. Mat.* 2013; 33(2): 265-271.
- [2]. Márquez R, Rincón C. *Materials Letters*, 1999; 40: 66-70.
- [3]. Boultif A, Loüer D. *J. Appl. Cryst.* 2004; 37: 724-731
- [4]. De Wolff, P. M. *J. Appl. Cryst.* 1968; 24: 108-113.
- [5]. Mighell D, Hubbard CR, Stalick JK, “NBS\*AID80: A FORTRAN Program for Crystallographic Data Evaluation”, National Bureau of Standard (USA), Tech. Note 1141(NBS\*AID91 es una versión mejorada del NBS\*AIDS89).
- [6]. Rodríguez, J. 2016. Caracterización estructural y estudio en función de la temperatura de las propiedades ópticas de los semiconductores de la familia  $\text{Ag}_2\text{GeSe}_3$  y  $\text{Ag}_2\text{SnSe}_3$ , Tesis de Licenciatura. ULA.

[7]. Calvert L. National Research Council of Canada, Ottawa, Canada. ICDD Grant-in-Aid. (1978).