



CRECIMIENTO, PROPIEDADES ESTRUCTURALES, TÉRMICAS Y ÓPTICAS DEL $\text{Ag}(\text{In}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_5\text{Te}_8$

(Growth, structural, thermal and optical properties of $\text{Ag}(\text{In}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_5\text{Te}_8$.)

Durán, Larissa¹ y Castro, Jaime¹

¹ Laboratorio de Ciencia de Materiales, Departamento de Física. Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela.

duanlarissa@hotmail.com / jcastro@luz.edu.ve

RESUMEN

En el presente trabajo, el compuesto $\text{Ag}(\text{In}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_5\text{Te}_8$ es obtenido por fusión directa de la mezcla estequiométrica de los elementos constituyentes. Los datos de difracción de rayos X en polvo, indexados con el programa TREOR 90, muestran un cristal de estructura tetragonal a temperatura ambiente, con parámetros de celda unidad de $a=b= 6.1130 \text{ \AA}$ y $c= 12.1736 \text{ \AA}$. De acuerdo con las medidas de Análisis Térmico Diferencial (ATD), este cristal presenta dos picos bien definidos de calentamiento y enfriamiento que no coinciden con el comportamiento esperado para el sistema de aleaciones $\text{Ag}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_5\text{Te}_8$. Se utilizaron medidas de Reflectividad para estimar los valores de la brecha de energía a temperatura ambiente, una directa y otra indirecta, con valores de 1.39 y 1.12 eV, respectivamente. La conductividad del $\text{Ag}(\text{In}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_5\text{Te}_8$ resultó ser tipo p.

Palabras clave: Semiconductores de vacantes ordenadas, Brecha de energía, Reflectividad, Análisis Térmico Diferencial.

ABSTRACT

In the present work, the compound $\text{Ag}(\text{In}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_5\text{Te}_8$ is obtained by direct fusion of the stoichiometric mixture of constituent elements. The data of the X-ray powder diffraction, indexed with the program TREOR 90, show a single-phase crystal with tetragonal structure at room temperature, with unit cell parameters of $a=b= 6.1130 \text{ \AA}$ and $c= 12.1736 \text{ \AA}$. In accordance with Differential Thermal Analysis (DTA) measurements, this crystal show two well defined peaks of heating and cooling, that are in discordance with the $\text{Ag}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_5\text{Te}_8$ systems expected behavior. Reflectivity measurements were used to obtain the energy band gaps at room temperature, one direct and another indirect, with 1.39 and 1.12 eV, respectively. The $\text{Ag}(\text{In}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_5\text{Te}_8$ conductivity was measured and resulted p-type.

Keywords: Ordered vacancies semiconductors, Energy band gap, Reflectivity, Differential Thermal Analysis.



INTRODUCCIÓN

Las medidas de materiales basados en plata, teniendo una gran concentración de plata (alrededor de 24%), muestran que estos compuestos son altamente sensibles al estrés óptico y térmico, además podrían ser útiles para aplicaciones con dispositivos ópticos electrónicos y celdas solares [1].

Hasta ahora, la información del diagrama de fases del sistema $\text{Ag}_2\text{Te-Ga}_2\text{Te}_3$ ha estado limitada, aunque Palatnik et al [2] han reportado la existencia de AgGa_5Te_8 y soluciones sólidas en la vecindad de Ga_2Te_3 .

Estudios similares se han realizado, siendo reportada la existencia de Ag_9GaTe_6 y otras fases no estequiométricas en el sistema $\text{Ag}_2\text{Te-Ga}_2\text{Te}_3$ [3]. Julien, C. et al [4] han reportado propiedades ópticas y eléctricas del AgGaTe_2 y AgGa_5Te_8 . Sin embargo, hay muy poca información al respecto debido a la dificultad en el crecimiento de cristales de buena calidad.

Con respecto al diagrama de fases del sistema $\text{Ag}_2\text{Te-In}_2\text{Te}_3$, éste ha sido descrito por varios autores [1,5,6,7], mostrando la existencia de al menos seis diferentes fases intermedias en el extremo rico en indio del sistema pseudo binario mencionado. Sin embargo, sólo los compuestos AgInTe_2 , $\text{Ag}_3\text{In}_{97}\text{Te}_{147}$ y AgIn_5Te_8 han sido confirmados por más de un autor.

En el presente trabajo se reportan las propiedades de una solución sólida de $\text{Ag}(\text{In}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_5\text{Te}_8$ de los extremos del AgGa_5Te_8 y AgIn_5Te_8 , realizando un conjunto completo de medidas, todas sobre muestras provenientes de un mismo lingote obtenido por una técnica sencilla de crecimiento.

DETALLES EXPERIMENTALES

El compuesto ternario $\text{Ag}(\text{In}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_5\text{Te}_8$ fue preparado por fusión directa de la mezcla estequiométrica de los elementos constituyentes con un grado de pureza de 5N, en ampolla de cuarzo evacuada ($\approx 10^{-6}$ torr). La cápsula fue previamente recubierta de grafito por medio de pirolisis con acetona, para prevenir la adhesión del lingote a la cápsula [8].

Para minimizar el riesgo de explosión debido a las reacciones exotérmicas entre los elementos del grupo III y el telurio, la cápsula fue lentamente calentada desde algunos grados por debajo del punto de fusión del telurio. La temperatura alcanzada fue de 1050 °C en un horno vertical de una sola zona de temperatura constante.

Manteniendo esta temperatura por 24 h, fue agitada la cápsula para que los elementos ya fundidos se mezclaran adecuadamente. Finalmente se enfrió el horno hasta 600 °C a 5 °C/h, realizando recocido térmico a esta temperatura por 3 días y dejándolo enfriar por inercia.



La medida de la difracción de rayos x en polvo fue realizada usando un difractor Siemens D5005 con el ánodo de cobre ($\alpha_2/\alpha_1=0.5$) y geometría de Bragg-Brentano. El patrón de difracción fue obtenido para $5^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ con un paso de 40.0 s y un paso angular de 0.02° .

Para la determinación de posibles transiciones de fase y el punto de fusión del compuesto estudiado se realizó el Análisis Térmico Diferencial, utilizando un equipo Shimadzu DTA-50 y polvo de alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) como material de referencia inerte. La muestra fue previamente encapsulada al vacío para evitar la pérdida de material a altas temperaturas.

La Transparencia fue medida a temperatura ambiente e incidencia normal, usando un espectrofotómetro de fibra óptica Ocean Optics modelo SD2000. Para esto, la muestra fue reducida a un espesor de $45\mu\text{m}$ y pulida a calidad óptica con polvo de alúmina de 1 , 0.3 y $0.05\mu\text{m}$, sucesivamente.

Las medidas de Reflectividad a temperatura ambiente se realizaron con el espectrofotómetro ya descrito, utilizando una esfera integradora. Se tomó un trozo del cristal cortado del lingote, puliéndose a calidad óptica una cara de un paralelepípedo de aproximadamente 4 mm^2 de superficie y 1mm de espesor. Los valores de Transmisión y Reflectividad fueron utilizados para calcular las brechas de energías de la muestra.

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

El patrón de difracción para $\text{Ag}(\text{In}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_5\text{Te}_8$ es mostrado en la figura 1. Se observa una única fase con estructura tetragonal, coincidiendo con la estructura reportada para los extremos [1,4,6,7,9,10].

El programa computacional Treor 90 fue utilizado para indexar la posición de los picos registrados en el patrón de difracción, así como evaluar los parámetros de la celda unidad $a=b$ y c y los índices de Miller (hkl), que son mostrados en la Tabla 1.

Los parámetros de red están en buen acuerdo con el comportamiento esperado al sustituir Galio por Indio en la proporción seleccionada, es decir, se encuentra entre los valores obtenidos para el AgGa_5Te_8 y AgIn_5Te_8 [1,3,9].

El valor de las temperaturas de transición de fase para el compuesto se determinó por el criterio del onset extrapolado de la temperatura [11]. Se obtuvo una temperatura por cada velocidad de calentamiento y enfriamiento (10 , 15 y $20^\circ\text{C}/\text{min}$), el valor final de la temperatura asociada a la transición, resultó de extrapolar a $0^\circ\text{C}/\text{min}$ las temperaturas obtenidas a distintas velocidades de calentamiento.

La figura 2 muestra, a modo de ejemplo, el termograma del compuesto $\text{Ag}(\text{In}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_5\text{Te}_8$, tanto en calentamiento como en enfriamiento a $20^\circ\text{C}/\text{min}$. Se pueden observar dos picos bien definidos que no coinciden con el comportamiento



esperado para una solución sólida intermedia de los extremos AgGa_5Te_8 y AgIn_5Te_8 , a los cuales les ha sido reportadas una sola fase que se corresponde con el punto de fusión de estas aleaciones [1,3,5,6,10].

De la figura 3 se puede observar que de las temperaturas extrapoladas, la primera se corresponde a una transición sólido-sólido, producto de una ligera desviación de la composición, y el segundo pico se corresponde con el punto de fusión del compuesto, encontrándose dentro de los parámetros esperados con respecto a los extremos, cuyos puntos de fusión se corresponden con $750\text{ }^\circ\text{C}$ y $700\text{ }^\circ\text{C}$ para AgGa_5Te_8 y AgIn_5Te_8 , respectivamente [1,3,5,6,10].

La Figura 4 muestra la Transmancia versus la energía ($h\nu$) del $\text{Ag}(\text{In}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_5\text{Te}_8$, donde se pueden observar dos transiciones ópticas: una alrededor de 1.3 eV , y otra alrededor de 1.1 eV . Sin embargo, el porcentaje de transmisión fue muy bajo, aproximadamente 1% , por estar los valores de la brecha de energía muy cercanos al límite del detector y ser un material muy absorbente, dificultando la determinación del gap por medidas de absorción.

La Reflectividad de un compuesto es importante pues permite obtener la brecha de energía y las características de la electrónica [12,13,14,15]. A la Reflectividad medida en este trabajo se le aplicó el modelo propuesto por Díaz et al [15] para obtener las brechas de energía del compuesto en materiales con poca transmisión. La figura 5 y 6 muestran los ajustes que se hicieron con las siguientes ecuaciones para obtener la brecha directa e indirecta, respectivamente:

$$R \cong A_0 + \frac{A_1'}{(h\nu)^2} - \frac{A_2'}{(h\nu)^3} \quad (1)$$

Donde $A_0 = (n-1)^2/(n+1)^2$ y $E_g = A_2'/A_1'$, siendo n la parte real del índice de refracción.

$$R = B' \frac{(h\nu - E_g)^4}{(h\nu)^4} + A_0 \quad (2)$$

Donde $A_0 = (n-1)^2/(n+1)^2$ y $B' = (B^2 c^2 h^2) / [16\pi^2 (n+1)^2]$.

Los valores obtenidos de estos ajustes coinciden con las características que debe tener la curva de Reflectividad para poder aplicar el modelo propuesto, entre las cuales se tiene que las medidas de Reflectividad deben decrecer a medida que aumenta $1/h\nu$, y la curva de ajuste siga la concavidad de la Reflectividad para el caso de la determinación de las brechas de energía directa.

Con respecto a la determinación del valor de las brechas de energía indirecta, los valores de la Reflectividad deben aumentar con la energía ($h\nu$), y la función ajustada



debe seguir la concavidad de la curva de Reflectividad. El compuesto $\text{Ag}(\text{In}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_5\text{Te}_8$ presentó dos brechas de energía: una directa alrededor de 1.39 eV en un rango de ajuste alrededor de $0.575 - 0.667 \text{ eV}^{-1}$, y una brecha indirecta alrededor de 1.12 eV en un rango de ajuste de $1.506 - 1.586 \text{ eV}$.

Tanto la brecha directa como la indirecta se encuentran dentro de los parámetros esperados para una solución sólida intermedia de los extremos AgGa_5Te_8 y AgIn_5Te_8 , cuyas brechas de energía indirecta oscilan entre 1.13 y 1.11 eV, respectivamente [1,16].

La brecha directa, por su parte, sólo está reportada para AgIn_5Te_8 , alrededor de 1.28 eV [1], en la que el compuesto estudiado presenta un brecha de energía directa en concordancia con lo esperado al sustituir Indio por Galio, donde la brecha de energía debe aumentar debido a la diferencia del tamaño del átomo Indio que es más grande que el del átomo de Galio. Utilizando el método de la punta caliente [17] se determinó que la muestra estudiada presenta una conductividad tipo p.

CONCLUSIONES

Se obtuvo un lingote de buena calidad del compuesto $\text{Ag}(\text{In}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_5\text{Te}_8$ por el método de fusión directa de cantidades estequiométricas de los elementos constituyentes. Los resultados de difracción de rayos X en polvo mostraron que a temperatura ambiente la muestra presenta una sola fase policristalina con estructura tetragonal.

Los parámetros que definen la celda unitaria, $a=b$ y c , se determinaron indexando el patrón de difracción con el programa computacional Treor 90, y están de acuerdo al comportamiento esperado para una solución sólida intermedia de los extremos AgGa_5Te_8 y AgIn_5Te_8 .

A partir del análisis térmico diferencial se encontró que el punto de fusión está alrededor de 701°C , lo cual muestra que se encuentra dentro de los puntos de fusión reportado para los extremos; y aparece una transición de fase adicional que se corresponde con una transición sólido-sólido causada por una ligera desviación de la composición.

Con la medida de Transparencia se pudo observar la presencia de dos transiciones ópticas que se corresponden con las brechas de energía directa e indirecta, a pesar de presentar un bajo porcentaje de transmisión.

Se determinaron los valores de los gaps de energía por medio de medidas de Reflectividad. Estos resultados coinciden con los valores esperados para una solución sólida intermedia de AgGa_5Te_8 y AgIn_5Te_8 .



REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Sánchez, A.; Meléndez, L.; Castro, J.; Hernández, J.A.; Hernández, E.; Durante Rincón, C.A. "Structural, optical, and electrical properties of AgIn_5Te_8 ", *Journal of Applied Physics*, 97, 1-4, 2005.
2. Palatnik, L.C.; Belova, E.K.: Calcogenuros ternarios de galio del tipo $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}\text{C}_2$. *Materiales no orgánicos*, 3 (6), 967-973, 1967.
3. Guittard, M.; Rivet, J.; Mazurier, A.; Jaulmes, S.; Fourcroy, P.H. et al. Collaboration technique de A. Chilouet.: Systeme $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Ga}_2\text{Te}_3$. Phases intermediaries. Determinations structurales. Diagramme de Phase. *Mat. Res. Bull.*, 23, 217-225, 1988.
4. Julien, C.; Ivanov, A.; Khelfa, A.; Alapini, F. And Guittard, M.: Characterization of the ternary compounds AgGaTe_2 and AgGa_5Te_8 . *J.I of Mat. Science*, 31, 3315-3319, 1996.
5. Rogacheva, "Phase relations in chalcopyrite materials". *Cryst. Res. Technol.*, 31, 1-10, 1996.
6. Z. Bahari, J. Rivet, B. Legendre, J. Dugué. "Study of the Ag-In-Te ternary system I. Description of the triangle $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{In}_2\text{Te}_3-\text{Te}$ ". *J. Alloys Compd.* 282, 164-174, 1999.
7. Z. Bahari, J. Rivet, B. Legendre. J. Dugué. "Study of the Ag-In-Te ternary system II. Description of the quadrilateral $\text{Ag}-\text{Ag}_2\text{Te}-\text{In}_2\text{Te}_3-\text{In}$ ". *J. Alloys Compd.* 289, 99-115, 1999.
8. Durante, Carlos A.: 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, Bellaterra, 1998.
9. Mora, Asiloé; Delgado, Gerzon; Pineda, Carlos and Tinoco, Tibaire : Synthesis and structural study of the AgIn_5Te_8 compound by X-ray powder diffraction. *Phys. Stat. sol. (a)*, 201 (7), 1477-1483, 2004.
10. L.S. Palatnik and E. I. Rogacheva. "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.* 12 (5), 503 -506, 1967.
11. Matsushita, H.; Endo, S. and Irie, T.: Thermodynamical Properties of I-III- VI₂-Group Chalcopyrite Semiconductors. *Japanese Journal of Applied Physics*, 30 (6), 1613-1615, 1991.
12. Bettini, M.: Reflection measurements with polarization modulation: a method to investigate bandgaps in birefringent materials like I-III-VI₂ compounds. *Solid State Communications*, 13, 599-602, 1973.

13. Fernández Ruiz, R.: Uncertainty in the multielemental quantification by total reflection X-ray fluorescence: theoretical and empirical approximation. *Anal. Chem.* 80 (22), 8372-8381, 2008.
14. Gan, J.; Tauc, J.; Lambrecht, V.G. and Robbins, M.: On the 3d electron contribution to the electronic structure of tetrahedral I-III-VI₂ compounds. *Solid State Communications.* 15, 605-607, 1974.
15. Díaz, R., Merino, J. M., Martín, T., Rueda, F., León, M. An approach to the energy gap determination from the reflectance measurements. *J. Appl. Phys.* 83 (1), 1998.
16. Beltrán, M.: Estudio de las propiedades ópticas y eléctricas del compuesto ternario de vacantes ordenadas AgGa₅Te₈, Trabajo Especial de Grado, Licenciatura en Física, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia, 2007.
17. L. Durán. "Crecimiento, caracterización estructural. Estructural y propiedades ópticas de aleaciones Cu-III₅-VI₈". Universidad del Zulia. Facultad de Ingeniería Tesis de maestría, 2001.

Apéndice

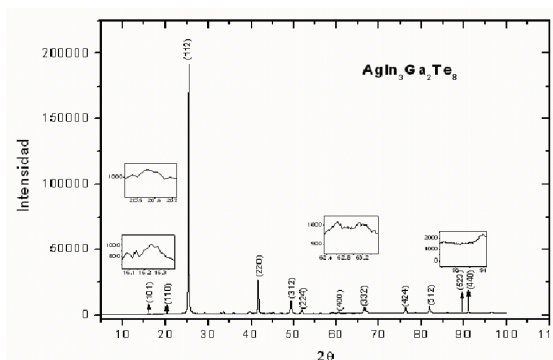


Figura 1. Patrón de Difracción en polvo del Ag(In_{0.6}Ga_{0.4})₅Te₈.

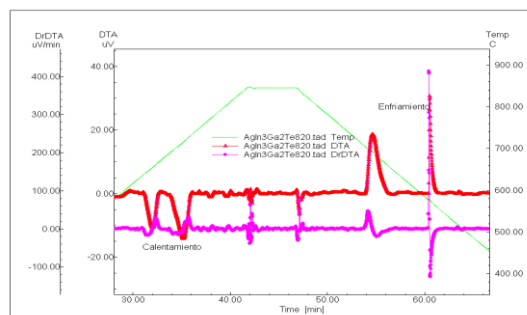


Figura 2. Termograma de Ag(In_{0.6}Ga_{0.4})₅Te₈ en calentamiento a 20 °C/mi.

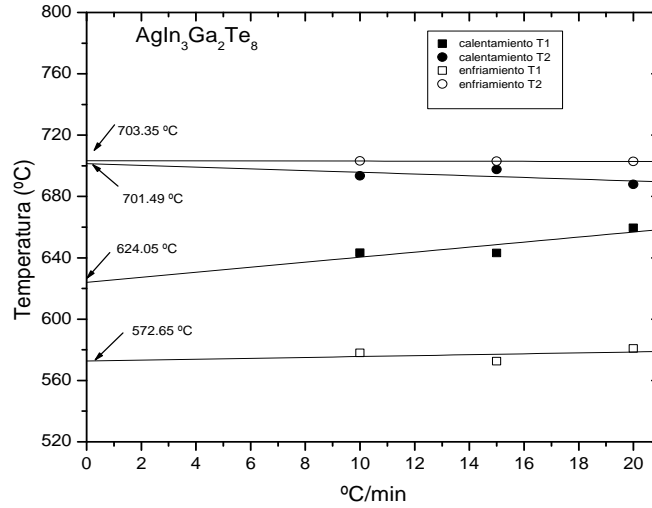


Figura 3. Extrapolación a 0 °C/min de las temperaturas de transición de fase medidas al $\text{Ag}(\text{In}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_5\text{Te}_8$, a distintas velocidades de calentamiento y enfriamiento.

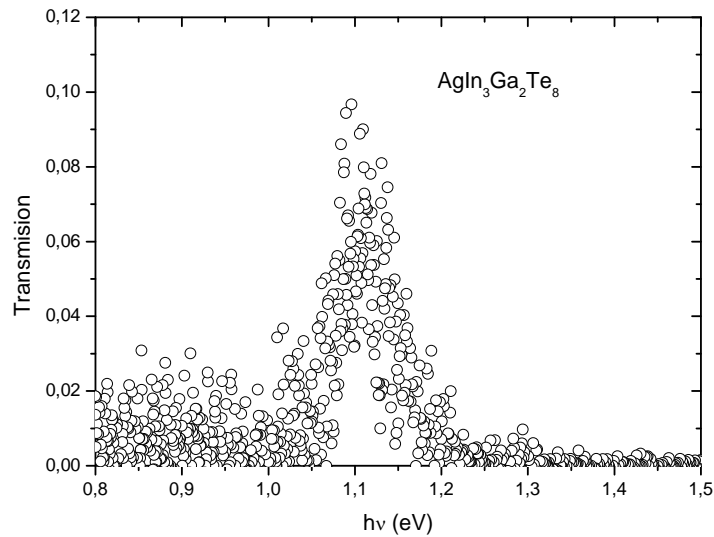


Figura 4. Tramitancia versus energía de $\text{Ag}(\text{In}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_5\text{Te}_8$.

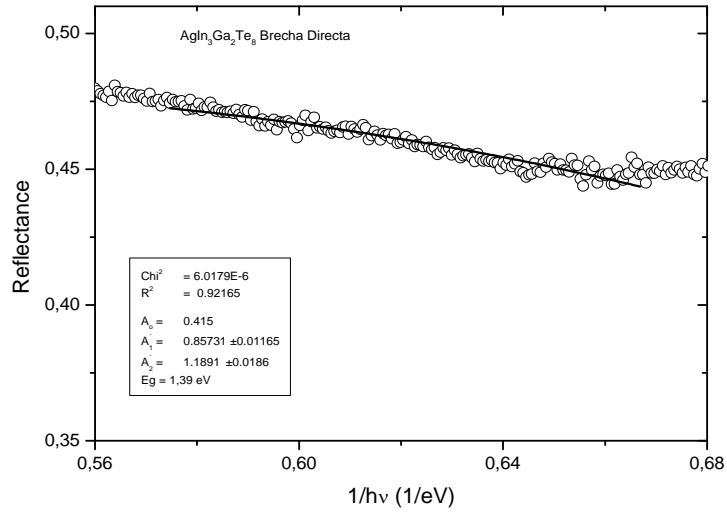


Figura 5. Reflectividad versus $1/h\nu$ para $\text{Ag}(\text{In}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_5\text{Te}_8$.

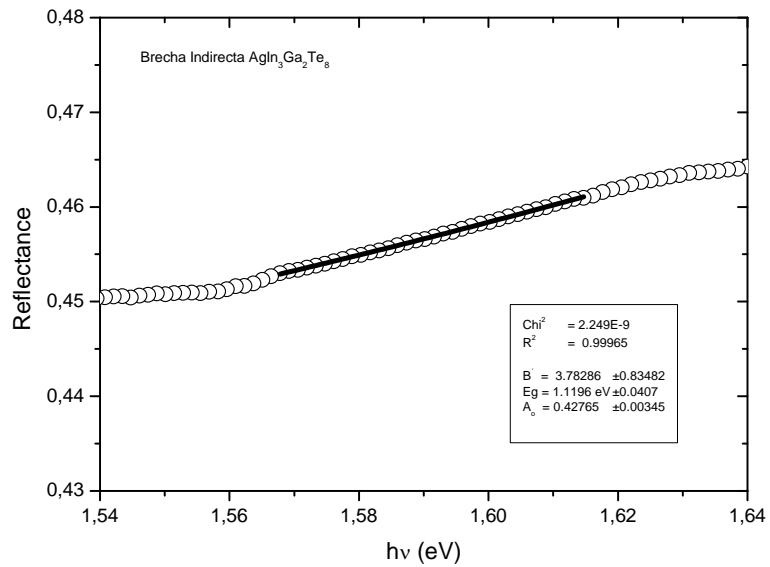


Figura 6. Reflectividad versus $h\nu$ para $\text{Ag}(\text{In}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_5\text{Te}_8$.



Tabla 1. Datos cristalinos y de difracción de rayos x en polvo obtenidos para $Ag(In_{0.6}Ga_{0.4})_5Te_8$.

H	K	L	SST-OBS	SST-CALC	DELTA	2TH-OBS	2TH-CALC	D-OBS
1	0	1	0.019883	0.019882	0.000001	16.212	16.212	5.4628
1	1	0	0.031756	0.031757	0	20.53	20.53	4.3226
1	0	2		0.031894			20.575	
1	1	2	0.047779	0.047772	0.000007	25.252	25.25	3.5241
1	0	3	0.051749	0.051913	0.000163	26.298	26.34	3.3862
2	0	0	0.063512	0.063514	0.000002	29.194	29.194	3.0566
2	1	0		0.079392			32.731	
2	0	2	0.079533	0.079529	0.000004	32.761	32.76	2.7314
2	1	1	0.083439	0.083396	0.000042	33.579	33.57	2.6667
2	1	2	0.095411	0.095408	0.000003	35.984	35.984	2.4938
2	1	3	0.115441	0.115427	0.000014	39.725	39.723	2.2672
2	2	0	0.127026	0.127028	0.000001	41.759	41.76	2.1613
3	0	1	0.14691	0.14691	0	45.075	45.075	2.0097
3	1	2	0.174799	0.1748	0.000001	49.428	49.428	1.8424
2	2	4	0.191115	0.191089	0.000026	51.847	51.843	1.762
3	1	4	0.222873	0.222846	0.000027	56.341	56.337	1.6317
3	2	3	0.242461	0.242454	0.000007	58.997	58.996	1.5644
4	0	0	0.254046	0.2555	0.000009	60.534	60.535	1.5283
4	1	0		0.269934			62.604	
4	0	2	0.270056	0.270071	0.000015	62.62	62.622	1.4823
4	1	1	0.273931	0.273938	0.000007	63.119	63.12	1.4718
3	3	2	0.301823	0.301828	0.000005	66.65	66.65	1.4021
4	1	3	0.305981	0.305968	0.000013	67.168	67.166	1.3926
4	2	4	0.38165	0.38163	0.00002	76.308	76.306	1.2469
5	0	1	0.400961	0.400965	0.000004	78.575	78.576	1.2165
5	1	2	0.428852	0.428855	0.000003	81.819	81.82	1.1763
5	2	1	0.464469	0.464479	0.00001	85.925	85.926	1.1303
5	2	3	0.49651	0.49651	0	89.6	89.6	1.0932
4	4	0	0.508103	0.508111	0.000008	90.929	90.929	1.0806
5	3	2	0.555878	0.555883	0.000006	96.416	96.417	1.0332

a = 6.113018 0.000100 Å ALFA = 90.000000 0.000000 DEG
b = 6.113018 0.000100 Å BETA = 90.000000 0.000000 DEG
c = 12.173699 0.001904 Å GAMMA = 90.000000 0.000000 DEG
UNIT CELL VOLUME = 454.92 Å³
 NUMBER OF OBS. LINES = 27
 NUMBER OF CALC. LINES = 30
 M(20) = 111 AV.EPS. = 0.0000175
 F 20 = 70.(0.003651, 79)
 M(27) = 114 AV.EPS. = 0.0000148
 F 27 = 56.(0.002924, 165)
 M CF. J.APPL.CRYST. 1(1968)108
 F CF. J.APPL.CRYST. 12(1979)60
 0 LINES ARE UNINDEXED
 M-TEST = 111 UNINDEXED IN THE TEST = 0