

# Síntesis y caracterización del material ternario $\text{Ag}_2\text{SnSe}_3$ dopado con galio

M. Pirela, A. Velásquez-Velásquez, M. Villareal, B.J. Fernández, L. Vivas, and G. Sánchez Pérez  
*Laboratorio de Temperaturas Bajas, Centro de Estudios en Semiconductores,  
 Departamento de Física, Universidad de Los Andes,  
 Apartado de Correos N° 1, La Hechicera, Mérida 5251, Venezuela,  
 e-mail: mpireira@ula.ve, mavu@ula.ve*

Recibido el 30 de noviembre de 2006; aceptado el 8 de octubre de 2007

En este trabajo presentamos la síntesis y caracterización del material ternario  $\text{Ag}_2\text{SnSe}_3$  dopado con Galio (Ga). Las muestras fueron sintetizadas por fusión directa de sus elementos en estequiometría 2:1:3 con dopaje de Ga de 100, 1000 y 10000 ppm. El análisis químico (EDX) permitió establecer las relaciones estequiométricas. El análisis térmico diferencial (DTA) indica la existencia de una fase principal alrededor de 503°C asociado al punto de fusión de los materiales y un pico alrededor de 101°C aún sin interpretación. El análisis de difracción de rayos-X indica que el material  $\text{Ag}_2\text{SnSe}_3$  cristaliza con fase principal en el sistema monoclinico con grupo espacial Cc, y parámetros de celda unidad:  $a = 7.18 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.55 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.70 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 111.98^\circ$ , y segundas fases, siendo identificada hasta el momento  $\text{SnSe}_2$ .

*Descriptores:* Semiconductores; análisis térmico; difracción de rayos-X en muestras policristalinas.

In this work we report the synthesis and characterization of the ternary material  $\text{Ag}_2\text{SnSe}_3$  doped with Gallium (Ga). The samples were synthesized by direct melting of their elements in stoichiometric 2:1:3 doped with 100, 1000 and 10000 ppm of Ga. The chemical analysis (EDX) allowed us to establish the stoichiometric relationships. The differential thermal analysis (DTA) indicates the existence of a main phase around 503°C associated to the melting point of the materials and a peak around 101°C, still without interpretation. The X-ray diffraction analysis indicates that the material  $\text{Ag}_2\text{SnSe}_3$  crystallizes with main phase in the monoclinic system with space group Cc, and unit cell parameters:  $a = 7.18 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.55 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.70 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 111.98^\circ$ , and second phases, being identified until the moment  $\text{SnSe}_2$ .

*Keywords:* Semiconductors; thermal analysis; X-ray Powder diffraction.

PACS: 61.10.Nz; 61.66.Fn; 61.82.Fk

## 1. Introducción

Es mucho lo que se ha estudiado de los materiales semiconductores. En el presente trabajo nos dedicamos a estudiar el material  $\text{Ag}_2\text{SnSe}_3$  perteneciente a la familia  $I_2IV VI_3$ . El dopaje con pequeñas concentraciones de Ga (elemento de la columna III) se realiza para observar como cambian sus propiedades físicas. Las concentraciones del dopaje con Ga son: 100 (0.01 %), 1000 (0.1 %) y 10000 ppm (1 %). El interés del estudio de estos materiales se debe a que la familia de los compuestos  $I_2IV VI_3$ , tiene interesantes aplicaciones acusto-ópticas [1-13] y recientemente se han hecho nanotubos de uno de los materiales de la familia de interés ( $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  [14]).

Los reportes encontrados del material  $\text{Ag}_2\text{SnSe}_3$  para la temperatura de fusión son 490°C [1] y 508°C [12]. La estructura cristalina, usando datos de fotografía de polvo de una cámara de Guinier Wolff, reporta una primera fase monoclinica con grupo espacial Cc y parámetros de celda unidad  $a = 11.506(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 6.396(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.437(2)$ ,  $\beta = 98.53(2)^\circ$ , y segundas fases atribuidas a  $\text{Ag}_2\text{Se}$  y  $\text{SnSe}$  [10,12].

## 2. Detalles experimentales

Los lingotes con composición nominal  $\text{Ag}_2\text{SnSe}_3$  sin dopaje y dopaje intencional con Ga, fueron preparados por la técnica de fusión directa de los elementos. Ellos se obtuvieron al calentar la mezcla estequiométrica de Ag, Sn, Se y Ga (con pureza 5N) encapsulados en ampollas de cuarzo (pirolizadas). El perfil de calentamiento y enfriamiento fue diseñado ade-

cuadamente, tomando en cuenta la temperaturas de fusión del Se (217°C), del Sn (231.9°C), ebullición del Se (685°C) y un tiempo de recocido (120 h) a una temperatura equivalente a 2/3 del punto de fusión del material (325°C).

El análisis químico de los materiales se realizó en distintas partes de los lingotes (centro y extremo) mediante la técnica de EDX. El análisis térmico diferencial se realizó en un equipo Perkin Elmer DTA-7 que alcanza una temperatura máxima de 1200°C. El patrón de difracción de polvo de rayos-X fue tomado a temperatura ambiente usando un software EVA incorporado a un difractómetro Philips, el cual presenta una geometría  $\theta:\theta$  del tipo Bragg-Brentano con un monocromador secundario de grafito para filtrar la radiación de fluorescencia.

## 3. Resultados experimentales y discusión

La composición química promedio de los materiales determinada del análisis de EDX es:  $\text{Ag}_{1.68}\text{Sn}_{1.25}\text{Se}_{3.08}$  mostrando un déficit de Ag y un exceso de Sn;  $\text{Ag}_{1.22}\text{Sn}_{0.93}\text{Se}_{3.83}$  (dopado con 100 ppm de Ga);  $\text{Ag}_{1.17}\text{Sn}_1\text{Se}_{3.80}$  (dopado con 1000 ppm de Ga);  $\text{Ag}_{1.20}\text{Sn}_{0.94}\text{Se}_{3.78}$  (dopado con 10000 ppm de Ga) con una concentración de dopaje de 14000 ppm (1.4 %). Las muestras dopadas con Ga presentan un exceso de Se y un déficit de Ag. En los materiales dopados con 0,01 y 0,1 % de Ga no se observa la presencia del dopaje debido a que la concentraciones están por debajo del límite de detección (1 %) del equipo utilizado.

TABLA I. Temperaturas obtenidas en los termogramas de los materiales  $\text{Ag}_2\text{SnSe}_3$  sin y con dopaje intencional de Ga

Material	Temperatura del	Temperatura del
	Pico 1 (°C)	Pico 2 (°C)
$\text{Ag}_{1.68}\text{Sn}_{1.25}\text{Se}_{3.08}$	98	506
$\text{Ag}_{1.22}\text{Sn}_{0.93}\text{Se}_{3.83}$ (0.01 %)	108	505
$\text{Ag}_{1.17}\text{Sn}_1\text{Se}_{3.80}$ (0.1 %)	108	501
$\text{Ag}_{1.20}\text{Sn}_{0.94}\text{Se}_{3.78}$ (1.4 %)	94	502

TABLA II. Datos Cristalinos del material  $\text{Ag}_{1.68}\text{Sn}_{1.25}\text{Se}_{3.08}$  (fase principal y secundaria)

Sistema Cristalino	Monoclínico		Hexagonal
Grupo espacial	<i>Cc</i>		$P\bar{3}m1$
Parámetros de Celda	Este trabajo	Reportado	Este trabajo
		[10,12]	( $\text{SnSe}_2$ )
<i>a</i> (Å),	7.18	11.506(2)	3.809
<i>b</i> (Å),	10.55	6.396(1)	3.809
<i>c</i> (Å),	6.70	6.437(2)	6.140
$\beta$ (°)	111.98	98.53	–

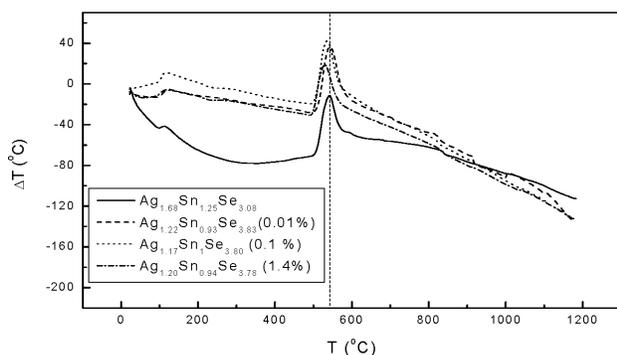
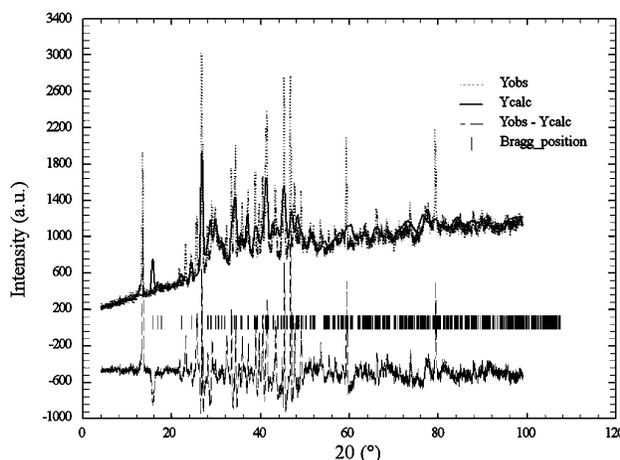


FIGURA 1. Termogramas de DTA de los materiales.

FIGURA 2. Patrón de Difracción del material  $\text{Ag}_{1.68}\text{Sn}_{1.25}\text{Se}_{3.08}$  (...) con un patrón calculado por refinamiento Rietveld (—).

Los termogramas de DTA obtenidos durante el calentamiento se presentan en la Fig. 1, donde se observan 2 picos cuyos valores de temperatura se presentan en la Tabla I.

El material  $\text{Ag}_{1.68}\text{Sn}_{1.25}\text{Se}_{3.08}$  presenta un primer pico a bajas temperaturas en  $98^\circ\text{C}$ , que aún no tiene interpretación y un segundo pico a una temperatura de  $506^\circ\text{C}$ , el cual es asociado al punto de fusión del material, el cual es muy cercano al valor reportado en  $508^\circ\text{C}$  [12].

En los termogramas de los materiales dopados intencionalmente con Ga se observa un primer pico que aún no tiene interpretación y que puede estar asociado a lo que sucede en  $98^\circ\text{C}$  en el material  $\text{Ag}_{1.68}\text{Sn}_{1.25}\text{Se}_{3.08}$ . Un segundo pico, el cual ha sido asociado a la temperatura de fusión de los materiales, ya que es muy cercano al valor observado para la temperatura de fusión del material  $\text{Ag}_{1.68}\text{Sn}_{1.25}\text{Se}_{3.08}$  ( $506^\circ\text{C}$ ).

En la Fig. 1, se observa que las temperaturas de los picos no varían con el dopaje dentro del margen de error de las medidas ( $\pm 10^\circ\text{C}$ ), lo que indica que el dopaje con Ga no altera la temperatura de fusión del material con composición nominal  $\text{Ag}_2\text{SnSe}_3$ .

Un análisis grueso del patrón de difracción obtenido para el material  $\text{Ag}_{1.68}\text{Sn}_{1.25}\text{Se}_{3.08}$  se muestra en la Fig. 2, con su respectivo patrón calculado por refinamiento Rietveld.

El modelo estructural utilizado para el refinamiento Rietveld del material  $\text{Ag}_{1.68}\text{Sn}_{1.25}\text{Se}_{3.08}$  es el reportado para el compuesto  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$  [2]. Los valores de los parámetros de celda inicial asociados a la celda monoclínica *Cc* se determinaron considerando que la estructura del material  $\text{Ag}_2\text{SnSe}_3$  es adiamantina, es decir, la respectiva estructura es derivada de la esfalerita (cúbica). La relación entre la subcelda cúbica y monoclínica es dada por las siguientes expresiones:

$$\vec{a} = \frac{\vec{a}_1}{2} + \frac{\vec{a}_2}{2} + \vec{a}_3; \quad \vec{b} = 3\frac{\vec{a}_1}{2} - 3\frac{\vec{a}_2}{2}; \quad \vec{c} = \frac{\vec{a}_1}{2} + \frac{\vec{a}_2}{2} - \vec{a}_3.$$

En la búsqueda de la subestructura cúbica definida en el correspondiente patrón de difracción, se encontró la celda  $a = 5.54\text{Å}$ . Del refinamiento se obtuvo una celda monoclínica *Cc* como fase principal, y una de las fases secundarias como hexagonal  $P\bar{3}m1$ , cuyos parámetros de celdas son mostrados en la Tabla II.

De los resultados del refinamiento Rietveld se concluye que el material  $\text{Ag}_{1.68}\text{Sn}_{1.25}\text{Se}_{3.08}$  cristaliza con estructura monoclínica *Cc* con los parámetros de presentados en al Tabla II, presentando fases secundarias, siendo identificada hasta el momento la de  $\text{SnSe}_2$ .

Los parámetros de celdas obtenidos para el material  $\text{Ag}_2\text{SnSe}_3$  no concuerdan con los reportados [10,12], véase Tabla II. Además, ha sido bien identificada la fase de  $\text{SnSe}_2$  como una de las fases secundarias presentes, este material presenta temperatura de solidificación en  $629 \pm 5^\circ\text{C}$  [15]. Éstas discrepancias están asociadas a que nuestras síntesis fueron realizadas con recocido, por lo que consideramos nuestros resultados más fidedignos que los reportados, además contamos con las relaciones entre las subceldas cúbica y monoclínica. Los patrones de difracción de los materiales dopados intencionalmente no han sido analizados, pero

se espera que la concentración de dopaje utilizada no modifique la estructura del material con composición nominal  $\text{Ag}_2\text{SnSe}_3$ .

#### 4. Conclusiones

La temperatura de fusión del material  $\text{Ag}_{1.68}\text{Sn}_{1.25}\text{Se}_{3.08}$  es  $506^\circ\text{C}$ , la del material  $\text{Ag}_{1.22}\text{Sn}_{0.93}\text{Se}_{3.83}$  (0.01 %) es  $505^\circ\text{C}$ , la del material  $\text{Ag}_{1.17}\text{Sn}_1\text{Se}_{3.80}$  (0.1 %) es  $501^\circ\text{C}$  y la del material  $\text{Ag}_{1.20}\text{Sn}_{0.94}\text{Se}_{3.78}$  (1.4 %) es  $502^\circ\text{C}$ , de lo que se puede concluir que la temperatura de los materiales con composición nominal  $\text{Ag}_2\text{SnSe}_3$  no es modificada por las distintas concentraciones de dopaje con Ga utilizadas. El material  $\text{Ag}_2\text{SnSe}_3$  cristaliza con estructura monoclinica Cc,

y parámetros de celda unidad:  $a = 7.18 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.55 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.70 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 111.98^\circ$ . Además, presenta fases secundarias, siendo identificada hasta el momento la de  $\text{SnSe}_2$  con estructura hexagonal  $P\bar{3}m1$  y parámetros de celda unidad:  $a = 3.809 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.140 \text{ \AA}$ .

#### Agradecimientos

Los autores quieren agradecer a la Universidad de los Andes (ULA) por el financiamiento de este proyecto. Gracias a los Profesores: Roberto Zysler, Miguel Delgado y Pedro Silva por la ayuda en el análisis de los resultados y la corrección de este manuscrito.

- 
1. L.I. Berger y V.D. Prochukhan, *Ternary Diamond-Like Semiconductors* (Consultants Bureau, New York 1969).
  2. L. Mogollón de Chalbaud, *Síntesis y caracterización estructural de algunos semiconductores pertenecientes al sistema  $\text{Cu}_2\text{IVS}_3$* . Tesis de Magister Scientae (1997).
  3. M. de Chalbaud L., G. Díaz de Delgado, J.M. Delgado, A.E. Mora y V. Sagredo, *Mater. Res. Bull.* **32** (1997) 1371.
  4. B.J. Fernández, J.A. Henao y J.M. Delgado, *Cryst. Res. Technol.* **31** (1996) 65.
  5. B.B. Sharma, R. Ayyer, and H. Singh, *Phys. Stat. Sol. (a)* **40** (1977) 691.
  6. G.E. Delgado *et al.*, *Phys. Stat. Sol. (a)* **201** (2004) 2900.
  7. M. de Chalbaud L., B. Fernández, R. Dávila, A.E. Mora y J.M. Delgado, *Inst. Phys. Conf. Ser. No. 152: Sect. A* (1998) 107.
  8. A. Velásquez-Velásquez, E. Belandria, B.J. Fernández, R. Avila Godoy y G.D. Acosta-Najarro, *Phys. Stat. Sol. (b)* **220** (2000) 683.
  9. E. Belandria y B.J. Fernández, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39 s1** (2000) 293.
  10. L.M. de Chalbaud *et al.*, *Inst. Phys. Conf. Ser. No 152: Section A: Crystal Growth and Characterization*, (1997).
  11. R. Dávila y B.J. Fernández, *Inst. Phys. Conf. Ser. No 152: Section A: Crystal Growth and Characterization*, (1997).
  12. R. Dávila, Síntesis, *Caracterización y Estudio de los Efectos Galvanomagnéticos en los Compuestos Ternarios  $\text{Ag}_2\text{SnSe}_3$  y  $\text{Ag}_2\text{SnTe}_3$* . Tesis de Licenciatura, (1997).
  13. G. Marcano, D. Bracho y B. Fernández, *Inst. Phys. Conf. Ser. No 152: Section A: Crystal Growth and Characterization*, (1997).
  14. Xiangying Chen, Xiong Wang, Changhua An, Jianwei Liu y Yitai Qian, *J. Cryst. Growth.* **256** (2003) 368.
  15. von G. Busch, C. Fröhlich, F. Hulliger y E. Steigmeir. *Helvetica Physica Acta.* **34** (1961) 359.