

CIENTIA



Depósito Legal ppi 201502ZU4668

Vol. 23, N° 3
Julio-Septiembre 2015



**An International Refereed Scientific Journal of
the Facultad Experimental de Ciencias
at the Universidad del Zulia
Maracaibo - Venezuela**

Esta publicación científica en formato digital
es continuidad de la revista impresa
Depósito Legal: pp 199302ZU47
ISSN:1315-2076

CIENCIA 23 (3), 134-146, 2015
Maracaibo, Venezuela

Propiedades estructurales y térmicas de la Familia de compuestos AgIn_5VI_8 (VI= S, Se, Te)

*Durán, Larissa¹, Tiano, Francisco², Castro, Jaime¹, Rivera, Tonis¹,
Primera, Juan^{3,4}, Fermín, José Rafael⁵ y Durante Rincón, Carlos Alberto^{1,6*}*

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

²Centro de Modelado Científico. Departamento de Física. Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela

³Laboratorio de Sistemas Desordenados. Departamento de Física. Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela

⁴Escuela Superior Politécnica del Litoral (ESPOL). Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas, Departamento de Física, Campus Gustavo Galindo Km 30.5 vía Perimental. P.O. Box 09-01-5863. Guayanil, Ecuador

⁵Laboratorio de Materia Condensada. Departamento de Física. Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela

⁶Universidad Técnica de Esmeraldas-Luis Vargas Torres, Esmeraldas, Ecuador

Recibido: 25-06-14 Aceptado: 22-07-15

Resumen

Las entalpías de transformación de fase son parámetros importantes para la fabricación de materiales con aplicación en la tecnología de celdas solares. Con respecto a los compuestos del sistema AgIn_5VI_8 con VI= S, Se, Te, este parámetro no se encuentra reportado hasta la fecha. En este trabajo se realizó el estudio de las propiedades térmicas de muestras macizas policristalinas del mencionado sistema. De acuerdo a medidas de difracción de Rayos X en polvo y de Análisis Térmico Diferencial (ATD), el compuesto AgIn_5S_8 mostró una sola fase a temperatura ambiente, con estructura cúbica spinel, y los compuestos AgIn_5Se_8 y AgIn_5Te_8 una sola fase tetragonal. Los termogramas mostraron temperaturas de transiciones de fase que coinciden con los respectivos diagramas de fase de los sistemas pseudo-binarios $\text{Ag}_2\text{S-In}_2\text{S}_3$, $\text{Ag}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$ y $\text{Ag}_2\text{Te-In}_2\text{Te}_3$. Utilizando las áreas de los picos de los termogramas se calcularon y se reportan por primera vez las entalpías de transformación de fase de los compuestos AgIn_5S_8 , AgIn_5Se_8 y AgIn_5Te_8 , siendo 51,65 Kcal/mol, 15,36 Kcal/mol y 40,26 Kcal/mol, respectivamente.

Palabras claves: semiconductores; difracción de rayos X; ATD; propiedades térmicas; entalpía de transformación.

* Autor para la correspondencia: durincarlos@gmail.com

Structural and thermal properties of the AgIn_5VI_8 (VI= S, Se, Te) compounds family

Abstract

Phase transition enthalpies are important parameters in the fabrication of materials with application on solar cells technology. Regarding to AgIn_5VI_8 compounds system with VI=S, Se, Te, these parameters are not reported to date. 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, AgIn_5S_8 showed one phase at room temperature, with cubic spinel structure, and AgIn_5Se_8 and AgIn_5Te_8 a single tetragonal structure. The thermograms showed phase transitions temperatures in good agreement with the phase diagrams of $\text{Ag}_2\text{S-In}_2\text{S}_3$, $\text{Ag}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$ and $\text{Ag}_2\text{Te-In}_2\text{Te}_3$ pseudo-binary systems. Using the areas under the thermograms peaks the phase transition enthalpies of AgIn_5S_8 , AgIn_5Se_8 and AgIn_5Te_8 compounds were calculated and reported for the first time, being 51,65 Kcal/mol, 15,36 Kcal/mol and 40,26Kcal/mol, respectively.

Keywords: semiconductors; X-ray diffraction; DTA; thermal properties; transformation enthalpy.

Introducción

Uno de los más importantes usos del efecto fotovoltaico es la conversión directa de energía solar a electricidad. Esta conversión es uno de los tipos más atractivos de producción de energía, con baja producción de entropía, casi sin mantenimiento y sin incidencia medioambiental [1].

Para producir semiconductores más allá de los básicos, silicio y germanio, tomando en cuenta la regla de Grimm-Sommerfeld de cuatro electrones por átomo, se crearon las familias binarias III-V y II-VI. Aplicando la misma regla se crearon posteriormente los semiconductores ternarios I-III-VI₂ y II-IV-V₂. Los compuestos de la familia I-III-VI₂ son materiales semiconductores que han demostrado ser útiles para la fabricación de celdas solares [2].

Los compuestos I-III₅-VI₈, que tienen la deficiencia de un catión con respecto a los aniones, 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 [3]. Zhang et al [4] han identificado un sistema semiconductor, calcopiritas ternarias del tipo $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{X}_2^{\text{VI}}$ (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 CuIn_5Se_8 , CuIn_3Se_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 CuInSe_2 . Lo anterior se representa por la expresión $\text{Cu}_{n-3}\text{In}_{n+1}\text{Se}_{2n}$ con n entre 4 y 11.

Por analogía, la formación de CVO en el lado rico en indio de los sistemas $\text{Ag}_2\text{S-In}_2\text{S}_3$, $\text{Ag}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$ y $\text{Ag}_2\text{Te-In}_2\text{Te}_3$ estaría basada en el estudio de la física de defectos del AgInS_2 , AgInSe_2 y AgInTe_2 . Así, por ejemplo, la presencia de AgIn_5S_8 ha sido reportada en películas delgadas de In_2S_3 dopadas con Ag [5].

La entalpía es una propiedad termodinámica que permite estimar el calor transferido durante un proceso a presión constante. La fabricación de semiconductores incluye técnicas de crecimiento a presión constante en ausencia de reactivos o productos gaseosos, de manera que el trabajo asociado a la reacción es mínimo y el cambio en la entalpía puede aproximarse a la energía involucrada en el proceso. Así, el conocimiento de las propiedades

termodinámicas de un compuesto, incluyendo la entalpía de transformación de fase, es importante para fabricar cristales o películas delgadas de buena calidad a gran escala. Las propiedades termodinámicas de los compuestos I-III- VI_2 ya han sido reportadas por Matsushita et al [6]. Como aporte al conocimiento de los CVO de la familia de la plata, en este trabajo se estudian las propiedades térmicas de la familia de compuestos $AgIn_5VI_8$ ($VI = S, Se$ y Te) a través del análisis térmico diferencial (ATD). A su vez, se determinarán las entalpías de fusión que hasta el presente no han sido reportadas para los compuestos semiconductores ternarios de vacancias ordenadas $AgIn_5S_8$, $AgIn_5Se_8$ y $AgIn_5Te_8$.

Detalles Experimentales

Para la obtención de los compuestos 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 éstos con los elementos del grupo III. Los compuestos fueron crecidos en el Laboratorio de Ciencia de Materiales del Departamento de Física, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia.

La difracción de rayos X en polvo se llevó a cabo en el Centro Nacional de Difracción de Rayos-X 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 2θ entre 5° y 100° con un paso de $0,02^\circ$, mientras que el tiempo de toma de medidas fue de 15,0 s/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 de los difractogramas.

Para estudiar las propiedades térmicas, transiciones de fase y puntos de fusión de los compuestos, se realizó 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, previamente encapsuladas al vacío para evitar la pérdida del material a altas temperaturas, soportaron corridas a 10,0, 15,0 y 20,0 $^\circ\text{C}/\text{min}$. El equipo fue previamente calibrado siguiendo un procedimiento mostrado anteriormente [7]. La Tabla 1 muestra los valores obtenidos de la calibración, el error máximo es de $\pm 7^\circ\text{C}$. Del procedimiento de calibración se obtiene también el coeficiente de transferencia de calor del equipo, K , ajustado a una expresión analítica en la Figura 1. 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.

Para obtener las entalpías de transformación de fase, ΔH , se usó la curva de calibración K vs. T y el área A contenida en los picos de la señal de ATD. Utilizando el modelo de Gray y el de Borchardt-Daniels [8] se ha demostrado [1] que en el transcurso de una reacción (transformación):

$$\Delta H = -K \int_0^\infty \Delta T dt = -KA \quad (1)$$

Siempre que no haya cambio en la capacidad calorífica de la muestra durante la transformación y las respuestas ΔT del ATD antes y después de la transformación sean iguales.

La determinación del área A del pico, y por tanto la evaluación de ΔH , puede venir afectada por una serie de condiciones experimentales que pueden ser fuentes de error. Una de las causas más frecuentes del desplazamiento de la línea base es el cambio en la capacidad calorífica de la muestra durante la transición.

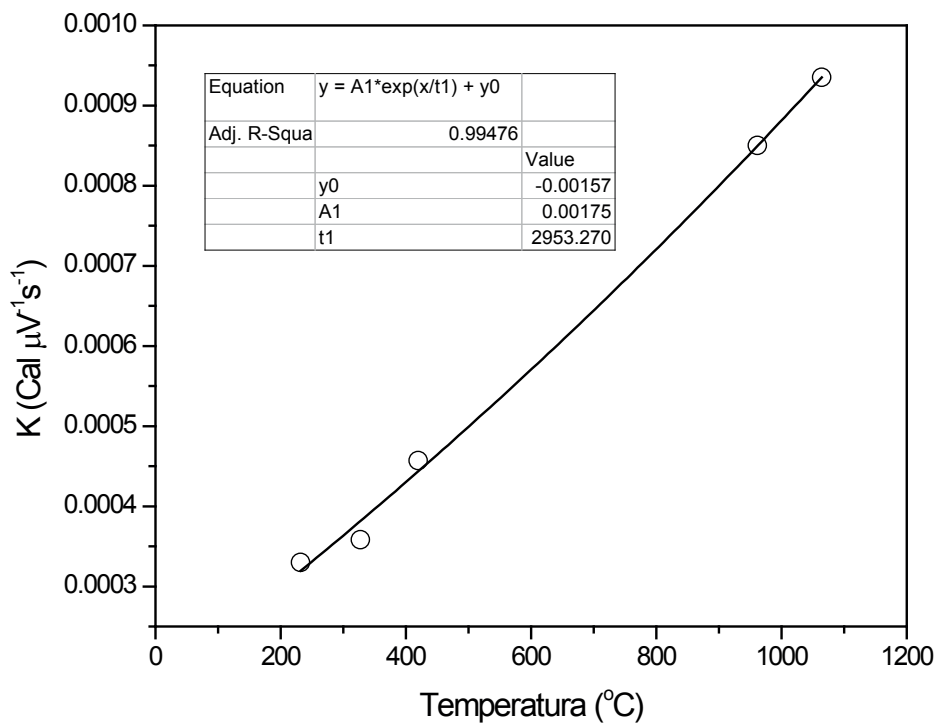


Figura 1. Coeficiente de transferencia de calor del equipo de ATD.

Tabla 1. Valores de calibración del aparato de ATD.

Metal	Temp. Fusión Reportada (°C)	Temp. Calent.* (°C)	Temp. Enfriam.* (°C)	Área Promedio (μV×s)	Masa (mg)	ΔH _f (Cal/g)	K (Cal/μV×s)
Estaño	231,90	234,01	233,76	1572,91	36,7	14,15	3,30x10 ⁻⁴
Plomo	327,46	324,39	318,03	595,39	38,5	5,54	3,58 x10 ⁻⁴
Zinc	419,53	416,27	410,42	2521,02	43,0	26,77	4,57 x10 ⁻⁴
Plata	961,78	969,01	969,03	1142,07	39,1	25,00	8,56 x10 ⁻⁴
Oro	1064,18	1058,76	1056,10	667,40	41,0	15,22	9,35 x10 ⁻⁴

*Temperaturas obtenidas extrapolando a 0,0 °C/min los valores de las corridas a 10,0, 15,0 y 20,0 °C/min leídos en el punto de mayor velocidad de cambio de la señal de ATD.

Si retomamos el modelo de Gray y lo aplicamos a una transición de segundo orden, en la que el calor de transformación es nulo, $\Delta H=0$, y hay un cambio $\Delta C = C_{s,t=\infty} - C_{s,t=0}$ en la capacidad calorífica, debemos escribir:

$$0 = -K\Delta T_t - C_{s,t} \frac{d\Delta T_t}{dt} - \beta(C_{s,t} - C_r) \quad (2)$$

O bien, aplicándola antes y después de la transición, cuando $dDT_t/dt = 0$, y restando las expresiones resulta

$$K\Delta T_0 = -\beta\Delta C \quad (3)$$

Es decir, el desplazamiento de la línea base ΔT_0 es directamente proporcional a la velocidad de calentamiento/enfriamiento y al cambio de capacidad calorífica. En general, el modelo de Gray puede escribirse como:

$$dH = -K\Delta T_t dt - C_{s,t} d\Delta T_t - \beta(C_{s,t} - C_r) dt \quad (4)$$

En consecuencia, la señal de ATD ($\propto \Delta T$) correspondiente a un pico de transformación, contiene una contribución del ritmo de cambio de la entalpía de la transformación, dH/dt , otra del cambio de capacidad calorífica, $\beta(C_{s,t} - C_r)$ y un tercer término, $C_{s,t} d\Delta T_t/dt$, que se anula antes y después de la transformación. En efecto, tenemos:

$$K\Delta T_t = -\frac{dH}{dt} - \beta(C_{s,t} - C_r) - C_{s,t} \frac{d\Delta T_t}{dt} \quad (5)$$

En un proceso endotérmico $dH > 0$ y $\Delta T < 0$. Si llamamos $|\Delta T_t| = -\Delta T_t$ resulta:

$$K|\Delta T_t| = \frac{dH}{dt} + \beta(C_{s,t} - C_r) - C_{s,t} \frac{d|\Delta T_t|}{dt} \quad (6)$$

Antes de efectuar la integración hay que restar la línea base. Dado que ésta no es horizontal, hay que desarrollar un método que permita obtener el valor de ΔH obviando los errores debidos a que ΔC^1 o.

Clavaguera et al [9] han desarrollado un método preciso de tratamiento de una señal de DSC (Differential Scanning Calorimetry), utilizando un programa iterativo para calcular ΔH a partir de la descomposición de la señal en el aporte de la transición propiamente dicha y en el aporte debido a

ΔC , el cual es el cambio en la capacidad calorífica de la muestra. La ecuación (6) se reescribe al substraer el valor de la línea base $K|\Delta T_{t=0}| = \beta(C_{s,t=0} - C_r)$:

$$K(|\Delta T_t| - |\Delta T_{t=0}|) = \frac{dH}{dt} + \beta(C_{s,t} - C_{s,t=0}) - C_{s,t} \frac{d|\Delta T_t|}{dt} \quad (7)$$

Esta ecuación se reduce a la ecuación (3), cuando se aplica para $t \rightarrow \infty$. En ella se muestra que en un pico de ATD, es decir, cuando $|\Delta T_t| - |\Delta T_{t=0}| \neq 0$ y $|dDT_t/dt|$ presenta un máximo, la evolución temporal de la diferencia de temperaturas entre la muestra y la referencia se debe al calor de transformación, parte del cual se usa para compensar la variación de la capacidad calorífica de la muestra.

La diferencia fundamental de esta ecuación con la ecuación (1), radica en los términos $\beta(C_{s,t} - C_{s,t=0})$ y $C_{s,t} d|\Delta T_t|/dt$. El primero de ellos depende de la velocidad de barrido mientras que el segundo del ritmo de la transformación. El primero alcanza su valor máximo al final de la transformación mientras que el segundo en el máximo del pico.

Reescribiendo todo en términos de la fracción transformada, f , obtenemos:

$$K(|\Delta T_t| - |\Delta T_{t=0}|) = \Delta H \frac{df}{dt} + f\beta\Delta C - (C_{s,t=0} + f\Delta C) \frac{\Delta H}{K} \frac{d^2 f}{dt^2} \quad (8)$$

En la práctica la señal de ATD es $y = k|\Delta T_t|$ con κ (en $\mu V/^\circ K$) el factor de calibración de temperatura. La ecuación (8), en términos de $h = y - K|\Delta T_{t=0}|$ puede escribirse como:

$$h = h_f + h_p + h_r \quad (9)$$

con

$$h_f = \kappa f \beta \Delta C / K = f h_\infty \quad (10)$$

$$h_p = \kappa \Delta H (df/dt) / K \quad (11)$$

$$h_r = -\kappa (C_{s,t=0} + f\Delta C) \Delta H (d^2 f/dt^2) / K^2 \quad (12)$$

Aquí h_∞ es el valor de h para $t = \infty$ y la segunda igualdad de la ecuación (10) refleja el valor del desplazamiento de la línea base.

Si se desconoce el valor de $C_{s,t=0}$, o se quiere simplificar el programa iterativo, se puede desprestigiar el tercer término de la suma en la ecuación (8), obteniéndose el valor de ΔH con una

precisión intermedia. Así, el valor de ΔH viene dado directamente por la expresión:

$$\Delta H = \int_{t=0}^{t=\infty} [K(|\Delta T_t| - |\Delta T_{t=0}|) - \beta f \Delta C] dt \quad (13)$$

Es decir, basta con obtener el área entre dos curvas con un programa iterativo. El proceso de iteración para obtener el área entre el pico y la línea base corregida se inicia indicando al programa los

puntos inicial (y_o, t_o) y final (y_p, t_p), éste calcula h_∞ y define una línea recta entre ambos puntos, en base a la cual calcula el área total y las áreas parciales y con éstas 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 hasta que la variación en el área total es menor del 0.01%.

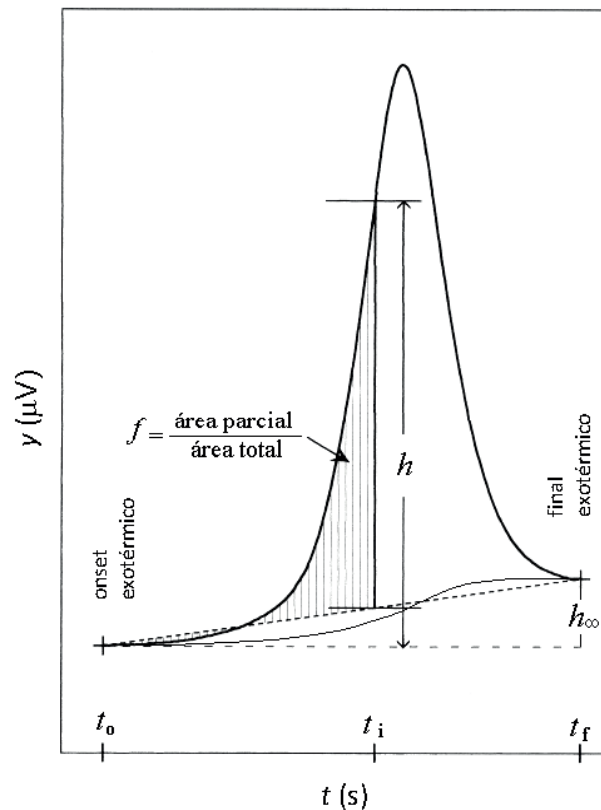


Figura 2. Diagrama de una curva de ATD incluyendo un pico de solidificación (exotérmico) con cambio en la capacidad calorífica, indicando el área subtendida y la fracción transformada f para un tiempo particular t_i

Resultados Experimentales y Discusión

Los patrones de difracción de los compuestos semiconductores ternarios AgIn_5S_8 , AgIn_5Te_8 y AgIn_5Se_8 se muestran en la Figura 3. Del análisis

se observa para el AgIn_5S_8 la presencia una estructura cúbica spinel, con valores de $a=10.8217\text{\AA}$ y $V=1267.32\text{\AA}^3$, coincidiendo con lo reportado por otros autores [10-16]. En cuanto al AgIn_5Te_8 , se observa una estructura tetragonal, con parámetros de red $a=6.2120\text{\AA}$ y $c=12.4561\text{\AA}$, y $V=480.67\text{\AA}^3$, tal como ha sido reportado anteriormente [13, 17,18].

Con respecto al $AgIn_5Se_8$ se observó una estructura tetragonal, obteniendo como parámetros de red $a =$

5.7961\AA y $c = 11.6228\text{\AA}$, y $V = 390.46\text{\AA}^3$ coincidiendo con otros autores [13, 19-23].

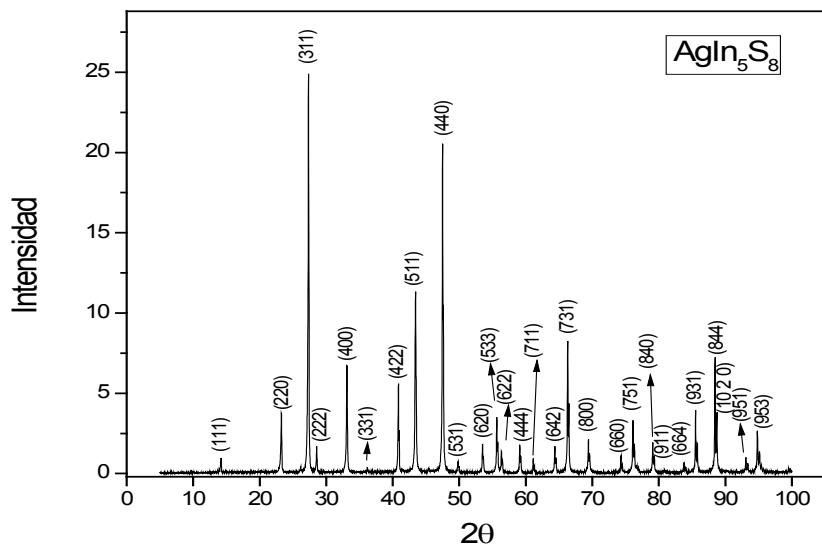


Figura 3a. Patrón de difracción del compuesto semiconductor ternario $AgIn_5S_8$

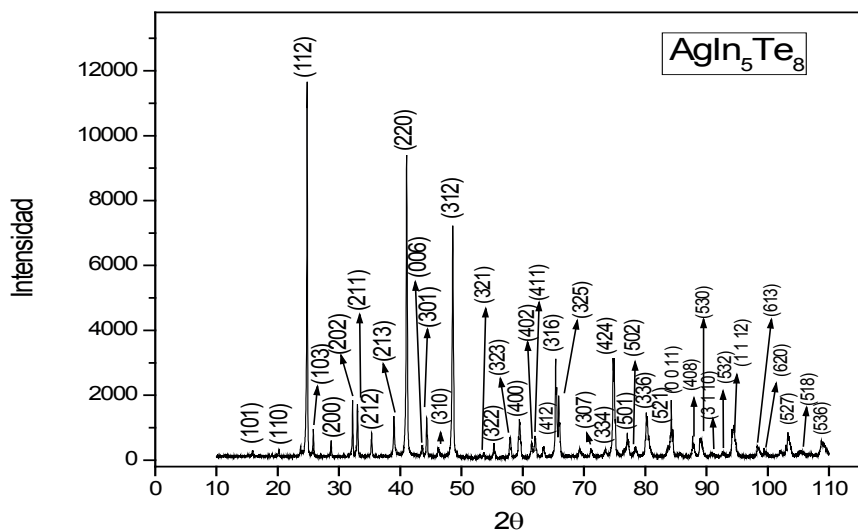


Figura 3b. Patrón de difracción del compuesto semiconductor ternario $AgIn_5Te_8$

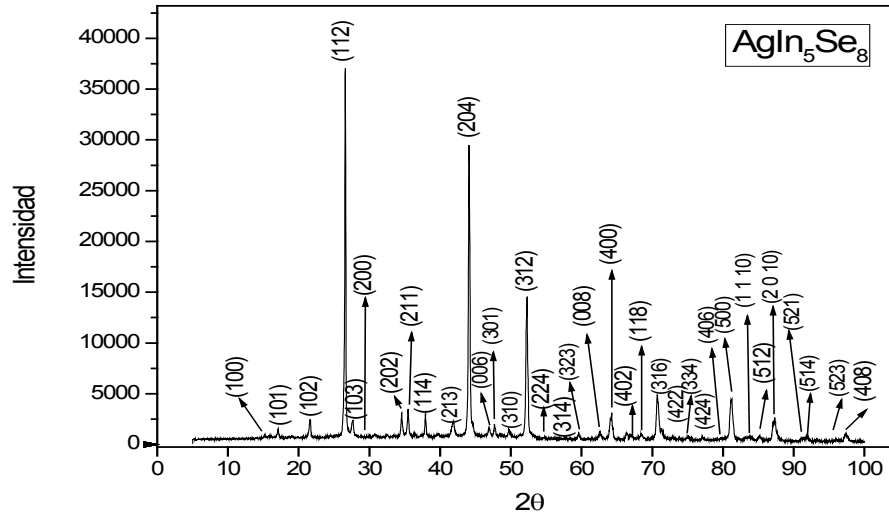


Figura 3c. Patrón de difracción del compuesto semiconductor ternario AgIn_5Se_8

Algunos termogramas de los compuestos semiconductores ternarios AgIn_5S_8 , AgIn_5Te_8 y AgIn_5Se_8 se muestran en las figuras 4, 5 y 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 $\text{Ag}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$ [13], $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{In}_2\text{Te}_3$ [13, 24] y $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ [25].

Tabla 2

Temperaturas de transiciones de fase en calentamiento y enfriamiento de los compuestos semiconductores ternarios AgIn_5S_8 , AgIn_5Se_8 y AgIn_5Te_8

Compuesto Semiconductor	Temperatura de calentamiento (°C)*	Temperatura de enfriamiento (°C)*
AgIn_5S_8	1116	1122
AgIn_5Se_8	739, 808	725, 818
AgIn_5Te_8	699	698

* Temperaturas obtenidas extrapolando a 0,0 °C/min los valores de las corridas a 10,0, 15,0 y 20,0 °C/min leídos en el punto de mayor velocidad de cambio de la señal de ATD.

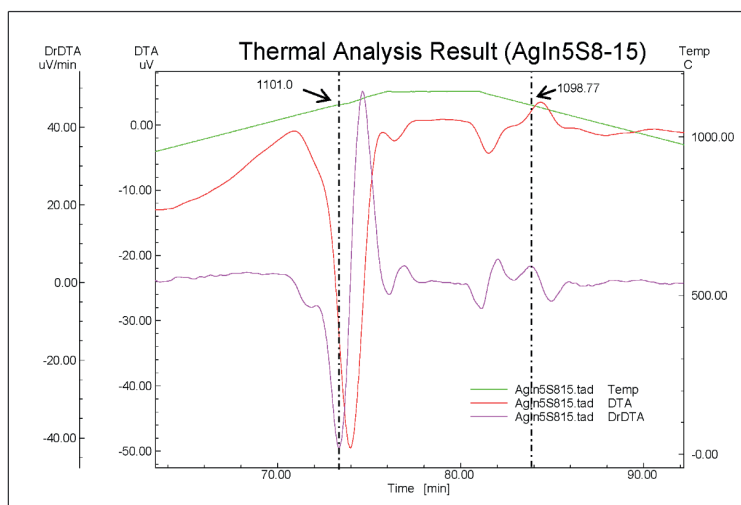


Figura 4. Termograma del $AgIn_5S_8$ a $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Las líneas verde, roja y violeta representan temperatura en $^\circ\text{C}$, señal de ATD en μV y derivada de la señal de ATD en $\mu\text{V}/\text{min}$, respectivamente. Las líneas punteadas cortan la línea de la temperatura donde la señal de ATD tiene mayor velocidad de cambio, correspondiendo a un mínimo o a un máximo de la derivada

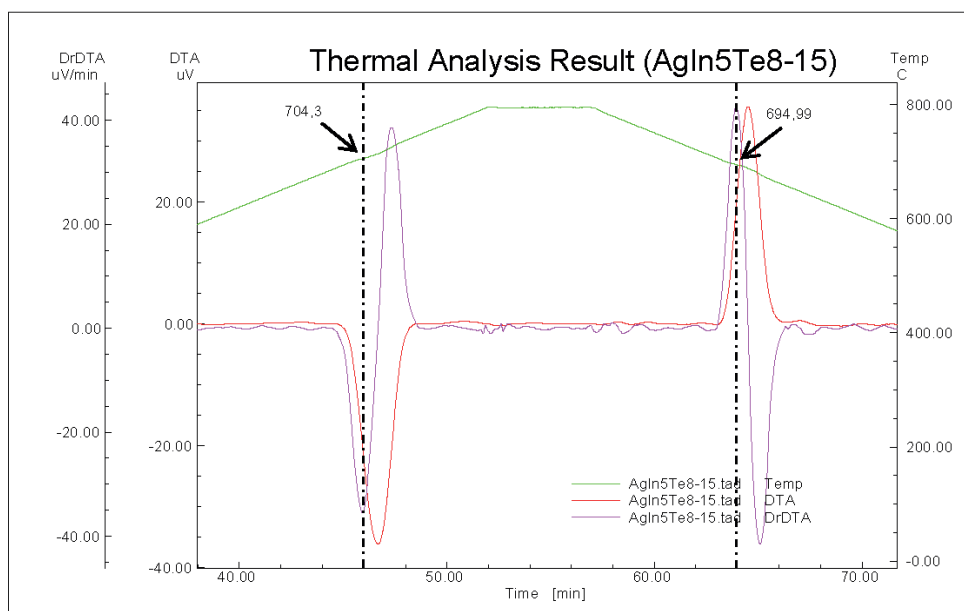


Figura 5. Termograma del $AgIn_5Te_8$ a $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Las líneas verde, roja y violeta representan temperatura en $^\circ\text{C}$, señal de ATD en μV y derivada de la señal de ATD en $\mu\text{V}/\text{min}$, respectivamente. Las líneas punteadas cortan la línea de la temperatura donde la señal de ATD tiene mayor velocidad de cambio, correspondiendo a un mínimo o a un máximo de la derivada

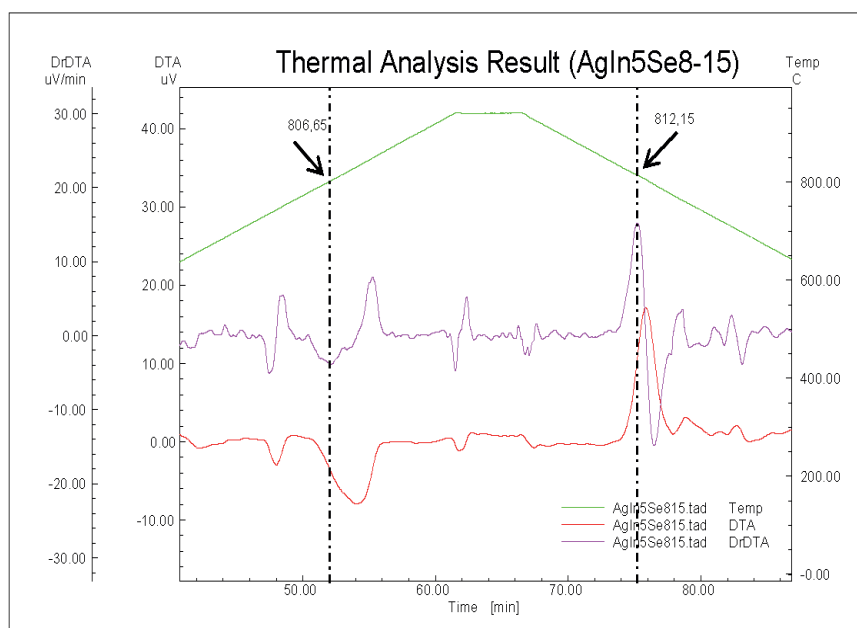


Figura 6. Termograma del AgIn_5Se_8 a $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Las líneas verde, roja y violeta representan temperatura en $^\circ\text{C}$, señal de ATD en μV y derivada de la señal de ATD en $\mu\text{V}/\text{min}$, respectivamente. Las líneas punteadas cortan la línea de la temperatura donde la señal de ATD tiene mayor velocidad de cambio, correspondiendo a un mínimo o a un máximo de la derivada

El compuesto AgIn_5S_8 funde congruentemente a $1116\text{ }^\circ\text{C}$, coincidiendo con lo observado en el diagrama de fase del sistema $\text{Ag}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$ [13] que muestra fusión congruente de la fase cúbica. Este compuesto no presenta ningún otro tipo de transición termodinámica, coincidiendo con lo reportado por otros autores [12, 13].

Para el AgIn_5Se_8 se observan dos transiciones, correspondiendo la primera a una transición sólido-sólido, de tiogalato (ξ) ordenado a esfalerita (ζ) desordenado, entre $725\text{ }^\circ\text{C}$ y $739\text{ }^\circ\text{C}$. La segunda transición corresponde a sólido-líquido, entre $808\text{ }^\circ\text{C}$ y $818\text{ }^\circ\text{C}$. Palatnik et al [25] reportan para este material un punto de fusión de $815\text{ }^\circ\text{C}$ y una transición sólido-sólido a $740\text{ }^\circ\text{C}$, coincidiendo con los resultados obtenidos.

Con respecto al AgIn_5Te_8 , se observa una única transición termodinámica congruente a $699\text{ }^\circ\text{C}$. En el diagrama de fases del sistema $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{In}_2\text{Te}_3$ [13,

24] se observa una estructura tetragonal que funde congruentemente alrededor de $725\text{ }^\circ\text{C}$ y presenta una amplia región de miscibilidad, además se observa una transición sólido-sólido a $699\text{ }^\circ\text{C}$ con la misma estructura tetragonal. Por otro lado, se coincide con otros autores con respecto al tipo de fusión y estructura [13, 17, 24].

Una vez determinadas las temperaturas de fusión de los semiconductores AgIn_5S_8 , AgIn_5Se_8 y AgIn_5Te_8 , indicadas en la Tabla 2, y conociendo el valor de K correspondiente a cada una de estas temperaturas (Figura 1) se procedió con la ayuda de un programa iterativo a determinar las áreas correspondientes a las transiciones propiamente dichas, corrigiendo el aporte debido a ΔC , con la generación de una nueva línea base. La Figura 7 muestra las curvas que genera el programa para el caso del AgIn_5S_8 , observándose la línea base corregida. Las entalpías se calcularon utilizando la ecuación

(1). En la Tabla 3 se presentan las entalpías de los compuestos semiconductores estudiados, resultando

51,65 Kcal/mol, 15,36 Kcal/mol y 40,26 Kcal/mol para $AgIn_5S_8$, $AgIn_5Se_8$ y $AgIn_5Te_8$, respectivamente.

Tabla 3

Entalpías para los compuestos semiconductores ternarios

Compuesto	Masa (mg)	Área promedio ($\mu V \times s$)	Punto de fusión ($^{\circ}C$)	K ($Cal \times \mu V^{-1} \times s^{-1}$)	ΔH (Kcal/mol)
$AgIn_5S_8$	83,0	4648,28	1116	$9,83 \times 10^{-4}$	51,65
$AgIn_5Se_8$	84,3	1341,00	818	$7,35 \times 10^{-4}$	15,36
$AgIn_5Te_8$	89,9	3301,07	699	$6,44 \times 10^{-4}$	40,26

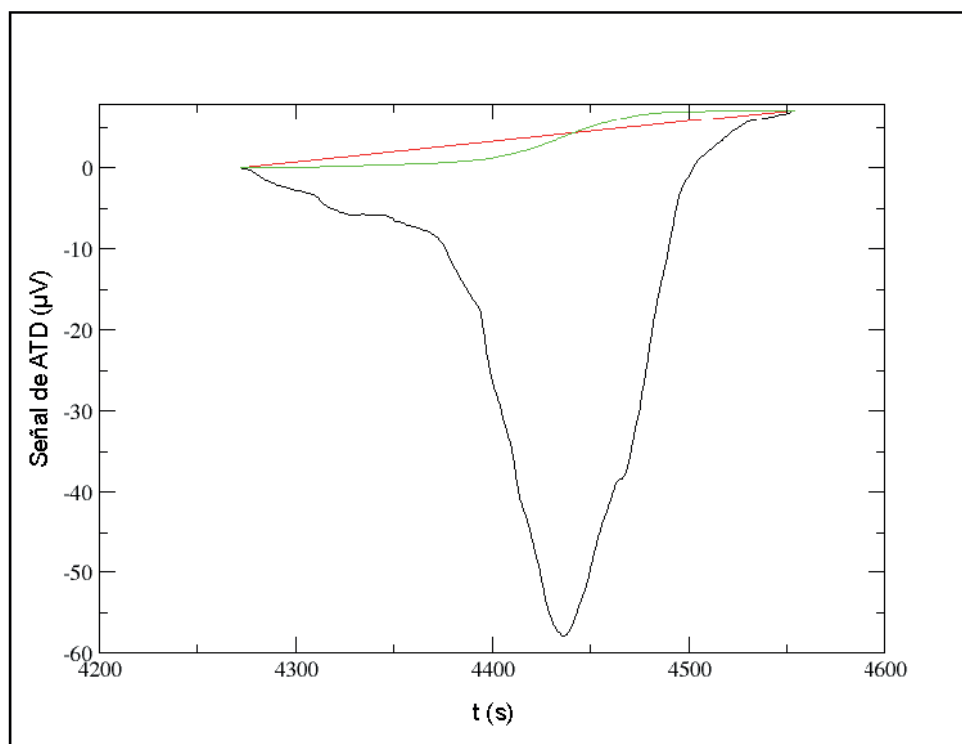


Figura 7. Pico de calentamiento del $AgIn_5S_8$ a $15^{\circ}C/min$. El eje vertical es la señal de ATD en μV , el eje horizontal es el tiempo en segundos. La línea verde representa la línea base corregida.

Matsushita et al [6] reportaron las entalpías de fusión de los compuestos tetragonales I-III- VI_2 y demostraron que éstas aumentan al aumentar la masa atómica promedio del compuesto (\bar{M}), al disminuir la distorsión tetragonal y al disminuir el punto de fusión. Para $AgInS_2$, $AgInSe_2$ y $AgInTe_2$ reportaron

las entalpías en 8,46 Kcal/mol, 11,1 Kcal/mol y 16,9 Kcal/mol, respectivamente. En el caso de los compuestos tetragonales estudiados, $AgIn_5Se_8$ ($\bar{M} = 93,83$ g) y $AgIn_5Te_8$ ($\bar{M} = 121,63$ g), las entalpías están en el orden de magnitud de las de sus análogos I-III- VI_2 y cumplen la tendencia mencionada. El

compuesto AgIn_5S_8 muestra la mayor entalpía de la familia AgIn_5VI_8 , quedando fuera del patrón, ya que tiene la menor masa atómica promedio ($\bar{M} = 67.03$ g) y el mayor punto de fusión, pero cristaliza con estructura cúbica, tal como lo hacen los compuestos III-V, en los cuales las entalpías de fusión aumentan al disminuir la masa atómica promedio [6].

Conclusiones

Se determinó que el semiconductor AgIn_5S_8 posee una estructura cúbica spinel cuyo parámetro de red es $a=10.8217$ Å. El compuesto AgIn_5Se_8 presenta una fase tetragonal con parámetros de red $a=5.7961$ Å y $c=11.6228$ Å. Se comprobó que el AgIn_5Te_8 posee una estructura tetragonal cuyos parámetros de red son $a = 6.2120$ Å y $c = 12.4561$ Å.

AgIn_5S_8 es un compuesto que funde congruentemente a 1116°C y no presenta ningún otro tipo de transición termodinámica. AgIn_5Se_8 es un material que funde entre 808°C y 818°C y presenta una transición sólido-sólido entre 725°C y 739°C . AgIn_5Te_8 es un compuesto que funde congruentemente, en una única transición termodinámica a 699°C .

El AgIn_5Se_8 y el AgIn_5Te_8 tienen entalpías de fusión de $15,36$ y $40,26$ Kcal/mol, respectivamente. Con estos resultados podemos concluir señalando que la entalpía de fusión aumenta en las estructuras tetragonales al aumentar la masa atómica promedio del compuesto y al disminuir el punto de fusión. Para el AgIn_5S_8 la entalpía de fusión resultó ser $51,65$ Kcal/mol, cristalizando este compuesto con estructura cúbica. La variación de la entalpía de fusión depende de la estructura cristalina de los compuestos.

Agradecimientos

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

Referencias Bibliográficas

- DURANTE C., Crecimiento, caracterización y propiedades ópticas de los sistemas $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ y $\text{CuIn}_x\text{Al}_{1-x}\text{Se}_2$. (Para obtener el título de Doctor en Física). Universidad Autónoma de Barcelona. Bellaterra (España). 281 pp. 1999.
- ALBELLA J., MARTINEZ-DUART J. **Fundamentos de electrónica física y microelectrónica**. Addison-Wesley. España. 1996.
- PAORICI C., ZANOTTI L. AND GASTALDI L. **Mater. Res. Bull.** 14:469-472. 1979.
- ZHANG S.B., WEI S. AND ZUNGER A. **Phys. Rev. Lett.** 78(21):4059-4062. 1997.
- LIN P., LIN S., CHENG S., MA J., LAY Y., ZHOU H. AND JIA H. **Adv. Mater. Sci. Eng.** 2014: 370861, 4 pages. 2014.
- MATSUSHITA H., ENDO S. AND IRIE T. **Jpn. J. Appl. Phys.** 30(6): 1181-1185. 1991.
- DURÁN L., ESTÉVEZ J., PARRA Z., VIVAS M., CASTRO J. AND DURANTE C. **Revista Venezolana de Ciencia y Tecnología**. 4(2): 1-17. 2014.
- BORCHARDT H.J. AND DANIELS F.J. **Am. Chem. Soc.** 79: 41-46. 1957.
- CLAVAGUERA N., CLAVAGUERA-MORA M.T. AND FONTANA M.J. **Mater. Res.** 13(3): 744-753. 1998.
- GASANLY N.M., SERPENĞÜZEL A., AYDINLI A., GÜRLÜ O. AND YILMAZI. **J. Appl. Phys.** 85(6):3198-3201. 1999.
- QASRAWI A. F., GASANLY N. M. **Cryst. Res. Technol.** 36:457-464. 2001.
- DELGADO G., MORA A. J., PINEDA C. AND TINOCO T. **Mater. Res. Bull.** 36: 2507-2517. 2001.
- ROGACHEVAE. I. **Cryst. Res. Technol.** 31:1-10. 1996.
- HAEUSELERH., ELITOKÉ., MEMO A. AND ARZANI R. **Anorg. Allg. Chem.** 627(6): 1204-1208. 2001.
- ORLOVAN. S., BODNAR I. V. AND KUDRITSKAYAE. A. **Cryst. Res. Technol.** 33: 37-42. 1998.

-
16. BODNAR I. V., KUDRITSKAYA E.A., POLUSHINA I. K., RUD V.YU. AND RUD YU.V. *Semiconductors*. 32(9): 933-936. 1998.
 17. SANCHEZ A., MELENDEZ L., CASTRO J., HERNANDEZ J.A., HERNANDEZ E. AND DURANTE RINCON C.A. *J. Appl. Phys.* 97 (053505): 1-4. 2005.
 18. MORA A., DELGADO G., PINEDA C. AND TINOCOT. *Phys. Stat. Sol. (a)*. 201(7):1477-1483. 2004.
 19. RAZZINI G., PERALDO BICELLI L., ARFELLI M. AND SCROSATI B. *Electrochim. Acta*. 31(10): 1293-1298. 1986.
 20. PERALDO BICELLI L., RAZZINI G., ARFELLI M. AND SCROSATI B. *Sol. Energ. Mater. Mater.* 15(6): 463-474. 1987.
 21. PERALDO BICELLI L. *Sol. Energ. Mater.* 15: 77-98. 1987.
 22. HAEUSELER H., ELITOK E., MEMO A. AND OSNOWSKY A. *Mater. Res. Bull.* 36: 737-745. 2001.
 23. BENOIT P., DJEGA-MARIADASSOU C., LESUEUR R. AND ALBANY J.H. *Phys. Lett. A*. 73(1): 55-57 (1979).
 24. BAHARI Z., RIVET J., LEGENDRE B. AND DUNGUÉ J.J. *J. Alloy. Compd.* 289: 99-115. 1999.
 25. PALATNIK L.S. AND ROGACHEVA E.I. *Sov. Phys.-Doklady*. 12(5): 503-506. 1967.



UNIVERSIDAD
DEL ZULIA

CIENCIA

Vol. 23 N° 3, Julio-Septiembre 2015

*Esta revista fue editada en formato digital y publicada
en Septiembre de 2015, por el **Fondo Editorial Serbiluz,**
Universidad del Zulia. Maracaibo-Venezuela*