

Caracterización estructural del semiconductor ternario TlGaS₂*

Flor V. Pérez^{1,2**}, Jesús González², Asiloé J. Mora³ y Gerzon E. Delgado³

¹ Departamento de Física, Universidad del Zulia, Zulia 526, Venezuela. ² Centro de Estudios de Semiconductores, Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida 5101, Venezuela. ³ Laboratorio de Cristalografía, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida 5101, Venezuela.

Recibido: 30-11-05 Aceptado: 10-04-06

Resumen

En este trabajo se presenta el estudio estructural del compuesto TlGaS₂. La muestra fue crecida utilizando el método Bridgman. La caracterización se realizó utilizando las técnicas de difracción de rayos-X en muestras policristalinas y cristal único. Este análisis indica que el compuesto TlGaS₂ cristaliza en el sistema monoclinico con grupo espacial C2/c. La estructura consiste de unidades del tipo Ga₄S₁₀ las cuales forman capas a lo largo de la dirección c.

Palabras clave: Difracción de rayos-X; semiconductores.

Structural characterization of the ternary semiconductor TlGaS₂

Abstract

This work report the structural characterization of the TlGaS₂ compound. The sample was grown using the Bridgman method. The characterization were performed by using powder and single crystal X-ray techniques. These analysis indicated that the compound TlGaS₂ crystallizes in the monoclinic space group C2/c. The structure consists of unit of Ga₄S₁₀ which form layers along c direction.

Key words: Semiconductors; X-ray diffraction.

Introducción

La familia de materiales de composición Tl-III-VI₂, donde III = Ga, In y VI =S, Se, forman compuestos con estructuras laminares que exhiben importantes propiedades físicas como: alta foto-sensibilidad en el visible, IR y rayos-X, además de foto y electro-luminiscencia (1). Estas propiedades los hacen útiles como dispositivos foto-sensibles (2). En par-

ticular, el ternario TlGaS₂ ha sido objeto de diferentes estudios estructurales. En un primer estudio, utilizando fotografías de precesión, se reportó que este material podría cristalizar con simetría monoclinica en los grupos espaciales C_{2h}².

O C₂², con una estructura pseudo-tetragonal (3). Muller y Hahn (4), obviando la presencia un centro de inversión, asignaron el

* Trabajo presentado en el V Congreso de la Sociedad Venezolana de Física, Universidad del Zulia. Nucleo Punto Fijo - Edo. Falcón, Venezuela, Noviembre 2005.

** Autor para la correspondencia. E-mail: fperez@luz.edu.ve, gerzon@ula.ve

grupo espacial no centro-simétrico Cc para los ternarios TlGaS₂ y TlGaSe₂. Posteriormente, en un estudio teórico basado en los resultados de espectroscopia Raman, Henkel *et al.* (5) proponen para el TlGaSe₂ un modelo estructural en el grupo espacial centro-simétrico C2/c que explicaba favorablemente sus modos de vibración. Con el propósito de establecer el grupo espacial en que cristaliza el compuesto TlGaS₂, en este trabajo se presenta el estudio estructural de este material utilizando la información obtenida mediante las técnicas de difracción de muestras policristalinas y de cristal único.

Materiales y Métodos

El compuesto TlGaS₂ fue crecido utilizando el método de Bridgman. La muestra exhibió un color rojo oscuro. Una pequeña parte de la muestra fue pulverizada para efectuar el análisis de difracción de muestra policristalina. Los datos de difracción fueron tomados en un difractómetro de polvo Siemens D5005, utilizando radiación de CuK1 (=1.54059 Å). Las condiciones de trabajo para el tubo de rayos-X fueron 30 kV y 15 mA. Los datos de difracción fueron colectados en el rango de 10-100° en 2θ, con un intervalo de pasos de 0.02° y un tiempo de conteo de 80 segundos por paso. Para el

análisis de difracción de muestra monocristalina, se utilizó un cristal con las dimensiones aproximadas a 0.2 mm. Los datos de difracción de rayos-X se midieron en un difractómetro Nonius Kappa CCD utilizando radiación de MoK.

Resultados y Discusión

El estudio estructural se realizó aplicando los métodos de refinamiento para muestras policristalinas y de cristal único en corridas simultáneas. En ambos casos se utilizó, como modelo estructural de partida en los refinamientos, el modelo propuesto por Muller y Hahn (4) con el grupo espacial no-centrosimétrico Cc y el modelo de Henkel *et al.* (5) con el grupo espacial centrosimétrico C2/c. El refinamiento en el grupo espacial Cc no convergió en ningún caso.

Con los datos de polvo la estructura se refinó por el método Rietveld (6) utilizando el programa Fullprof (7). En la gráfica del refinamiento Rietveld para el TlGaS₂ (Figura 1) se observa un ajuste aceptable entre los patrones observado y calculado.

Para el refinamiento estructural utilizando los datos de cristal único se utilizó el programa SHELX97 (8). El refinamiento en el grupo C2/c convergió favorablemente.

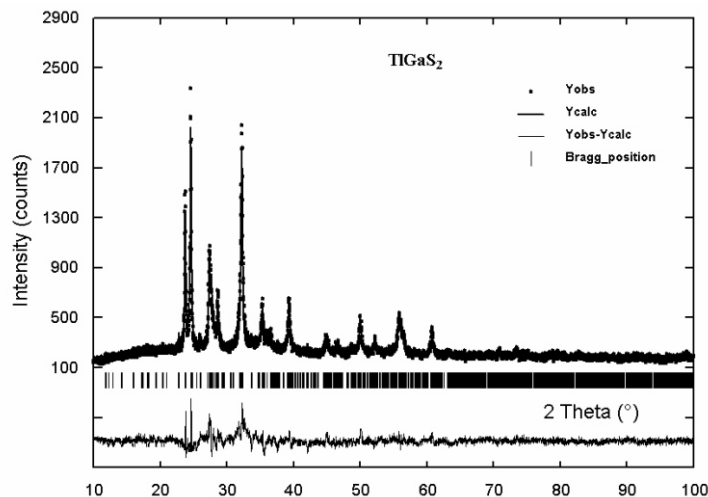


Figura 1. Ajuste por el método Rietveld del TlGaS₂.

Tabla 1
Información estructural, toma de datos y refinamiento del ternario TlGaS₂.

Fórmula química	TlGaS ₂	Parámetros de celda monocristal	Parámetros de celda polvo
Peso molecular	338,21 g/mol	a = 10,2990(8) Å	a = 10,328(3) Å,
Color	Rojo	b = 10,2840(8) Å	b = 10,291(3) Å
Sistema cristalino	monoclínico	c = 15,1750(18) Å	c = 15,184(3) Å
Grupo espacial	C2/c centrosimétrico (N° 15)	= 99,603(4) °	= 99,64(2)°
Z	16	V = 1584,7(3) Å ³	Rp = 0,109, Rwp = 0,148.

Tabla 2
Posiciones atómicas y factores de temperatura equivalentes para cada átomo en el TlGaS₂.

átomo	Sitio	x	Y	z	U _{equi}
Tl(1)	8f	0,4640(1)	0,1881(1)	0,1095(1)	0,0464(5)
Tl(2)	8f	0,2156(1)	0,0615(1)	0,6127(1)	0,0453(5)
Ga(1)	8f	0,3979(2)	0,1891(2)	0,8365(2)	0,0224(6)
Ga(2)	8f	0,1454(2)	0,0637(2)	0,3373(2)	0,0227(6)
S(1)	4e	0	0,9314(7)	0,25	0,027(2)
S(2)	4e	0	0,4436(7)	0,25	0,0264(2)
S(3)	8f	0,2073(6)	0,4378(6)	0,0767(4)	0,0342(1)
S(4)	8f	0,2568(5)	0,1888(5)	0,2509(4)	0,0260(1)
S(5)	8f	0,4568(6)	0,3124(7)	0,5722(5)	0,0403(2)

Esta técnica arroja valores más precisos de los parámetros estructurales. Los resultados obtenidos a partir del refinamiento para muestra en polvo y de monocristal se presentan en la Tabla 1. La Tabla 2 muestra las coordenadas atómicas finales del compuesto semiconductor TlGaS₂.

En TlGaS₂, cada anión (S) está coordinado por 4 átomos de talio y 2 de galio formando un octaedro. El catión Ga⁺³ está rodeado de 4 azufres formando un tetraedro regular, mientras el Tl⁺¹ se rodea de 8 átomos de azufre formando un prisma trigonal doble (Figura 2a). Cuatro de los tetraedros

GaS₄ forman unidades del tipo diamantino Ga₄S₁₀ (Figura 2b) las cuales a su vez se conectan por las esquinas una a otra formando capas a lo largo de la dirección c.

Conclusiones

El estudio estructural realizado mediante difracción de muestras policristalinas y cristal único permitió establecer que el compuesto ternario semiconductor TlGaS₂ cristaliza con simetría monoclinica en el grupo espacial centrosimétrico C2/c, siendo isoestructural con el compuesto TlGaSe₂.

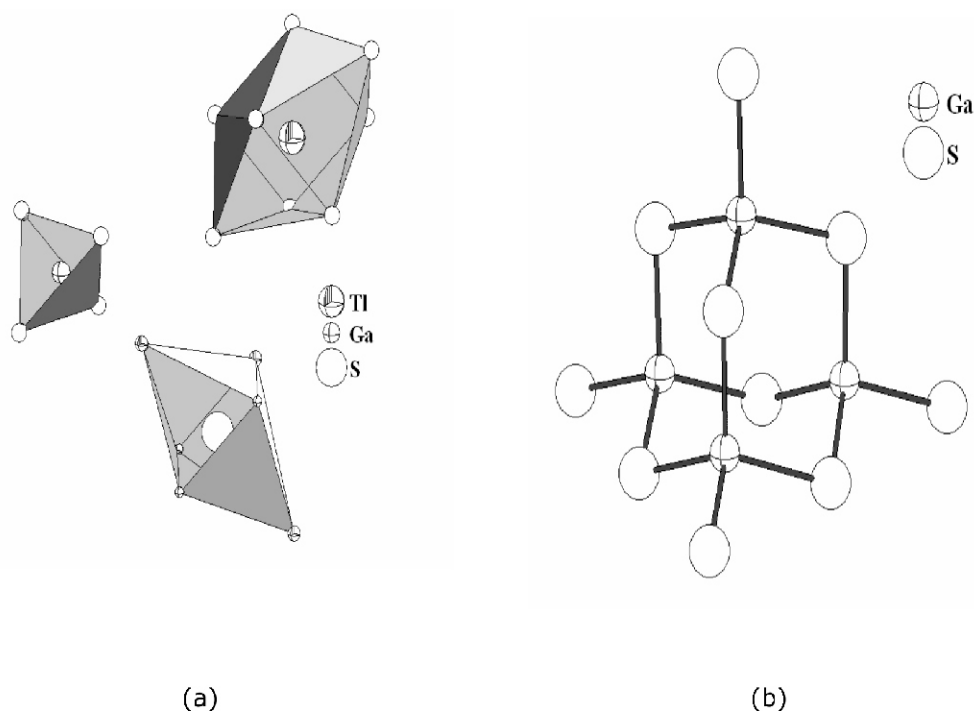


Figura 2. (a) Poliedros de coordinación alrededor de cada átomo en el TlGaS₂ y (b) diagrama de la unidad Ga₄S₁₀ del tipo adamantano.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado gracias al CONDES-LUZ, CDCHT-ULA y al FONACIT (Proyecto LAB-97000821).

Referencias Bibliográficas

1. ABASOVA A.Z., KERIMOVA E.M., MURADOVA G.A., PASHAE A.M. *Inst Phys Conf Series* 152: 983. 1997.
2. YURSEK N.S., KAVAS H., GANSALY N.M., OZKAN H. *Physica B* 344: 249. 2004.
3. ISAACS T.J., HOPKINS R.H. *J Crystal Growth* 29: 121. 1975.
4. MULLER D., HAHN, H. *Z Anorg Allg Chem* 438: 258. 1978.
5. HENKEL W., HOCHHEIMER H.D., CARLONE C., WERNER A., VES S., VON SCHERING H.G. *Phys Rev B* 26: 3211. 1982.
6. M. RIETVELD H. *J Appl Cryst* 2, 65. 1969.
7. RODRIGUEZ-CARVAJAL J. FULLPROF (version 3.20, Feb. 2005), Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS), France.
8. SHELDRIK G.M. Refinement of Crystal Structures. Univ. of Göttingen, Germany, 1997.