

## CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DEL COMPUESTO SEMICONDUCTOR LAMINAR $\text{TlInS}_2$ POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN DE ALTA RESOLUCIÓN

I. Molina-Molina<sup>1</sup>, R. Ávila-Godoy<sup>1</sup>, D. R. Acosta<sup>2</sup>, A. J. Mora<sup>1</sup>, G. E. Delgado<sup>1</sup>, S. Paredes-Dugarte<sup>3</sup>, Ch. Power<sup>1</sup>, L. Nieves<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida 5101, Venezuela.

<sup>2</sup>Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, D.F. 04510, México.

<sup>3</sup>IIBCAUDO-Universidad de Oriente, Cumaná 245-Venezuela

\*Corresponding autor: e-mail: [rosario@ula.ve](mailto:rosario@ula.ve). Telf.: +58 274 2401267

Recibido: Septiembre 2013. Aprobado: Febrero 2014.

Publicado: Marzo 2014.

### RESUMEN

Estudios de difracción de rayos-X, Microscopia Electrónica de Barrido, Microscopia Electrónica de Alta Resolución, se han realizado del material semiconductor laminar  $\text{TlInS}_2$  para dilucidar su estructura cristalina, la cual ha permanecido ambigua a través de varias décadas. De igual manera, en trabajos recientes se ha reportado que este material en condiciones ambientales puede cristalizar en varios politipos con estructura monoclinica, los cuales pueden estar presentes en una misma muestra. En este estudio se encontró que el  $\text{TlInS}_2$  cristaliza a temperatura ambiente en la estructura monoclinica, grupo espacial  $C2/c$ , con parámetros de red  $a = 8.609 \text{ \AA}$ ,  $b = 14.904 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.471 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 110.44^\circ$ , no se encontró la presencia de más de un politipo en la muestra estudiada. Adicionalmente los resultados obtenidos han sido comparados con los derivados previamente a través de un análisis de los modos de vibración del compuesto por medio de Espectroscopia Raman.

**Palabras clave:** HRTEM, SAED, XRD, Estructura-  $\text{TlInS}_2$ .

### STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF $\text{TlInS}_2$ LAYERED SEMICONDUCTOR COMPOUND BY HIGH RESOLUTION TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY

#### ABSTRACT

X-Ray Diffraction, Scanning Electron Microscopy, High Resolution Transmission Electron Microscopy studies have been made of  $\text{TlInS}_2$  layered semiconductor compound to clarify its crystal structure, which has remained ambiguous through several decades. Similarly, in recent studies it has been reported at ambient conditions this semiconductor can crystallize in several polytypes with monoclinic structure, which may be present in the same sample. In this study it was found at ambient temperature  $\text{TlInS}_2$  crystallized in a monoclinic structure, space group  $C2/c$  with lattice parameters  $a = 8.609 \text{ \AA}$ ,  $b = 14.904 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.471 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 110.44^\circ$ , it was not found the presence of more than one polytype in the studied sample. Additionally, the results obtained were compared with other previously derived using an analysis of the vibration modes of the compound by means of Raman spectroscopy.

**Keywords:** HRTEM, SAED, XRD,  $\text{TlInS}_2$  Structure.

### INTRODUCCIÓN

El  $\text{TlInS}_2$  pertenece a la familia de semiconductores laminares cuasi-bidimensionales  $\text{TlBX}_2$  ( $B = \text{Ga, In; X} = \text{Se, S, Te}$ ), los cuales han sido estudiados con gran interés desde finales de los años 60, debido a sus atractivas propiedades que se ven resaltadas gracias a su anisotropía, lo cual hace que tenga potenciales aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos. A través de los años el  $\text{TlInS}_2$ , al igual que los otros compuestos

isoestructurales de esta familia, han sido foco de múltiples estudios por medio de una gran variedad de técnicas experimentales en diferentes condiciones termodinámicas, con el objeto de lograr su caracterización; sin embargo, aun hoy día existe una gran ambigüedad acerca de su estructura cristalina, ya que se ha reportado que en condiciones ambientales el  $\text{TlInS}_2$  puede cristalizar en diferentes estructuras:

Monoclínica [1], Hexagonal [2], Tetragonal [3], Triclínica [4] y Ortorrómica [5]. Adicionalmente, estudios recientes afirman que el  $\text{TlInS}_2$  en la estructura Monoclínica presenta varios politipos, los cuales difieren entre sí en el parámetro  $c$  de la celda unitaria, ( $c = c', 2c', 4c' \text{ y } 8c'$ ) donde  $c' \approx 15 \text{ \AA}$  [6].

A la fecha, en la literatura no se encuentra ningún trabajo de Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM) que haya sido realizado a este material, razón por la cual nos motivamos a llevar a cabo un análisis estructural detallado por medio de esta técnica, conjuntamente con Difracción de Rayos X (XRD) y Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), con la finalidad de contribuir con el despeje de la ambigüedad presente en la estructura del  $\text{TlInS}_2$ .

## MATERIALES Y MÉTODOS

Las muestras utilizadas fueron sintetizadas colocando las cantidades estequiométricas de sus componentes de alta pureza (5N) en una cápsula de cuarzo, la cual fue sellada al vacío ( $10^{-6}$  Torr), y calentada lentamente en un horno vertical hasta  $891 \text{ }^\circ\text{C}$  en un lapso de 72 horas (a una tasa de  $\sim 12,5 \text{ }^\circ\text{C/h}$ ), donde se mantuvo por 48 horas, luego se llevó la temperatura hasta  $877 \text{ }^\circ\text{C}$  y se mantuvo allí por 48 horas, posteriormente fue enfriado muy lentamente hasta la temperatura de  $498 \text{ }^\circ\text{C}$  (a una tasa de  $\sim 4 \text{ }^\circ\text{C/h}$ ) temperatura a la cual se realizó un recocido por un lapso de 8 días, por último se apago el horno y se dejó así hasta llegar a la temperatura ambiente. Este ciclo se repitió nuevamente.

Los datos de difracción de rayos X de polvo se registraron a temperatura ambiente, usando: un difractómetro Phillips PW 1050/25 (Bragg-Brentano), la radiación  $\text{CuK}\alpha$ ; 40 kV; 25 mA, un monocromador de haz difractado de grafito con paso 0.02 y tiempo de 10 s/p. El indexado, y los parámetros de red, fueron evaluados usando el programa de computación DICVOL de Fullprof [7].

Las micrografías de los patrones de Difracción de Electrones de Área Selecta (SAED) y las imágenes de alta resolución fueron adquiridas utilizando un microscopio electrónico Jeol FEG 2010 a 200 kV. Las

imágenes de morfología fueron tomadas en un microscopio electrónico de barrido Jeol-5600.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis químico por medio de Espectroscopia por Dispersión de Energía de Rayos X (EDX) de  $\text{TlInS}_2$ , cuyo espectro es mostrado en la figura 1, generó los porcentajes atómicos señalados en la tabla 1, los cuales fueron obtenidos para diferentes zonas de la muestra. La morfología claramente laminar del semiconductor  $\text{TlInS}_2$  (imágenes SEM) se muestra en las Figura 2. La estructura tipo laminar del material que se genera durante la formación del cristal introduce defectos de apilamiento, vacancias, dislocaciones, que pueden influir en la estequiometría [8]. En la figura 3 se muestra una micrografía HRTEM del compuesto laminar, en donde se puede apreciar el deslizamiento de las láminas señalados con flechas, producto del crecimiento y exfoliación en el momento de la preparación de la muestra con espesores no mayores a los 500 nm.

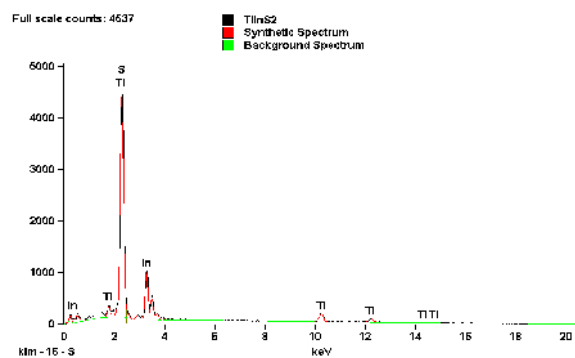
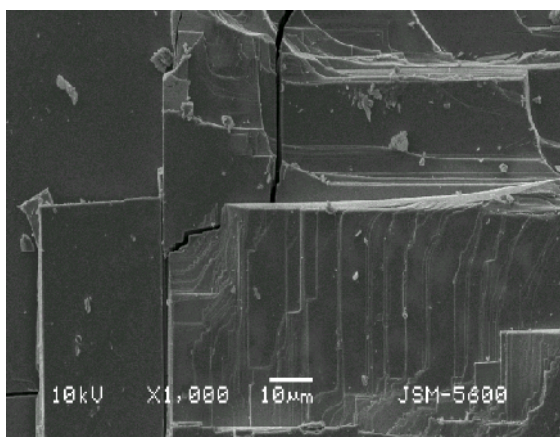


Fig. 1. Espectro EDX de  $\text{TlInS}_2$

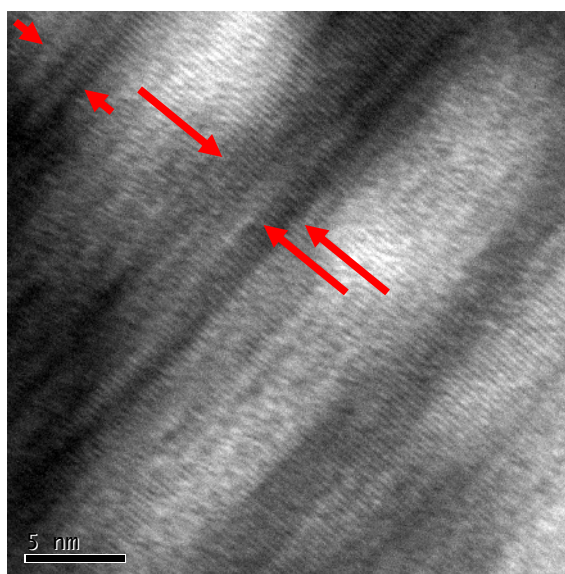
Tabla 1. Porcentajes atómicos del  $\text{TlInS}_2$ , determinados mediante EDS.

% Atómicos	S	In	Tl
$\text{TlInS}_2$ (1)	$40.98 \pm 0.87$	$26.15 \pm 0.22$	$32.87 \pm 0.55$
$\text{TlInS}_2$ (2)	$47.26 \pm 1.36$	$23.57 \pm 0.79$	$29.17 \pm 1.96$
$\text{TlInS}_2$ (3)	$46.37 \pm 1.43$	$25.54 \pm 0.84$	$28.09 \pm 2.12$
$\text{TlInS}_2$ (4)	$41.62 \pm 4.08$	$27.24 \pm 0.71$	$31.14 \pm 1.93$



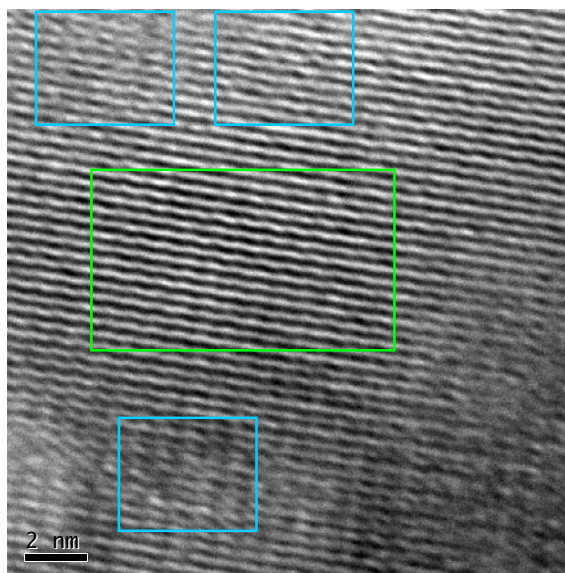
**Fig. 2.** Imagen SEM de TIInS<sub>2</sub>, donde se puede apreciar el carácter laminar del compuesto.

Una micrografía HRTEM del TIInS<sub>2</sub> y su respectiva Inversa de la Transformada de Fourier (IFFT) se observan en las Figs. 4 y 5, respectivamente. En la micrografía de alta resolución, se observa claramente el alto grado de cristalinidad y la orientación cristalina preferencial en resolución de línea (recuadro verde) y pequeñas zonas a resolución atómica (cuadros azules) debida a la inhomogeneidad en la capa por la dificultad de seleccionar laminillas con los espesores deseados sin que la muestra sufra el deterioro propio de la manipulación en el momento de la preparación para la observación, teniendo en cuenta que el material es frágil. El patrón SAED a 200 kV tomado a lo largo de la dirección [010] se presenta en la Fig. 6. Esta imagen muestra el espaciamiento reticular del material laminar que se está estudiando, de donde se obtiene los parámetros de red aproximadamente igual:  $a = 14.75 \text{ \AA}$  y  $b = 15.00 \text{ \AA}$ , calculado usando el programa DigitalMicrograph, 3.7.0, en excelente acuerdo con los encontrados hasta el momento por los estudios de difracción de rayos-X. El indexado de reseña en el figura 5 para resaltar el buen ajuste entre la imagen experimental y el patrón teórico, de igual manera se observa la nitidez de las intensidades provenientes del eje de zona [010], y las débiles provenientes de los planos (110).

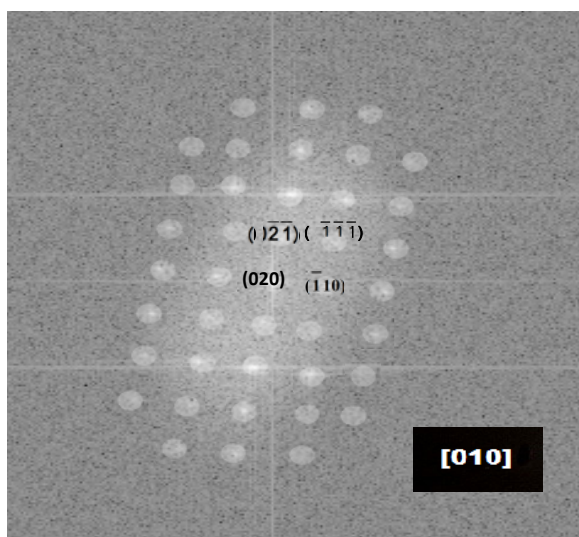


**Fig. 3.** Micrografía HRTEM, mostrando defectos de deslizamiento del cristal de TIInS<sub>2</sub>.

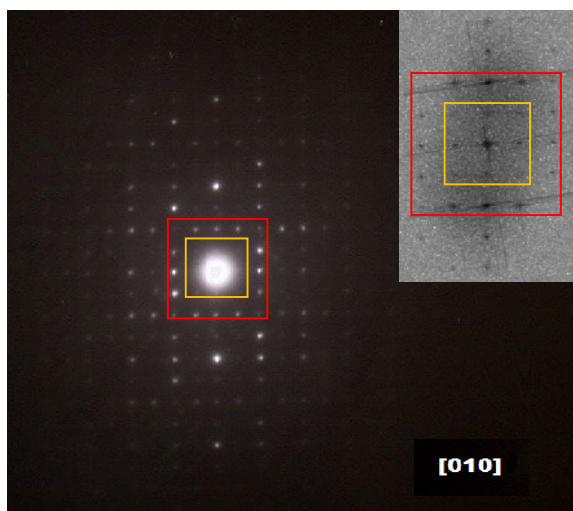
Los resultados obtenidos en este trabajo concuerdan perfectamente con los conseguidos por medio de Espectroscopia Raman [1, 9].



**Fig. 4.** Micrografía HRTEM del TIInS<sub>2</sub>, mostrando la orientación cristalina del material.



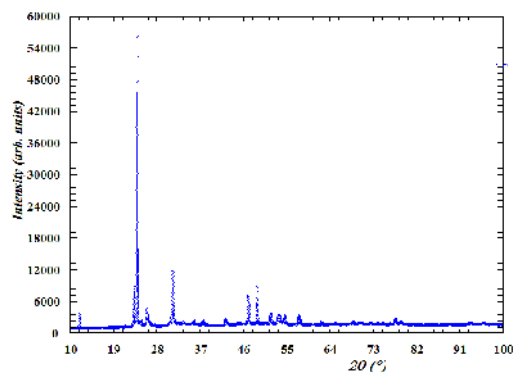
**Fig. 5.** IFFT del TIInS<sub>2</sub>, obtenida a partir de la micrografía HRTEM de la fig. 4, mostrando el indexado a lo largo de la dirección [010].



**Fig. 6.** Patrón SAED a lo largo de [010], la imagen inserta corresponde a la IFFT, calculada a partir de la imagen HRTEM de la fig. 4

El difractograma XRD de polvo obtenido de una lámina del semiconductor TIInS<sub>2</sub> se muestra en la Figura 7, los índices de Miller (*hkl*), los ángulos de difracción y el espaciamiento interplanar (*d*) observado y calculado se muestran en la Tabla 2. A partir de este análisis preliminar se obtuvo que la muestra de TIInS<sub>2</sub> estudiada cristalizó en el sistema Monoclínico, a diferencia de otros autores [10], los parámetros de celda obtenidos son: *a* = 8.609 Å, *b* = 14.904 Å, *c* = 9.471 Å, β = 110.44°. Esta diferencia puede ser explicada debido a la variedad de politipos en los que cristaliza el material,

los cuales dependen fuertemente de las condiciones particulares de crecimiento.



**Fig. 7.** Difractograma XRD de TIInS<sub>2</sub>.

**Tabla 2.** Índices de Miller, distancias interplanares y ángulos (2θ) observados y calculados.

h	k	l	d Obs	d Cal	Dif. (d)	2θ Obs	2θ Cal	Dif.(2θ)
0	0	1	7.40618	7.40416	0.00202	11.940	11.943	-0.003
1	1	-1	7.12101	7.10663	0.01437	12.420	12.445	-0.025
0	0	1	6.62202	6.63208	-0.01006	13.360	13.340	0.020
1	2	0	5.71223	5.71481	-0.00258	15.500	15.493	0.007
1	2	-1	5.46695	5.48112	-0.01417	16.200	16.158	0.042
0	3	0	4.98176	4.97398	0.00778	17.790	17.818	-0.028
1	1	-2	4.11463	4.11568	-0.00105	21.580	21.574	0.006
1	2	1	3.94151	3.93671	0.00480	22.540	22.568	-0.028
2	2	0	3.81618	3.81610	0.00008	23.290	23.291	0.000
1	2	-2	3.71739	3.71315	0.00423	23.918	23.946	-0.028
0	1	2	3.58721	3.58988	-0.00268	24.800	24.781	0.019
1	4	0	3.43654	3.43831	-0.00177	25.906	25.892	0.014
2	4	0	2.85491	2.85537	-0.00046	31.307	31.301	0.005
1	5	1	2.51007	2.50784	0.00223	35.743	35.776	-0.033
4	0	-1		2.51003	0.00004		35.744	

**CONCLUSIONES**

Se realizó el análisis del difractograma XRD de polvo y SAED, de donde se obtuvo la simetría cristalina del TIInS<sub>2</sub>, asignándose a un sistema monoclínico con parámetros de celda *a* = 8.609 Å, *b* = 14.904 Å, *c* = 9.471 Å, β = 110.44°. Se desarrolló el estudio de las imágenes SEM y HRTEM, de donde se determinó el carácter laminar y la cristalinidad del semiconductor. No se encontró la presencia de más de un politipo en la muestra estudiada, por medio de las técnicas utilizadas.

**AGRADECIMIENTOS**

Rosario Ávila, agradece al CDCHT-ULA, proyecto número: C-1741-11-05-B y C-1473-06-05-B.

**REFERENCIAS**

- [1] W. Henkel, H.D. Hochheimer, C. Carlone, A. Werner, S. Ves, and H. G. Vonschnering. (1982) "High Pressure Raman Study of the Ternary Chalcogenides  $TlGaS_2$ ,  $TaGaSe_2$ ,  $TlInS_2$ , and  $TlInSe_2$ ". *Phys. Rev. B* 26: 3211- 3221.
- [2] K. J. Range, G. Engert, W. Muller and A. Weiss. (1974) "Hochdrucksynthese und Kristallstrukturen von  $TlInS_2$ -II und  $TlInS_2$ -III". *Z. Naturforsch.* 29 B: 181-185.
- [3] H. Hahn and B. Wellmann. ( 1967) "Über Ternäre Chalkogenide des Thalliums mit Gallium und Indium". *Naturwissenschaften.* 54 (2): 42-48.
- [4] T.J. Isaacs. (1975) "Determinacion of the crystal symmetry of the polymorphs of thallium indium disulfide,  $TlInS_2$ ". *Zeitschrift für Kristallographie, Bd.* 141(S): 104-108.
- [5] D. Muller, F. E. Poltmann, and H. Hahn. (1974) "Zur Stuktur ternärer Chalkogenide des Thalliums mit Aluminium, Gallium und Indium". *Z. Naturforsch.* 29: 117-124.
- [6] O. Z. Alekperov and A. I. Nadzafov. (2009) "Polytypes of Monoclinic  $TlInS_2$ ". *Inorganic Materials.* 45(1): 7-12.
- [7] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal. (2000) "WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis Materials Science" Forum Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7). Ed. R. Delhez and E.J. Mittenmeijer. pp. 118-123.
- [8] I. Guler, K. Goksen and N.M. Gasanly. (2006) "Excitation and Temperature Tuned Photoluminescence in  $Tl_2In_2S_3Se$  Layered Crystals". *Acta Physica Polonica A* . 110 (6): 823-831.
- [9] N. S. Yuksek, N. M. Gasanly and A. Aydinli. (2004), "Anharmonic Line Shift and Linewidth of the Raman Modes in  $TlInS_2$  Layered Crystals". *J. Raman Spectrosc.* 35: 55-60.
- [10] S. Kashida and Y. Kobayashi. (1999) "X-Ray study of the Incommensurate Phase of  $TlInS_2$ ". *J. Phys. Condens Matter*, 11: 1027-1035.