

CRECIMIENTO DE $ZnIn_2S_4$ EN CONDICIONES ANHIDRAS

G. Herren (CONICET) G. Lascalea (CONICET), G. Steenackers (CITEFA)
y N. E. Walsøe de Reca (CONICET - CITEFA)

Centro de Investigaciones Técnicas de las Fuerzas Armadas,
Zufriátegui 4280, 1603 Villa Martelli, Buenos Aires.

Se han crecido cristales del calcogenuro $ZnIn_2S_4$ por el método de transporte en fase vapor (con I_2 como elemento transportador) en condiciones anhidras, con el fin de comparar distancias interplanares que surgen de sus espectros de rayos X (método de Debye-Scherrer) con las de la tarjeta JCPDS 24-1449. Se intenta establecer el efecto de una posible incorporación de agua en la estructura del compuesto.

INTRODUCCION

El semiconductor $ZnIn_2S_4$ ($E_g=2,86$ eV) tiene una celda exagonal ($a=3,85$ Å y $c=36,6$ Å a $37,0$ Å y con $N=3$)¹. Cristaliza con una estructura en capas y pertenece al grupo espacial $R\bar{3}m - C_{3v}$ ¹. Su densidad de $4,83$ g. cm^{-3} permitió establecer que su celda unitaria está compuesta de tres celdas primitivas¹. La figura 1 muestra la secuencia del apilamiento de átomos: los átomos de S^{2-} alternan con los de zinc que ocupan sitios tetrahédricos (Zn_t); con átomos de In en sitios octahédricos (In_o) y tetrahédricos (In_t).

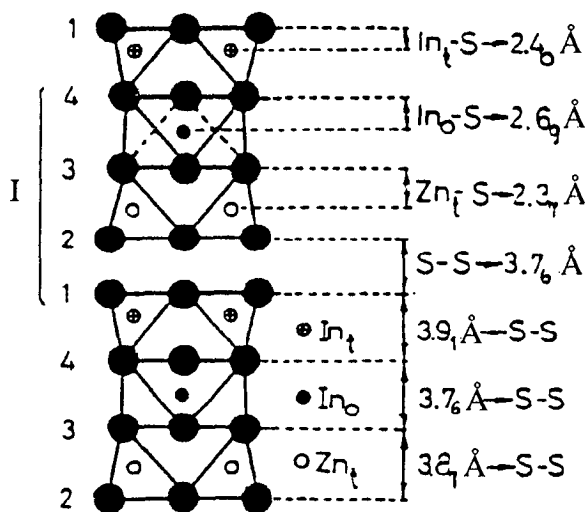


Fig. 1: secuencia del apilamiento atómico en la celda de $ZnIn_2S_4$.

Por otra parte, entre las celdas primitivas existen dos capas sucesivas de sulfuros unidas por fuerzas de Van del Waals. Esto sugiere uniones débiles y clivaje fácil de los cristales paralelo al plano basal.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El $ZnIn_2S_4$ se crece a partir de la mezcla estequiométrica de In_2S_3 y ZnS por transporte en fase vapor empleando I_2 como agente transportador.^{1,2} En trabajos previos realizados en el PRINSO^{2,3} se comprobó por difracción de rayos X (método Debye-Scherrer y difracción) que el material obtenido coincidía con el reportado como ZIn_2S_4 por la Tabla JCPDS Card 24-1449⁴. Pero también se comprobó por medidas de conductividad y de difracción de rayos X y por observaciones con MEB que el material intercalaba agua y que si bien no intercalaba directamente I_2 (gas), sí lo hacía en presencia de agua. Estas circunstancias nos llevaron a pensar en la necesidad de repetir las experiencias de obtención del $ZnIn_2S_4$ y su caracterización estructural en condiciones totalmente anhidras, trabajando en una caja seca (con humedad controlada $< 0,1\%$). Las ampollas con los componentes se cierran en la caja conectados a una línea de vacío y con enfriamiento con N_2 líquido de la muestra y del equipo de vacío. Una vez efectuado el crecimiento en un gradiente de temperatura entre $(700 \pm 20)^\circ C$ y $(990 \pm 20)^\circ C$, se vuelve a abrir la ampolla en la caja seca, separándose en sistemas estancos las cantidades del compuesto que se analizarán con la microsonda electrónica (ME) Edax del MEB Philips 505 (determinación de la composición) y por difracción de rayos X (Método de Debye-Scherrer) con un generador Rigaku Denki Microfocus.

RESULTADOS Y DISCUSION

El $ZnIn_2S_4$ que se obtiene en escamas monocristalinas de color amarillo intenso fue estudiado por MEB, observándose una alta perfección de los cris-

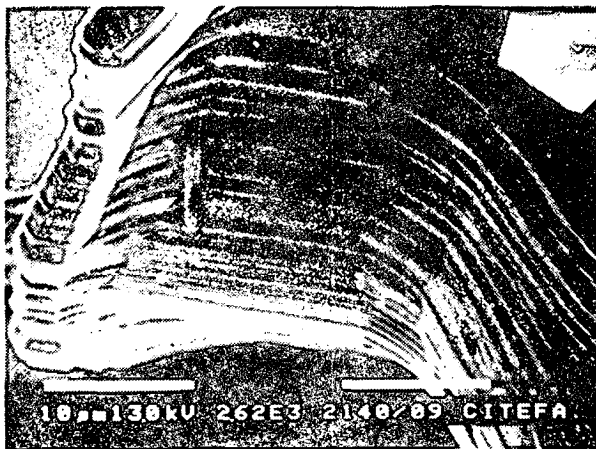


Figura 2a: Micrografía MEB de $ZnIn_2S_4$ ($A=2620x$) modo electrones secundarios PA 13.0 kV



Fig. 2b: micrografía MEB de $ZnIn_2S_4$ estructura de capas ($A=3380x$) modo electrones secundarios PA 14.0 kV.

tales (Fig. 2a) y el neto crecimiento en capas paralelas a $\{00.1\}$ (Fig. 2b).

Los cristales fueron analizados con la ME Edax obteniéndose la composición estequiométrica.

La Figura 3 es el espectro número de cuentas por segundo proporcional a la concentración en ordenada, y en abscisa la energía en eV.

EL SIGUIENTE GRAFICO ES DEL CANAL 40 AL 1032 (.6 AL 10.32 KEV)
ESCALA VERTICAL = 40000 FACTOR DE COMPRESION = 3

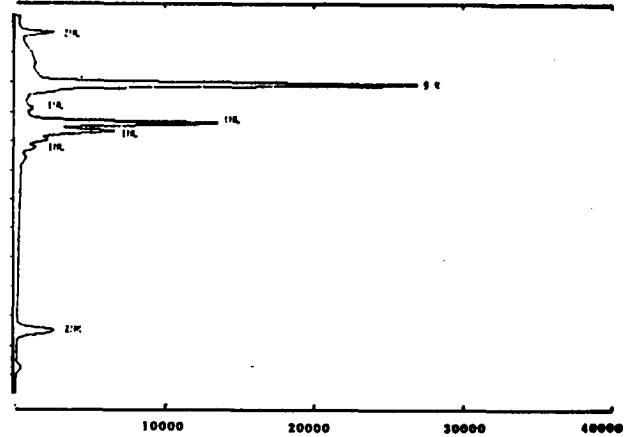


Figura 3: Espectro número de cuenta/s vs. energía (eV).

La Tabla I recoge los datos de las distancias interplanares del compuesto en estudio según la tarjeta JCPDS 24-1449 y los del mismo obtenido en condiciones anhidras.

TABLA I

Zn In ₂ S ₄					
ICPDS Nbr. 24-1449			D. Scherrer (Muestra anhidra)		
d/Å	I/I ₀	hkl	d/Å	Δd/Å	I/I ₀
12.2	30	003	3.860	0.008	S
4.10	100	009	3.172	0.005	W
3.34	50	101	2.804	0.004	W
3.286	30	012	2.580	0.004	W
3.148	80	104	2.398	0.003	W
3.049	20	015	2.154	0.002	M
2.827	10	107	2.045	0.002	M
2.709	80	018	1.930	0.002	M
2.484	20	1010	1.759	0.002	M
2.467	20	0015	1.727	0.002	M
2.371	10	0111	1.407	0.001	W
2.168	80	1013	1.2998	0.0008	VW
2.072	30	0114	1.1144	0.0005	W
2.053	40	0018			
1.932	70	110			
1.904	10	1016			
1.821	80	0117			
1.765	30	0021			
1.749	40	119			
1.646	10	024			
1.574	10	208			
1.523	40	0210			
1.507	10	1022			
1.449	10	0123			
1.442	10	0213			
1.406	10	1118			
1.368	20	0027			
1.354	10	0216			
1.325	20	2017			
1.308	30	0126			
1.1230	10	1031			

S: Strong
M: Medium
W: Weak
VW: Very Weak

El corrimiento de los picos hacia valores mayores de 2θ (especialmente en el caso de los planos de tipo (001)) sugiere una incorporación de agua en el compuesto que podría deberse a intercalación, no considerada en la determinación de la Tablas internacionales de la referencia 4, pero sí observada por nosotros.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al Lic. J. Casanova por su colaboración en difracción de rayos X.

REFERENCIAS

- ¹ Lappe F., Niggle A, Nitsche R. y White J. G., Zeit. fur Kristablgr. Bd 117 (1962) 146.
- ² Bianchetti M., Herren G. y Walsöe de Reca N. E. "Cointercalation in a ternary chalcogenide" (a ser publicado prox.)
- ³ Bianchetti M, Herren G. y Walsöe de Reca N. E. "Humidity effect on $Zn In_2 S_4$ " (a ser publicado prox.).
- ⁴ JCPDS Card Nbr. 24-1449 Joint Com. on Powder and Diff. Standards (1974). Ref. Bormann and Sutherland J. Sci. 4-(1969) 658.

CEILAP
CITEFA - CONICET
ZUFRIATEGUI Y VARELA
1603 VILLA MARTELLI
REPUBLICA ARGENTINA