

## ANALISE DA ESTRUTURA E DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE $\text{Cu}_2\text{TlSe}_2$ e $\text{Cu}_3\text{FeTl}_2\text{Se}_4$

BERNARD GARDES\*

### RESUMO

*Apresentação de uma hipótese relacionando os comportamentos condutor de  $\text{Cu}_2\text{TlSe}_2$  e semicondutor de  $\text{Cu}_3\text{FeTl}_2\text{Se}_4$  com as diferenças estruturais existentes entre esses dois compostos.*

#### 1 – INTRODUÇÃO

A estrutura de  $\text{Cu}_2\text{TlSe}_2$  foi estudada por AVILOV et alii<sup>(1)</sup>. Ela é do tipo tetragonal, grupo especial  $I4/\text{mm}$ . O mineral "bukovite"  $\text{Cu}_3\text{FeTl}_2\text{Se}_4$  apresenta a mesma estrutura (quadro 1). A única diferença é a substituição de um quarto dos átomos de cobre por átomos de ferro (JOHANN et alii<sup>(3)</sup>).

O estudo das propriedades elétricas foi feito por BRUN et alii<sup>(2)</sup> (quadro 2). A análise dos valores mostra que  $\text{Cu}_2\text{TlSe}_2$  apresenta uma condutividade  $10^7$  vezes superior a de  $\text{Cu}_3\text{FeTl}_2\text{Se}_4$ . O primeiro é um condutor de tipo metálico, o segundo um semicondutor tipo n.

O presente trabalho tem por objetivo apresentar uma hipótese relacionando a modificação estrutural introdu-

zida pela substituição de átomos de cobre por átomos de ferro nesses compostos com a evolução das propriedades elétricas dos mesmos.

#### 2 – ANALISE DA ESTRUTURA

A figura 1 mostra a projeção da estrutura de  $\text{Cu}_2\text{TlSe}_2$ . Ela é constituída de camadas de tetraedros  $(\text{CuSe}_4)_n$  e de átomos de tálio alternadamente. Nas camadas  $(\text{CuSe}_4)_n$ , cada tetraedro apresenta quatro arestes em comum com os tetraedros vizinhos. Os átomos de cobre se colocam no centro dos tetraedros. Nas camadas de tálio, os átomos se desenvolvem em cadeias lineares. O equilíbrio formal das cargas necessita da presença simultânea de átomos de tálio aos números de oxidação +1 e +3. As distâncias Cu–Se, ao redor de 2,5 Å, demonstram a existência de um forte

caráter covalente nessas ligações enquanto que as distâncias Tl–Se de aproximadamente 3,8 Å indicam que os átomos de tálio são menos solicitados pela atração dos átomos de selenio. As distâncias Tl–Tl (3,85 Å) podem ser comparadas com as distâncias interatômicas no tálio metálico (3,52 Å). A análise desses dados permite afirmar que a disposição dos átomos de tálio em planos com distâncias interatômicas de 3,85 Å é a mais adequada ao deslocamento de elétrons na estrutura e, em primeira aproximação, considerar os fenômenos de condução elétrica como decorrente da movimentação de elétrons de valência dos átomos de tálio nesses planos.

A estrutura de  $\text{Cu}_3\text{FeTl}_2\text{Se}_4$  é obtida pela substituição estatística de um quarto dos átomos de cobre por átomos de ferro nos sítios tetraédricos. A única diferença introduzida por essa substituição se encontra no equilíbrio formal das cargas: o ferro sendo trivalente, os planos de tálio são constituídos somente de átomos com número de oxidação +1.

	$\text{Cu}_2\text{TlSe}_2$	$\text{Cu}_3\text{FeTl}_2\text{Se}_4$
Retículo	tetragonal	tetragonal
a (Å)	3,852	3,966
c (Å)	14,029	13,713
Número de entidades por retículo	2	1

Quadro 1: Dados estruturais dos compostos  $\text{Cu}_2\text{TlSe}_2$  e  $\text{Cu}_3\text{FeTl}_2\text{Se}_4$

	$\text{Cu}_2\text{TlSe}_2$	$\text{Cu}_3\text{FeTl}_2\text{Se}_4$
Resistividade a temperatura ambiente ( $\Omega \text{ cm}$ )	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$7,5 \cdot 10^2$
Condutividade a temperatura ambiente ( $\Omega \text{ cm}^{-1}$ )	$2,0 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^{-3}$

Quadro 2: Valores da resistividade e da condutividade para  $\text{Cu}_2\text{TlSe}_2$  e  $\text{Cu}_3\text{FeTl}_2\text{Se}_4$

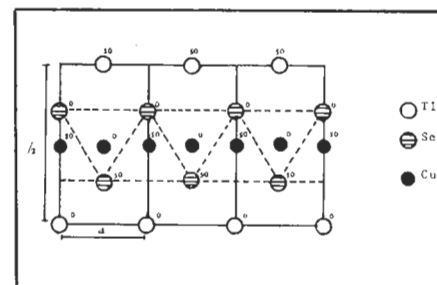


Figura 1: Projeção da estrutura de  $\text{Cu}_2\text{TlSe}_2$

\*Doutor em Química – Departamento de Química/UEL.

### 3 – ANÁLISE DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS

MANN et alii<sup>(4)</sup> explicam o comportamento condutor de  $Tl_5Te_3$  pela presença, na estrutura, de camadas paralelas de átomos de tálio a graus de oxidação diferentes. A condutividade é atribuída a interações tálio-tálio nas camadas ou entre as camadas. Da mesma forma, no caso de  $Cu_2TlSe_2$ , a presença simultânea de átomos de tálio aos números de oxidação +1 e +3 pode explicar a condutividade. Como do ponto de vista cristalográfico nada permite diferenciar as posições nas camadas de tálio, a um átomo considerado pode ser atribuída a carga +1 como a carga +3. Na realidade, esse átomo deve se encontrar num estado intermediário no qual ele está constantemente passando de um grau de oxidação para o outro através da troca de dois elétrons com os seus vizinhos conforme a relação:

$Tl^I \rightleftharpoons Tl^{III} + 2 \text{ elétrons}$ . Os planos de tálios apresentam assim elétrons capazes de circular livremente de um sítio para outros em movimentos aleatórios. Esses elétrons podem ser assimilados a elétrons livres e ser responsabilizados pela alta condutividade do material.

Para  $Cu_3FeTl_2Se_4$ , os planos de tálio sendo constituídos de átomos com um único número de oxidação, o intercâmbio de elétrons entre os átomos, descrito no caso anterior, não ocorre. Os fenômenos de condução dependem somente de elétrons submetidos a um potencial atrativo proveniente das interações tálio-selênio ou dos núcleos de tálio. O deslocamento desses elétrons nos planos vai necessitar de uma energia de excitação para vencer a barreira de potencial, o que se traduz por uma condutividade de intensidade muito menor e explica seu caráter semicondutor.

### 4 – CONCLUSÃO

A análise da estrutura desses compostos permite considerar que os fenômenos de condução podem ser essencialmente atribuídos aos elétrons de valência dos átomos de tálio.

No caso de  $Cu_2TlSe_2$ , a existência nos planos de tálio de átomos a graus de oxidação mistos +1 e +3 implica na presença de elétrons livres nesses planos e justifica o seu comportamento de condutor metálico.

Para  $Cu_3FeTl_2Se_4$ , o fato de todos os átomos de tálio apresentarem o mesmo número de oxidação faz com que não se encontrem elétrons livres na estrutura. Os fenômenos de condução dependem somente de elétrons submetidos a um potencial atrativo. O comportamento é, em consequência, o de um semicondutor.

### ABSTRACT

*Presentation of a hypothesis connecting the conductive behaviour of  $Cu_2TlSe_2$  and semiconductive behavior of  $Cu_3FeTl_2Se_4$  with the structural differences existings between these two compounds.*

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1 – AVILOV A.S.; IMANOV R.M.; PINSKER Z. G. *Soviet Phys. Cryst.*, 16 (3): 542, 1971.

2 – BRUN G.; GARDES B.; TEDENAC J. C.;

RAYMOND A.; MAURIN M. *Mat. Res. Bull.*; 14: 743, 1979.

3 – JOHANN Z. & KVACEK M. *Bull. Soc. Fr. Mineral. e Cristallogr.*, 94: 529,

1971.

4 – MANN L. I.; IMANOV R. M.; PINSKER Z.G. *Soviet Phys. Cryst.*, 16 (1): 94, 1971.

Doação à Biblioteca da UFL, deixada pela professora do Departamento de Educação, Dra. Vani Ruiz Viessi. 1987