

Crecimiento, caracterización y estudio comparativo del sistema de aleaciones $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$

R. Cadenas,* F.V. Pérez, G. Fonthal, L. Durán, and R. Palmar
Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad del Zulia
Apartado postal 526, Maracaibo, Venezuela

Recibido el 5 de abril de 2000; aceptado el 5 de junio de 2000

Muestras policristalinas del sistema de aleaciones semiconductoras $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ (CGIS) fueron obtenidas a partir de la fusión directa de los componentes. Se determinan los parámetros de red, el diagrama de fases y las brechas de energía de cada muestra y se comparan con los reportados por otros autores para muestras obtenidas con distintos métodos de crecimiento.

Descriptors: CGIS; difracción de rayos X; brecha de energía

Polycrystalline samples of the $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ semiconductor alloys (CGIS) have been obtained by direct fusion of the elements. The lattice parameters, phase diagram and the energy gap of each sample are calculated and compared with the values reported by other authors for samples grown by different methods.

Keywords: CGIS; X-ray diffraction; energy gap

PACS: 61.10.-i; 78.20.-e

1. Introducción

Los compuestos ternarios con estructura tetragonal calcopirita I-III-VI₂ y soluciones sólidas basadas en ellos han probado ser materiales con un gran potencial de aplicación en la construcción de dispositivos optoelectrónicos. Se han hecho grandes esfuerzos en el estudio de las condiciones de crecimiento y de las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de estos materiales, tanto en la forma de lingotes como de películas delgadas [1-15]. Estos esfuerzos y los progresos alcanzados en la tecnología de las celdas solares en forma de películas delgadas ha hecho posible la construcción de dispositivos basados en películas policristalinas de CuInSe_2 y $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ con eficiencias superiores al 17% [16, 17]. En este trabajo se prepararon muestras policristalinas de las aleaciones $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ por el método de fusión directa y los resultados de los análisis de rayos X, térmico diferencial (ATD) y ópticos se comparan con los publicados por otros autores, quienes reportan resultados para los mismos materiales crecidos con métodos variados.

2. Materiales y métodos

Se prepararon muestras policristalinas del sistema $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) mezclando estequiométricamente los elementos componentes de pureza mínima 4N y colocándolos en cápsulas de cuarzo selladas al vacío ($\approx 10^{-6}$ Torr), a las que previamente se les había efectuado carbonización de las paredes mediante pirólisis a la acetona. Las cápsulas fueron introducidas en hornos tubulares para fusión y recocido térmico. El método de crecimiento consistió en elevar la temperatura desde ambiente hasta 200°C a una tasa de variación de 30°C/h, luego entre 200°C y 400°C a una tasa de variación de 5°C/h, posterior-

mente desde 400°C y hasta 1100°C a una tasa de variación de 30°C/h permaneciendo a esta última temperatura durante 24 horas. Transcurrido este tiempo se disminuyó la temperatura lentamente, en un lapso de 30 días, hasta llegar a los 500°C, temperatura a la cual permanecieron por 20 días más y finalmente se apagó el horno. El contenido químico de cada muestra fue analizado empleando el microscopio electrónico Phillips XL30, Scan Electronic Microscopy (SEM), con una ventana de berilio, con el cual se puede detectar una cantidad mínima de masa atómica del 0.5%. Con este equipo se obtuvo automáticamente la composición estequiométrica de cada muestra. Se efectuó análisis de difracción de rayos X a cada muestra en forma de polvo, empleando el difractómetro Phillips PW1720 con una fuente de cobalto ($\lambda = 1.79902 \text{ \AA}$). Se asignaron los índices hkl a los picos de difracción a partir de los parámetros estructurales de los compuestos terminales del sistema bajo estudio. Los parámetros de red a y c fueron refinados ajustando la ecuación de Bragg, escrita para una estructura tetragonal, a los datos experimentales. Las temperaturas de transición de las muestras del sistema $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ fueron determinadas a partir de medidas de análisis térmico diferencial (ATD), usando Cu como material de referencia. Se realizaron medidas de transmisión óptica normal, a temperatura ambiente, empleando el monocromador Cary 17I en el rango del infrarrojo con una fotocelda de silicio como detector. Los valores de transmisión fueron utilizados para calcular el coeficiente de absorción y la brecha de energía de cada muestra.

3. Análisis de los resultados

Los lingotes crecidos con el método descrito anteriormente resultaron ser de alta dureza y sin agrietamientos superficia-

TABLA I. Porcentajes atómicos de los elementos componentes del sistema $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$.

$x[\text{Ga}]$	Cu	In	Ga	Se	Cu/Ga+In	Ga/In+Ga	Se/Cu+In+Ga	Cu:(Ga+In):Se
0.0	25.32	24.75	00.00	48.83	1.02	0.00	0.98	1.01:0.99:1.95
0.2	26.54	22.74	05.05	45.67	0.96	0.18	0.84	1.06:1.11:1.82
0.4	27.14	15.22	10.66	46.98	1.05	0.41	0.89	1.08:1.03:1.88
0.6	27.90	08.48	14.06	49.56	1.24	0.62	0.98	1.02:1.04:1.92
0.8	25.73	04.57	21.56	48.14	0.98	0.83	0.93	1.02:1.04:1.92
1.0	27.97	00.00	25.83	46.20	1.08	1.00	0.86	1.11:1.03:1.84

TABLA II. Parámetros de red a , c , c/a y brecha de energía E_g para el sistema $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ determinados en el presente trabajo.

$x[\text{Ga}]$	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	c/a	$E_g(\text{eV})$
0.0	5.782	11.570	2.001	0.98
0.2	5.747	11.489	1.999	1.11
0.4	5.723	11.446	2.000	1.22
0.6	5.677	11.274	1.986	1.35
0.8	5.646	11.156	1.976	1.46
1.0	5.619	11.067	1.969	1.65

les. Ha sido reportado [18, 19] que las propiedades estructurales del CGIS dependen fuertemente de la composición estequiométrica, en particular del contenido de Cu. El resultado del SEM obtenido para el sistema $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ se muestra en la Tabla I; se muestran además las relaciones $\text{Cu}/\text{In}+\text{Ga}$, $\text{Ga}/\text{In}+\text{Ga}$, $\text{Se}/\text{Cu}+\text{In}+\text{Ga}$ y las relaciones estequiométricas comparadas con la relación ideal $\text{Cu}:(\text{In}+\text{Ga}):\text{Se}=1:1:2$. Como puede observarse, todas las muestras tienen composición cercana a la estequiométrica y presentan una abundancia relativa de Cu. En los difractogramas obtenidos de los rayos X se observa la presencia de líneas 112, 204 y 312 muy intensas, lo que indica una estructura tetragonal de las muestras. Para $x > 0.6$ se observa un desdoblamiento de las líneas 220/204, 312/116 y 400/008 debido a la distorsión tetragonal [20] ($c/a < 2$) lo que confirma la estructura calcopirita de las muestras. Los valores de a y c fueron calculados a partir de la posición de los máximos de difracción con el método de los mínimos cuadrados y en la Tabla II se muestran los resultados obtenidos, mientras que la variación de a y c se muestran en la Fig. 1 como círculos llenos. La línea continua representa el ajuste de los datos. Como puede observarse ambos parámetros disminuyen aproximadamente en forma lineal con la composición, de acuerdo con la ley de Vegard. Los ajustes de los valores están representados por las ecuaciones $a(\text{Å}) = 5.782 - 0.167x$ y $c(\text{Å}) = 11.597 - 0.526x$, respectivamente. En la misma figura aparecen los valores reportados por otros autores [5–9, 12, 14] para el mismo sistema. Es interesante notar como las mismas ecuaciones ajustan, aproximadamente, to-

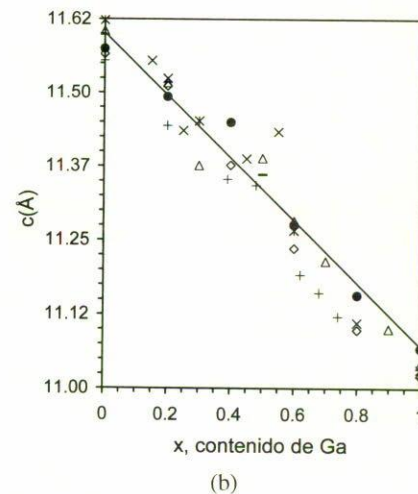
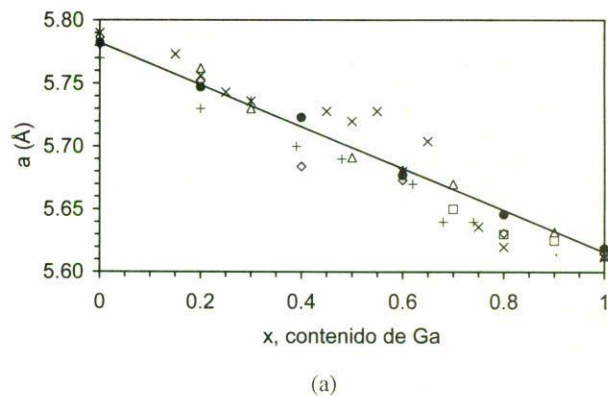


FIGURA 1. (a) Variación del parámetro de red a y (b) c/a con la composición, para el sistema $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$. Los símbolos representan los valores reportados por Grzeta *et al.* [5] (*), Kistaiah *et al.* [6] (–), Massé *et al.* [7] (+), Tinoco *et al.* [8] (◊), Yamaguchi *et al.* [9] (Δ), Matsuoka *et al.* [12] (x), Durante *et al.* [14] (□), presente trabajo (●). La línea continua representa el ajuste de nuestros valores.

dos los resultados publicados anteriormente. El diagrama de fases del sistema de aleaciones $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$, obtenido a partir del análisis térmico diferencial (ATD), se muestra en la Fig. 2. Este está de acuerdo con los diagramas presentados por otros autores [8, 14]; α es tetragonal calcopirita, β_1 y β_2 tienen estructura blenda de zinc y L es la fase líquida.

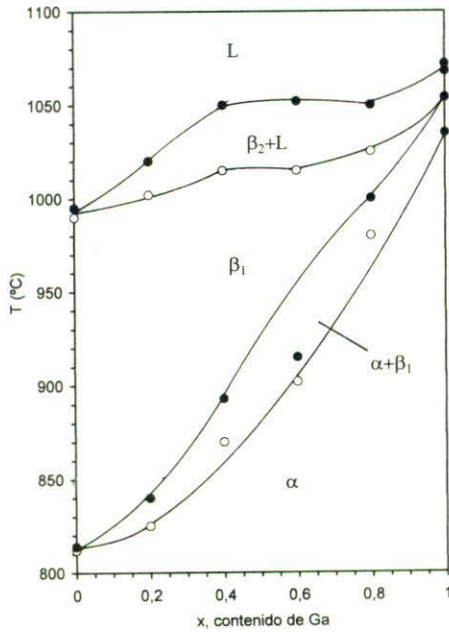


FIGURA 2. Diagrama de fases del sistema $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$. α es tetragonal calcopirita, β_1 y β_2 tienen estructura blenda de zinc y L es la fase líquida. \circ fase de calentamiento, \bullet fase de enfriamiento.

El coeficiente de absorción óptica α se calcula a partir de la transmitancia experimental T_{exp} definida por [21]

$$T_{\text{exp}} = \frac{I}{I_0} = \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-\alpha d}} \quad (1)$$

siendo I la intensidad transmitida a través de la muestra, I_0 la luz proveniente del monocromador, d es el espesor de la muestra comprendido entre 43 y 71 μm , y R es el coeficiente de reflexión calculado, a partir del índice n de refracción de la muestra, con la relación [21]

$$R = \left(\frac{n - 1}{n + 1} \right)^2 \quad (2)$$

Si $\alpha d \gg 1$, entonces

$$T_{\text{exp}} = \frac{I}{I_0} \approx (1 - R)^2 e^{-\alpha d} \quad (3)$$

y

$$\alpha = \frac{2 \ln(1 - R) - \ln a - \ln(T_{\text{exp}} - T_{\text{min}})}{d} \quad (4)$$

en donde a es un factor que se utiliza para corregir la transmitancia aparente que se observa en la región situada por debajo del borde de absorción la muestra ($\alpha = 0$) y T_{min} es la luz parásita. Para el cálculo del coeficiente de reflexión R se utilizaron los valores del índice n de refracción en función de la longitud de onda reportados por Boyd y colaboradores [22] y por Rife y colaboradores [23]. Los valores de la brecha de energía fueron calculados utilizando el modelo excitónico propuesto por Elliot y Toyozawa [24, 25] para interacciones

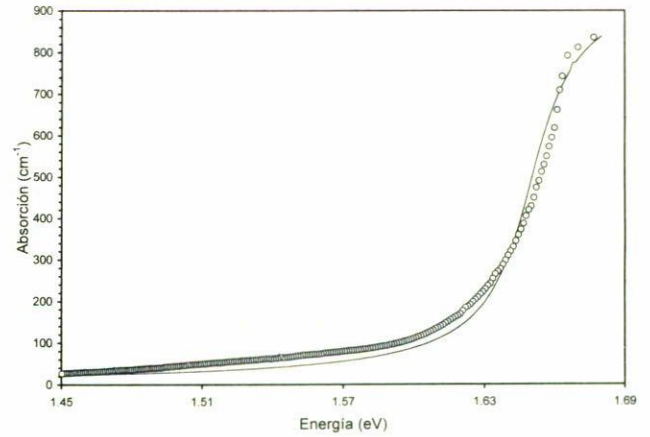


FIGURA 3. Curva de absorción para el compuesto CuGaSe_2 ($x=1$). \circ valores experimentales. La línea continua representa el ajuste de los datos con el modelo de Elliot-Toyozawa.

débiles del par electrón-hueco, el cual tiene la forma

$$\alpha(h\nu) = \frac{C_0}{n(h\nu)h\nu} \left[\sum_{m=1}^{\infty} \frac{2R_0}{m^3} \frac{\Gamma_m/2}{(h\nu - E_m)^2 + (\Gamma_m/2)^2} + \int_{E_g}^{\infty} \frac{1}{1 - e^{-2\pi z}} \frac{\Gamma_c/2}{(h\nu - E_g)^2 + (\Gamma_c/2)^2} dE \right] \quad (5)$$

donde

$$z^2 = \frac{R_0}{E - E_g},$$

$$C_0 = \frac{4\pi R_0^{1/2} (2\mu)^{3/2} e^2 |M_R|^2}{h^2 c m_0},$$

$$E_m = E_0 - \frac{R_0}{m^2},$$

además R_0 es el Rydberg efectivo del excitón, E_m es la energía de los estados de enlace del excitón, Γ_a y Γ_c son los anchos de línea a media altura de la lorentziana de los picos excitónicos y del continuo, respectivamente, E_g es la brecha de energía, μ es la masa reducida del excitón, M_R es el elemento de matriz para la interacción electrón-fonón, m_0 es la masa del electrón libre, c es la velocidad de la luz y e la carga del electrón. No se observaron niveles excitónicos en las curvas de absorción debido a que las medidas ópticas se efectuaron a temperatura ambiente. Por esta razón, para el cálculo de la brecha de energía se utilizó solamente la parte continua del modelo de Elliot-Toyozawa [Ec. (5)] utilizando E_g , Γ_c y C_0 como parámetros de ajuste. En la Fig. 3 se muestra, a modo de ejemplo, el ajuste de la curva de absorción para el compuesto CuGaSe_2 ($x = 1$) empleando el modelo arriba descrito. Los resultados obtenidos del ajuste se muestran en la Tabla II, mientras que en la Fig. 4 se muestran como círculos llenos. La línea continua representa el ajuste de los datos. En la misma figura aparecen los valores de la brecha de energía reportados por otros autores [8, 18, 19, 26–30] para el sistema $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$. La variación de la brecha de energía con la composición para nuestras muestras puede a-

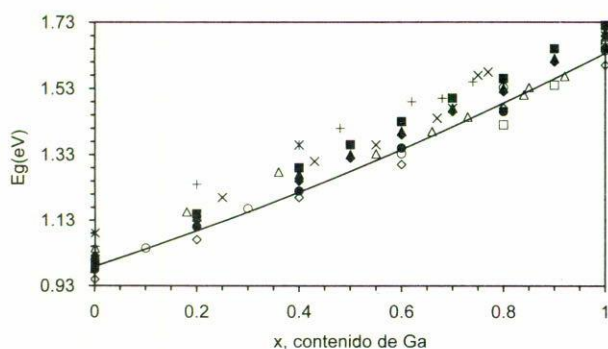


FIGURA 4. Variación de la brecha de energía con la composición para el sistema $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$. Los símbolos representan los valores reportados por Massé *et al.* [7] (+), Tinoco *et al.* [8] (\diamond), Matsuoka *et al.* [12] (x), Durante *et al.* [14] (\square), Albin *et al.* [18] (\diamond), Dimmler *et al.* [19] (\blacksquare), Bacewicz *et al.* [26] (\circ), Chen *et al.* [27] (\blacktriangle), Kushiya *et al.* [28] (\triangle), Rud *et al.* [29] (*), presente trabajo (\bullet). La línea continua representa el ajuste de nuestros valores.

justarse con una ecuación de la forma $E_g = a + bx + cx^2$ con $a = 0.980$ eV, $b = 0.516$ eV y $c = 0.140$ eV. Este último parámetro está en buen acuerdo con el valor reportado por otros autores [8, 18, 27].

4. Conclusiones

Nuestros resultados confirman lo obtenido por otros autores para el mismo sistema en estudio. Independientemente de la técnica de crecimiento la estructura de las aleaciones, para una misma composición, permanece la misma, presentándose ciertas variaciones en la estequiometría. Al parecer, la forma de enfriar las muestras representa un factor importante para tenerlo en cuenta, dado que se ha reportado [28] una variación en la estequiometría para el CuInSe_2 crecido en lingote a lo largo del mismo, debido a que este material no solidifica congruentemente. El hecho que todas las curvas de absorción ajusten con el modelo de Elliot-Toyozawa parece indicar que, independientemente de la variación de la composición x , las transiciones interbandas permanecen directas.

Agradecimientos

El presente trabajo fue financiado por el Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de La Universidad del Zulia (CONDES). Asimismo los autores agradecen al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (CONICIT) por su programa Ayuda a Centros (Proyecto No. F97000965).

* Autor para la correspondencia: Fax +58-61-515390. Correo-e: rubec@ciens.ula.ve; rcadenas@mail.ciens.luz.ve

1. R. and W. Birkmire, *J. Appl. Phys.* **70** (1991) R81.
2. M. Gabor *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **65** (1994) 198.
3. J.C. Garg, *Solid State Phenom.* **55** (1997) 117.
4. N. Romeo *et al.*, *Solar Energy Materials* **3** (1980) 367.
5. B. Grzeta, S. Popovic, B. Celuseka, and B. Sanhc, *J. Appl. Cryst.* **13** (1980) 311.
6. P. Kistaiah, K. Satyanatayana Murthy, and K.V. Krishna Rao, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **15** (1982) 1265.
7. G. Massé, K. Djessas, and F. Gustavino, *J. Phys. Chem. Solid.* **52** (1991) 999.
8. T. Tinoco, C. Rincón, M. Quintero, and G. Sánchez Pérez, *Phys. Stat. Sol. (a)* **124** (1991) 427.
9. T. Yamaguchi, J. Matsufusa, and A. Yoshida, *J. Appl. Phys.* **72** (1992) 5657.
10. L. Hernández-Rojas *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **64** (1994) 1239.
11. Levoska *et al.*, *Physica Scripta T* **54** (1994) 244.
12. T. Matsuoka, Y. Nagahori, and S. Endo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (1994) 6105.
13. J. Nelson *et al.*, *J. Appl. Phys.* **78** (1) (1995) 269.
14. Durante, S.M. Wasin, and E. Hernández, *Cryst. Res. Technol.* **31** (1996) 241.
15. A. McDaniel, J.W.P. Hsu, and A.M. Gabor, *Appl. Phys. Lett.* **70** (1997) 3555.
16. L. Stolt, in *Proceedings of the 9th International Photovoltaic Science and Engineering Conference* (1996) 135.

17. J.R. Tuttle *et al.*, in *Proceedings of the 10th Sunshine Workshop on Thin film Solar Cells* (1996) 139.
18. S. Albin *et al.*, *Proc. 21st IEEE Photovoltaic Specialist Conf.*, (1990) 562.
19. B. Dimmler, H. Ditrich, J.R. Menner, and H.W. Schok, *Proc. 19th IEEE Photovoltaic Specialist Conf.*, (1991) 1454.
20. J. Jaffe and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **2** (1984) 1882.
21. J. González, F.V. Pérez, E. Moya, and J.C. Chervin, *J. Phys. Chem. Solid* **56** (1995) 335.
22. G.D. Boyd, H. Kasper, J.H. McFee, and F.G. Storz, *IEEE J. Quantum Electronics*, QE8, No. 12 (1972) 900.
23. J.C. Rife, N. Dexter, P.M. Bridenbaugh, and B.W. Veal, *Phys. Rev. B* **16** (1977) 4491.
24. R.J. Elliot, *Phys. Rev.* **108** (1957) 1384.
25. Y. Toyozawa, *Prog. Theor. Phys.* **27** (1962) 89.
26. R. Bacewicz, J.R. Durrant, T.F. Ciszec, and S.K. Deb, *Proc. of the 7th International Conference on Ternary and Multinary Compounds*, edited by S.K. Deb and A. Zunger, (Materials Research Society, Pittsburg, 1986) p. 155.
27. W.S. Chen *et al.*, *Proc. 19th IEEE Photovoltaic Specialist Conf.*, (1987) 1445.
28. K. Kushiya, Y. Ohtake, A. Yamada, and M. Konagai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (1994) 6599.
29. Yu.V. Rud, V.Yu. Rud, I.V. Bodnar, and V.F. Gremenok, *Semiconductors* **32** (4) (1998) 385.
30. R.D. Tomlinson, *Proc. of the 8th International Conference on Ternary and Multinary Compounds*, edited by S.I. Radautsan and C. Schwab (Materials Research Society, Pittsburg, 1990) Vol. 1, p. 64.