

Preparación y caracterización óptica a temperatura ambiente del sistema con vacancia ordenada $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$

Giovanni Marín, Syed M. Wasim, Carlos Rincón, Gerardo Sánchez Pérez,
Pablo Bocaranda, Andrés Eloy Mora e Ildefonso Molina M.*

*Centro de Estudios de Semiconductores, Departamento de Física, Facultad de Ciencias
Universidad de Los Andes, Mérida 5101, Venezuela*

Recibido: 08-09-98 Aceptado: 07-06-99

Resumen

En el presente trabajo se reporta la caracterización óptica de los semiconductores CuIn_3Se_5 , CuGa_3Se_5 y sus aleaciones $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$. Las muestras estudiadas fueron obtenidas a partir de lingotes crecidos mediante la técnica de Bridgman vertical y por enfriamiento direccional programado. La composición estequiométrica porcentual de las muestras, determinada por EDX, resultó ser muy cercana a la composición teórica. La brecha de energía E_G varía con la composición x de acuerdo a la ecuación cuadrática: $E_G(x) = a + bx + cx^2$, donde el coeficiente c es igual a $(0,173 \pm 0,002)$ eV. Este valor está de acuerdo con el calculado mediante la relación $c = 5/4 \Delta Y = 0,175$ eV, donde ΔY es la diferencia de las electronegatividades de Phillips entre los cationes In y Ga.

Palabras clave: Aleaciones; brecha de energía; CuGa_3Se_5 ; CuIn_3Se_5 ; propiedades ópticas.

Preparation and optical characterization at room temperature of the ordered vacancy system $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$

Abstract

In this work, the optical characterization of the semiconductors CuIn_3Se_5 , CuGa_3Se_5 and their alloys are reported. The samples studied were obtained from ingots prepared from the melt by the vertical Bridgman and programed directional freezing techniques. The stoichiometric composition of the samples, as obtained by EDX, was very close to the ideal value. The variation of the band gap with the composition x , follows a quadratic dependence of the form: $E_G(x) = a + bx + cx^2$, where the *bowing* parameter c is found to be (0.173 ± 0.002) eV. This value is in good agreement with 0.175 eV estimated from the relation $c = 5/4 \Delta Y$, where ΔY is the difference in the Phillips electronegativity between the In and Ga cations

Key words: Alloys; CuGa_3Se_5 ; CuIn_3Se_5 ; energy gap; optical properties.

* Autor para la correspondencia. E-mail: wasim@ciens.ula.ve; Fax: +58-74-715198; Teléfono: +58-74-712419.

Introducción

Los semiconductores ternarios pertenecientes a la familia Cu-III-VI₂, en especial el CuInSe₂ (CIS), han recibido gran atención por su posible utilización en la preparación de dispositivos electro-ópticos. En particular se han reportado, celdas solares basadas en el CIS con eficiencias de conversión de energía mayores del 16% (1). Por este motivo, el estudio de las propiedades ópticas y eléctricas de otros sistemas semiconductores relacionados con este compuesto, como el Cu(In_{1-x}Ga_x)₃Se₅, es de considerable interés.

Recientemente se ha reportado la existencia del compuesto ternario CuIn₃Se₅ tipo n, perteneciente a la familia de semiconductores con vacancia ordenada I-□-III₃-VI₅, como fase secundaria sobre la superficie de películas delgadas de CIS ricas en Indio (2,3). La presencia de esta película ha permitido aumentar la eficiencia de las celdas solares fabricadas con CIS tipo p.

A pesar de su importancia tecnológica, no se han reportado estudios físicos en muestras masivas de Cu(In_{1-x}Ga_x)₃Se₅, excepto la estructura cristalina del sistema (4). Por esta razón, en el presente trabajo reportamos la estequiometría y la variación de la brecha de energía con la composición del sistema Cu(In_{1-x}Ga_x)₃Se₅. Los resultados muestra diferencias notables con los reportados por Negami *et al.* (5) en películas delgadas.

Detalles Experimentales

Varios lingotes de Cu(In_{1-x}Ga_x)₃Se₅, con x = 0; 0,2; 0,4; 0,8 y 1, fueron preparados mediante las técnicas de crecimiento vertical de Bridgman y de enfriamiento direccional programado, a partir de la reacción directa de los elementos constituyentes puros (5N) contenidos dentro de una cápsula de cuarzo sellada al vacío ($\approx 10^{-6}$ Torr). En general, los lingotes resultaron ser de consistencia sólida y libres de huecos y microgrietas.

La composición estequiométrica de las muestras fue determinada por espectroscopía con energía dispersiva de rayos X (EDX) usando un sistema KeveX, modelo Delta-3, conectado a un microscopio registrador, modelo Hitachi S-2500. Los valores del porcentaje atómico, obtenidos en diferentes muestras, fueron muy cercanos a la composición ideal 1:3:5, es decir, Cu: 11,11, In_{1-x}Ga_x: 33,33 y Se: 55,56. Estos se muestran en la Tabla 1.

A fin de determinar la variación de la brecha de energía con la composición y verificar si ésta es directa o indirecta, se estudió el espectro de absorción óptica a temperatura ambiente. Para ello se utilizó un espectrofotómetro Cary 17-I, provisto de una lámpara de tungsteno como fuente de luz, un detector de germanio para captar la radiación de luz transmitida y un amplificador de señal lock-in modelo 5208. El rango de longitud de onda fue entre 620 y 1240 nm, y el es-

Tabla 1

Composición estequiométrica, en porcentaje atómico, del Cu, In, Ga, Se y el valor de la brecha de energía para las cinco muestras estudiadas en el presente trabajo

Sistema: Cu(In _{1-x} Ga _x) ₃ Se ₅	Cu % atóm.	In % atóm.	Ga % atóm.	Se % atóm.	E _G (eV)
CuIn ₃ Se ₅	12,90	29,63	-	57,47	1,154
CuIn _{2.4} Ga _{0.6} Se ₅	12,21	22,71	7,98	57,07	1,241
CuIn _{1.8} Ga _{1.2} Se ₅	11,41	15,15	14,47	58,97	1,355
CuIn _{0.6} Ga _{2.4} Se ₅	11,01	5,88	27,81	55,30	1,604
CuGa ₃ Se ₅	10,80	-	32,76	56,44	1,754

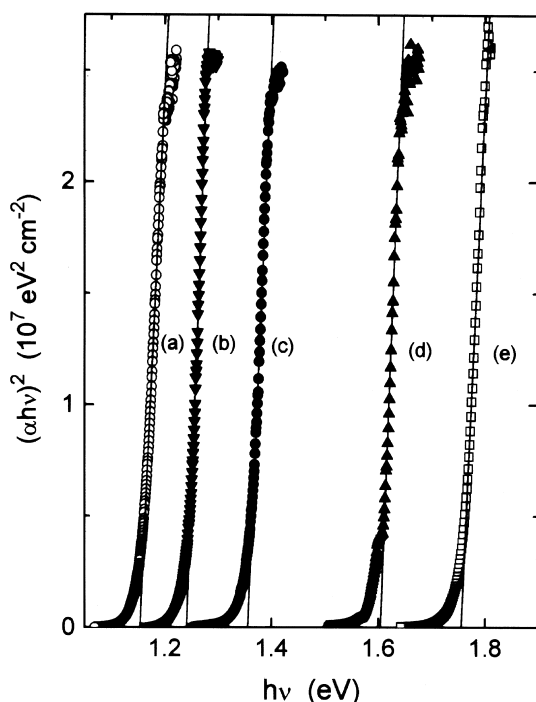


Figura 1. Variación de $(\alpha hv)^2$ en función de la energía del fotón en el sistema $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$. (a) $x = 0$; (b) $x = 0,2$; (c) $x = 0,4$; (d) $x = 0,8$; y (e) $x = 1,0$.

pesor de las muestras varió entre 50 y 80 μm .

El coeficiente de absorción óptica α se determina a partir de las medidas de transmitancia mediante la relación (6):

$$\alpha = -\ln(I_t/I_0)/d - \alpha_0 \quad [1]$$

donde I_t e I_0 son las intensidades de la luz transmitida e incidente a la muestra, respectivamente, d es el espesor de la muestra y α_0 es una absorción residual, aproximadamente constante, observada en la región de bajas energías.

Como se sabe, en un semiconductor con brecha de energía directa, la variación de α con la energía del fotón hv está dada por la relación (7):

$$\alpha hv = A(hv - E_G)^{1/2}, \quad (\text{para } hv \geq E_G) \quad [2]$$

donde A es una constante que depende de las masas efectivas y del índice de refracción del material y E_G es la brecha de energía. Por lo tanto, si se observa una dependencia lineal en la gráfica de $(\alpha hv)^2$ vs. hv , en la región cercana al borde de absorción, puede asegurarse que la brecha de energía es directa.

Resultados Experimentales y Discusión

En la Figura 1 se grafica $(\alpha hv)^2$ en función de la energía del fotón hv , observándose la dependencia lineal cerca del borde de absorción. Esto indica que la brecha de energía en el sistema $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$ es directa. Los valores de E_G , obtenidos por extrapolación de las curvas hasta $(\alpha hv)^2 = 0$, se muestran en la Tabla 1. Los valores de E_G obtenidos para CuIn_3Se_5 y CuGa_3Se_5 , 1,154 y 1,754 eV, respectivamente, son muy cercanos a 1,23 y 1,85 eV, reportados por Negami *et al.* (5), para películas delgadas de estos dos compuestos.

En la Figura 1 se observa un corrimiento de las curvas de absorción hacia mayores energías, y por consiguiente un incremento en el valor de la brecha de energía E_G , a medida que aumenta el contenido de Ga en la composición de las muestras. Este comportamiento es de esperarse, ya que el radio atómico del Ga es menor que el del In, haciendo que la constante de red disminuya a medida que nos acercamos al extremo CuGa_3Se_5 (8) y, en consecuencia, aumentando el valor de la brecha de energía.

Los valores de E_G en función de la composición x se muestran en la Figura 2. El análisis de esta curva indica que el mejor ajuste de los puntos se alcanza mediante una ecuación cuadrática del tipo:

$$E_G(X) = a + bx + cx^2, \quad [3]$$

y no mediante una ecuación lineal como sostiene Negami *et al.* Con el propósito de comparación, hemos graficado en la misma

figura los valores de $E_G(X)$ para películas delgadas reportados por Negami *et al.* Al analizar éstos mediante la ecuación [3], encontramos un mejor ajuste que el obtenido mediante una ecuación lineal. Esto se deduce de los valores de la desviación standard para ambos ajustes que se muestran en la Tabla 2. Además, el valor del coeficiente c para películas delgadas, obtenido del ajuste, es consistente con el encontrado en el presente trabajo para muestras masivas. Por otra parte, es interesante señalar que estos dos valores también son consistentes con $c = 0,175$ eV, obtenido a partir del modelo teórico para compuestos ternarios propuesto por Tinoco *et al.* (9), donde $c = 5/4 \Delta Y$ (eV). Aquí, $\Delta Y = Y_{Ga} - Y_{In}$, es la diferencia entre las electronegatividades de Phillips de los elementos que se mezclan para formar la aleación; en este caso $Y_{Ga} = 1,13$ e $Y_{In} = 0,99$.

Conclusiones

La brecha de energía E_G del sistema $Cu(In_{1-x}Ga_x)_3Se_5$ ha sido determinada en muestras masivas a partir del coeficiente de absorción óptica medido a temperatura ambiente. Se encuentra que E_G varía cuadráticamente con la composición x de acuerdo a la ecuación: $E_G(X) = a + bx + cx^2$. El valor del parámetro de curvatura, $c = (0,173 \pm 0,019)$ eV, es consistente con el calculado mediante un modelo teórico para aleaciones ternarios en

donde este parámetro depende de la diferencia entre las electronegatividades de los elemento que se mezclan para formar la aleación. Un valor similar de c se obtiene al ajust-

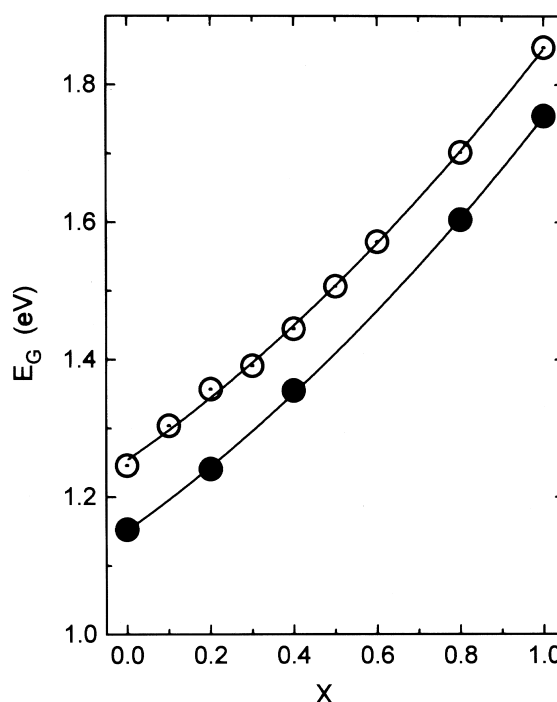


Figura 2. Variación de la brecha de energía con la composición en el sistema $Cu(In_{1-x}Ga_x)_3Se_5$. Valores reportados en la referencia 5 (○); valores obtenidos en el presente trabajo (●).

Tabla 2

Valores de los parámetros a , b , c y la desviación standard σ (en eV), para el sistema $Cu(In_{1-x}Ga_x)_3Se_5^*$

Sistema	a	b	c	σ
$Cu(In_{1-x}Ga_x)_3Se_5$ muestras masivas	$1,152 \pm 0,004$	$0,429 \pm 0,020$	$0,173 \pm 0,019$	0,004
$Cu(In_{1-x}Ga_x)_3Se_5^A$ películas delgadas	$1,254 \pm 0,006$	$0,417 \pm 0,026$	$0,182 \pm 0,026$	0,007
$Cu(In_{1-x}Ga_x)_3Se_5^B$ películas delgadas	$1,228 \pm 0,012$	$0,596 \pm 0,022$	0	0,020

*Estos valores fueron obtenidos mediante un ajuste por mínimos cuadrados a la ecuación [3] de los datos de E_G vs x para muestras masivas encontrados en el presente trabajo.

^A y ^B: Valores de esos parámetros para películas delgadas determinados ajustando a la ecuación [3] y a una ecuación lineal en x los datos de $E_G(x)$ reportados en la ref. (5), respectivamente.

tar a esta ecuación cuadrática los valores de E_G vs x para películas delgadas del mismo sistema reportadas por Negami y colaboradores.

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado a través del programa BID-CONICIT (Contrato NM-09), el programa de Cooperación Franco-Venezolana (CEFI-CONICIT) y la Comunidad Económica Europea bajo Contrato CII*-CT-92-0099VE.

Referencias

1. Yang L.C., Xiao H.Z., Rockett A., Shafarman W.N., Birkmire R.W. **Solar Energy Mater Sol Cells** 36:445-453, 1995.
2. SCHMID D., RUCKH M., GRUNWALD F., SCHOCK H.W. **J Appl Phys** 73:2902-2909, 1993.
3. TUTTLE J.R., ALBIN D.S., NOUFI R. **Sol Cells** 30:21-40, 1991.
4. HÖNLE W., KÜHN G., BOEHNKE U.C. **Cryst Res Technol** 23:1347-1354, 1988.
5. NEGAMI T., KOHARA N., NISHITANI M., WADA T., HIRAO T. **Appl Phys Lett** 67:825-827, 1995.
6. GOÑI A.R., CANTARRERO A., SYASSEN K., CARDONA M., **Phys Rev B** 41:10111-10119, 1990.
7. PANKOVE J.I. **Optical Processes in Semiconductors**, Dover Publications, Inc. New York (USA), pp. 34-81, 1971.
8. MARÍN G., TAULEIGNE S., GUEVARA R., DELGADO J.M., WASIM S.M., BOCARANDA P., SÁNCHEZ PÉREZ G., DÍAZ J. **Inst of Phys Conf Ser** 152:573-578, 1998.
9. TINOCO T., QUINTERO M., RINCÓN C. **Phys Rev B** 44:1613-1615, 1991.