

Lattice parameters and the phase diagram of pure and Fe doped $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ alloys

Carlos A. Durante R. y S. M. Wasim*

Departamento de Física, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia,
Maracaibo, Venezuela.

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

Abstract

Lattice parameters and the phase diagram of pure and Fe doped $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ alloy system are obtained from X-ray diffraction and Differential Thermal Analysis (DTA), respectively. Analysis of the X-ray data shows the presence of only phase with chalcopyrite tetragonal structure, I42d, at room temperature for both pure and doped samples in the range $0 \leq x \leq 0,3$. The lattice parameters, a and c , and the bond lengths for different compositions of x and doping are calculated. The phase diagram shows the transitions from the chalcopyrite $\alpha \Rightarrow \alpha + \beta_1$, $\alpha + \beta_1 \Rightarrow \beta_1$, $\beta_1 \Rightarrow \beta_2 + L$ and $\beta_2 + L \Rightarrow L$, where β_1 and β_2 are cubic zinc-blende structures and L is the liquid phase, at higher temperatures.

Keywords: Alloy, crystallography, phase diagram, lattice parameters.

Parámetros de red y diagrama de fases del sistema de aleaciones $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ puras y dopadas con Fe

Resumen

Los parámetros de red y el diagrama de fases del sistema de aleaciones $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$, puras y dopadas con Fe, se obtienen a partir de los patrones de difracción de rayos X y de Análisis Térmico Diferencial (ATD), respectivamente. El análisis de los patrones de difracción de rayos X muestra una sola fase α con estructura tetragonal calcopirita, I42d, a temperatura ambiente para $0 \leq x \leq 0,3$ y con distintos dopajes y permite calcular los parámetros de la red, a y c , y la longitud de enlaces I-VI y III-VI para las distintas composiciones y distintos dopajes. El diagrama de fases muestra que hacia altas temperaturas se dan las transiciones $\alpha \Rightarrow \alpha + \beta_1$, $\alpha + \beta_1 \Rightarrow \beta_1$, $\beta_1 \Rightarrow \beta_2 + y$ $\beta_2 + L \Rightarrow L$, en donde β_1 y β_2 son estructuras cúbicas blenda de zinc de diferente composición y L es líquida.

Palabras claves: Aleación, cristalografía, diagrama de fases, parámetros de red.

Introducción

Los semiconductores ternarios de la familia I-III-VI₂ son la extensión lógica de los binarios de la familia II-VI, cristalizando en la estructura tetragonal calcopirita I42d[1] que se deriva directamente de la Zinblendas[2]. Estos poseen pro-

iedades electro-ópticas que los convierten en buenos candidatos para la fabricación de dispositivos fotovoltaicos como celdas solares y diodos emisores de luz. Así, el CuInSe_2 , que posee el coeficiente de absorción más alto reportado hasta la fecha[3], permite la preparación de celdas solares con eficiencias mayores al 20%[4]. Sin

embargo, su brecha de energía, de aproximadamente 1 eV a temperatura ambiente, se encuentra fuera del rango óptimo para la conversión de energía solar, el cual está alrededor de 1,5 eV[5]. Otro miembro de la familia I-III-VI₂, el CuGaSe₂, tiene su brecha de energía de aproximadamente 1,7 eV[6] a temperatura ambiente relativamente alta para este fin. Ahora, tomando en cuenta el hecho de que las aleaciones sólidas de dos compuestos semiconductores por lo general presentan propiedades intermedias entre ellos, dependiendo de la proporción de cada semiconductor en la aleación, se puede elegir una aleación con los parámetros físicos óptimos para un fin especial. De allí, la importancia del estudio del CuIn_xGa_{1-x}Se₂ ($0 \leq x \leq 0,3$), cuyos parámetros físicos, como *a*, *c* y la brecha de energía, variarán entre los del CuInSe₂ y los del CuGaSe₂ al variar *x*.

Se han hecho estudios de estas aleaciones con muestras obtenidas por el método de transporte químico[7], el cual puede tener el inconveniente de la contaminación con el elemento de arrastre.

Por otra parte, es de esperar que el dopaje pueda crear distorsión en la red cristalina modificando así los valores de *a*, *c* y la brecha de energía o crear nuevos defectos extrínsecos que puedan actuar como donadores o aceptores.

En este trabajo se ha determinado la estructura cristalina y el diagrama de fases, a partir de la difracción de rayos X y Análisis Térmico Diferencial (ATD) respectivamente, del sistema de aleaciones CuIn_xGa_{1-x}Se₂, puras y dopadas con Fe. Las muestras fueron obtenidas por fundición y recocido. Los resultados obtenidos han sido comparados con los ya reportados. En trabajos posteriores se estudiará el efecto del dopaje sobre las propiedades eléctricas y ópticas.

Preparación de las muestras

Las aleaciones del sistema CuIn_xGa_{1-x}Se₂ ($0 \leq x \leq 0,3$) fueron preparadas por la técnica de fundición y recocido térmico. Los componentes de cada aleación, en proporción estequiométrica para producir un lingote de 4 g., fueron sellados al vacío ($\sim 5 \times 10^{-5}$ Torr.) en una cápsula de

cuarzo. A las cápsulas previamente se les había realizado pirólisis con acetona, de manera que la carbonización de las paredes previniese la reacción de alguno de los componentes de la aleación con el cuarzo. Inicialmente las cápsulas fueron calentadas hasta 200°C a 20°C/h., luego hasta 300°C a 10°C/h. para prevenir reacciones exotérmicas entre In y Se que puedan provocar explosión y, finalmente, hasta 1150°C a 20°C/h. A ésta temperatura se mantuvieron las cápsulas por 24 h, agitándolas ocasionalmente para luego enfriarlas a 20°C/h. hasta 500°C. La aleación así formada permaneció a esta última temperatura por una semana para recocido. La temperatura de 1150°C es inferior al punto de fusión del Fe (~1540°C) que debió incorporarse a la aleación por difusión. Finalizado el recocido se extrajo cada lingote de su cápsula para su inspección. Todos los lingotes presentaron fragilidad y porosidad, pero fue posible obtener trozos de tamaño adecuado para realizar las mediciones requeridas.

Resultados y discusión

Análisis estructural por la difracción de rayos X

El uso de la técnica de difracción de rayos X sirve para establecer la estructura cristalina de las muestras y la presencia de fases secundarias. Para esta técnica, pequeños trozos de las muestras fueron triturados hasta polvo, esparciéndose luego en un porta muestras. Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron a temperatura ambiente utilizando un difractómetro completamente automatizado con radiación de cobre de longitud de onda $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. Algunos difractogramas representativos se muestran en la Fig. 1.

La expresión de Ley de Bragg^[8] es:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

donde θ es el ángulo de incidencia y *n* un número entero. La distancia entre dos planos consecutivos y paralelos en función de los índices de Miller (*h*,*k*,*l*) para la estructura tetragonal es[8]:

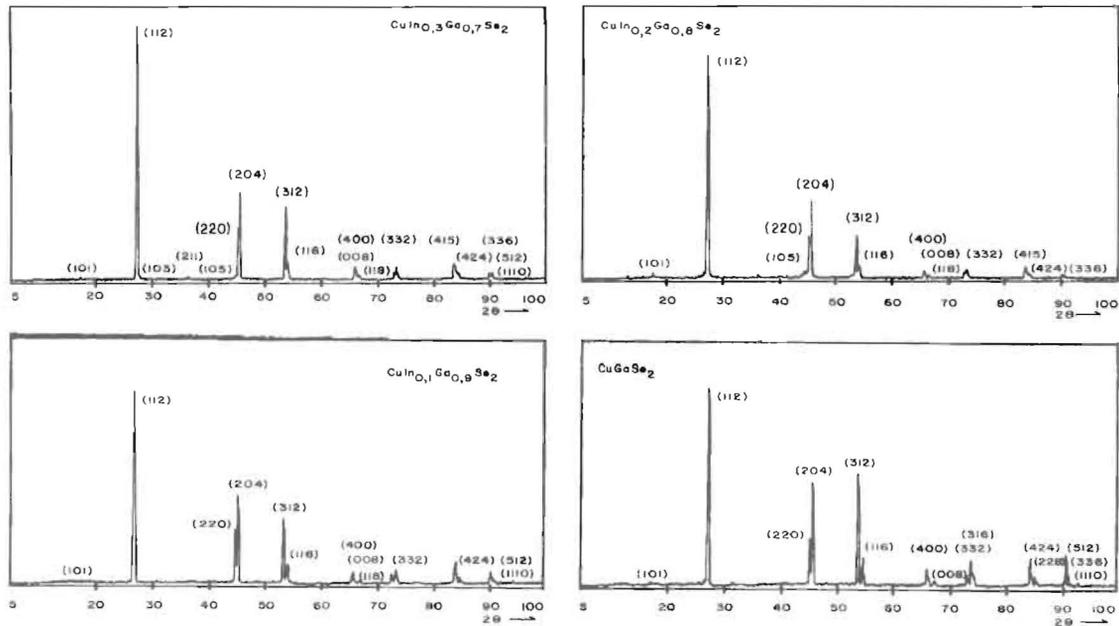


Figura 1. Patrones representativos de difracción de rayos X de muestras del sistema $CuIn_xGa_{1-x}Se_2$ ($0 \leq x \leq 0.3$)

$$d_{hkl} = ac / [(h^2 + k^2)c^2 + l^2a^2]^{1/2} \quad (2)$$

donde a y c son los parámetros de la red.

De manera que podemos escribir la Ley de Bragg para estructuras tetragonales como:

$$4\text{sen}^2\theta = n^2\lambda^2 [(h^2+k^2)/a^2 + l^2/c^2] \quad (3)$$

con las siguientes reglas de selección^[9]:

$$h + k + l = 2n \text{ o } 2k + l = 2n + 1 = 4n \quad (4)$$

Usando el cálculo numérico, se encontraron los valores (h, k, l) correspondientes a los picos de cada difractograma. Todas las muestras presenta en sus difractogramas líneas de estructura muy intensas, como la 112, 220, 312 y 204, las cuales provienen de la blanda de zinc. Presentan también las líneas de orden 211, 101, 103 y 105 que confirman la estructura de la calcopirita. No se observan líneas que puedan

ser atribuidas a una fase distinta a la calcopirita. Se observa un desdoblamiento en las líneas 220-204, 312-116 y 400-008, lo cual confirma la distorsión que sufre la estructura tetragonal cuando la relación c/a se aleja del valor ideal de 2 para $x \leq 0.6$ (ver Fig. 4).

Los valores de a y c fueron calculados ajustando la ecuación (3) a los datos experimentales. También fueron calculados utilizando el modelo de Jaffe y Zunger[3], el cual da una predicción teórica. La Tabla 1 muestra los valores de estos parámetros y los de la relación c/a.

Como puede observarse en las Figuras 2 y 3, la variación de los parámetros a y c con la composición x es lineal. El ajuste de los valores experimentales da como resultado:

$$a = 0,105x + 5.616 \quad (5)$$

$$c = 0,517x + 11.008 \quad (6)$$

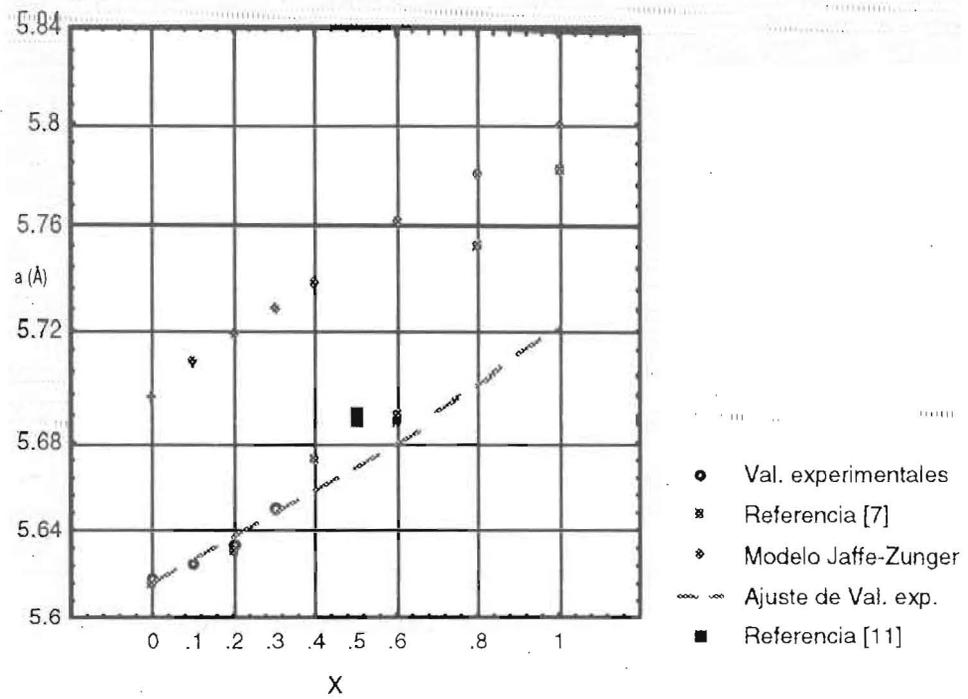


Figura 2. Variación del parámetro a con la composición en el sistema $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$

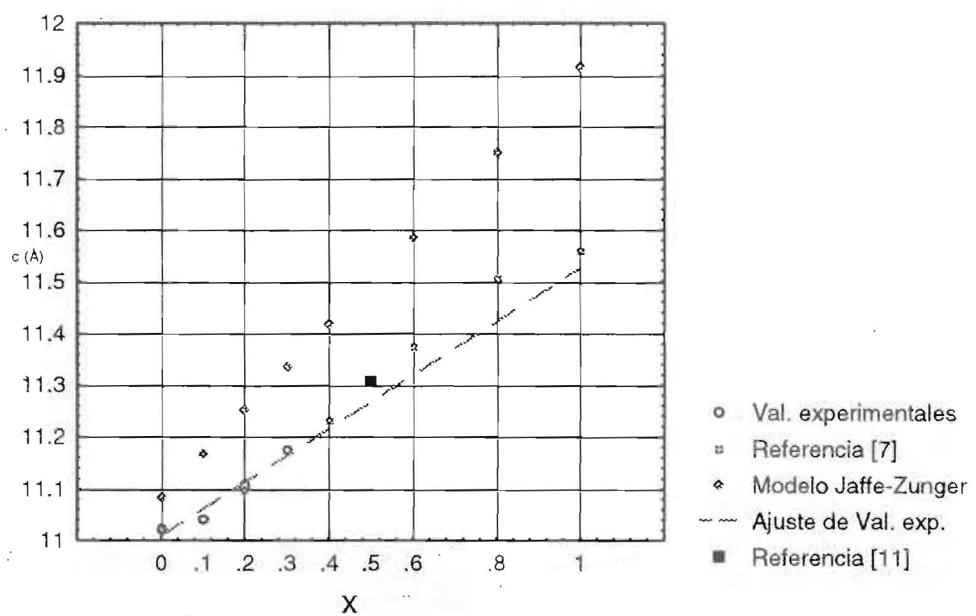


Figura 3. Variación del parámetro c con la composición en el sistema $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$