

Propiedades estructurales y ópticas del CuGaSe₂ puro y dopado con Fe

Carlos Durante Rincón^{1*}, Syed M. Wasim², Bernardo Fontal³ y Elvis Hernández¹

¹Departamento de Física, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia
Maracaibo, Venezuela

²Centro de Estudios de Semiconductores, Departamento de Física, Fax 58-74-401286

³Departamento de Química
Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida 5101, Venezuela

Recibido: 03-09-96 Aceptado: 26-02-97

Resumen

Se realizaron estudios de la estructura cristalina y la absorción óptica de CuGaSe₂ puro y dopado con Fe, sintetizado por fusión directa de mezclas estequiométricas. Se observaron estructuras de calcopirita con $(c/a) \approx 2$ hasta dopajes de 1200 ppm. Un nivel aceptor profundo alrededor de 430 meV, observado solamente en las muestras dopadas con Fe, pero similar al de Fe²⁺_{In} reportado en CuInSe₂ : Fe, es principalmente debido a Fe²⁺_{Ga}. Esto confirma que si los semiconductores de diferente brecha de energía tienen la misma coordinación tetraédrica, los aceptores originados por el mismo dopante ocupan el mismo nivel energético por encima de su banda de valencia, en la zona prohibida.

Palabras clave: Absorción óptica; aleación ternaria; parámetros de red; semiconductores.

Structural and optical properties of pure and Fe doped CuGaSe₂

Abstract

Crystal structure and optical absorption studies of pure and Fe doped CuGaSe₂, prepared by direct fusion of the stoichiometric mixtures, are made. Chalcopyrite structure with $(c/a) \approx 2$ up to 1200 ppm of Fe is observed. A deep acceptor level around 430 meV present only in doped samples, and similar to that of Fe²⁺_{In} reported in CuInSe₂ : Fe, is attributed due to Fe²⁺_{Ga}. This confirms that the acceptor levels, originating from a dopant in semiconductors that have different band gap but similar tetrahedral coordination, will occupy the same energy level above the valence band in the forbidden zone.

Key words: Lattice parameters; optical absorption; semiconductors; ternary alloy.

Introducción

El estudio del crecimiento y propiedades eléctricas y ópticas de los semiconductores ternarios de la familia Cu-III-VI₂ es de gran interés. Esto se debe al hecho de que algunos

miembros de esta familia pueden ser utilizados en dispositivos electro-ópticos (1). El CuInSe₂, que tiene una brecha de 1 eV y alta absorción óptica, es uno de estos compuestos que están siendo empleados en la fabricación de celdas solares con eficiencias de alrededor

* Autor para la correspondencia.

del 20% (2). Se han realizado varios estudios para determinar el origen y posterior control de los diferentes niveles donadores y aceptores observados en CuInSe_2 producidos tanto por defectos intrínsecos como por dopantes extrínsecos (3). Con el dopaje de hierro a diferentes concentraciones en este material se ha mostrado que el nivel aceptor observado alrededor de 400 meV en CuInSe_2 puro se debe a este elemento que puede presentarse como contaminante en Cu (4). Este Fe, actuando como aceptor, puede incorporarse a la red del CuInSe_2 ocupando el sitio de In con los estados de carga $\text{Fe}^{2+}_{\text{In}}$ y $\text{Fe}^{+}_{\text{In}}$.

El CuGaSe_2 , cuya brecha de energía es 1.65 eV, es otro miembro de esta familia de compuestos ternarios. Últimamente se ha creado cierto interés por la fabricación de celdas solares con la aleación ternaria mixta $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$, la cual podría tener tanto la brecha de energía como el coeficiente de absorción más adecuados para mejorar la eficiencia en la conversión de energía solar. Puesto que el CuInSe_2 , el CuGaSe_2 y sus aleaciones tienen la misma coordinación tetraédrica (5), es de esperar que aceptores originados por el Fe ocupen el mismo nivel energético alrededor de 400 meV por encima de su banda de valencia en la banda prohibida de estos materiales.

Por estas razones, en el presente trabajo hemos estudiado, por medio de la absorción óptica en el infrarrojo lejano, el papel que juega el Fe como dopante en la red de CuGaSe_2 .

Síntesis y Caracterización de las Muestras

Lingotes de 4 g de CuGaSe_2 , puro y dopado con Fe hasta 1200 ppm, fueron sintetizados a partir de los elementos constituyentes con un grado de 5N de pureza por la técnica de fusión directa y posterior recocido térmico en cápsulas de cuarzo selladas al vacío de aproximadamente 5×10^{-5} Torr. A las cápsulas previamente se les había realizado pirólisis con acetona, de manera que la

carbonización de las paredes internas 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 Ir y Se que pudieran provocar explosión y, finalmente, hasta 1150°C a 20°C/h. Las cápsulas se mantuvieron a esta temperatura por 24 horas, agitándolas periódicamente, a fin de garantizar la homogeneidad de las muestras y la incorporación por difusión del hierro a la aleación. Luego las cápsulas fueron enfriadas hasta 500°C a 20°C/h. La aleación así formada permaneció a esta última temperatura por una semana para recocido antes de apagar el horno a 200°C.

Todos los lingotes resultaron policristalinos y con conductividad tipo p. Aunque presentaron porosidad y fragilidad, fue posible obtener trozos de tamaño adecuado para realizar las mediciones requeridas. La estructura cristalina de estas aleaciones, estudiada por rayos x con la técnica de polvo, resultó ser la de calcopirita y no se observó ninguna fase secundaria.

Trozos de las muestras fueron cortados de manera de obtener caras paralelas con espesores de 40 a 200 μm , dependiendo de la fragilidad de la muestra, y luego pulidos por ambas caras con alúmina de 0,3 μm . Estos trozos fueron empleados para determinar la brecha de energía empleando un monocromador Cary 17I de Varian Associates. También se les utilizó, en el rango de bajas energías, para observar la presencia de los posibles niveles aceptores y donadores empleando un FT-IR Perkin-Elmer 1725X.

Resultados Experimentales y Discusión

Estructura cristalina

Los patrones de difracción de rayos x se obtuvieron a temperatura ambiente utilizando un difractómetro completamente automatizado con radiación de cobre de longitud de

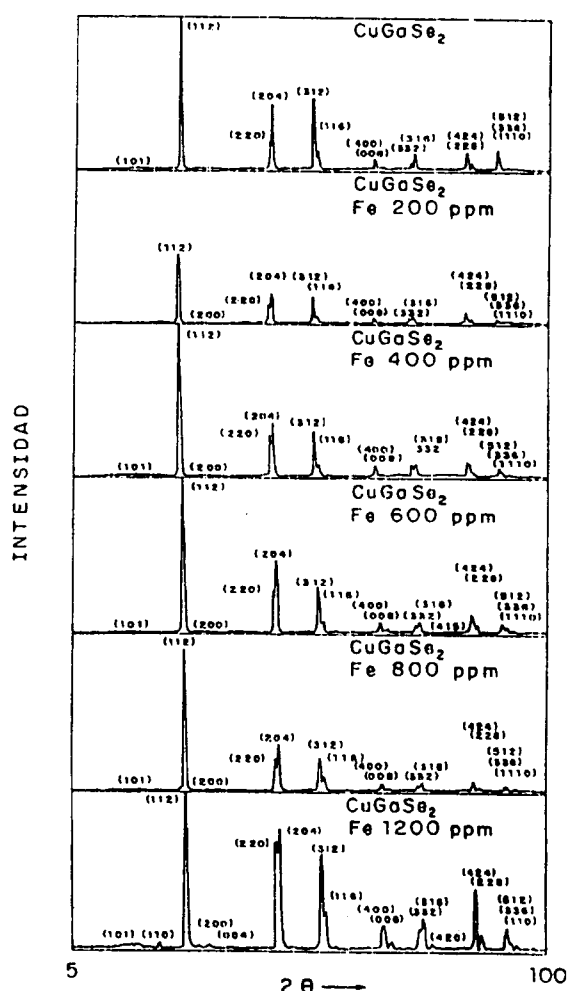


Figura 1. Difractogramas de CuGaSe_2 puro y dopado con Fe hasta 1200 ppm.

onda $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. Algunos difractogramas representativos de CuGaSe_2 puro y dopado con distintas concentraciones de Fe se muestran en la Figura 1. Para identificar los picos correspondientes a los diferentes planos se utilizó la ley de Bragg para estructuras tetragonales (6):

$$4 \sin^2 \theta = n^2 \lambda^2 \left[\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right] \quad [1]$$

donde c y a son las constantes de la red y h , k y l son los índices de Miller que vienen dados por las siguientes reglas de selección (7):

$$h + k + l = 2n \quad [2a]$$

o

$$2k + l = 2n + 1 = 4n \quad [2b]$$

Mediante cálculo numérico se asignaron los valores de (h, k, l) a los picos de cada difractograma. Los valores de a y c fueron calculados ajustando la ecuación [1] a los datos experimentales.

En la Tabla 1 se muestran estos valores para CuGaSe_2 puro y dopado con diferentes concentraciones de Fe. Los valores de a y c de CuGaSe_2 están de acuerdo con los reportados (5) anteriormente.

Absorción óptica

El coeficiente de absorción óptica α fue calculado usando la relación (8):

$$\alpha = \frac{2 \ln[1 - R] - \ln[a(T - T_{\min})]}{d} \quad [3]$$

donde $T = I_t/I_0$ es la transmitancia,

$\alpha = [1 - R]^2 / T_{\max}$ y d es el espesor de la muestra.

Para R , el coeficiente de reflexión, se utilizó el valor de 0,26 reportado (9) para CuInSe_2 .

Como es bien sabido (5) que el CuGaSe_2 es un semiconductor de brecha directa, la variación de α con la energía $h\nu$ puede ser descrita por la siguiente expresión (8):

$$\alpha = \frac{A[h\nu - E_g]^{1/2}}{h\nu} \quad [4]$$

Usando la ecuación [4] se calculó la brecha de energía E_g para las diferentes muestras graficando $[\alpha h\nu]^2$ vs. $h\nu$. Se muestran estos valores de E_g , así obtenidos, para CuGaSe_2 puro y con diferentes concentraciones de Fe también en la Tabla 1.

Aunque el valor de E_g del CuGaSe_2 puro obtenido en el presente trabajo está de acuerdo con el valor reportado (5), se observa que este disminuye cuando la concentración de Fe aumenta. Este comportamiento, tanto en

Tabla 1
Parámetros de la red, a y c , y brechas de energía del CuGaSe₂ puro y dopado con Fe

Muestra	a (Å)	c (Å)	c/a	E_g (eV)
CuGaSe ₂	5,618	11,023	1,962	1,659
Valor Reportado(5)	5,615	11,021	1,963	1,620
CuGaSe ₂ : Fe 200 ppm	5,624	11,034	1,962	1,625
CuGaSe ₂ : Fe 400 ppm	5,620	11,025	1,962	1,591
CuGaSe ₂ : Fe 600 ppm	5,616	11,024	1,963	1,580
CuGaSe ₂ : Fe 800 ppm	5,616	11,024	1,963	1,575
CuGaSe ₂ : Fe 1200 ppm	5,614	11,023	1,964	1,568

CuGaSe₂ : Fe como en otras aleaciones, será analizado en un trabajo posterior.

En la Figura 2 se presenta la absorción óptica de las muestras de CuGaSe₂ puro y dopado con distintas concentraciones de Fe en la región del infrarrojo lejano hasta 500 meV. Comparando estos espectros se observa que aparecen varios picos en las muestras dopadas que están ausentes en la muestra pura. Excluyendo los originados por H₂O, CO₂, CO, etc., los picos comunes pueden ser atribuidos a desordenes catión-catión, vacancias y/o posiciones intersticiales de catión o anión. Los picos adicionales en las muestras dopadas pueden ser debidos a Fe⁺_i, Fe²⁺_i, Fe³⁺_i, Fe²⁺_{Cu}, como donadores y Fe⁺_{Ga} o Fe²⁺_{Ga} como aceptores. Los diferentes niveles observados en CuGaSe₂, los donadores en las muestras dopadas y su comparación con los posibles modelos teóricos, todavía inexistentes, se discutirán en detalle en otro trabajo. Sin embargo, se puede mencionar que el pico alrededor de 430 meV en CuGaSe₂ : Fe es muy parecido al que fue reportado (4) para CuInSe₂ : Fe en el mismo rango de energía y asociado a Fe²⁺_{In}. Esto nos conduce a sugerir que el nivel de 430 meV en CuGaSe₂ : Fe es debido Fe²⁺_{Ga} y confirma que si se mantiene la misma coordinación tetraédrica, el nivel energético debido al mismo dopante tendrá el mismo valor en la zona prohibida de la estructura de la banda.

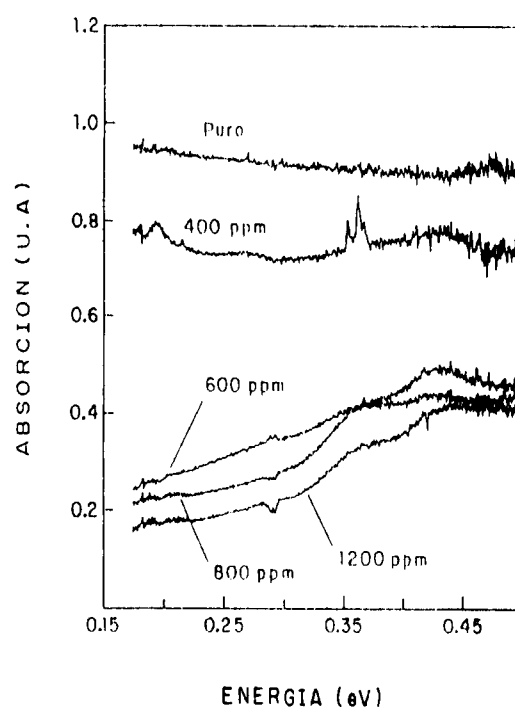


Figura 2. Espectros de absorción de CuGaSe₂ puro y dopado con Fe hasta 1200 ppm en la región del infrarrojo lejano.

Conclusiones

Estudios de rayos x confirman que el semiconductor ternario CuGaSe₂ dopado hasta 1200 ppm con Fe mantiene la estruc-

tura cristalina de calcopirita. La brecha de energía disminuye con el aumento de la concentración del dopante. Comparando con el estudio realizado en $\text{CuInSe}_2 : \text{Fe}$, donde el nivel energético alrededor de 400 meV ha sido atribuido a $\text{Fe}^{2+}_{\text{In}}$, se sugiere que en el presente caso el nivel de 430 meV es debido a $\text{Fe}^{2+}_{\text{Ga}}$.

Agradecimiento

Los autores agradecen al Consejo de Desarrollo Científico, Humanístico y Tecnológico de la Universidad de Los Andes (CDCHT-ULA) y al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad del Zulia (CONDES-LUZ) por el financiamiento y apoyo ofrecidos para la realización del presente trabajo. Agradecen también al personal del Centro de Estudios de Semiconductores de la Universidad de Los Andes (CES-ULA), en especial a F. Sánchez Pérez† y J. Ruiz, por la asistencia dada durante la toma de medidas.

Referencias Bibliográficas

1. ROCKETT A., BIRKMIRE R.W. *J Appl Phys* 70: R81-97, 1991.
2. **Electronic Design**. A Penton Publication. Cleveland, Ohio (USA), pp. 23, 1990.
3. WASIM S.M. *Solar Cells* 16: 289-316, 1986.
4. SANCHEZ PORRAS G., WASIM S. M. *Phys Status Solidi (a)* 133: 509-514, 1992.
5. TINOCO T., RINCON C., QUINTERO M., SANCHEZ PEREZ G. *Phys Status Solidi (a)* 124: 427-434, 1991.
6. McKELVEY, J.P. **Física del estado sólido y de semiconductores**. Editorial Limusa. México, pp. 37, 1976.
7. BERGER L.I., PROCHUKAN V.D. **Ternary diamond-like semiconductors**. Consultant Bureau, 1969.
8. PANKOVE J.I. **Optical processes in semiconductors**. Dover Publications, Inc. New York (USA), pp. 34-36, 1975.
9. GAN J., TAUC., LAMBRECHT V.G., ROBINS M. *Solid State Commun* 15:605-607, 1974.