

# Caracterización estructural y de composición del $\text{CuInTe}_2$ obtenido por la técnica de evaporación de Te

Giovanni Marín<sup>1</sup>, Syed M. Wasim<sup>2\*</sup>, Gerardo Sánchez Pérez<sup>2</sup> y Andrés Eloy Mora<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Física, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia  
Apartado 526, Maracaibo, Venezuela.

<sup>2</sup>Centro de Estudios de Semiconductores, Facultad de Ciencias  
Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.

Recibido: 16-07-97 Aceptado: 13-07-98

## Resumen

Se reporta la síntesis y crecimiento del compuesto ternario  $\text{CuInTe}_2$  por la evaporación de Te y su posterior reacción con Cu e In en proporción estequiométrica en estado fundido. Esta técnica es muy similar a la reportada para el crecimiento de  $\text{CuInSe}_2$ . El rango de temperatura de evaporación de Te para obtener lingotes con composición cercana a la ideal 1:1:2 es entre 70 y 80% del punto de fusión del  $\text{CuInTe}_2$ . Las constantes de la red y diagrama de fase están de acuerdo con los reportados anteriormente.

**Palabras clave:** Crecimiento; estequiometría; síntesis; telurización.

## Structural and compositional characterization of $\text{CuInTe}_2$ , obtained by the technique of evaporation of Te

### Abstract

A new technique for the synthesis and growth of the ternary compound  $\text{CuInTe}_2$  from the evaporation of Te and its later reaction with stoichiometric Cu and In in the liquid phase is reported. The range of temperature for the evaporation of Te that gives the composition close to its ideal value 1:1:2 is found to lie between 70 and 80% of melting point of the  $\text{CuInTe}_2$ . The lattice constants and the phase diagram are in very good agreement with those reported earlier.

**Key words:** Crystal growth; stoichiometry; synthesis; tellurization.

### Introducción

En los últimos años, algunos miembros de los semiconductores ternarios de la familia Cu-III-VI<sub>2</sub>, especialmente  $\text{CuInSe}_2$  (CIS) han despertado mucho interés por sus posibles aplicaciones en dispositivos electro-ópticos y celdas solares (1). Eficiencia mayor que 15% ha sido reportada en celdas solares fabricadas con CIS (2). Sin embargo, existen problemas, ya que a través de las

técnicas tradicionales como Enfriamiento Direccional Programado y Bridgman Vertical no se ha podido obtener monocristales con la composición 1:1:2. Esta desviación de la estequiometría ideal se debe a la diferente presión parcial de vapor de los elementos que forman estos compuestos. Esto produce desordenes catión-catión, catión-anión, vacancias e intersticiales de las cationes y anión que dan origen a diferentes niveles donores y/o aceptores (3). El control de estos

\* Autor para la correspondencia..

defectos no es fácil y la ausencia de esto impide la reproducibilidad de las características de los lingotes de un crecimiento a otro.

Recientemente se ha reportado un nuevo método para el crecimiento del CIS (4). Este método que se llama "Horizontal Varying Gradient Zone Freeze Technique" consiste en la selenización de Cu e In en proporción estequiométrica en estado fundido y su posterior solidificación bajo gradiente térmico programado y variable en un horno de múltiples zonas. Dependiendo de la temperatura de evaporación de selenio, se han obtenido lingotes, gran parte de estos monocristales, con la estequiometría muy cercana a 1:1:2.

Siguiendo los conceptos físicos básicos de esta técnica, en el presente trabajo se reporta la síntesis del compuesto ternario CuInTe<sub>2</sub> (CIT), otro miembro de la familia Cu-III-VI<sub>2</sub>, en un horno de tres zonas, cada una controlada separadamente. Para evaluar la factibilidad y la aplicabilidad de este método, la composición y las constantes de la red de los lingotes obtenidos a diferentes temperaturas de telurización han sido comparados con otro lingote crecido por la técnica tradicional de Bridgman vertical (BV).

### Técnicas experimentales

La síntesis de CIT en estado fundido a diferentes temperaturas de telurización ( $T_t$ ) entre 480 y 700°C fue realizada en un horno de tres zonas (5).

Como esta técnica involucra el transporte de Te de una zona relativamente menos caliente que la otra donde se encuentran el Cu e In fundidos para la telurización, es necesario tener un exceso de telurio en la estequiometría. Además de esto, para evitar que parte del elemento Te se solidifique en la pared de la cápsula sin reaccionar con Cu e In, se ensayó previamente diferentes formas de cápsulas. El mejor resultado fue obtenido con la cápsula de cuarzo dibujada en la Figura 1. Para el crecimiento del CIT, se coloca en el horno la cápsula de cuarzo sellada a

alto vacío ( $10^{-4}$  a  $10^{-5}$  Torr), la cual contiene los elementos con pureza de 5N de Te con 5% en exceso en uno de los extremos y Cu e In en el otro, también con pureza de 5N. Así el Te queda ubicado en la primera zona y el Cu e In en la tercera zona del horno. Primero se calienta la tercera zona hasta 1100°C para que el Cu e In se mezclen en estado líquido. Después se calienta la primera zona a una temperatura determinada  $T_t$  para la evaporación del Te. El vapor de Te se reacciona en la tercera zona con los cationes para formar CIT en fase líquida. Una vez completada la reacción, se establece el gradiente para el crecimiento del compuesto monocristalino. Varios lingotes de aproximadamente 5 gr. fueron obtenidos con  $T_t$  entre 480 y 700°C.

Para el crecimiento del lingote de CIT por la técnica de Bridgman vertical, se empleó un horno de ocho zonas completamente automatizado (5) y muy similar al reportado anteriormente. La homogeneidad y la composición estequiométrica en diferentes partes del lingote fueron determinadas por la técnica de EDX usando el sistema KEVEX, modelo DELTA-3 conectado a un microscopio electrónico de HITACHI, modelo S-2500. El error en el análisis que fue realizado sin patrón es de  $\pm 5\%$ .

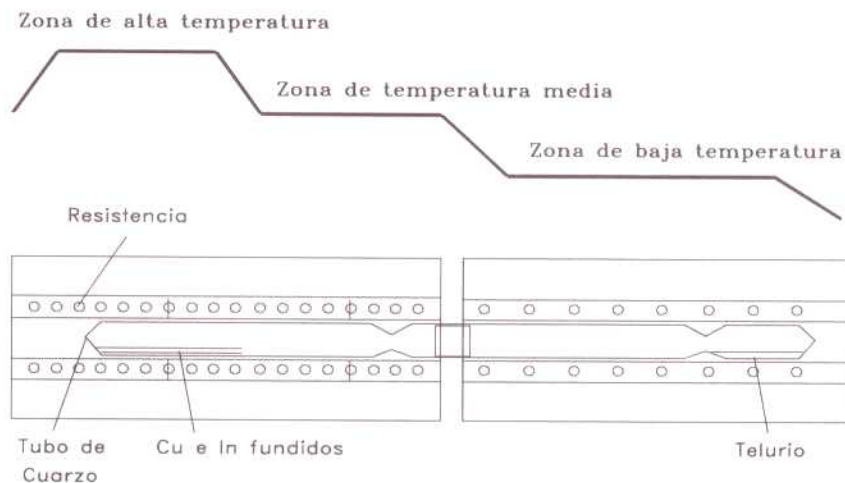
La estructura cristalina fue establecida a través del análisis de los patrones de difracción de polvo usando el método de Debye-Scherrer y el diagrama de fase se determinó con el sistema de Perkin-Elmer, serie N° 7.

### Resultados experimentales y discusión

La composición de Cu, In y Te determinada en diferentes partes de los lingotes de CIT obtenidos a diferentes temperaturas de telurización no mostraron variaciones significantes. El promedio del porcentaje atómico de Cu, In y Te y las relaciones Cu/In y Te/(Cu+In) así calculados en función de la temperatura de telurización, están indica-



### Perfil de Temperatura



das en las Figuras (2.a) y (2.b) y también en la Tabla 1. Se puede observar que la *estequiometría* del CIT crecido con  $T_t$  entre 550 y 650°C es muy cercana a 1:1:2. Este rango de temperatura está entre 70 y 80% del punto de fusión ( $788 \pm 2$ ) °C del CIT. Es importante mencionar que un rango similar ha sido reportado para mejor composición del CIS.

Todas las muestras crecidas con  $T_t$  entre 480 y 690°C mostraron la conductividad tipo-p. En la literatura aparecen dos reportes (6,7) sobre CIT obtenido con la conductividad tipo-n.

Usando el modelo iónico, se espera que si la concentración de los donores originados por  $In_i$ ,  $In_{Cu}$  y  $V_{Te}$  es mayor que la concentración de  $V_{Cu}$ ,  $V_{In}$ ,  $Cu_{In}$  y  $Te_i$ , uno podría crecer CIT que tuviera la conductividad tipo-n. Por esta razón, también se intentó crecer CIT con 5 y 10% de exceso de In. Sin embargo, no se pudo lograr el objetivo. Las variaciones de las composiciones de Cu, In y Te para estos casos también se indican en la Tabla 1.

Aunque se estableció la composición de CIT muy cercana a 1:1:2 ( $Cu/In \cong 0,994$ ;  $Te/(Cu+In) \cong 1,017$ ) por la técnica de microscopía electrónica de barrido, se estudió,

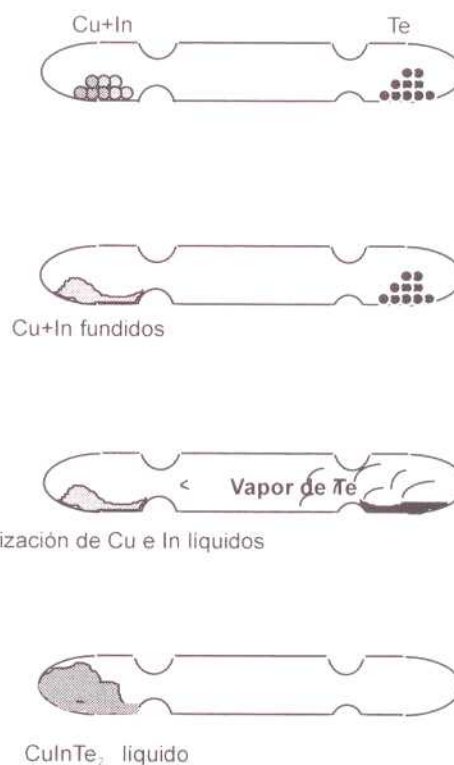


Figura 1. Diagrama esquemático del horno de tres zonas, la posición de la cápsula dentro del horno, el perfil de temperatura y la representación del proceso de síntesis y crecimiento por la técnica de telurización de los cationes.

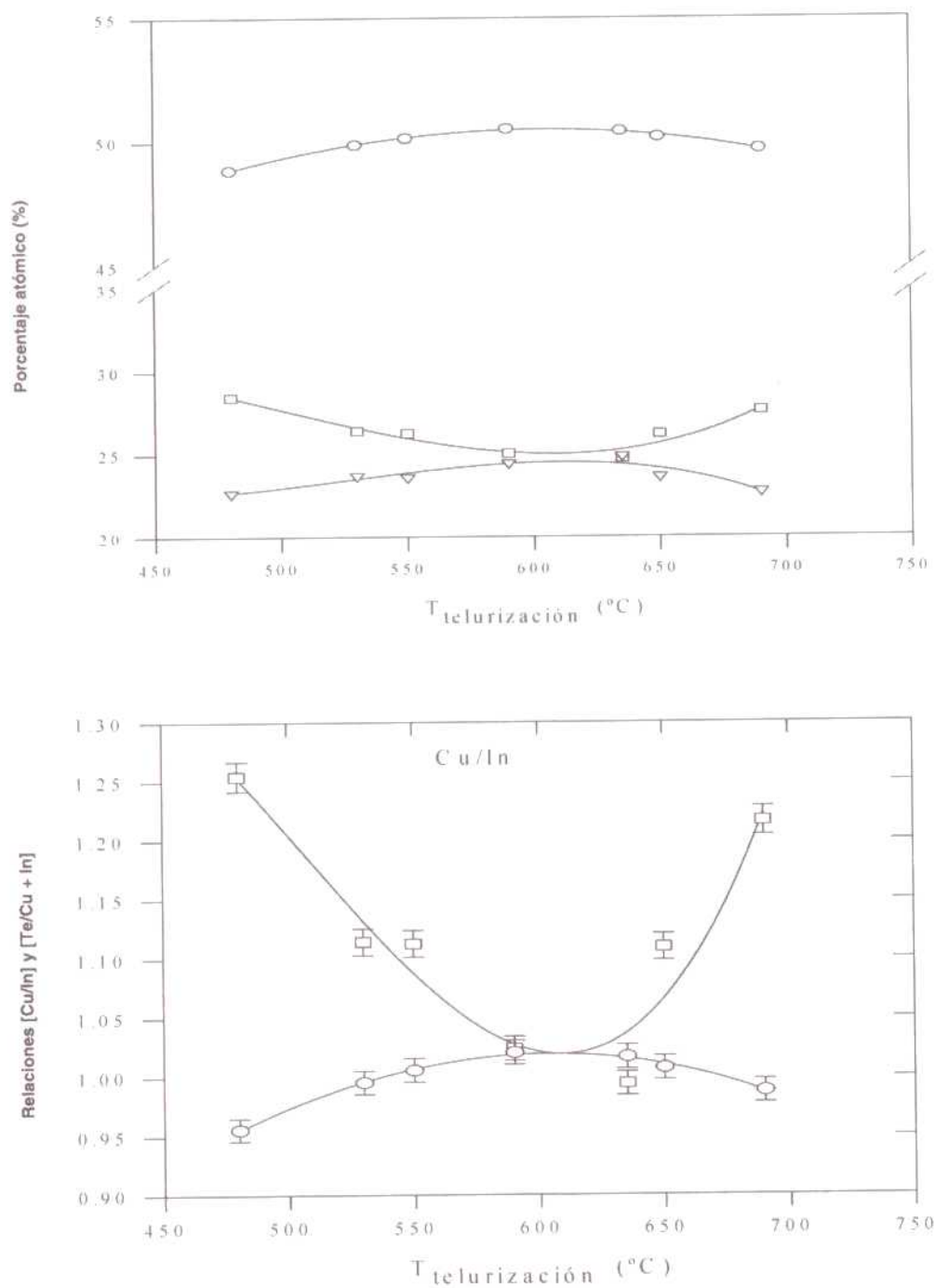


Figura 2. (a) Porcentaje atómico del Cu, In y Te.  
(b) Relaciones [Cu/In] y [Te/(Cu+In)] en función de  $T_t$ .

Tabla 1

Resultados de los porcentajes atómicos de Cu, In, Te y las relaciones [Cu/In], [Te/Cu+In], para las muestras crecidas a diferentes  $T_t$  telurización y del lingote crecido por Bridgman vertical (BV)

$T_t$ (°C)	% at. Cu	% at. In	% at. Te	[Cu/In]	[Te/Cu+In]
480	28,45	22,68	48,87	1,254	0,956
530	26,41	23,70	49,88	1,114	0,995
550	26,26	23,60	50,14	1,113	1,006
590	25,04	24,45	50,51	1,024	1,021
635	24,72	24,86	50,42	0,994	1,017
650	26,20	23,61	50,18	1,110	1,007
690	27,61	22,70	49,69	1,216	0,988
590 (5% In)	25,88	23,92	50,19	1,082	1,008
590 (10% In)	25,08	26,65	48,26	0,941	0,932
CIT (BV)	25,78	23,86	50,35	1,081	1,014

además, la difracción de rayos X por el método de polvo, en muestras tomadas de la parte central de los lingotes, para establecer la estructura cristalina de los mismos. El patrón de difracción de tres lingotes representativos  $T_t = 480, 690^\circ\text{C}$  y CIT(BV) están dados en la Figura 3. Los planos cristalográficos correspondientes a los diferentes picos fueron identificados usando la relación:

$$d_{hkl} = \left[ \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right]^{-1/2} \quad [1]$$

para la estructura tetragonal, donde h, k y l son los índices de Miller, a y c son las constantes de la red.

La presencia de los picos correspondientes a las líneas ordenadas como (101), (103), (211) y (105) confirman la estructura calcopirita de los lingotes de CIT. Todas las líneas de difracción con intensidad relativa mayor que 1% fueron indexadas con la estructura calcopirita. La única excepción fue el lingote con  $T_t = 480^\circ\text{C}$ , el cual presentó fase secundaria, ya que evidenciaron algunas líneas mayores que 2% de intensidad que no pudieron ser identificadas.

Los valores calculados de a y c para los lingotes con  $T_t$  entre 480 y  $690^\circ\text{C}$ , así como el lingote crecido por Bridgman vertical están dados en la Tabla 2. Estos valores están de acuerdo con los reportados por Grzeta-Plenkovic *et al* (8). No se observó ningún cambio significativo en los parámetros estructurales ni correlación con los lingotes obtenidos a diferentes  $T_t$ .

Para profundizar más sobre la autenticidad de la ausencia de fases secundarias en los lingotes, se hizo el análisis térmico diferencial en todos ellos. Los termogramas representativos, obtenidos de las muestras crecidas con  $T_t = 480, 690^\circ\text{C}$  y CIT(BV) están dadas en la Figura 4. Los valores correspondientes a las temperaturas de fusión, transición de fase sólido-sólido de la estructura esfalerita a calcopirita y a la fase secundaria observada en el lingote con  $T_t = 480^\circ\text{C}$ , están dadas en la Tabla 2.

Se observa que alrededor de  $670^\circ\text{C}$  las muestras, en general, experimentan un cambio de fase sólido-sólido desde la estructura ordenada de la calcopirita ( $\gamma$ ) hacia la



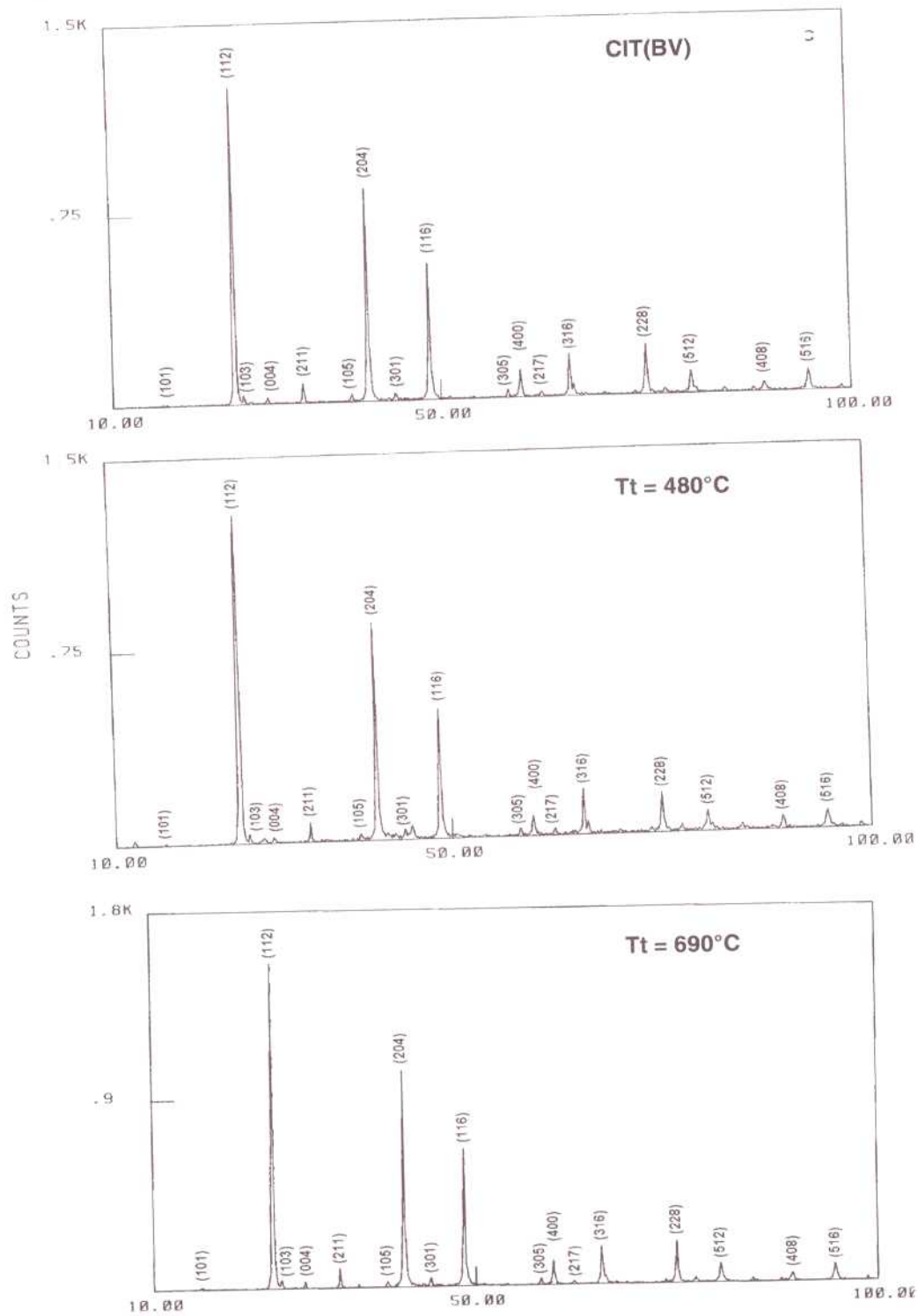


Figura 3. Patrones de difracción de rayos X representativos de los lingotes crecidos a diferentes temperaturas de telurización y por Bridgman.

Tabla 2  
Valores de los parámetros de la red *a* y *c*, del punto de fusión (P.F.), cambio estructural (C.E.) y fase secundaria (F.S.) de los lingotes crecidos a diferentes temperaturas de telurización y por Bridgman vertical, se incluyen los valores reportados

$T_t$ (°C)	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>c/a</i>	P. F. (°C)	C. E. (°C)	F. S. (°C)
480	6,192	12,453	2,011	777	657	340
530	6,190	12,426	2,007	790	672	-
550	6,194	12,437	2,008	791	664	-
590	6,189	12,447	2,011	789	667	-
635	6,198	12,403	2,001	790	666	-
650	6,183	12,434	2,011	790	669	-
690	6,187	12,442	2,011	790	673	-
CIT (BV)	6,141	12,919	2,104	787	671	-
Ref. 8	6,195	12,419	2,005	-	-	-
Ref. 9	-	-	-	789	672	-

estructura desordenada de la esfalerita ( $\delta$ ). La temperatura de esta transición varía entre 657 y 673°C dependiendo del lingote estudiado. Esto podría ser debido a la pequeña desviación en la estequiometría, tal como se observa claramente en el lingote crecido con  $T_t = 480^\circ\text{C}$ , que también presenta una fase secundaria alrededor de 340°C. Tanto esto como el punto de fusión de cada muestra concuerda con lo reportado por Palatnik y Rogacheva (9) en su diagrama de fases. La fase secundaria observada a 340°C en el lingote con  $T_t = 480^\circ\text{C}$  también se refleja en el patrón de difracción de rayos X que se realizó a esta muestra. Combinando los resultados de la estequiometría y del análisis térmico diferencial, podemos inferir que esta fase secundaria se sitúa en el rango del sistema pseudobinario  $\text{Cu}_2\text{Te}$ , el cual es rico en cobre.

### Conclusiones

Se ha podido sintetizar y crecer monocristales de  $\text{CuInTe}_2$  por medio de la técnica

de telurización de Cu e In en proporción estequiométrica en estado fundido. Se observa que con 5% en exceso de Te, el rango de temperatura más adecuado de evaporación del Te para obtener CIT con estructura calcopirita, libre de fases secundarias en cantidades significativas y con la estequiometría muy cercana a 1:1:2 es entre 530 y 650°C. Esto representa aproximadamente entre 70 y 80% de la temperatura de fusión de este compuesto. La importancia de esta técnica también se destaca por el hecho de que se puede purificar el Te *in situ* antes que reaccione con el Cu e In, ya que el Te es difícil de obtener en forma pura debido a la presencia de óxido.

Es recomendable emplear esta técnica en el crecimiento de otros semiconductores, especialmente los ternarios de la familia  $\text{Cu-III-VI}_2$ , donde la presión parcial de vapor del anión es mucho más alta que sus correspondientes cationes. Aunque no se ha podido obtener  $\text{CuInTe}_2$  tipo-n, se continúa con este proyecto variando la estequiometría de Cu e In y también la temperatura de evaporación del Te.

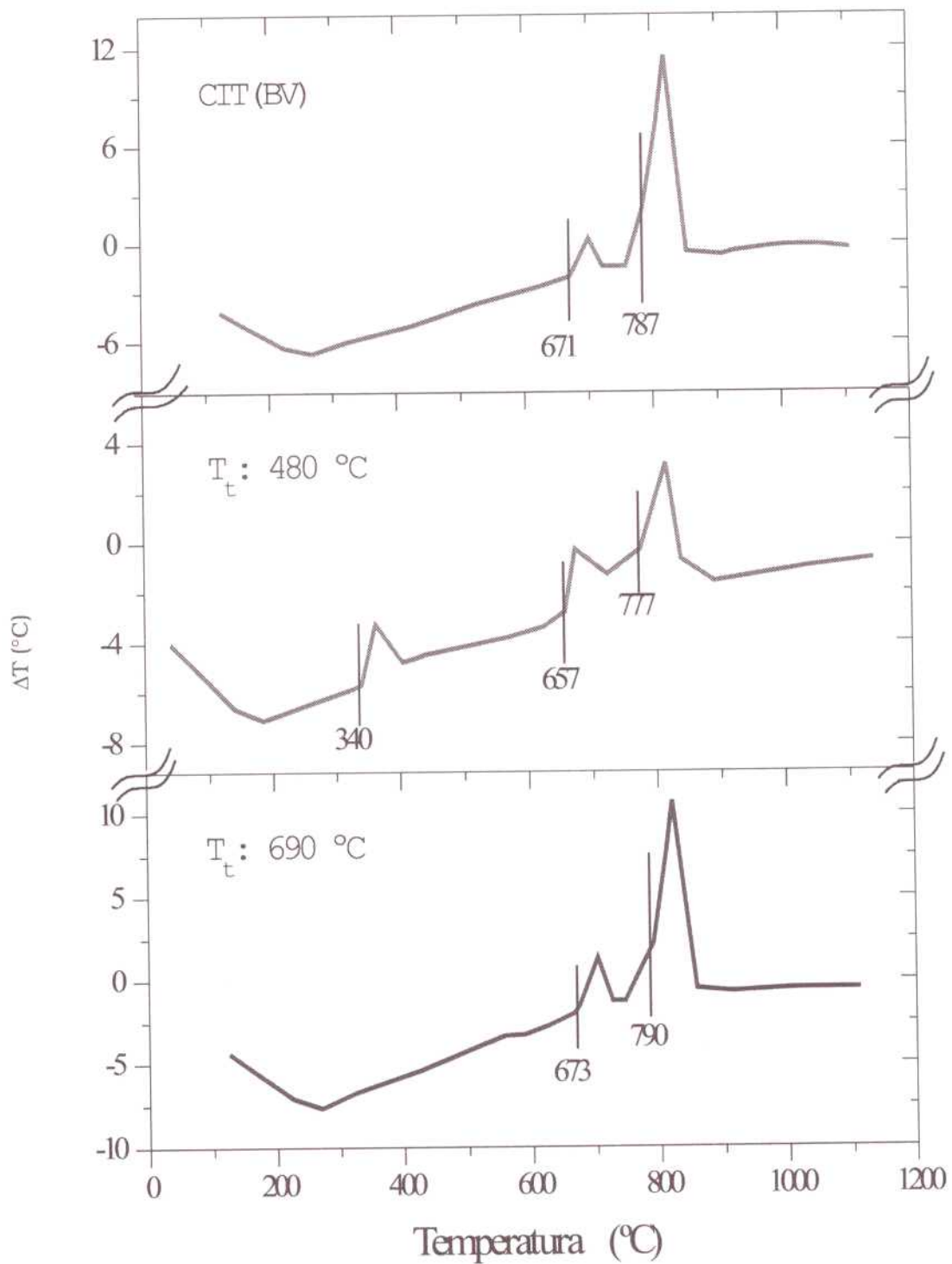


Figura 4. Termogramas representativos de los lingotes crecidos por las técnicas de evaporación de Te y Bridgman vertical.



### Agradecimiento

Este trabajo fue financiado por la C.E.E., CONICIT y CDCHT-ULA bajo los proyectos CI1\*-CT92-0099, NM-09 y C-660-94-05-B, respectivamente. Los autores queremos agradecerle a Javier Ruiz y Francisco Velázquez por su asistencia técnica.

### Referencias Bibliográficas

1. ROCKETT A., BIRKMIRE R.W. *J Appl Phys* 70: R81-R97, 1991.
2. GABOR A.M., TUTTLE J.R., ALBIN D.S., CONTRERAS M.A., NOUFI R. *Appl Phys Letters* 65:198-200, 1994.
3. WASIM S.M. *Solar Cells* 16:289-316, 1986.
4. ARSENE M.A., ALBACETE A., VOILLOT F., PEYRADE J.P., BARRA A., GALIBERT J., WASIM S.M., HERNÁNDEZ E. *Journal of Crystal Growth* 158:97-102, 1996.
5. MARÍN G. Síntesis y crecimiento de  $\text{CuInTe}_2$  por el método de Bridgman horizontal (vertical) con tres zonas y su caracterización (Tesis de Grado), Universidad del Zulia, Maracaibo (Venezuela), pp. 90, 1996.
6. NEUMANN H., TOMLINSON R., NOWAK E., ELLIOT E., HAWORTH L. *Crystal Research Technology* 16: K112-K115, 1981.
7. WASIM S.M., ALBORNOZ J.G. *Phys Stat Sol* 110(a):575-583, 1988.
8. GRZETA-PLENKOVIC B., SANTIC. *J Appl Crystallogr* 16:576-584, 1983.
9. PALATNIK L.S., ROGACHEVA E.I. *Soviet Physics-Technical Physics* 12:503-506, 1967.