

Crecimiento y Caracterización Estructural de aleaciones del sistema $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_5\text{Se}_8$

Larissa Durán¹, Lisandro Meléndez¹, Jaime Castro¹, José R. Fermín²,
Elvis Hernández¹ y Carlos A. Durante Rincón^{1*}

¹ Laboratorio de Ciencia de Materiales, Departamento de Física, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia, Apartado Postal 526, Maracaibo, Venezuela. ² Laboratorio de Materia Condensada, Departamento de Física, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia, Apartado Postal 526, Maracaibo, Venezuela.

Recibido: 17-02-05 Aceptado: 07-09-05

Resumen

La estructura cristalina del sistema de aleaciones $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_5\text{Se}_8$ ($0 \leq x \leq 1$), preparadas por fusión directa de la mezcla estequiométrica de los elementos, ha sido establecida por difracción de rayos X en polvo. Se encontró la presencia de una fase tetragonal a temperatura ambiente en el rango de composición $0,4 \leq x \leq 1$. Se explica la razón de la existencia de las estructuras tetragonal y hexagonal reportadas para el CuIn_5Se_8 y también su coexistencia por debajo de $x < 0,4$ observada en este trabajo. En el rango de composición $0 \leq x \leq 1$, los parámetros de red de la celda unitaria a y c de la fase tetragonal varían desde 5,77 a 5,48 Å y desde 11,61 a 10,94 Å, respectivamente.

Palabras clave: Compuestos de vacancia ordenada, $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_5\text{Se}_8$; semiconductores.

Growth and structural characterization of $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_5\text{Se}_8$ alloy system

Abstract

The crystalline structure of the $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_5\text{Se}_8$ ($0 \leq x \leq 1$) alloy system, prepared by direct fusion of the stoichiometric mixture of the elements, has been established by X-ray powder diffraction (XRD). The presence of a tetragonal structure at room temperature is found in the composition range $0.4 \leq x \leq 1.0$. The reason for the reported tetragonal and hexagonal structures of CuIn_5Se_8 and also their co-existence below $x < 0.4$ observed in the present work is explained. In the composition range $0 \leq x \leq 1$, the unit cell lattice parameters a and c of the tetragonal phase vary from 5.77 to 5.48 Å and from 11.61 to 10.94 Å, respectively.

Key words: $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_5\text{Se}_8$; ordered vacancy compound; semiconductors.

Introducción

Partiendo del estudio de la física de defectos del CuInSe_2 , Zhang et al (1) han mostrado que los defectos de pares donador-acep-

tor ($2V_{\text{Cu}}^{-1} + \text{In}_{\text{Cu}}^{2+}$) y ($2\text{Cu}_{\text{In}}^{-2} + \text{In}_{\text{Cu}}^{2+}$) en este compuesto ternario tienen, bajo ciertas condiciones, energías de formación particularmente bajas. Ellos establecieron que la for-

* Autor para la correspondencia. E-mail: durin@cantv.net, cdurante@luz.edu.ve; Tel. /Fax: 58-261-7598160

mación y estabilidad de los compuestos de vacante ordenada (CVO) CuIn_5Se_8 , CuIn_3Se_5 , $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$ y $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Se}_9$, se originan de la repetición de una unidad simple de $(2\text{V}_{\text{Cu}}^{-1} + \text{In}_{\text{Cu}}^{2+})$ por cada $n = 4, 5, 7$ y 9 unidades de CuInSe_2 , respectivamente. En virtud de la gran necesidad de comprender la física básica de los CVO, los esfuerzos han sido concentrados principalmente en el estudio del CuIn_3Se_5 . La caracterización estructural del cristal (2-4) y las propiedades ópticas (3-7) y eléctricas (3) de este compuesto han sido reportadas últimamente. Aunque aparecen algunos trabajos en la literatura sobre CuIn_5Se_8 (2, 8-12) y el CuGa_5Se_8 (11, 12), prácticamente ninguno existe sobre el sistema $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_5\text{Se}_8$, a pesar de su posible importancia tecnológica. Por esta razón, en el presente trabajo reportamos las propiedades estructurales del sistema $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_5\text{Se}_8$ obtenidas a través de Difracción de rayos X en polvo (XRD).

Detalles Experimentales

Lingotes de $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_5\text{Se}_8$, con $x = 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8$ y 1 , fueron preparados mediante la técnica de fusión directa en hornos verticales de la mezcla estequiométrica de los elementos constituyentes, de pureza (5N), contenidos dentro de cápsulas de cuarzo selladas al vacío ($\sim 10^{-6}$ torr). Las cápsulas fueron previamente recubiertas de grafito por medio de pirolisis con acetona (13, 14) para prevenir la adhesión del lingote a la cápsula. Para minimizar el riesgo de explosión debido a las reacciones exotérmicas entre los elementos del grupo III y el selenio, las cápsulas fueron lentamente calentadas desde algunos grados por debajo del punto de fusión del selenio, terminándose el calentamiento al llegar a 1100°C . Se mantuvo esta última temperatura por 24h y se agitaron las cápsulas suavemente para que los elementos en fase líquida se mezclaran completamente antes de iniciar el enfriamiento a $5^\circ\text{C}/\text{h}$ y terminar el proceso con el recocido por 4 días a 500°C . La conductividad fue tipo n para $0 \leq x \leq 0,4$ y tipo p para $0,6 \leq x \leq 1$, tal como se pudo ob-

servar con la técnica de la punta caliente. Se obtuvieron lingotes de calidad mediana, pues algunas secciones presentaron porosidad y agrietamientos. Al disminuir el contenido de Galio, los lingotes muestran una estructura en capas, la cual es incluso visible en un microscopio óptico (10). La composición de cada aleación fue determinada por la técnica de espectroscopia atómica de emisión con plasma acoplado por inducción (ICP) con un aparato multicanal Perkin Elmer Optima 3200 RL. Estas medidas fueron llevadas a cabo en soluciones ácidas de HNO_3 . La composición de cada aleación resultó cercana al valor teórico ideal de la composición inicial. Las medidas de rayos X se realizaron con el método del polvo utilizando un equipo Siemens D5005 con ánodo de cobre ($\alpha_2/\alpha_1 = 0.5$) y geometría Bragg-Brentano. Todas las muestras se midieron en el intervalo de 2° entre 5° y 100° con un paso de $0,02^\circ$, mientras que el tiempo de toma de medidas fue de $40,0$ seg/paso con intensidad de radiación de 30KV , 15 mA.

Resultados Experimentales y Discusión

En la Figura 1 se muestran los patrones de difracción de las aleaciones del sistema $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_5\text{Se}_8$. Tal como se puede observar de esta figura, una fase con estructura tetragonal ocurre para aleaciones con composiciones $x \geq 0,4$. Para $x < 0,4$, adicionalmente a la estructura tetragonal, se identifican las líneas (002), (003), (004) y (106) que corresponden a una estructura hexagonal. Las estructuras tetragonal y hexagonal del CuIn_5Se_8 reportadas por varios autores (8-10,15-17), y la presencia de picos de difracción asociados con estas estructuras en el presente trabajo, pueden ser explicadas analizando el diagrama de fases del pseudo-binario $(\text{Cu}_2\text{Se})_{1-y}(\text{In}_2\text{Se}_3)_y$. En este se espera que el CuIn_5Se_8 sea formado a $y \approx 0,833$. Del diagrama de fases publicado recientemente por Stanbery et al (18), se tiene la expectativa de que la estructura hexagonal se forme cuando y toma un valor cer-

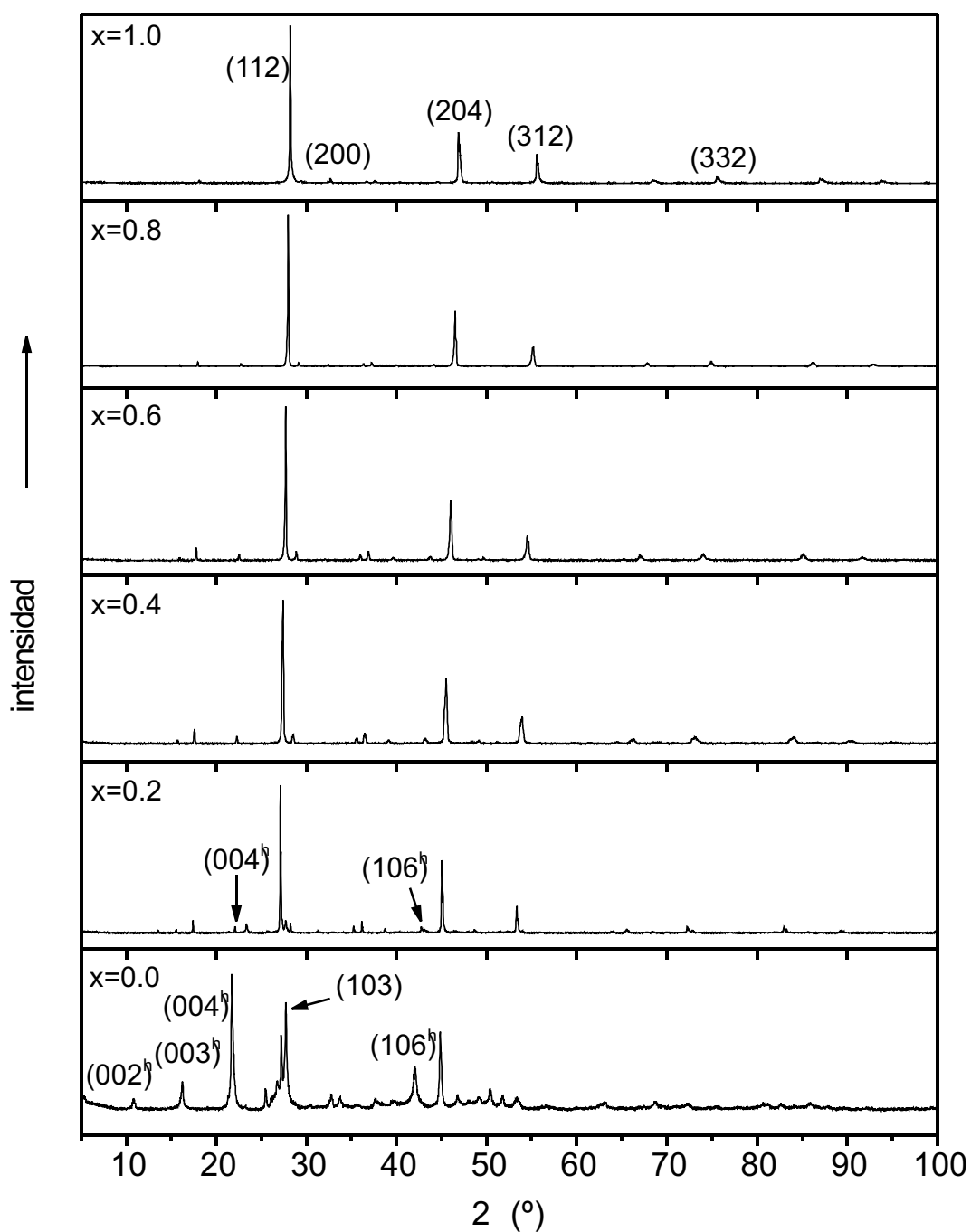


Figura 1. Patrones de difracción de rayos X en polvo del sistema $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_5\text{Se}_8$. Las líneas de la estructura hexagonal están indicadas con el supra índice h .

cano a 0,82, lo cual es el caso del CuIn_5Se_8 con $y \approx 0,833$, coexistiendo la estructura tetragonal y la hexagonal entre 0,78 y 0,82.

Dado que $y \approx 0,833$ esta muy próximo de la región donde tanto la estructura hexagonal como la tetragonal pueden existir, cualquier

falta de homogeneidad en el lingote causada por la pérdida parcial de los elementos constituyentes (19) puede llevar a la formación de la fase con $y < 0.82$. Si la muestra no es homogénea, adicionalmente a la estructura hexagonal del $CuIn_5Se_8$, y en buen acuerdo con los cálculos realizados por Zhang et al (20), se puede observar la presencia de una fase adicional con simetría tetragonal.

Se utilizó el programa Treor90 para indexar las posiciones de los picos registrados para cada uno de los patrones de difracción. Una vez completo el proceso de indexación, cada uno de los patrones de difracción fue refinado con el programa NBS*AIDS83 (21)

Los parámetros que definen la celda unitaria, a y c , fueron obtenidos de esta evaluación (Tablas 1-7). Una Figura de mérito es una función matemática que evalúa la calidad de la correspondencia entre dos valores. Para indexar patrones de polvo se necesita algún tipo de criterio objetivo para evaluar las diferentes correspondencias entre los hkl y los d . Algunos autores prefieren usar valores Q en lugar de los d_{hkl}^{*2} , porque los valores son mayores. Q se define como

$$Q_{hkl} = 10000d_{hkl}^{*2} = \frac{10^4}{d_{hkl}^2} \quad (1)$$

Tabla 1
Datos cristalinos y de difracción de rayos x en polvo obtenidos para $CuGa_5Se_8$

$a = 5,4825(1) \text{ \AA}$ $c = 10,9417(3) \text{ \AA}$ $c/a = 1,9956$ $V = 328,90 \text{ \AA}^3$				
$2_{\text{OBS}}(^{\circ})$	$d_{\text{OBS}}(\text{ \AA})$	h k l	$2_{\text{CAL}}(^{\circ})$	$2 (^{\circ})$
16,152	5,4832	1 0 0	16,154	-0,000004
18,074	4,9041	1 0 1	18,083	-0,000024
22,934	3,8746	1 0 2	22,946	-0,000041
28,185	3,1636	1 1 2	28,189	-0,00002
29,38	3,0376	1 0 3	29,389	-0,000037
32,636	2,7416	2 0 0	32,64	-0,000017
36,619	2,452	2 1 0	36,621	-0,000012
37,563	2,3926	2 1 1	37,563	0
40,321	2,235	1 1 4	40,32	0,000004
44,545	2,0324	1 0 5	44,544	0,000005
46,858	1,9373	2 0 4	46,884	-0,000163
50,597	1,8026	3 0 1	50,597	-0,000002
55,569	1,6525	3 1 2	55,56	0,000065
66,575	1,4035	3 2 3	66,575	0,000003
68,38	1,3708	4 0 0	68,388	-0,00007
75,54	1,2576	3 3 2	75,54	0,000006
87,031	1,1187	4 2 4	87,031	0,000005
93,794	1,055	5 1 2	93,792	0,000015
94,025	1,053	1 1 10	94,025	0

$M(20) = 84$, $F(20) = 35$ (0,004762, 123).

Tabla 2
 Datos cristalinos y de difracción de rayos x en polvo obtenidos para $\text{Cu}(\text{In}_{0,2}\text{Ga}_{0,8})_5\text{Se}_8$

$a = 5,5255(3) \text{ \AA} \quad c = 11,032(1) \text{ \AA} \quad c/a = 1,9966 \quad V = 336,84 \text{ \AA}^3$				
$2_{\text{OBS}}(^{\circ})$	$d_{\text{OBS}}(\text{ \AA})$	h k l	$2_{\text{CAL}}(^{\circ})$	$2(^{\circ})$
16,028	5,5252	1 0 0	16,027	0,000002
		0 0 2	16,054	
17,933	4,9423	1 0 1	17,94	-0,000018
		1 1 0	22,741	
22,761	3,9037	1 0 2	22,76	0,000002
27,966	3,1879	1 1 2	27,962	0,000017
29,141	3,062	1 0 3	29,146	-0,000024
32,381	2,7626	2 0 0	32,379	0,00001
		0 0 4	32,435	
36,325	2,4712	2 1 0	36,326	-0,000006
		2 0 2	36,339	
		1 0 4	36,377	
37,257	2,4115	2 1 1	37,259	-0,000011
		2 1 2	39,946	
39,978	2,2534	1 1 4	39,981	-0,000015
		2 1 3	44,118	
44,157	2,0493	1 0 5	44,161	-0,000027
		2 2 0	46,445	
46,488	1,9519	2 0 4	46,487	0,000009
		2 1 4	49,484	
49,526	1,839	0 0 6	49,534	-0,000054
50,17	1,8169	3 0 1	50,176	-0,000039
52,305	1,7476	3 1 0	52,316	-0,000072
		3 0 2	52,325	
55,156	1,6639	1 1 6	55,162	-0,000041
62,895	1,4765	3 2 2	62,89	0,000042
		3 1 4	62,915	
65,982	1,4147	3 2 3	65,986	-0,000033
		3 0 5	66,019	
67,789	1,3813	4 0 0	67,784	0,000039
74,905	1,2667	3 1 6	74,912	-0,000052
86,167	1,1277	4 2 4	86,18	-0,000115
92,92	1,0626	3 3 6	92,903	0,00015

$M(20)=75$, $F(20)=43$ (0,004782, 99), $M(21)=58$, $F(21)=33$ (0,005373, 122).

Tabla 3
 Datos cristalinos y de difracción de rayos x en polvo obtenidos para $\text{Cu}(\text{In}_{0,4}\text{Ga}_{0,6})_5\text{Se}_8$

a= 5,5814(3) Å c= 11,128(1) Å c/a = 1,9938 V= 346,68Å ³				
$2_{\text{OBS}}(^{\circ})$	$d_{\text{OBS}}(\text{Å})$	h k l	$2_{\text{CAL}}(^{\circ})$	$2 (^{\circ})$
		1 0 0	15,865	
15,915	5,5642	0 0 2	15,915	0
17,763	4,9893	1 0 1	17,764	-0,000002
		1 1 0	22,51	
22,548	3,9402	1 0 2	22,545	0,000008
27,683	3,2198	1 1 2	27,689	-0,000024
28,869	3,0902	1 0 3	28,877	-0,000034
32,045	2,7908	2 0 0	32,046	-0,000002
		2 1 0	35,95	
35,972	2,4946	2 0 2	35,973	-0,000006
		1 0 4	36,042	
36,872	2,4358	2 1 1	36,875	-0,000017
39,619	2,273	1 1 4	39,602	0,000095
43,679	2,0707	2 1 3	43,673	0,000031
46,031	1,9702	2 0 4	46,028	0,000017
49,079	1,8547	0 0 6	49,078	0,000001
49,64	1,835	3 0 1	49,641	-0,000005
		3 1 0	51,752	
51,779	1,7642	3 0 2	51,77	0,000065
54,505	1,6822	3 1 2	54,498	0,000046
54,607	1,6793	1 1 6	54,631	-0,00017
62,196	1,4914	3 2 2	62,196	-0,000001
		3 1 4	62,242	
65,258	1,4286	3 2 3	65,258	-0,000002
67,013	1,3954	4 0 0	67,015	-0,000009
69,436	1,3525	3 2 4	69,423	0,0001
69,611	1,3495	1 0 8	69,597	0,000117
71,818	1,3134	3 0 6	71,809	0,000071
73,978	1,2803	3 3 2	73,98	-0,000009
74,563	1,2717	4 1 3	74,564	-0,000005
85,1	1,1391	4 2 4	85,135	-0,000309
91,672	1,0738	5 1 2	91,649	0,000205
96,72	1,0307	4 1 7	96,727	-0,000065

M(20)= 77, F(20)= 60 (0,005071, 66), M(27)= 39, F(27)= 29 (0,007129, 135).

Tabla 4
 Datos cristalinos y de difracción de rayos x en polvo obtenidos para $\text{Cu}(\text{In}_{0,6}\text{Ga}_{0,4})_5\text{Se}_8$

$a = 5,6351(1) \text{ \AA} \quad c = 11,2825(2) \text{ \AA} \quad c/a = 2,0022 \quad V = 358,28 \text{ \AA}^3$				
$2_{\text{OBS}}(^{\circ})$	$d_{\text{OBS}}(\text{ \AA})$	h k l	$2_{\text{CAL}}(^{\circ})$	$2 (^{\circ})$
15,69	5,6436	0 0 2	15,696	-0,000015
		1 0 0	15,713	
17,57	5,0436	1 0 1	17,578	-0,000021
		1 0 2	22,281	
22,294	3,9845	1 1 0	22,293	0,000003
27,376	3,2552	1 1 2	27,381	-0,000019
28,51	3,1283	1 0 3	28,511	-0,000005
35,571	2,5218	1 0 4	35,564	0,000036
		2 0 2	35,588	
		2 1 0	35,596	
36,506	2,4594	2 1 1	36,503	0,000013
		1 1 4	39,095	
39,128	2,3004	2 1 2	39,117	0,000056
		1 0 5	43,15	
43,184	2,0932	2 1 3	43,177	0,000042
		2 0 4	45,464	
45,492	1,9922	2 2 0	45,49	0,000013
		0 0 6	48,365	
		2 1 4	48,396	
		2 2 2	48,414	
48,424	1,8783	3 0 0	48,42	0,000021
49,134	1,8528	3 0 1	49,131	0,000021
		1 0 6	51,17	
51,22	1,7821	3 0 2	51,217	0,000016
		3 1 0	51,223	
		1 1 6	53,868	
53,911	1,6993	3 1 2	53,914	-0,000019
		2 1 6	61,476	
61,501	1,5066	3 1 4	61,502	-0,00001
		3 2 2	61,518	
64,5	1,4436	3 0 5	64,495	0,000042
		3 2 3	64,515	
66,296	1,4087	4 0 0	66,293	0,000027
		4 0 2	68,606	
68,65	1,366	4 1 0	68,611	0,000317
		3 1 6	73,101	
73,138	1,2929	3 3 2	73,14	-0,000017
84,06	1,1505	4 2 4	84,064	-0,000031
90,402	1,0856	1 1 10	90,401	0,000006

$M(20) = 61$, $F(20) = 44$ (0,005938, 77), $M(22) = 58$, $F(22) = 33$ (0,005579, 121).

Tabla 5
 Datos cristalinos y de difracción de rayos x en polvo obtenidos para $\text{Cu}(\text{In}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_5\text{Se}_8$

a= 5.69169(4) Å c= 11.3995(1) Å c/a= 2.0028 V= 369,29Å ³				
$2\theta_{\text{obs}}(^{\circ})$	$d_{\text{obs}}(\text{Å})$	h k l	$2\theta_{\text{cal}}(^{\circ})$	$2\theta(^{\circ})$
15,535	5,6996	0 0 2	15,534	0,000001
		1 0 0	15,556	
17,393	5,0944	1 0 1	17,401	-0,000020
		1 0 2	22,053	
22,065	4,0252	1 1 0	22,069	-0,000010
27,101	3,2877	1 1 2	27,101	0,000000
28,216	3,1601	1 0 3	28,215	0,000005
		1 0 4	35,189	
35,220	2,5462	2 0 2	35,220	-0,000003
		2 1 0	35,231	
36,128	2,4842	2 1 1	36,128	0,000000
		1 1 4	38,683	
38,708	2,3244	2 1 2	38,711	-0,000017
		1 0 5	42,687	
42,724	2,1147	2 1 3	42,723	0,000012
		2 0 4	44,980	
45,007	2,0126	2 2 0	45,014	-0,000041
47,839	1,8999	0 0 6	47,837	0,000010
		2 1 4	47,877	
48,612	1,8714	3 0 1	48,610	0,000008
		3 0 2	50,671	
50,675	1,8000	3 1 0	50,678	-0,000022
		1 1 6	53,275	
53,329	1,7165	3 1 2	53,334	-0,000037
53,951	1,6981	2 1 5	53,947	0,000031
		3 0 3	53,976	
59,026	1,5637	3 2 1	59,026	-0,000003
		2 1 6	60,786	
60,818	1,5218	3 1 4	60,820	-0,000010
		3 2 2	60,840	
		3 0 5	63,768	
63,797	1,4578	3 2 3	63,795	0,000017
65,554	1,4229	4 0 0	65,551	0,000019
		1 0 8	67,734	
67,779	1,3815	2 2 6	67,779	-0,000002
		3 2 4	67,811	
68,400	1,3704	4 1 1	68,401	-0,000004
72,248	1,3066	3 1 6	72,247	0,000009
72,818	1,2978	3 2 5	72,814	0,000036
		4 1 3	72,839	
82,966	1,1629	2 2 8	82,965	0,000015
85,020	1,1400	0 0 10	85,021	-0,000013
85,694	1,1327	5 0 1	85,696	-0,000019
89,321	1,0959	3 3 6	89,321	-0,000001

M(20)= 180, F(20)= 133 (0,002357, 64), M(27)= 152, F(27)= 104 (0,002168, 120).

Tabla 6
 Datos cristalinos y de difracción de rayos x en polvo obtenidos para CuIn_5Se_8 (Tetragonal).

a= 5,7742(1) Å c= 11,6112(2) Å c/a= 2,0109 V= 387,15 Å ³				
$2_{\text{OBS}}(^{\circ})$	$d_{\text{OBS}}(\text{Å})$	h k l	$2_{\text{CAL}}(^{\circ})$	$2 (^{\circ})$
21,752	4,0825	1 1 0	21,749	0,000010
26,671	3,3396	1 1 2	26,670	0,000005
27,719	3,2157	1 0 3	27,725	-0,000024
35,587	2,5207	2 1 1	35,587	0,000000
42,028	2,1481	2 1 3	42,028	-0,000001
44,865	2,0186	1 1 5	44,866	-0,000007
50,385	1,8096	2 0 5	50,389	-0,000022
62,638	1,4819	3 0 5	62,638	0,000002
68,725	1,3647	3 0 6	68,728	-0,000026
75,439	1,2591	1 0 9	75,438	0,000011
92,087	1,0701	4 1 7	92,085	0,000018

M(11) = 167, F(11) = 42 (0,001962, 136).

Tabla 7
 Datos cristalinos y de difracción de rayos x en polvo obtenidos para CuIn_5Se_8 (Hexagonal).

a= 4,0391(2) Å c= 16,3326(5) Å V= 230,77Å ³				
$2_{\text{OBS}}(^{\circ})$	$d_{\text{OBS}}(\text{Å})$	h k l	$2_{\text{CAL}}(^{\circ})$	$2 (^{\circ})$
10,814	8,1744	0 0 2	10,825	-0,000018
16,251	5,4501	0 0 3	16,268	-0,000043
21,726	4,0872	0 0 4	21,748	-0,000071
25,463	3,4953	1 0 0	25,443	0,000075
26,032	3,4202	1 0 1	26,030	0,000008
27,725	3,2150	1 0 2	27,721	0,000015
30,346	2,9431	1 0 3	30,347	-0,000006
33,714	2,6564	1 0 4	33,712	0,000007
37,648	2,3873	1 0 5	37,646	0,000008
42,028	2,1481	1 0 6	42,024	0,000002
44,845	2,0195	1 1 0	44,843	0,000014
46,765	1,9410	1 0 7	46,762	0,000017
50,371	1,8101	1 1 4	50,367	0,000026
51,807	1,7633	1 0 8	51,808	-0,000009
56,702	1,6221	1 1 6	56,709	-0,000005
63,130	1,4715	2 0 6	63,134	-0,000026
82,645	1,1666	0 0 14	82,643	0,000013

M(17) = 150, F(17) = 48 (0,006269, 58).

Hoy en día hay dos figuras de mérito de uso común. Los procedimientos por computador más comunes para la indexación y el refinamiento de parámetros usan una o ambas. La Figura de mérito M_{20} se define como

$$M_{20} = \frac{Q_{20}}{2|\Delta Q|N_{20}} \quad (2)$$

donde $|\Delta Q|$ es la discrepancia promedio entre Q_{obs} y Q_{cal} , Q_{20} es el valor para la vigésima línea y N_{20} es el número de posibles líneas permitidas por el grupo espacial tratadas para el valor de Q_{20} . Esta Figura de mérito funciona bien al determinar la exactitud de una indexación, pero tiene la desventaja de tener un valor absoluto diferente para distintos sistemas cristalinos.

Otra Figura de mérito propuesta es F_N , la cual se define como

$$F_N = \frac{N}{|\Delta 2\theta|N_{pos}} \quad (3)$$

donde N es el número de líneas observadas usadas en el cálculo, N_{pos} es el número de posibles líneas permitidas por el grupo espacial tratadas para el 2 de la línea N , y $|\Delta 2\theta|$ es el error promedio entre los valores 2 observados y calculados. Esta Figura de mérito se usa tanto para evaluar la calidad de los patrones de polvo como para evaluar la exactitud de una indexación. La calidad de los refinamientos es buena, como lo indican los valores de las figuras de mérito F y M mostrados en los pies de tabla.

Los parámetros de red del CuGa_5Se_8 y CuIn_5Se_8 coinciden con los reportados por otros autores (11, 12). En las Figuras 2 y 3 se muestra la variación de los parámetros a y c en función de la composición x para las estructuras tetragonales del sistema $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_5\text{Se}_8$. Aunque los valores de los parámetros a y c pudieran agruparse en dos regiones de composición, los coeficientes de correlación de los ajustes lineales en todo el

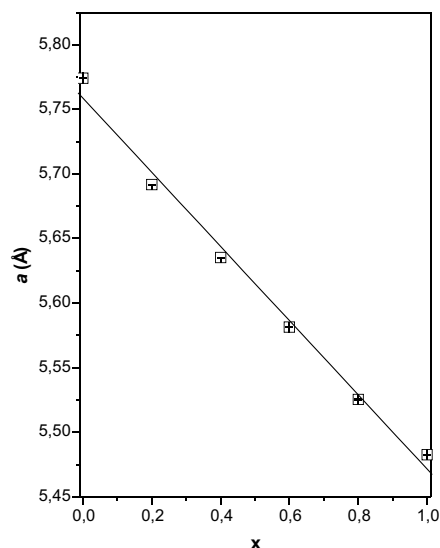


Figura 2. Variación del parámetro a con la composición en $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_5\text{Se}_8$. El ajuste lineal, representado por la línea sólida, es: $a(x)=5,7587-0,2872x\text{Å}$, con desviación estándar de $0,0118\text{ Å}$ y coeficiente de correlación de $0,99$

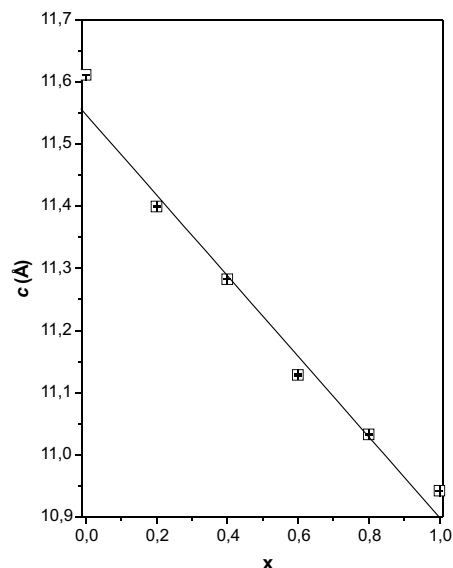


Figura 3. Variación del parámetro c con la composición en $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_5\text{Se}_8$. El ajuste lineal, representado por la línea sólida, es: $c(x)=11,5615-0,6575x\text{Å}$, con desviación estándar de $0,0405\text{ Å}$ y coeficiente de correlación de $0,99$

rango de composiciones son suficientemente buenos (0.99), indicando que satisfacen la ley de Vegard. Se observa que c/a tiende a aumentar con la composición de indio, pero se mantiene muy cercano a 2.0 para las aleaciones en el rango de composición $0.2 < x < 1$, en buen acuerdo con la ausencia de desdoblamientos en los patrones de difracción, confirmando la ausencia de distorsión de la estructura tetragonal.

Conclusiones

Se obtuvieron lingotes de aleaciones del sistema $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_5\text{Se}_8$ por medio de la fusión directa de cantidades estequiométricas de los elementos constituyentes. La composición de los lingotes se verificó aplicando la espectroscopia atómica de emisión sobre muestras disueltas en medio ácido, mostrando composiciones muy cercanas a las estequiométricas. Los resultados de difracción de rayos X en polvo mostraron que a temperatura ambiente las muestras del sistema $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_5\text{Se}_8$ presentan una sola fase policristalina con estructura tetragonal para $x > 0.4$. Para $x < 0.4$, los difractogramas mostraron la coexistencia de la fase tetragonal mencionada y de otra fase con estructura hexagonal, la cual se hace mayoritaria a medida que aumenta el contenido de indio. Los parámetros que definen la celda unitaria, a y c , disminuyen con la composición a medida que los átomos de indio son sustituidos por los átomos de galio. Los parámetros de red de las aleaciones con estructura tetragonal varían linealmente con la composición, satisfaciendo la ley de Vegard.

Agradecimiento

Este trabajo fue financiado por el CONDES-LUZ y FONACIT.

Referencias

1. ZHANG S.B., WEI S-H., ZUNGER A. *Phys Rev Lett* 78 (21): 4059-4062, 1997.
2. MERINO J.M., MAHANTY S., LEÓN M., DIAZ R., RUEDA F., MARTÍN DE VIDALES, J.L. *Thin Solid Films* 361-362: 70-73, 2000.
3. NEGAMI T., KOHARA N., NISHITANI M., WADA T., HIRAO T. *Appl Phys Lett* 67 (6): 825-827, 1995.
4. MARÍN G., TAULEIGNE S., WASIM S.M., GUEVARA R., DELGADO J.M., RINCÓN C., SÁNCHEZ-PÉREZ G., MORA A.E. *Mat Res Bull* 33: 1057-1068, 1998.
5. MARÍN G., WASIM S.M., RINCÓN C., SÁNCHEZ-PÉREZ G., BOCARANDA P., MORA A., MOLINA I. *Ciencia* 7(2): 146-150, 1999.
6. WASIM S.M., MARIN G., RINCÓN C., SÁNCHEZ-PÉREZ G. *J of Appl Phys* 84 (10): 5823-5825, 1998.
7. MAHANTY S., MERINO J. M., DÍAZ R., RUEDA F., MARTÍN DE VIDALES J. L., LEÓN M. Inst. Phys. Conf. Ser., No. 152, Section D: Optical and Electrical properties. Paper presented at the 11th. Int. Conf. On ternary and multinary compounds, ICTMC-11, Salford, 499-502, 1997.
8. KOHARA N., NISHIAWAKI S., NEGAMI T., WADA T. *Jpn J Appl Phys* 39: 6316-6320, 2000.
9. RINCÓN C., WASIM S.M., MARÍN G., MARQUEZ R., NIEVES L., SÁNCHEZ PÉREZ G., MEDINA E. *J of Appl Phys* 90 (9): 1-6, 2001.
10. THAM A.T., SU D.S., NEUMANN W., SCHUBERT-BISCHOFF P., BEILHARZ C., BENZ K.W. *Cryst Res Technol* 36 (3): 303-308, 2001.
11. WASIM S.M., RINCÓN C., MARÍN G., DELGADO J.M. *Appl Phys Lett* 77 (1): 94-96, 2000.
12. WASIM S.M., RINCÓN C., MARÍN G., MARQUEZ R., SÁNCHEZ PÉREZ G., GUEVARA R., DELGADO J.M., NIEVES L.: Growth, Structural Characterization, and Optical Band Gap Anomaly in $\text{Cu-III}_3\text{-VI}_5$ and $\text{Cu-III}_5\text{-VI}_8$ Ternary Compounds. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 668, Symposium H: II-VI Compound semiconductor Photovoltaic Materials. San Francisco, CA. 2001.

13. YIP L.S., SHIH I., CHAMPNESS C.H. **J Cryst Growth** 129: 102-106, 1993.
14. SHUKRI Z.A., CHAMPNESS C.H., SHIH I. **J Cryst Growth** 129: 107-111, 1993.
15. MANOLIKAS C., VAN LANDUYIT J., DE RIDDER R., AMELINCKX S. **Phys. Stat. Sol (a)** 55: 709-722, 1979.
16. FRANGIS N., VAN TENDELOO G., MANOLIKAS C., VAN LANDUYIT J., AMELINCKX S. **Phys Stat Sol (b)** 96: 53-57, 1986.
17. FOLMER J.C.W., TURNER J.A., NOUFI R., CAHEN D. **J Electrochem Soc** 132: 1319-1327, 1985.
18. STANBERY B.J., CHANG C-H., ANDERSON T.J., Engineered phase inhomogeneity for CIS device optimization. Inst. Phys. Conf. Ser., No. 152, Section H: Single Cristal and Thin Film Devices. Paper present at the 11th. Int. Conf. On ternary and multinary compounds, ICTMC-11, Salford, 915-922, 1997.
19. ARSENE M.A., ALBACETE A., VOILLOT F., PEYRADE J.P., BARRA A., GALIBERT J., WASIM S.M., HERNÁNDEZ E. **J Cryst Growth** 158: 97-102, 1996.
20. ZHANG S.B., WEI S-H., ZUNGER A., KATAYAM-YOSHIDA H. **Phys Rev B** 57: 9642-9656, 1998.
21. MIGHELL A.D., HUBBARD C.R., STALICK J.K. NBS*AIDS80: A Fortran program for crystallographic data evaluation. National burue of standards (USA), Tech. Note 1141, 1981 (NBS*AIDS83 is a development of NBS*AIDS80).