

## CRECIMIENTO DE COMPUESTOS CALCOPIRÍTICOS.

**F. Leccobue**, Laboratorio MASPEC, Parma  
Italia.

**D. Seuret, O. Vigil, O. Calzadilla**  
LIEES, Fac. Física-Matemática, U. H.

### RESUMEN

Monocristales de  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuGaSe}_2$ ,  $\text{CuGa}_{0,7}\text{In}_{0,3}\text{Se}_2$   
y  $\text{CuInTe}_2$  han sido crecidos por el método de la fase vapor,  
mediante transporte químico, usando el  $\text{I}_2$  como agente de  
transporte.

Se discuten las condiciones de crecimiento y se muestran algunas de las propiedades de los compuestos obtenidos.

#### ABSTRACT

A vapor, phase chemical transport method, using  $I_2$  as a transport agent has been employed to grow  $CuInSe_2$ ,  $CuGa_{0,7}In_{0,3}Se_2$  and  $CuInTe_2$  single crystals.

To grow conditions have been discussed and some properties of the compounds have been reported.

#### INTRODUCCIÓN

La preparación y las propiedades físicas de los compuestos calcopiríticos han sido estudiadas por varios autores /1/2/.

Diversas aplicaciones de estos materiales han sido dadas: optical no lineal, diodos electroluminiscentes, detectores fotovoltaicos y celdas solares /3,4,5/

En el crecimiento de monocristales se presenta como dificultades generales la obtención de muestras con buena perfección cristalina, pureza y repetibilidad de sus parámetros fundamentales.

En el presente trabajo se muestran los resultados del crecimiento de monocristales de compuestos ternarios y cuaternarios utilizando el método de fase vapor mediante transporte químico en sistema cerrado. En particular se presentan los resultados preliminares del crecimiento del compuesto  $CuInTe_2$ , el cual no había sido crecido con esta técnica con anterioridad.

#### 2. Preparación y Crecimiento

Los compuestos calcopiríticos presentan un punto de fusión incongruente, por esta razón los monocristales crecidos por técnicas de fundido (Bridgman, crecimiento zonal, etc), no son estequiométricamente uniformes, presentando además una variación de composición a lo largo del eje de crecimiento /6,7,8/

El método utilizado en los laboratorios LIEES se basa en la fase vapor mediante transporte químico que permite obtener monocristales de buena perfección cristalina, libre de "micro cracks" y de exacta estequiometría como ha sido estudiado por Shafer /9/

#### 2.1 Preparación de policristales a partir del fundido

Los materiales en forma de policristales son prepa-

rados mediante un enfriamiento lento de los elementos fundidos en proporción estequiométrica. Los elementos primarios se colocan en un ampula de cuarzo ( ~ 30 gramos). El grado de pureza de estos elementos es como sigue:

Cu : 99,999 % Ga, In, Se y Te : 99,9999 %. Posteriormente se procede al sellado del ampula en un vacío de  $10^{-5}$  Torr. a continuación el ampula es calentada con una velocidad aproximada de  $1^{\circ}$  C/ minuto hasta la temperatura de fusión de los distintos compuestos.

De inmediato se procede al enfriamiento lento hasta una temperatura que varía entre 600 y 650°C, dejándose a esta temperatura varias horas. Finalmente se somete el ampula a un enfriamiento brusco a la temperatura ambiente.

Una atención especial se prestó al proceso de calentamiento, con el objetivo de evitar una presión excesiva de vapor del elemento más volátil, para el caso del Se por ejemplo el punto de fusión es 210°C, así como en el rango de temperatura de fusión de los distintos compuestos.

Los lingotes obtenidos presentan huecos en las zonas de contacto del material con el cuarzo así como rajaduras. En esta fase del crecimiento se obtuvieron monocristales de pequeñas dimensiones.

## 2.2 Condiciones de Crecimientos de Monocristales

Para la obtención de monocristales se parte aproximadamente 3 gramos de policristal, los cuales se depositan en un ampula de cuarzo (diámetro 16mm y longitud 180 mm) a la cual se agrega  $I_2$  en una cantidad comprendida entre 4 y 5 mg/cm<sup>3</sup>, sellándose el ampula a una presión inferior a  $10^{-5}$  Torr.

El crecimiento es realizado en un horno horizontal de dos zonas con un perfil de temperatura definido. En la figura 1 se muestra de manera esquemática los perfiles y gradientes de temperatura usados en los crecimientos. Los valores del gradiente de temperatura están comprendidos entre 40 - 60°C, mientras los valores de la temperatura utilizada en los distintos crecimientos se muestran en la tabla I. El tiempo de los crecimientos osciló entre 10 y 14 días.

En la caracterización, así como en las diversas aplicaciones se hace necesario la obtención de monocristales con dimensiones adecuadas. Para lograr esto es necesario limitar el número de gérmenes potenciales de cristalización. Experimentalmente estas condiciones se logran a través de los siguientes pasos : (a) Reduciendo los posibles centros de nucleación mediante una limpieza cuidadosa del

FIG. 1 Perfil y gradiente de temperatura utilizados en los diferentes crecimientos: a) Perfil inverso

b) Perfil directo

c) Perfil teórico

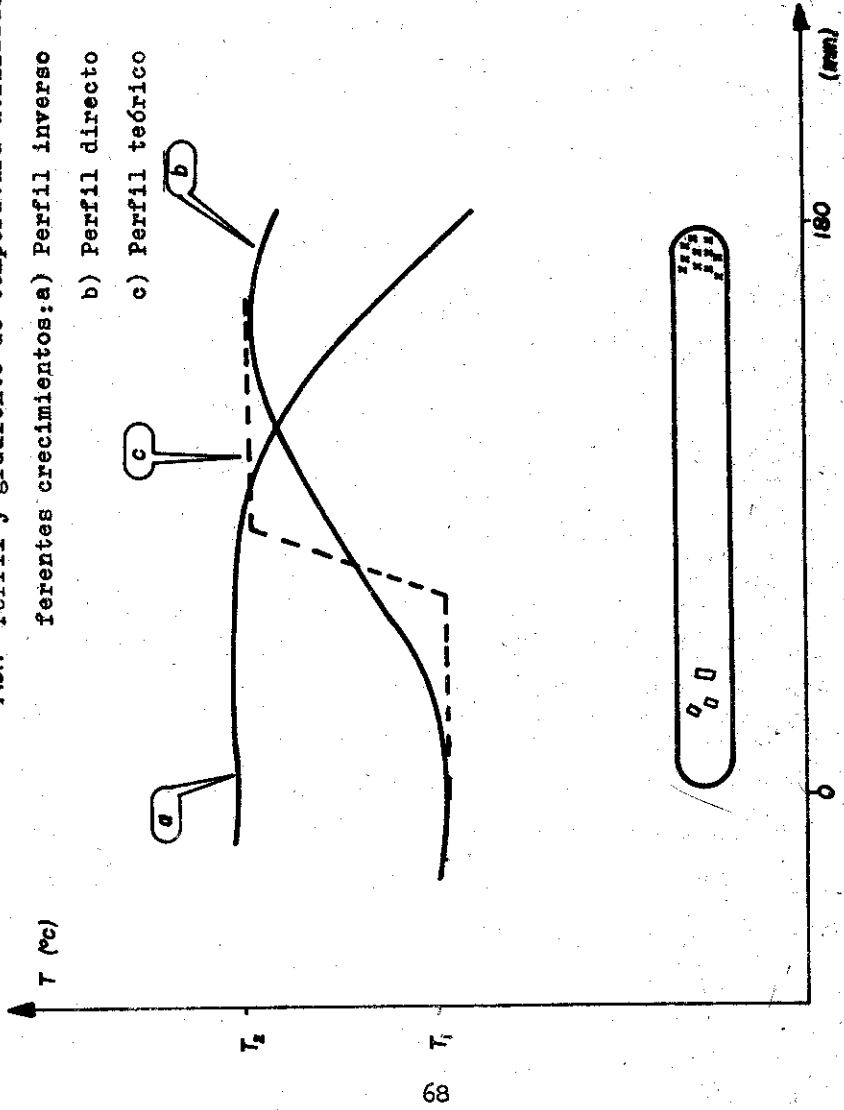


TABLA I

|  | TEMP. DE PUNCIÓN<br>(°C) | TEMP. DE CRECIMIENTO<br>$T_2$ (°C) | $T_1$ (°C) | $\Delta T$ (°C) | OBSERVACIONES                     |
|--|--------------------------|------------------------------------|------------|-----------------|-----------------------------------|
| Cu In Se <sub>2</sub>                                  | 986                      | 860                                | 800        | 60              | CRISTALES NE-<br>GROS DE 3mm.     |
| Cu Ge Se <sub>2</sub>                                  | 1070                     | 940                                | 890        | 50              | CRISTALES NE-<br>GROS DE 3-5mm.   |
| Cu Se <sub>2</sub> , In <sub>0.5</sub> Se <sub>2</sub> | ~1030                    | 840                                | 790        | 50              | CRISTALES NE-<br>GROS DE 6-10mm.  |
| Cu In Te <sub>2</sub>                                  | ~790                     | 750                                | 710        | 40              | CRISTALES NE-<br>GROS, VER FIG. 2 |

\* TODAS LAS MUESTRAS TIENEN UN  
ESPAESOR QUE OSCILA ENTRE 0,5-1mm

Temperaturas y gradientes térmicos utilizados en los distintos crecimientos.

ámpula de cuarzo, (b) con una pureza elevada de los elementos de partida, (c) utilizando un pequeño gradiente de temperatura que garantice una pequeña sobresaturación.

La inversión del perfil de temperatura entre las zonas del policristal y la de crecimiento se realiza muy lentamente para mantener una condición de cuasi - equilibrio.

Los mejores monocristales obtenidos presentan dimensiones alrededor de  $7 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$  con una cara completamente pulida y la otra con irregularidades creciendo en algunas zonas del ámpula, cristales de forma dendrítica.

Los primeros cristales obtenidos de  $\text{CuInTe}_2$  mediante esta técnica se muestran en la figura 2.

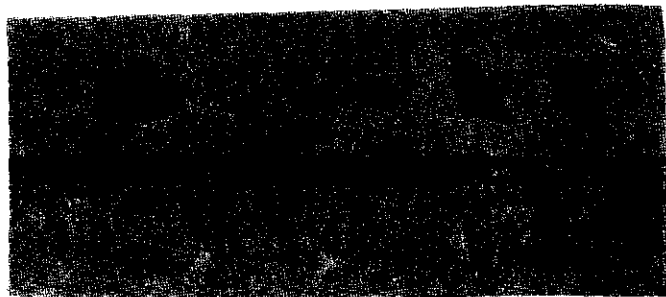


Fig. 2

Fotografía de monocristales de  $\text{CuInTe}_2$  crecidos por la técnica de fase vapor

### 3. Caracterización de las Muestras

#### 3.1 Características eléctricas y ópticas

Para controlar la calidad de los cristales obtenidos se realizaron mediciones de energía de la banda prohibida y tipo de conductividad.

En la evaluación de la energía de la banda prohibida de los monocristales se realizó triturando finamente una parte de los mismos. Los granos así obtenidos son posteriormente evaporados por el método de "flash - evaporation". De esta forma se obtienen capas delgadas del orden de  $1,1 \mu\text{m}$ , a las cuales se le hace un espectro de absorción. Un gráfico típico de las curvas obtenidas se muestra en la figura 3 para el caso de  $\text{CuInTe}_2$ . En algunas muestras se realizaron mediciones de fotoluminiscencia en los monocristales para comparar los resultados con los obtenidos en los espectros de absorción en las capas, existiendo una buena concordancia entre ambas mediciones.

Para la determinación del tipo de conductividad así como el valor de la resistividad de los monocristales, fueron depositados contacto de oro mediante la evaporación en alto vacío. Los contactos se realizaron por ambas caras de cada muestra (puliéndose la cara más rugosa). La resistividad, se midió por el método de Poulet, mientras que el

tipo de conductividad se determinó mediante el método de la termofem.

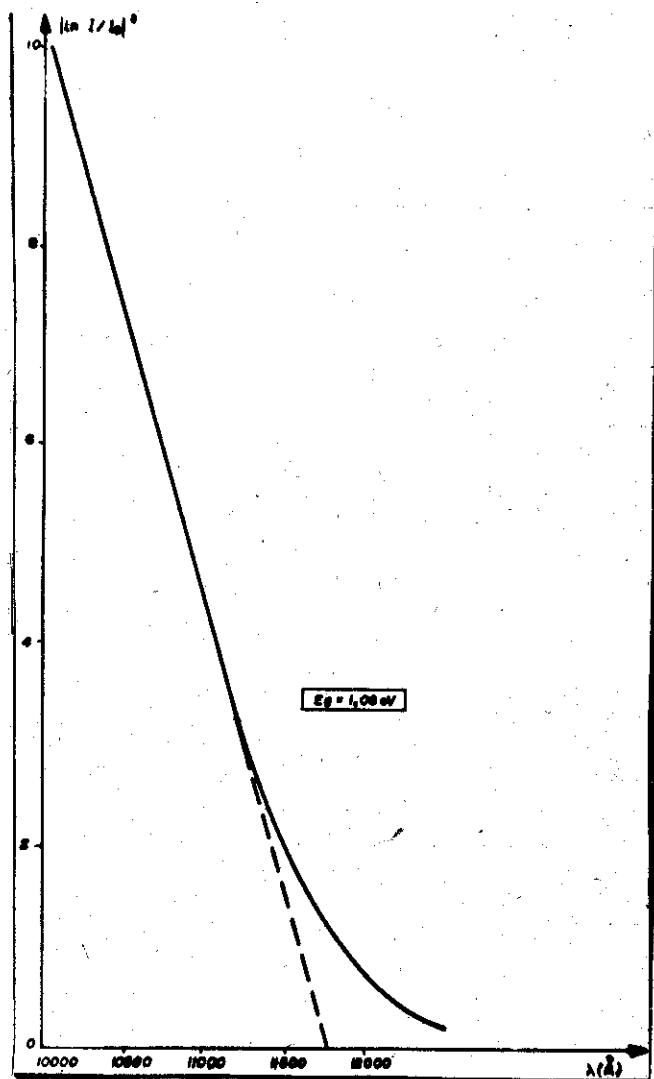


Fig. 3 Espectro de absorción del  $\text{CuInTe}_2$

Los resultados obtenidos son mostrados en la tabla II.

### 3.2 Rayos X

En el control de la calidad de los policristales obtenidos por el método de sintetización se empleó la técnica de difractograma dándosele índices a cada una de las líneas de difracción, coincidiendo estas con las líneas del  $\text{CuInSe}_2$ ; además se determinó los parámetros de la red:  $a = 5,80\text{Å}$  y  $c = 11,49\text{Å}$ . Esto permite asegurar que se está en presencia de la fase tetragonal del  $\text{CuInSe}_2$ .

#### DISCUSIÓN

A través de un análisis detallado de los diagramas de fase de los distintos compuestos calcopirífticos se han podido obtener policristales monofásicos, los cuales presentan buenas características para ser usados en el crecimiento de capas delgadas por el método de "flash evaporation". Nosotros hemos utilizado este método en la obtención de capas delgadas de  $\text{CuInSe}_2$ , obteniendo el valor de la banda prohibida que corresponde al monocristal.

En la tabla II se observa que las resistividades de los monocristales obtenidos no es la adecuada para la fabricación de celdas solares, sobre todo si se tiene en cuenta, que los diversos procesos técnicos en la fabricación de estos dispositivos contribuyen a un aumento de la resistividad en dos órdenes, debido a la relajación de los centros aceptores (10). No obstante esto, la resisti-

**TABLA II**

| MATERIAL   | E <sub>g</sub> (eV) | TIPO DE COND. | P (Ω-cm)            |
|--|---------------------|---------------|---------------------|
| Cu In Se <sub>2</sub>                                  | 1,00                | P             | 6 · 10 <sup>2</sup> |
| Cu Ga Se <sub>2</sub>                                  | 1,62                | P             | 10 <sup>3</sup>     |
| Cu Ga <sub>0,7</sub> In <sub>0,3</sub> Se <sub>2</sub> | 1,36                | P             | 18                  |
| Cu In Te <sub>2</sub>                                  | 1,06                | P             | 30                  |

Características de los materiales calcopiríticos  
crecidos.

vidad puede ser disminuida en dos o tres órdenes con ulte-  
riores tratamientos térmicos en atmósfera controlada de  
Selenio.

La obtención de un perfil de temperatura más próxi-  
mo al teórico como se muestra en la figura 1 debe contri-  
buir a la optimización de los parámetros de crecimiento.

En cuanto al aumento de las dimensiones de los cris-  
tales se hace recomendable el uso de otras técnicas alter-  
nativas como por ejemplo el método de "Pendelofen", ya  
utilizado en el crecimiento de los compuestos ternarios  
(11).

La obtención de monocristales de CuInTe<sub>2</sub> con la  
técnica de transporte por fase vapor brinda la posibili-  
dad de ampliar esta técnica en la obtención de compuestos  
calcopiríticos del tipo A<sup>I</sup>B<sup>III</sup>Te<sub>2</sub>, donde A = Cu, Ag,  
B = In, Al, Ga,, optimizando las condiciones de crecimen-  
to desde el punto de vista cinético y termodinámico.

#### AGRADECIMIENTOS

Queremos expresar nuestro agradecimiento a la com-  
pañera E. Hernández por su asistencia técnica en los dis-  
tintos procesos de crecimiento.

## BIBLIOGRAFÍA

- (1) J.L. Shay and J.H. Wernick  
Ternary Chalcopyrite Semiconductors. Pergamon Press,  
New York 1975.
- (2) Seconde Conf. Intern sur les Composés Semiconduc-  
teurs Ternaires Strasbourg 1974.  
J.Phys. 36 (1975) suppl. C-3.
- (3) Proc. 14 th IEEE Photovoltaic Spec. Conf. 1980  
( IEEE N.Y.)
- (4) Proc. of Southeastcon 1979, Roanoke 1979 (IEEE N.Y.)
- (5) Third Intern. Conf. on Ternary Compounds, Eding-  
burgh 1977.
- (6) J. Parkes, R.D. Tomlinson and M.J. Hampshire  
J. Cryst. Growth 20, 315 (1973)
- (7) L. Mandel, R.D. Tomlinson and J. Hampshire  
J. Cryst. Growth 36, 152 (1976)
- (8) H. Haupt and K. HESS. Inst, Phys. Conf. Ser. 35, 5  
(1977)
- (9) H. Schaper, Chemical Transport Reactions (Academic  
Press New York 1964)
- (10) S. Wagner, J. Appl. Phys 45, 246, (1974)
- (11) G. Paorici, L. Zamotti, G. Zuwalli  
J. Cryst. Growth 43, 705 (1978)