

CRECIMIENTO, CARACTERIZACION ESTRUCTURAL Y PROPIEDADES OPTICAS DE $\text{CuGa}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Se}_2$.

GROWTH, STRUCTURAL CHARACTERIZATION AND OPTICAL PROPERTIES OF $\text{CuGa}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Se}_2$.

Zulema Parra¹, Carlos Durante^{2,3}, Josefa Estevez^{1*}, Jaime Castro¹, Zaida Duran⁴

Resumen. Se creció muestra policristalina del compuesto $\text{CuGa}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Se}_2$ por fusión directa de las cantidades estequiométricas de los elementos constituyentes y un posterior enfriamiento controlado, en cápsulas de cuarzo al vacío y grafitadas por pirolisis con acetona. El análisis de los patrones de difracción de Rayos X en polvo a temperatura ambiente mostró la fase tetragonal reportada y la existencia de fases secundarias. Se usó el método de mínimos cuadrados y un programa de cálculo numérico para indexar el patrón de difracción y calcular los parámetros de red del compuesto estudiado. El Análisis Térmico Diferencial (ATD) llevado a cabo sobre muestras selladas al vacío permitió establecer las temperaturas de transición de fase. Las medidas transmisión y reflexión se efectuaron a temperatura ambiente con un espectrofotómetro de fibra óptica. La brecha de energía fue calculada a partir de las medidas de absorción y verificadas utilizando un método que ajusta las medidas de Reflectividad. La brechas son: (1.57 y 2.47) eV respectivamente.

Palabras clave: aleaciones, estructura, brechas de energía, reflectividad.

Abstract. Polycrystalline sample of the compound $\text{CuGa}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Se}_2$ was grown by direct melting of the stoichiometric amounts of the constituent elements and subsequent controlled cooling, in vacuum quartz capsules and graphed by pyrolysis with acetone. Analysis of X-ray powder diffraction patterns at room temperature showed the tetragonal phase reported and the existence of secondary phases. The least squares method and a numerical calculation program were used to index the diffraction pattern and to calculate the network parameters of the studied composite. Differential Thermal Analysis (DTA) carried out on vacuum sealed samples allowed to establish phase transition temperatures. Transmission and reflection measurements were performed at room temperature with a fiber optic spectrophotometer. The energy gap was calculated from the absorption and verified measurements using a method that adjusts the measures of Reflectivity. The gaps are: (1.57 and 2.47) and V respectively.

Keywords: alloys, structure, energy gaps, reflectivity.

Recibido: Enero 2017

Aceptado: Marzo 2017

INTRODUCCIÓN

Uno de los más importantes usos del efecto fotovoltaico es la conversión directa de energía solar a electricidad. Esta conversión es uno de los tipos más atractivos de producción de energía, casi sin mantenimiento y sin incidencia medio ambiental [1]. Para este propósito se han elaborado fotodiodos, llamados celdas solares, diseñados de tal manera que puedan suministrar un voltaje de salida y una corriente sin necesidad de polarización externa. Dado que el espectro solar tiene unas características muy específicas, mostrando un máximo de radiación en la región de luz visible alrededor de $0.5\mu\text{m}$, es preciso elegir en el diseño de la celda materiales semiconductores con una brecha de energía adecuada [2]. Actualmente, el silicio policristalino (x-Si) y el silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) son los materiales más utilizados para la fabricación de celdas solares, sin embargo el CdTe y los materiales I-III-V₂ han mostrado tener alto rendimiento [3], generando así un alto interés en

el entorno para estudiar las propiedades físicas de estos compuestos.

Las celdas solares están constituidas básicamente por una homounión o heterounión de dos semiconductores con diferentes tipos de conducción. La radiación absorbida en una unión p-n crea pares electrón-hueco, los cuales son separados por el campo eléctrico de la unión, creando un fotovoltaje, y una fotocorriente al cortocircuitar. Sin embargo, es necesario un semiconductor con una brecha de energía (E_g) entre 1.1 y 1.5 eV [2], para que sea óptima la conversión. A pesar de que el silicio, cuyo $E_g=1.2$ eV, es el más usado, su coeficiente de absorción es muy bajo por lo que se requiere fabricar dispositivos algo gruesos o de múltiples capas para absorber mejor la radiación. Al utilizar heterouniones se soluciona el problema del grosor: un primer semiconductor tipo n de brecha E_{g1} actuaría como ventana, mientras que un segundo semiconductor tipo p con brecha $E_{g2}<E_{g1}$, se encargaría de absorber fuertemente los fotones. Los portadores son generados cerca de la unión y los parámetros se hacen menos críticos, haciendo posible el uso de materiales policristalinos [4].

Los semiconductores I-III-VI₂ son conocidos por su potencial para ser utilizados como celdas fotovoltaicas, diodos emisores de luz (LEDs) y dispositivos de óptica no lineal entre otros. Entre los semiconductores ternarios I-III-VI₂, el CuGaSe_2 , de fabricación reproducible y parámetros de red adecuados para ajustar con distintos substratos, posee propiedades optoelectrónicas que lo convierten en buen candidato para la fabricación de celdas solares dada su alta capacidad de absorción [5], a pesar de que el

¹Laboratorio de Ciencia de Materiales, Departamento de Física. Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela. Dirección Postal 4001.

²Departamento de Física. Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas. Escuela Superior Politécnica del Litoral ESPOL. Campus Gustavo Galindo, Km 30.5 Vía Perimetral. P.O. Box 09-01-5863, Guayaquil, Ecuador.

³Carrera de Ingeniería Ambiental. Facultad de Ciencias Naturales y de la Agricultura. Universidad Estatal del Sur de Manabí. Jipijapa. Manabí. Ecuador.

⁴Division de Investigación. Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela. Dirección Postal 4001.

zulemap9566@yahoo.com,
jestevez1316@yahoo.es,
zduranlu:fecdi@gmail.com.

cdurante@espol.edu.ec,
ercastro@yahoo.es.

valor de su brecha de energía esta alrededor de $E_g=1.64$ eV [6]. Por otra parte, los potentes procesadores que son utilizados por los computadores actuales, le dan al estudio de las propiedades de nuevos materiales semiconductores una gran importancia para el desarrollo de una mayor eficiencia y reducción de costos en dichos dispositivos [7, 8].

Según estudios realizados [9,10] se ha determinado que los semiconductores ternarios de la familia I-III-VI₂ (los cuales cristalizan mayormente en estructuras tetragonales del tipo calcopirita) poseen un gran potencial para la fabricación de los dispositivos anteriormente mencionados.

Los materiales semiconductores que contienen manganeso (Mn) son de gran interés debido a la manera en que el comportamiento magnético asociado al Mn puede modificar y complementar las propiedades del semiconductor [11,12]. Los semiconductores magnéticos y las estructuras híbridas de semiconductores ferromagnéticos son ahora los más importantes tópicos de investigación en el campo de nuevos dispositivos semiconductores funcionales [13-15].

Se ha empezado a estudiar la posibilidad de utilizar fenómenos relacionados con el spin para el transporte de información. Este avance permitirá el desarrollo de una nueva generación de dispositivos los cuales se agrupan en el área llamada Spintronics [16,17] (Electrónica basada en el spin). Estos estudios dan paso a la fabricación de nuevos semiconductores que posean propiedades magnéticas. Socorro, E. [18] estudió el sistema $\text{CuGa}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}_2$ con $x=(0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25)$ donde la conductividad de todas las aleaciones resultó tipo p. A bajas concentraciones de manganeso, se presenta una sola fase cristalina la cual es tetragonal del tipo calcopirita y además, las muestras ricas en manganeso presentaron otras fases secundarias no identificadas. A bajas concentraciones de Mn el sistema $\text{CuGa}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}_2$ mantiene las propiedades estructurales y térmicas del CuGaSe_2 y por lo tanto son materiales que pueden tener uso dual en la tecnología ya conocida de celdas solares.

Se ha encontrado que los compuestos diamantinos con coordinación tetraédrica pueden aceptar una gran cantidad de Mn en la sub red catiónica, formando una solución sólida por sustitución [15]. Ejemplos bien conocidos de tales materiales son las aleaciones basadas en los compuestos II-VI, por ejemplo, $\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{Te}$ [11]. Aleaciones similares se pueden obtener introduciendo manganeso en los compuestos ternarios equivalentes, las calcopiritas I-III-VI₂, por ejemplo, $\text{Cu}(\text{In}_{1-z}\text{Mn}_z)\text{Te}_2$ [19].

Debido a lo expuesto anteriormente y a las posibles aplicaciones del compuesto $\text{CuGa}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Se}_2$, en la tecnología de celdas

solares, en este trabajo se reporta el estudio de las propiedades estructurales, térmicas y ópticas del compuesto $\text{CuGa}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Se}_2$ por medio de la difracción de rayos X en polvo, del análisis térmico diferencial (ATD), absorción óptica y medida de reflectividad, respectivamente.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

El compuesto $\text{CuGa}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Se}_2$ se creció utilizando la técnica de síntesis directa por fusión de la mezcla de las cantidades estequiométrica de los elementos constituyentes y un posterior enfriamiento controlado alrededor del punto de solidificación y de más transiciones de fase, los elementos utilizados son: Cobre (Cu) en trozos con grado de pureza de 99.999%. Galio (Ga) en trozos cortados de una barra con granos de pureza 99.99%, Manganeso (Mn) en polvo con un grado de pureza de 99,99%. El manganeso se pulverizó ya que su punto de fusión es 1245°C superior a la máxima temperatura a la cual se llevó el programa de síntesis, esperando así su incorporación al material por medio de la difusión y Selenio (Se) en granos con una pureza de 99.999%. Se calcularon las proporciones necesarias de los elementos para la obtención de un lingote de 5 gramos (tabla 1) y se procedió a pesar los elementos en una balanza analítica marca SCALTEC de precisión 0,0001 gramos.

TABLA 1.
*Cantidades calculadas y pesadas-para el lingote $\text{CuGa}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Se}_2$.
Fuente: elaboración propia.*

Proporción de Cu (g)	
Calculad a 1.1023	pesada 1.1023
Proporción de Ga (g)	
Calculad a 0.9676	Pesada 0.9676
Proporción de Mn (g)	
calculad a 0.1906	Pesada 0.1907
Proporción de Se(g)	
calculad a 2.7396	Pesada 2.7397

La cápsula utilizada para contener los elementos constituyentes fueron fabricada con tubos de cuarzo con calidad para semiconductores cuyo diámetro externo era de 18 mm y la pared de 2 mm. Los tubos tienen forma cilíndrica, fondo redondeado y longitud entre 18 y 20cm. Antes de ser introducidos los elementos se les realizó a las cápsula un proceso de limpieza: se lavaron con detergente para cuarzo y enjuagada con agua desionizada. Posteriormente es lavada con acetona para eliminar posibles residuos orgánicos y nuevamente enjuagada con agua desionizada y secándola por 10 min en una estufa a 120 °C y finalmente llena con una disolución de ácidos (5%

de HF y 33% de HNO₃) durante 10 min para eliminar partículas inorgánicas enjuagada con agua desionizada y secada en una estufa. Por último se llena la cápsula con acetona, se vacían y los vapores remanentes se queman con un soplete obteniendo un recubrimiento de grafito, para evitar la adherencia del lingote a la pared de la capsula de cuarzo, las cantidades estequiométricas se introdujeron en la cápsula grafitada, la cual fue posteriormente sellada ~10⁻⁶ torr. Para el crecimiento de la muestra policristalina se estableció un programa de síntesis programado en hornos verticales controlado automáticamente y tomando en cuenta los puntos de fusión de los elementos constituyentes (tabla 2) y las transiciones de fase en el proceso de enfriamiento controlado. Partiendo de la temperatura ambiente y se escogen velocidades de calentamiento y enfriamiento °C/h que permitan la adecuada mezcla de los materiales fundidos y un paso leve por la temperatura de solidificación para evitar el crecimiento de fases indeseadas. Los compuestos fueron crecidos en el Laboratorio de Ciencia de Materiales del Departamento de Física, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia.

TABLA 2.
Puntos de Fusión y Ebullición de los elementos. Fuente: elaboración propia.

Elemento	T _{Fusión} (°C)	T _{Ebullición} (°C)
Cu	1083.4	2595
Ga	29.8	2237
Mn	1245	2235
Se	217	685

Para la difracción de Rayos X en polvo se llevó a cabo usando un difractómetro marca Siemens, modelo D-5000, con ánodo de Cobre ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) y geometría Bragg Brentano, $10 \leq 2\theta \leq 100$, con un paso de 0.02° , y paso de tiempo de 2 segundos.

Para el estudio de las propiedades térmicas, transiciones de fase y puntos de fusión del CuGa_{0.8}Mn_{0.2}Se₂ se realizó a través del Análisis Térmico Diferencial utilizando un equipo Shimadzu, modelo DTA 50, dotado con termopares Platino-Platino/10%Rodio, controlado por un computador por medio del software TA-60WS y polvo de alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) como material de referencia inerte. La muestra, previamente encapsulada al vacío ($\sim 10^{-6}$ torr) para evitar la pérdida del material a altas temperaturas, soportaron corridas a 10,0, 15,0 y 20,0 °C/min.

RESULTADO

La técnica de crecimiento utilizada, dio como resultado un lingote policristalino de CuGa_{0.8}Mn_{0.2}Se₂ de buena calidad, color gris brillante. Aspecto interno macizo homogéneo sin

poros. Al pulverizarlo mostro coloración gris plomo.

Con los datos de la difracción de Rayos X en polvo se graficó el difractograma de CuGa_{0.8}Mn_{0.2}Se₂, la misma se muestra en la figura 1 y como se esperaba presenta una estructura cristalina tetragonal de tipo calcopirita, como se observa en la mayoría de los compuestos de esta familia (I-III-VI₂), con parámetros de red $a=5.609 \text{ \AA}$ y $c=10.988 \text{ \AA}$, valores muy cercanos a los reportados previamente por [6]. También existen otras fases, que fueron identificadas comparando las intensidades y las posiciones de los picos del difractograma con las reportadas por las fichas de JCPDS.

La tabla 3 y 4 muestra los parámetros a y c del compuesto CuGa_{0.8}Mn_{0.2}Se₂, la relación entre estos, el volumen de la celda y otros datos de difracción como los índices de miller (hkl) para cada una de las líneas de difracción observadas en las figuras 1.

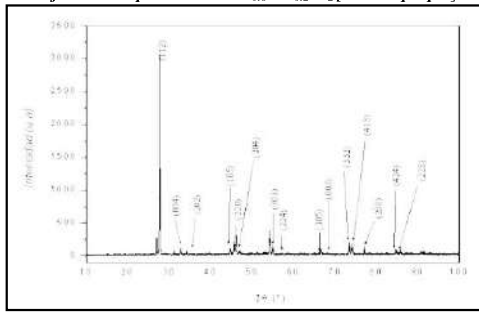
TABLA 3.
Datos cristalinios y de difracción de rayos X en polvo obtenidos del lingote CuGa_{0.8}Mn_{0.2}Se₂. [Fuente propia].

$a = 5.609 \text{ \AA}$ $c = 10.988 \text{ \AA}$ $c/a = 1.959 \text{ \AA}$ Desviación Standard = 4.658E-03			
$2\theta_{\text{obs}}(^\circ)$	hkl	d_{hkl} Exp	d_{hkl} Cal
27.66	112	3.222447	3.212755
32.76	004	2.731496	2.7509
36.02	202	2.491405	2.494327
44.61	105	2.029579	2.048082
45.66	220	1.985318	1.978803
47.02	204	1.931016	1.961775
55.01	303	1.667944	1.662885
57.14	224	1.610724	1.606377
66.47	305	1.405466	1.423087
68.11	008	1.375564	1.37545
73.45	332	1.288181	1.28284
74.13	413	1.278038	1.27306
77.03	208	1.236993	1.234406
84.91	424	1.141167	1.139157
85.85	228	0.131064	0.129411
Tamaño de Grano = 90.294 nm			

TABLA 4.
Datos de las otras fases observadas del Cu(Ga_{0.8}Mn_{0.2})Se₂. [Fuente propia].

N	Angulo Medido	hkl	Compuest o	Fase
1	26.63	131	CuSe	Hexagonal
2	31.09	006	CuSe	Hexagonal
3	46.04	520	CuSe	Hexagonal
4	53.33	321	MnSe ₂	Cúbica
5	66.60	421	MnSe ₂	Cúbica

FIGURA 1:
Perfil de difraccion en polvo de $\text{CuGa}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Se}_2$ [Fuente propia].



El Análisis Térmico Diferencial permitió el registro de termogramas a velocidades de 10, 15 y 20 °C/min al calentar (de 25 a 1150°C) y al enfriar (de 1150 a 500 °C). En las Figuras 2, 3 y 4 se muestran el termograma registrado para $\text{CuGa}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Se}_2$ a distintas velocidades. Los termogramas fueron evaluados siguiendo el criterio del onset extrapolado, calculando la primera derivada de la señal de ATD correspondiendo los picos de esta derivada al mayor cambio en la señal, es decir, al onset.

Las figuras “a” muestran el calentamiento, mientras las “b” muestran el enfriamiento.

FIGURA 2a
Termogramade $\text{CuGa}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Se}_2$ picos de calentamiento a 10°C/min. [Fuente propia].

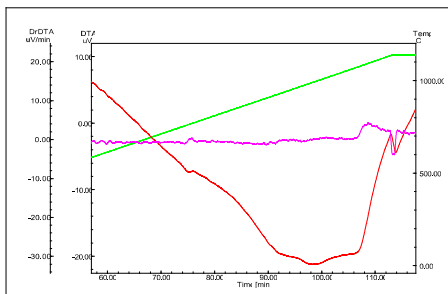


FIGURA 2b.
Termograma de $\text{CuGa}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Se}_2$ picos de enfriamiento a 10°C/min. [Fuente propia].

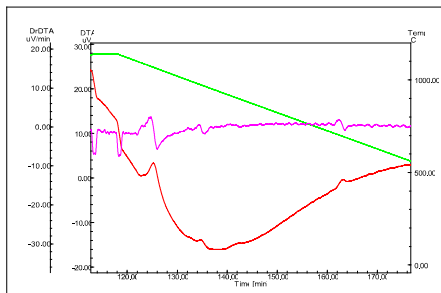


FIGURA 3a.
Termograma de $\text{CuGa}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Se}_2$ picos de calentamiento a 15 °C/min. [Fuente propia].

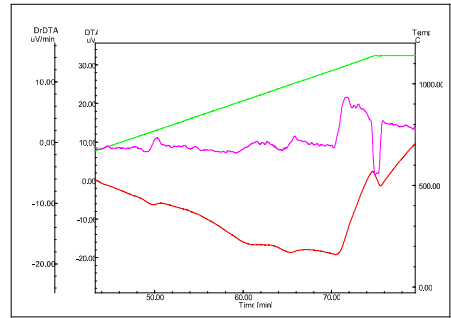


FIGURA 3b.
Termograma de $\text{CuGa}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Se}_2$ picos de enfriamiento a 15 °C/min. [Fuente propia].

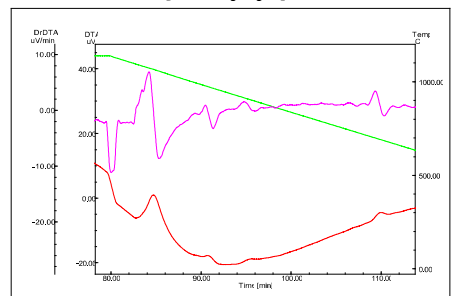


FIGURA 4a.
Termograma de $\text{CuGa}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Se}_2$ picos de calentamiento a 20 °C/min [Fuente propia].

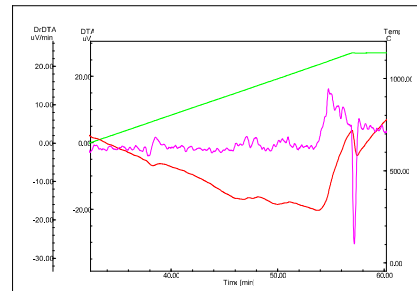
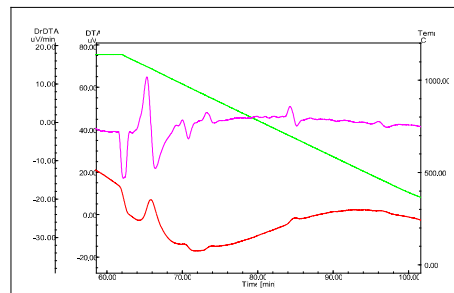


FIGURA 4b.
Termograma de $\text{CuGa}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Se}_2$ picos de enfriamiento a 20 °C/min. [Fuente propia].



Las temperaturas extrapoladas para cada transición se muestran en las figuras 5 y 6.

FIGURA 5.
Extrapolación a 0 °C/min de las temperaturas de transición de fase medidas $\text{CuGa}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Se}_2$ a distintas velocidades de calentamiento y enfriamiento. [Fuente propia].

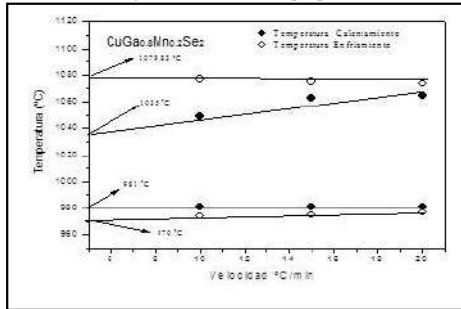
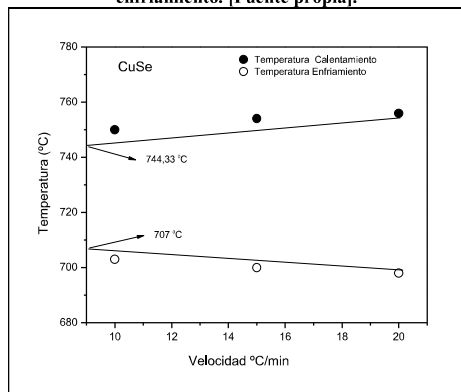


FIGURA 6.
Extrapolación a 0 °C/min de las temperaturas de transición de fase medidas al CuSe a distintas velocidades de calentamiento y enfriamiento. [Fuente propia].



La tabla 5, muestra los resultados de las temperaturas medidas en el termograma del $\text{CuGa}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Se}_2$ y sus respectivas extrapolaciones a 0°C, considerando los picos más notorios, tanto en el calentamiento como en el enfriamiento. Se usó el criterio de la temperatura onset proporcionada por la derivada dada por el software del aparato de ATD.

TABLA 5.
Datos obtenidos de los termogramas para $\text{CuGa}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Se}_2$. [Fuente propia].

Vel. °C/min	Pico 1 Cal.	Pico 2 Cal.	Pico 3 Cal.	Pico 4 Cal.	Pico 1 Enf.	Pico 2 Enf.	Pico 3 Enf.	Pico 4 Enf.
10	750	884	981	1049	1077	974	916	703
15	754	833	981	1063	1075	975	918	700
20	756	877	981	1065	1074	977	920	698
Extrap.	744	891	981	1035	1080	971	912	707

Se observa: cuatro picos de calentamiento y cuatro de enfriamiento. Comparando los valores que pueden verse en la figura 10 para el CuGaSe_2 ($\approx 50\% \text{Ga}_2\text{Se}_3$) reportada por [20] con los valores de las temperaturas extrapoladas de la tabla 5 se propone lo siguiente: Al descender la temperatura alrededor de 1080 °C la fase líquida comienza a solidificar en una fase tetragonal del tipo zincblenda, coexistiendo hasta 1035 °C. Entre 1035 °C y más o menos 980 °C existe la estructura zincblenda. Entre 980 y 900 °C la estructura de zincblenda comienza a ordenarse en una

estructura tipo calcopirita, la cual es la estructura que resulta estable por debajo de 900 °C. El pico de menor temperatura puede asociarse de acuerdo a la figura 7, reportada por [21] con la fusión correspondiente al CuSe con alguna desviación estequiométrica, observando que por encima de 740 °C existe una fase líquida y por debajo de esta temperatura coexiste líquido + calcopirita.

FIGURA 42.
Diagrama de fases del sistema pseudo binario $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$ reportado por Mikkelse.

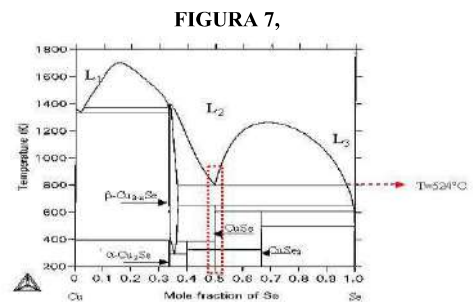
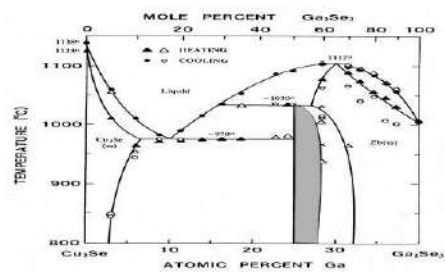


Diagrama de fases del sistema binario $\text{Cu}-\text{Se}$ T.J. Anderson [27].

Las medidas transmisión y reflexión se efectuaron en un espectrofotómetro Ocean Optics S2000, con camino de fibra óptica y luz blanca. La muestra del policristal $\text{CuGa}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Se}_2$ utilizadas para las medidas de transmisión fueron reducidas y pulidas a un espesor de 30 micras aproximadamente, el espectro óptico de transmitancia fue hecho en un rango de longitud de onda 600-900 nm.

Para las medidas de reflexión se pulieron hasta calidad óptima muestras con forma de paralelepípedo de 1mm de espesor. Los resultados experimentales de $\text{CuGa}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Se}_2$ se dan en las figuras 7 y 8. Se observan la transmitancia versus energía (eV) y los ajustes de $(\alpha h\nu)^2$ versus energía en dos regiones distintas.

Es de hacer notar que en el espectro de transmisión no es típico, es decir, su estructura indica la presencia de más de una transición. En las Figura 7-9 se observan dos brechas directas: la primera con un valor de energía de 1.58 eV perteneciente al $\text{Cu}(\text{Ga}_{0.8}\text{Mn}_{0.2})\text{Se}_2$ y la otra con un valor de energía es 2.5 eV, de una transición atribuible al CuSe que está en buen acuerdo con [22] quien reporta dos brechas directas para el CuSe en 2 eV y 2.8 eV.

FIGURA 7.
Transmitancia vs. energía para el $\text{CuGa}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Se}_2$. [Fuente propia].

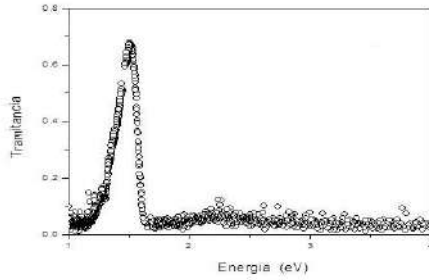


FIGURA 8.
 $(\alpha h\nu)^2$ vs energía para $\text{CuGa}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Se}(h\nu < 2 \text{ eV})$. [Fuente propia].

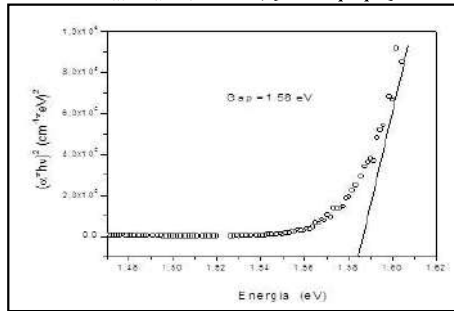
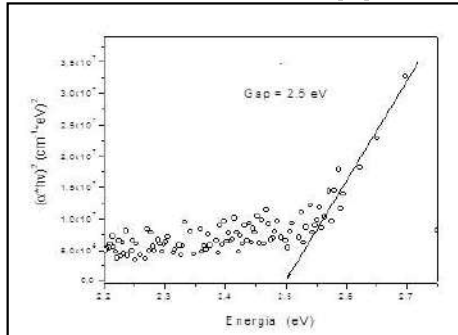


FIGURA 9.
 $(\alpha h\nu)^2$ vs energía para $\text{CuGa}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Se}(h\nu > 2 \text{ eV})$. [Fuente propia].



Las medidas de transmitancia a incidencia normal y temperatura ambiente se realizaron en un espectrofotómetro Ocean Optics SD2000, con camino de fibra óptica, luz blanca de un solo haz y detector PDA (Photodiodearray). En este espectrofotómetro se midió el fondo (I_0) para obtener la transmitancia como I/I_0 .

Las muestras fueron cortadas es trozos con caras paralelas, y fueron adelgazados con papel de lija y pulidos a calidad óptica por ambas caras con alúmina de $1 \mu\text{m}$, $0.3 \mu\text{m}$ y $0.05 \mu\text{m}$, sucesivamente.

Se procedió a determinar la Reflectividad de $\text{CuGa}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Se}_2$ a temperatura ambiente utilizando el espectrofotómetro de fibra óptica y una esfera integradora. Para esto se pulieron a calidad óptica una de las caras de los paralelepípedos de aproximadamente 4 mm^3 de superficie y 1 mm de espesor, previamente cortados del lingote de cada aleación.

Se utilizó el modelo reportado por Díaz et al [23] que permite obtener una muy buena

aproximación del valor de la brecha de energía en materiales con poca transmisión. Las figuras 10 y 11 muestran las curvas de reflectividad versus energía y el inverso de energía, según la determinación de la Brecha de energía directa.

FIGURA 10.
Reflectividad versus el inverso de la energía $\text{CuGa}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Se}_2$. [Fuente propia].

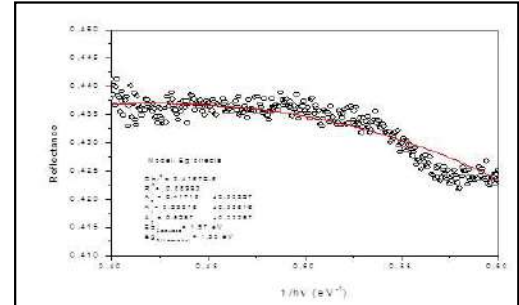
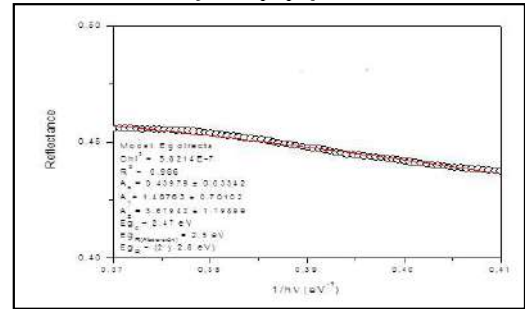


FIGURA 11.
Reflectividad versus el inverso de la energía $\text{CuGa}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Se}_2$. [Fuente propia].



La tabla 6, muestra un resumen de los valores de las brechas de energía determinados según el modelo, el rango de ajuste y el comportamiento de la región de ajuste y las brechas de energías reportadas para los extremos, podemos observar los resultados obtenidos de la brecha de energía por medidas de Reflectividad para el sistema $\text{CuGa}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Se}_2$ coinciden con los obtenidos por medidas de absorción, lo cual es alentador por tratarse de materiales poco estudiados.

TABLA 6.
Valores de las Brechas de energías de $\text{CuGa}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Se}_2$. [Fuente propia].

Eg. Absor. Eg _{Directa} (eV)	Eg Reflect Eg _{Directa} (eV)	Eg Teóricos (eV)
1.58	1.57	Eg _{CuGaSe} =1.64[6] Eg _{CuGaSe} =1.69[40]
2,5	2.47	Eg _{CuSe} =2y2.8[38]

Para medir la conductividad eléctrica de $\text{CuGa}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Se}_2$ se utilizó la técnica de la punta caliente, dando como resultado que el lingote mostro conductividad tipo p.

CONCLUSIONES

- Se obtuvo un lingote de $\text{CuGa}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Se}_2$ por medio de la fusión directa de las cantidades estequiométricas de los elementos constituyentes. Demostrando que la técnica puede tener fácil aplicación a escala industrial.
- La conductividad de la aleación resultó tipo p.
- Los resultados de difracción de rayos X en polvo a temperatura ambiente mostraron que $\text{CuGa}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Se}_2$ presentó una estructura cristalina tetragonal de tipo calcopirita, los valores de los parámetros de red son muy cercanos a los reportados para el CuGaSe_2 . También se identificaron las fases CuSe y MnSe_2 .
- Del análisis Térmico Diferencial se pudo notar que se observaron las temperaturas de transición de fases análogas a las del CuGaSe_2 ($\approx 50\% \text{Ga}_2\text{Se}_3$) mostradas en el sistema pseudo binario $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$ reportado por [21]. También se observó una transición que se propone sea la fusión del CuSe reportado por [22], con alguna desviación estequiométrica,
- Se determinaron los valores de las brechas de energía de la aleación $\text{CuGa}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Se}_2$ utilizando las medidas de transmisión óptica.
- Las medidas de reflectividad permitieron verificar los valores de dichas brechas y el método utilizado demostró ser más sencillo que aquel utilizado para ajustar las medidas de transmisión.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS Y ELECTRÓNICAS

- [1]. Durante, Carlos A.: Crecimiento, caracterización y propiedades ópticas de los sistemas $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ y $\text{CuIn}_x\text{Al}_{1-x}\text{Se}_2$. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Barcelona, Bellaterra, 1998.
- [2]. Pereda, Isidro E.: Celdas Fotovoltaicas en Generación Distribuidas. Memoria para optar al título de Ingeniero Civil Industrial Mención Electricidad. Universidad Católica de Santiago de Chile, 2005.
- [3]. Pookpanratana, S.; Repins, I.; Bar, M.; Weinhardt, L.; Zhang, Y.; Felix, R.; Blum, M.; Yang, W.; Heske, C. CdS/Cu(In,Ga)Se₂ interface formation in high-efficiency thin film solar cells. *Applied Physics Letters*. Vol. 97(7) 2010
- [4]. Sze, S. M.: *Physics of semiconductor devices*. 2nd Edition, John Wiley and sons, Inc., 1981.
- [5]. Shay, J.L.; Wernick, J.H.: *Ternary chalcopyrite semiconductors: Growth, electronic properties and applications*. Pergamon Press Ltd., 1975.
- [6]. S. M. Wasim, C. Rincón and G. Marin: On the band gap anomaly in I-III-VI₂, I-III₃-VI₅ and I-III₅-VI₈ families of Cu ternaries, *Applied Physics Letters* 77 (1) (2000)
- [7]. Kuhn, B., Friemelt, K., Fess, K., and Bucher, E. *Electrical Properties of $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{GaTe}_2$ Thin Films*. *Phys. Stat. sol.* 160, 151, (1997).
- [8]. Gaburici, D., Lazarescu, M. F., Manea, A., Sandu, V. *Rapid Synthesis of Polycrystalline $\text{CuGa}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}_2$ Compounds*. *Cryst. Res. Technol.* 35 (2000) 3, 265-270.
- [9]. Gómez, D., de Gil, E. R., Rivera, A. V. Sobre las estructuras cristalinas de compuestos ternarios semiconductores con simetría tetragonal $I\bar{4}2d$ ($N.\circ 122, D_{2d}^{12}$) calcopirita. *Acta Científica Venezolana* 34 (1983) 291-298.
- [10]. Rogacheva, E. I. *Phase Relations in Chalcopyrites Materials*. *Cryst. Res. Technol.* 31s (1996) 1-10.
- [11]. Shapira Y., Mcniff E. J., Oliveira N. F., Honig E. D., Dwight K., Wold: *Magnetic properties of $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeS}_4$: Antiferromagnetic interactions in the wurtzite structure*. *Phys Rev B* 37, 411-418, 1988.
- [12]. Furdina J. K., Kossut J.: *Diluted magnetic semiconductors, Semiconductors and Semimetals*. Chap. 1. Academic Press, New York (USA), 1989.
- [13]. Cadenas, R., Quintero, M., Wooley, J. C. *T(z) Diagram and Optical Energy Gap Values of $(\text{AgIn})_{2(1-z)}(\text{MnIn}_2)_z\text{Te}_4$ Alloys*. *Journal of Solid State Chemistry* 114(1995) 539-542.
- [14]. Lee, Wie-Li: *The Anomalous Hall Effect and Related Transport Phenomena in Ferromagnetic Spinel $\text{CuCr}_2\text{Se}_{4-x}\text{Br}_x$, Mn-doped Chalcopyrite CuGaTe_2 , and Ruthenate $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$* . A Dissertation Presented to the Faculty of Princeton University in Candidacy for Degree of Doctor of Philosophy. 2005.
- [15]. Morocoima M y Quintero M: *Determinación de la composición de muestras de la aleación $\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{Ga}_2\text{Se}_4$ mediante medida del desdoblamiento angular de las líneas de estructura CIEN v.13n.2 Maracaibo jun 2005*.
- [16]. Freeman, A. J. and Zhao Yu-Jun. *Advanced tetrahedrally-bonded magnetic semiconductors for spintronic applications*. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 64 (2003) 1453-1459.
- [17]. Hebard, A. F., Rairigh, R. P., Kelly, J. G., Pearson, S. J., Abernathy, C. R., Chu, S. N. G., Wilson, R. G. *Mining for high T_c ferromagnetism in ion-implanted dilute magnetic semiconductors*. *Journal of Physics D: Applied Physics* 37 (2004) 511-517.
- [18]. Socorro E: *Síntesis y caracterización estructural del sistema: $\text{CuGa}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}_2$ con $x = 0.05; 0.10; 0.15; 0.20, 0.25$* . Trabajo Especial de grado. Universidad del Zulia, 2008.
- [19]. Morales R: *Síntesis y caracterización estructural del sistema $\text{CuGa}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_2$* . Trabajo Especial de grado. Universidad del Zulia, 2006.
- [20]. Mikkelsen, J.C.: *Ternary Phase Relations of the Chalcopyrite Compound CuGaSe* . *J. of Electronic Material*, 10, 541, 1981.
- [21]. T.J. Anderson, O.D. Crisalle, S.S. Li, and P.H. Holloway. *Final Report July 1998–17 October 2001* ;, University of Florida Gainesville, Florida.
- [22]. Pejova.B and Grozdanov. I. *Chemical Deposition and Characterization of Cu_3Se_2 and CuSe Thin Films* *Journal of Solid State Chemistry* 158, 49;54 (2001)
- [23]. Díaz, R., Merino, J. M. Martín, T., Rueda, F., León, M. *An approach to the energy gap determination from the reflectance measurements*. *J. Appl. Phys.* 83 (1), 1998.