

CÁLCULO DE PROPIEDADES DEL CdTe EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA

A. M. Martínez Nagy^{1,2}, S. Jaroszewicz³, R. Faccio⁴; N. Jimenez¹, M. R. Soriano¹ y Alicia Trigubó^{1,2}

1. Dpto. de Ing. Química - Facultad Regional Buenos Aires, Universidad Tecnológica Nacional, Medrano 951, C1179AAQ, CABA, Argentina.

2. CINSO- CITEDEF-MINDEF-CONICET-UNIDEF, J. B. de La Salle 4397, 1603 V. Martelli, Pcia. de Bs. As., Argentina

3. Gerencia de Investigación y Aplicaciones, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Gral. Paz 1499, San Martín, Argentina.

4. Centro NanoMat & Cryssmat-Lab, Facultad de Química, Universidad de la República. Uruguay.

E-mail: mrs@secyt.frba.utn.edu.ar

RESUMEN

1. INTRODUCCIÓN

Se calculan diferentes propiedades del semiconductor CdTe por métodos *ab initio*, la capacidad calorífica a presión y volumen constante, el coeficiente lineal de expansión, el módulo de compresión, la temperatura de Debye y el parámetro de red.

El CdTe, tiene importancia tecnológica debido a la gran variedad de aplicaciones que presenta en la óptica no lineal, en dispositivos fotovoltaicos, y en semiconductores magnéticos diluidos.

2. METODOLOGÍA

Los cálculos a 0K se realizaron con el programa WIEN2k [1], basado en la Teoría de Funcional de la Densidad (DFT) [2-3], que utiliza el método FPAPW+lo. Los potenciales de correlación e intercambio utilizados son: Generalized Gradient approximation (GGA) basados en la parametrización de PBE-GGA por Perdew, Burke and Ernzerhof [4].

Para el cálculo de las propiedades mecánicas en función de la temperatura de los semiconductores de CZT, se utilizó código de GIBBS2 [5-7]. La Ecuación de Estado (EOS) se obtuvo mediante el ajuste de los datos calculados de energía en función del volumen con la ecuación universal de cuarto orden de Birch-Murnaghan:

$$E = E_0 + \frac{3}{8}V_0B_0f^2(9H - 63B'_0 + 143) + 12(B'_0 - 4)f + 12$$

Donde H y f son:

$$H = B_0B'_0 + (B'_0)^2$$

$$f = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]$$

Esta EOS toma la siguiente forma para la energía:

$$E(f) = \sum_{k=0} c_k f^k$$

El estudio de las propiedades térmicas se hizo dentro del modelo de Debye-Grüneisen implementado en el mismo programa, que minimiza la energía libre de Gibbs de no equilibrio.

$$G^*(V; P; T) = E(V) + PV + A_{vib}(\theta(V); T)$$

Donde $E(V)$ es la energía total, A_{vib} es la energía libre de Helmholtz correspondiente a la vibración y $\Theta(V)$ es la temperatura de Debye.

A través del modelo cuasi-armónico de Debye-Grüneisen se calculan las cantidades termodinámicas de compuestos a ciertas presiones y temperaturas a partir de los datos calculados $E-V$ en $T = 0$ y $p = 0$.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Cálculo de las propiedades en función de la temperatura: para CdTe se calculó con el programa GIBBS2: la capacidad calorífica a presión y volumen constante (figuras 1 y 2 respectivamente), el coeficiente linear de expansión térmica (figura 3), la temperatura de Debye (figura 4), el módulo de compresión (figura 5) y el parámetro de red (figura 6).

Capacidad calorífica a presión constante del CdTe, C_p (J/mol*K): el cálculo realizado (Figura 1) coincide con el valor experimental de Wagman et al [7] a partir de 300 K. Por debajo de 300 K el valor calculado da el doble del valor experimental [8, 9]. Se efectuaron mediciones experimentales del C_p del CdTe crecido en el CINSO-CITEDEF-MINDEF-CONICET-UNIDEF, que se realizaron en el EMPA (Material Science & Technology, Ueberlandstrasse 129, CH8600. Dübendorf, Suiza), gracias a la colaboración de la Dra. Myriam Aguirre. El acuerdo entre los cálculos teóricos realizados con el código GIBBS2 (Figura 1) y las mediciones experimentales es satisfactorio (la curva va creciendo desde 53 hasta 54 J/mol.K, entre los 350 y 670 K).

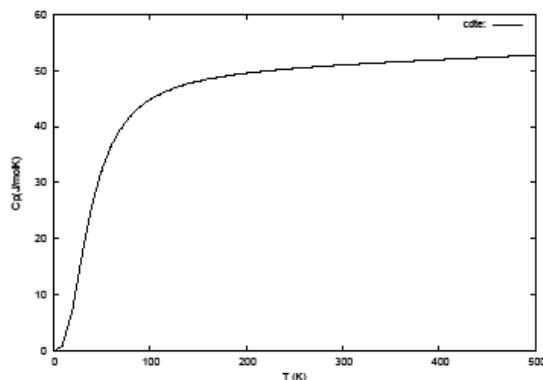


Figura 1. Capacidad calorífica a presión constante del CdTe en función de la temperatura.

Capacidad calorífica a volumen constante del CdTe, C_v (J/mol*K): el C_v calculado parte de 0 K y, crece en forma exponencial hasta llegar a 50 J/molK en 200 K (Figura 2) que coincide con el límite de Dulong Petit [10], a partir de los 200 K crece muy suavemente hasta llegar a 53 J/molK en 500 K.

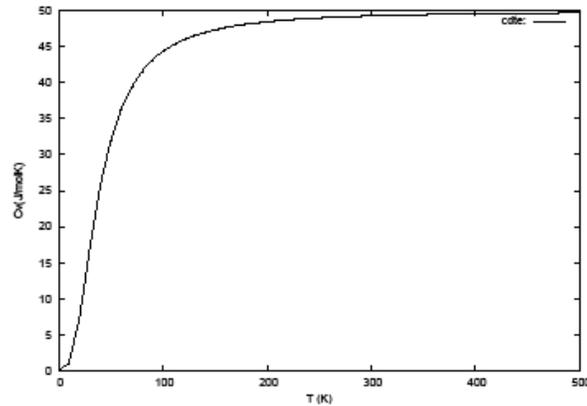


Figura 2. Capacidad calorífica a volumen constante del CdTe en función de la temperatura.

Coefficiente lineal de expansión térmica, $\alpha(1/K)$ del CdTe: la curva calculada (Figura 3) da similar a la medida experimentalmente por Toloukian [11], pero de un orden mayor. Y da del mismo orden que los resultados de Bagot [9] a partir de 400K. Comparados con los datos experimentales referenciados en Zanio [8], en Landolt Börnstein [9] y en Kittel [12] el valor calculado resulta de un orden mayor.

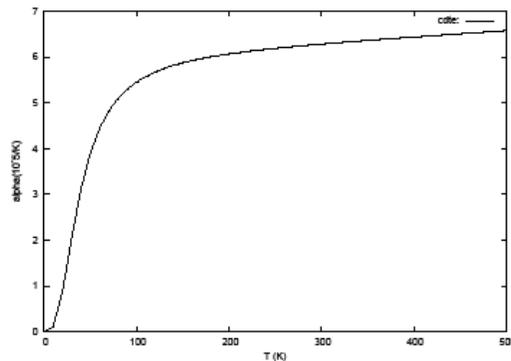


Figura 3. Coeficiente lineal de expansión térmica del CdTe en función de la temperatura.

Temperatura de Debye, θ_D (K): la θ_D del CdTe, se midió experimentalmente en el rango de 0-360K [8, 10]. La curva parte de un valor aproximado de $\theta_D = 160K$, presenta un mínimo en 10K (con $\theta_D = 120K$) y luego crece hasta alcanzar un máximo en 100K (con $\theta_D = 210K$) y finalmente baja en forma suave hasta los 290 K (con $\theta_D = 50K$).

El resultado obtenido a partir del cálculo parte de un valor máximo de $\theta_D = 194,9K$ (Figura 4), no presenta mínimo y la curva tiene una caída más abrupta, descendiendo hasta un valor aproximado de $\theta_D = 187,5K$ a los 260 K. Este resultado es aceptable desde el punto de vista teórico ya que aplicando nuestro código los cálculos de la θ_D dan $\theta_D = 194,9K$ a 0K, mientras que los datos experimentales dan $\theta_D = 158 K$ (a $T = 0 K$). Con respecto a la evolución de ésta con la temperatura existen algunas diferencias con la definición usada por algunos autores y lo que se mide. En el caso del código utilizado la θ_D tiene que ver con un límite de integración de la llamada integral de Debye es por eso que el gráfico no reproduce la curva que se observa en las mediciones de otros autores [11].

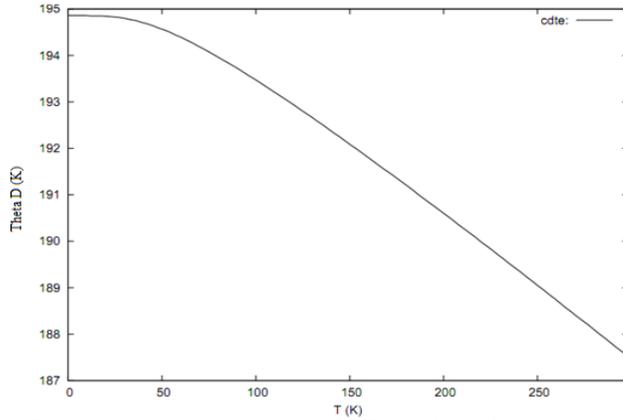


Figura 4. Temperatura de Debye del CdTe en función de la temperatura.

Módulo de compresión del CdTe, B (GPa): el cálculo realizado a 0K (Figura 5) coincide con valores calculados por otros autores (por ejemplo 33,79 y 46,68 [13]; 46,179 [14]) y se acercan bastante bien a los experimentales (39 [10]; 44,5 [10, 15]).

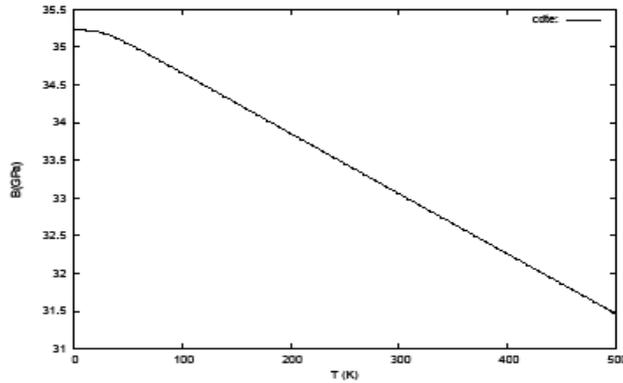


Figura 5. Módulo de compresión del CdTe en función de la temperatura.

Parámetro de red del CdTe, a (Å): el cálculo realizado a 0K (Figura 6) da un valor aproximado de 6,65 Å y a 420 K uno de 6,724 Å. Si se lo compara con datos experimentales, por ejemplo a 20 °C, da un valor de 6,4809 Å [9] y a 420 °C un valor de 6,4955 [9], es decir que aumenta con la temperatura.

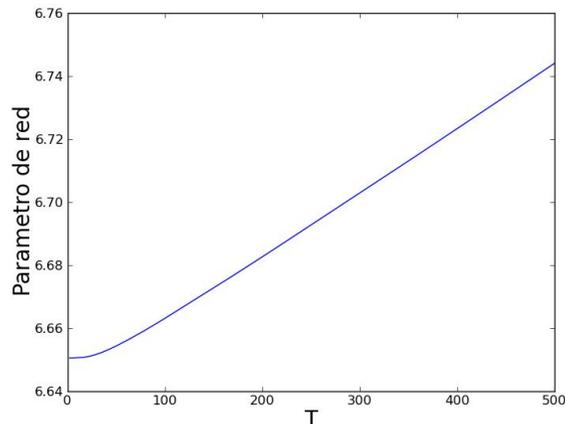


Figura 6. Parámetro de red del CdTe en función de la temperatura.

Si bien en nuestros cálculos se verifica que el parámetro de red del CdTe, aumenta al aumentar la temperatura, su valor es un 2,3 % mayor a 20°C y un 3,6 % mayor a 420°C, que los valores experimentales mencionados.

REFERENCIAS

- [1] P. Blaha, K. Schwartz, G.K.H Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, "WIEN2K, an augmented-plane-wave + local orbitals program for calculating crystal properties", 2001, Techn. Univ. Wien, Viena, Austria.
- [2] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev., Vol. 136 (1964), p. B864-B871.
- [4] P. Perdew, S. Burke, M., Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple", Phys. Rev. Lett., Vol. 77 (1996), p. 3865-3868.
- [5] A. Otero-de-la-Roza, V. Luaña. Comput. Phys. Commun. 182 1708-1720 (2011).
- [6] A. Otero-de-la-Roza, David Abbasi-Pérez, V. Luaña. Comput. Phys. Commun. 182 2232-2248 (2011).
- [7] D.D. Wagman et al., Selected Values of Thermodynamic Properties, National Bureau of Standards Series 270, U.S. Department of Commerce, Wasington, (1968-1971).
- [8] Zanio, K., Cadmium Telluride: Materials Preparation, Physics, Defects, Applications. "Semi-conductors and Semimetals", Vol. 13, Academic Press, 1978.
- [9] Capper (1994). Narrow gap II-VI compounds for optoelectronic and electromagnetic applications. In: Durose K (ed). Trends in structural defects in narrow-gap II-VI semiconductors. Section 11. Chapman&Hall.
- [10] Madelung O, Schulz M and Weiss H (ed) 1982 Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology (Landolt-Börnstein vol 17) (Berlin: Springer).
- [11] Y.S. Toloukian, Series Editor, Thermophysical Properties of Matter, the TPRC data series, IFI/Plenum, New York, 1970.
- [12] MECÁNICA. Berkeley physics course – volumen 1. Charles Kittel, Walter D. Knight, Malvin A. Ruderman. Editorial Reverté SA.(1992).
- [13] A. E. Merad, M.B. Kanoun, G. Merad, J. Cibert, H. Aourag, "Full-potential investigation of the electronic and optical properties of stressed CdTe and ZnTe", Materials Chemistry and Physics, Vol. 92 (2005), p. 333–339.
- [14] S. Lalitha, S. Zh. Karazhanov, P. Ravindran, S. Senthilarasu, R. Sathyamoorthy, J. Janabergenov, Electronic structure, structural and optical properties of thermally evaporated CdTe thin films, Physica B, Vol. 387 (2007), p. 227–238.
- [15] Hellwege K-H and Madelung O (ed) 1982 Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology (Landolt-Börnstein New Series Group III vol 22a) (New York: Springer)