

# Determinación de las funciones dieléctricas del semiconductor $\text{PbI}_2$ .

A. A. Naudi<sup>1</sup> y E.A. Albanesi<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Facultad de Ingeniería, Univ. Nac. de Entre Ríos, 3100 Oro Verde (ER), Argentina.

<sup>2</sup> INTEC-CONICET, Güemes 3450, 3000 Santa Fe, Argentina

Presentamos un estudio de la estructura electrónica y de las funciones dieléctricas del semiconductor ioduro de plomo, basado en cálculos realizados con el método Full Potential Linearized Augmented Plane Waves (FP-LAPW), dentro de la teoría de la funcional densidad (DFT), utilizando para el potencial de intercambio y correlación la aproximación del gradiente generalizado (GGA). Los resultados de la estructura electrónica indican un band gap directo en el borde de la zona de Brillouin correspondiente al eje mayor del cristal hexagonal de este semiconductor. En el entorno de este punto tanto la banda de valencia superior como la banda de conducción inferior tienen un comportamiento parabólico, resultando el tope de la banda de valencia un estado principalmente s-Pb con cierta hibridación p-I. A partir de la estructura de bandas obtenida se encuentran funciones dieléctricas con cierta anisotropía, característica típica de los cristales uniaxiales. Nuestros resultados se muestran satisfactorios al ser comparados con los experimentos existentes, y con los calculados por otros métodos.

We present a study of the electronic structure and the dielectric functions of the lead iodide semiconductor, based on calculations performed with the Full-Potential Linearized Augmented Plane Waves (FP-LAPW) method, within the framework of the density functional theory (DFT) and using the generalized gradient approximation (GGA) for the correlation-exchange potential. Our results for the electronic structure show a direct band gap located at the edge of the Brillouin zone, corresponding to the larger axis of the hexagonal crystal of this semiconductor. In the vicinity of this point, both, the valence band maximum and the conduction band minimum, show a parabolic behavior, resulting the valence band top mainly an s-Pb state with some p-I hybridization. From this band structure we calculate the dielectric functions, which in our calculations present some anisotropy characteristic of the uniaxial crystals. Our results can be satisfactory compared to experimental results and to those obtained by other theoretical methods.

## I. Introducción

El ioduro de plomo es un semiconductor anisotrópico, cuyas propiedades electroópticas fueron estudiadas en décadas anteriores. Los métodos teóricos empleados fueron la aproximación tight-binding<sup>1</sup>, con funciones de onda construidas a partir de las funciones atómicas, el método de pseudopotenciales empíricos (EMP)<sup>2</sup> y el método de combinaciones lineales de orbitales atómicos (LCAO)<sup>3</sup>. Experimentalmente se utilizaron la espectroscopía óptica, fundamentalmente para la medición de absorción y reflectividad<sup>4,5,6</sup>, y puentes capacitivos para la medición de propiedades dieléctricas<sup>7</sup>. En la actualidad hay un resurgimiento en el interés por este material, a partir de la posibilidad de emplearlo como sensor de radiación<sup>6</sup>, presentando ventajas en cuanto a tamaño, costo y eficiencia cuántica respecto a sensores tradicionales. Estas aplicaciones han involucrado nuevos procedimientos experimentales, debido a lo cual, un estudio teórico detallado con métodos modernos, es altamente deseable.

El cristal de  $\text{PbI}_2$  presenta simetría trigonal, con una celda unitaria hexagonal. La celda unitaria contiene una única molécula de ioduro de plomo. Esta estructura presenta un arreglo de los átomos en capas paralelas, donde la interacción dentro de las capas es mucho mayor que entre capas vecinas. A este tipo de estructuras se les llama cuasi-bidimensionales, y es característica de la familia del  $\text{CdI}_2$ <sup>8</sup>.

Los átomos en cada capa no están completamente en

un plano, sino que usualmente presentan un ordenamiento tridimensional. En el caso del ioduro de plomo queda un plano de átomos de plomo entre dos planos (uno por arriba y otro por debajo) de átomos de Iodo. Este conjunto constituye una capa, que resulta ser el bloque constructivo básico del cristal.

En la figura 1 presentamos dos vistas de la celda unitaria del ioduro de plomo.

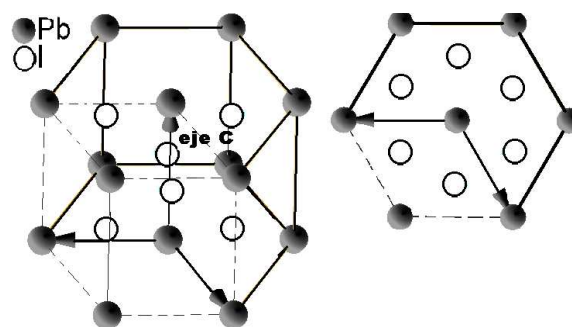


Figura 1: Vistas lateral y superior de la estructura de la celda unitaria del ioduro de plomo. En la vista lateral el eje C corresponde al eje mayor del cristal.

Es de destacar que, a lo largo del eje mayor del cristal, la distancia entre capas vecinas es mucho mayor que la separación entre los planos atómicos dentro de cada capa, siendo el enlace entre capas débil y predominantemente del tipo de Van der Waals. Por otro lado, dentro de cada capa, existen enlaces iónicos o covalentes del tipo usual.

Dos características comunes en toda esta familia de compuestos son el gap de Van der Waals y una fuerte anisotropía estructural, con consecuencias importantes en muchas propiedades macroscópicas. En primera instancia el clivaje es extremadamente fácil en el plano basal del cristal hexagonal, perpendicular al eje mayor, de manera que pueden obtenerse cristales de espesor equivalente a unas pocas celdas unitarias<sup>8</sup>.

En este trabajo presentamos los cálculos realizados de la estructura de bandas y densidades de estados, y de las funciones dieléctricas (parte real e imaginaria), analizando las particularidades de los resultados obtenidos en función de la estructura electrónica, comparando nuestros cálculos con resultados obtenidos tanto experimentalmente, como con otros métodos de cálculo.

## II. Método de cálculo

En el marco de la DFT, utilizamos un método de ondas planas aumentadas y linealizadas (LAPW) en su versión de potencial total (FP) para la modelización del  $\text{PbI}_2$ , tomando la aproximación del Gradiente Generalizado (GGA) para el potencial de intercambio-correlación. Para nuestros cálculos hemos utilizado el paquete WIEN97<sup>9</sup>, que resuelve el sistema de autovalores y autofunciones en forma autoconsistente.

Los cálculos fueron realizados teniendo en cuenta la interacción espín-órbita, fundamentalmente debido a la presencia del átomo de plomo de elevada masa atómica. Se efectuó también un cálculo de bandas sin la interacción espín-órbita a los fines de comparación.

La convergencia del cálculo se estudió comparando la curva de la parte real del tensor dieléctrico complejo para distinta cantidad de puntos K (715, 1255, 1500). Se obtuvo una convergencia adecuada a partir de los 1255 puntos K, por lo que se tomó la cantidad de 1500 puntos para la obtención de los resultados presentados en este trabajo. Para la corrida del cálculo autoconsistente se utilizaron los parámetros con los valores estándares definidos en el programa.

## III. Resultados

### III.1 Estructura electrónica.

En la figura 3 podemos observar la estructura de bandas obtenida considerando la aproximación GGA sin tener en cuenta la interacción espín-órbita, mientras en la figura 4 vemos la estructura de bandas con GGA y considerando la interacción espín-órbita.

En ambos casos aparece un band gap directo en el punto A, ubicado en el borde de la primera zona de Brillouin (BZ) correspondiente al eje mayor del cristal. En el gráfico de bandas, las direcciones  $\Gamma \rightarrow X$  y  $\Gamma \rightarrow Y$  corresponden a los ejes equivalentes x e y del plano basal, y la dirección  $\Gamma \rightarrow Z$  se corresponde con el eje mayor hexagonal. En la figura 1 puede observarse la estructura y las direcciones correspondientes a la BZ del material.

Por efecto de la interacción espín-órbita podemos ver en la figura 4 un desdoblamiento de bandas y un band gap algo menor respecto a la estructura de bandas sin espín-órbita, que se ve en la figura 3.

En el primer caso el band gap de energía es de 1.6 eV, mientras en el segundo caso es cercano a los 2.0 eV. Esta diferencia es esperable, ya que el fuerte aporte de los orbitales p-Pb a la banda de conducción inferior la hacen notablemente sensible al efecto de la interacción espín-órbita, disminuyendo considerablemente su posición en energía.

Estos resultados concuerdan en gran medida con los

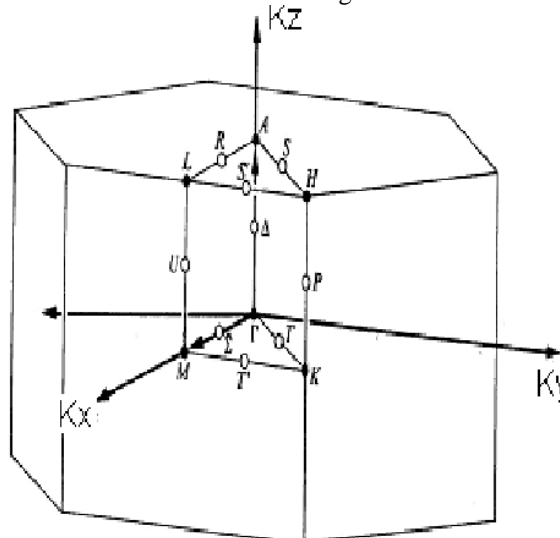


Figura 2: Estructura y direcciones características de la BZ.

obtenidos a través de la aproximación tight-binding, sin considerar la interacción espín-órbita<sup>1</sup>, a través del método del pseudopotencial empírico (EMP) con espín-órbita<sup>2</sup>, y a través de la aproximación LCAO con espín-órbita<sup>3</sup>.

En todos los casos podemos decir que la comparación de la estructura de bandas calculada por otros métodos con la calculada por nosotros es satisfactoria, observándose un band gap directo en el punto A, y con valores cercanos a los 2.0 eV.

A su vez, en todos los cálculos, podemos ver una importante disminución en la movilidad de los portadores de carga en la dirección  $\Gamma \rightarrow Z$  (del punto gamma al A en la celda unitaria), correspondiente al eje mayor del cristal, perpendicular al plano basal. Esto es notorio si lo comparamos con lo que sucede en las direcciones  $\Gamma \rightarrow X$  (del punto gamma al M) y  $\Gamma \rightarrow Y$  (del punto M al K), perpendiculares al eje mayor del cristal, donde las bandas se comportan en forma más parabólica. Esto indica ya un comportamiento anisotrópico del material.

En la figura 5 se establece una comparación entre nuestros cálculos de las densidades de estado (DOS), con la obtenida con el método LCAO<sup>4</sup>, en ambos casos tomando en cuenta la interacción espín-órbita. En dicha comparación se alinearon los espectros con los picos profundos correspondientes al rango energético cercano a los -8 eV que reciben un aporte pronunciado de los estados s-Pb y un aporte menor de los estados p-Pb, s-I y p-I. En la región energética de las bandas de valencia superiores y las bandas de conducción inferiores podemos encontrar cierta similitud entre las densidades de estados calculadas por ambos métodos, aunque en la zona de las bandas de valencia intermedias, cerca de los -5.0 eV, se presenta un comportamiento algo diferente, atribuible

principalmente a la simplificación de la aproximación de vecinos próximos utilizada en el método LCAO<sup>3</sup>.

En la figura 6 se muestran nuestros cálculos de las DOS, con la discriminación de los aportes de los distintos orbitales de cada tipo de átomo.

Observando la misma podemos afirmar que el ramillete de las bandas de valencia superiores, cercanas a la energía de Fermi (tomada como referencia), están conformadas por una hibridación de s-Pb con p-I. En este último caso los aportes  $p_x$  y  $p_y$  se muestran mas importantes que el aporte  $p_z$ . La fuerte contribución s-Pb esta de acuerdo con el comportamiento parabólico de las bandas de valencia superiores en las cercanías del punto A de la zona de Brillouin. Los cálculos con la aproximación tight-binding<sup>1</sup> y con el método del pseudopotencial empírico (EMP)<sup>2</sup> encuentran que la conformación de la banda de valencia superior tiene aproximadamente un 50% de aporte s-Pb. Con la aproximación LCAO<sup>3</sup> se encuentra un aporte de 40% de s-Pb en la mezcla.

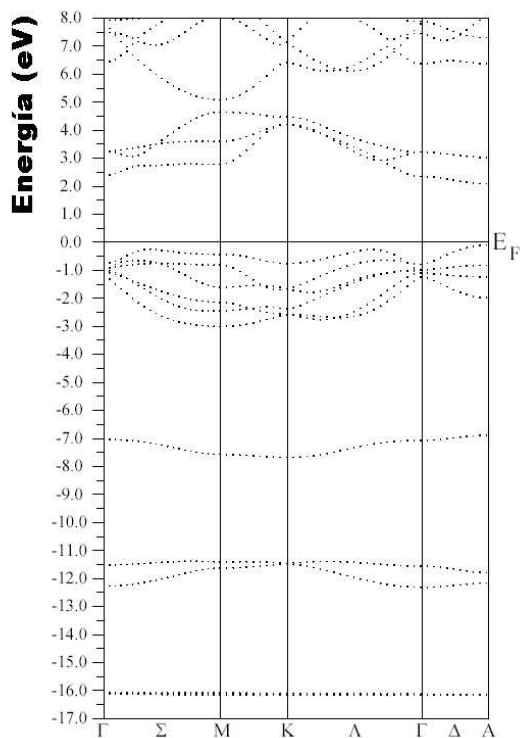


Figura 3: Estructura de bandas según GGA sin spin-órbita.

En cuanto a la banda de conducción inferior podemos decir que en su conformación intervienen orbitales s-I, p-Pb y p-I, siendo el más importante el segundo aporte, con preponderancia de  $p_x$  y  $p_y$  sobre  $p_z$ .

La preponderancia de la contribución p-Pb explicaría el aplanamiento de las bandas de conducción inferiores en las cercanías del punto A. Los cálculos realizados con el método del pseudopotencial empírico (EMP)<sup>2</sup> encuentran que las mismas tienen un comportamiento fundamentalmente p-Pb, lo que es confirmado posteriormente por cálculos de densidades de carga.

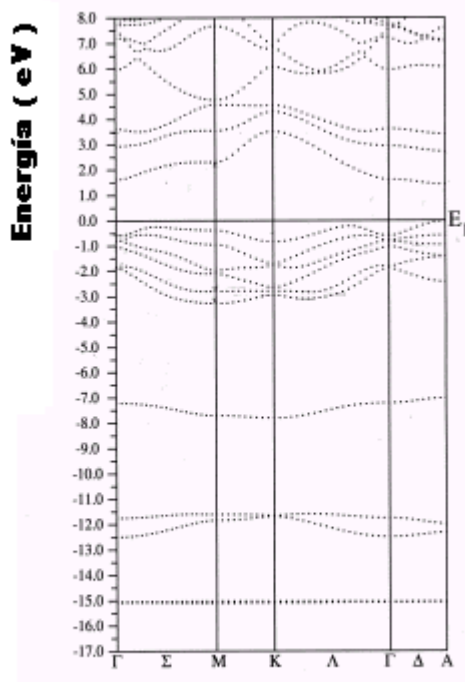


Figura 4: Estructura de bandas según GGA con spin-órbita

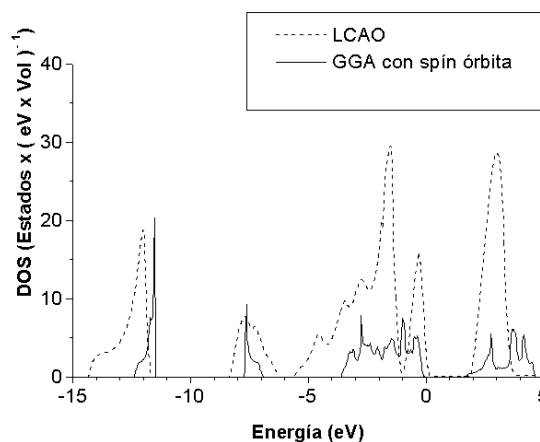


Figura 5: Comparación entre densidades de estados calculada con aproximaciones GGA y LCAO, ambas con spin-órbita.

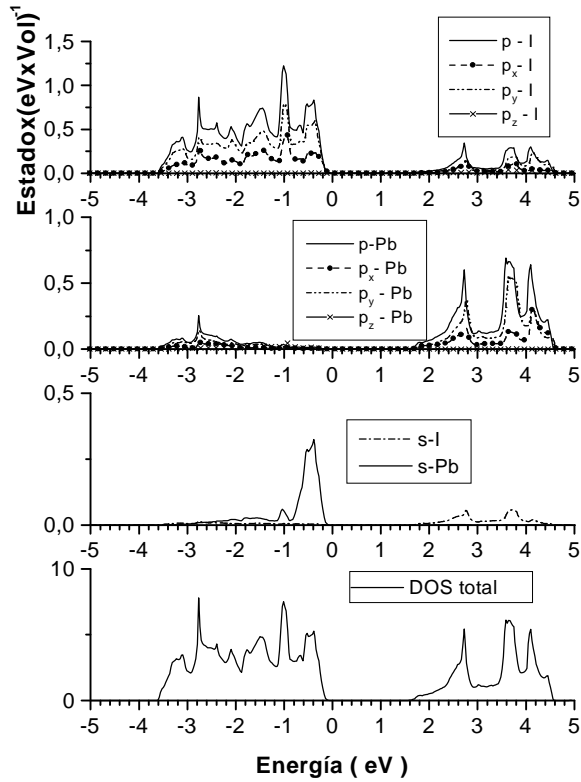


Figura 6: DOS calculada con la aproximación GGA con espín – órbita, y con discriminación del aporte de cada tipo de átomo.

### III.2 Función dieléctrica

Las funciones dieléctricas se calculan con las autofunciones correspondientes al cálculo autoconsistente, calculando el elemento de matriz correspondiente al operador momento dipolar según Ambroch-Draxl y Abt<sup>10</sup>, que para la parte imaginaria del tensor dieléctrico complejo esta dado por:

$$\epsilon_2(\omega)_{\alpha\beta} = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{i,f} \langle f | p_\alpha | i \rangle \langle i | p_\beta | f \rangle w_i (1 - w_f) \delta(E_f - E_i - \omega) d^3k$$

donde  $\langle f | p_j | i \rangle$  es la matriz dipolar, y  $f, i$  son los estados final e inicial respectivamente. Hemos llamado  $w_i$  a la función de distribución de Fermi para el estado  $i$ -ésimo, y  $E_i$  es la energía del electrón en el  $i$ -ésimo estado, siendo  $\alpha$  y  $\beta$  dos cualesquiera de las tres componentes en coordenadas cartesianas. En esta expresión el subíndice 2 hace referencia a la parte imaginaria del complejo  $\epsilon$ .

En la figura 7 se presenta la parte imaginaria de la función dieléctrica compleja del  $\text{PbI}_2$  para radiación incidente con el campo eléctrico polarizado según las direcciones paralela y perpendicular al eje mayor del cristal, calculada con la aproximación GGA, para transiciones interbanda, mientras en la figura 8 se presenta su parte real.

En la parte imaginaria ( $\epsilon_2$ ), se aprecia cierta anisotropía en la respuesta del material según la dirección de polarización de la radiación incidente. En las

direcciones perpendiculares al eje mayor del cristal,  $\Gamma \rightarrow X$  y  $\Gamma \rightarrow Y$  la respuesta es exactamente equivalente, por lo que solo presentamos  $\epsilon_{2xx}$ , mientras que ésta presenta diferencias con la parte imaginaria de la función dieléctrica en la dirección paralela al eje mayor ( $\epsilon_{2zz}$ ). La amplitud del pico ubicado en una energía cercana a los 3.8 eV es notoriamente mayor en la dirección perpendicular al eje mayor ( $\epsilon_{2xx}$ ), mientras en los 4.5 eV se observa un pico de amplitud considerable en la dirección paralela al eje del cristal ( $\epsilon_{2zz}$ ), que está prácticamente ausente en la dirección perpendicular. Por otro lado en el rango de energías entre los picos en 4.5 eV y 4.9 eV se observa un profundo valle en  $\epsilon_{2zz}$ , que no es observado en  $\epsilon_{2xx}$ . Nuevamente, el comportamiento disímil de la función dieléctrica en distintas direcciones deja ver el comportamiento anisotrópico de este semiconductor.

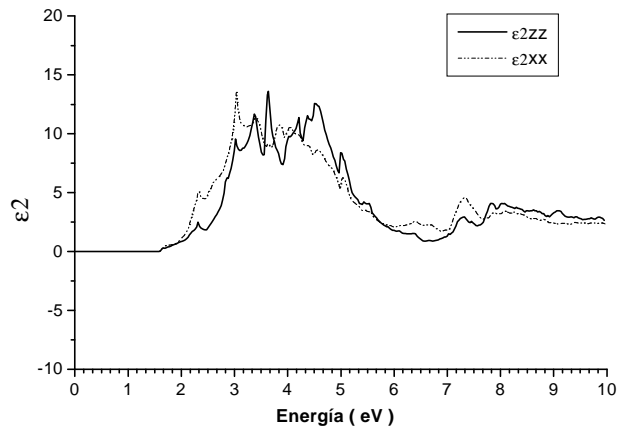


Figura 7: Parte imaginaria de la función dieléctrica calculada del yoduro de plomo.

Además en la parte imaginaria de la función dieléctrica se observa que las principales estructuras de la misma corresponden al rango de frecuencias en que predomina la polarización electrónica, indicando que los principales picos estarían dados por transiciones interbandas. Al respecto, las estructuras agudas en la función dieléctrica (puntos críticos) pueden asociarse a las diferencias energéticas entre las zonas de mayor densidad de estados en las bandas de valencia (picos en las energías del ramillete superior de bandas de valencia) y las primeras bandas de conducción, tal como puede verse en la densidad de estados total de la figura 5.

En cuanto a la parte real de la función dieléctrica podemos destacar que a frecuencias bajas, cercanas a la situación estática, tiene un valor intermedio, cercano a siete. Este valor tiene un alto grado de coincidencia con los valores de  $\epsilon_1$  (6.21) para frecuencias bajas obtenidos experimentalmente por Dugan et al.<sup>7</sup>, indicando el comportamiento poco iónico del material.

Para el resto de las energías no hay hasta el presente mediciones experimentales de las constantes dieléctricas que sean de nuestro conocimiento, por lo que nuestros

cálculos resultan predictivos para este sistema.

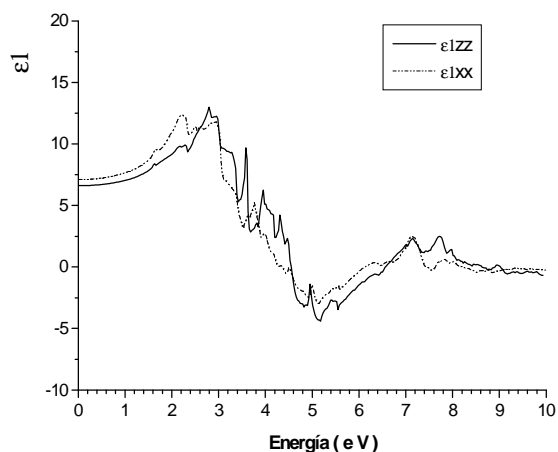


figura 8: Parte real de la función dieléctrica calculada del ioduro de plomo.

#### IV. Conclusiones

Hemos demostrado que para el semiconductor  $\text{PbI}_2$  la interacción spin-órbita introduce cambios significativos en la descripción de la estructura electrónica del material.

También mostramos que para este material, estructurado por capas, la hibridización s-p es clave a la hora de describir la estructura de bandas del material. A su vez el comportamiento de las primeras bandas de conducción está fuertemente determinado por el aporte importante de los orbitales p del plomo.

En la estructura de bandas queda claro que el band gap es directo y su valor (1.6 eV) es cercano al obtenido por otros métodos de cálculo.

Puede verse, del análisis de la estructura de bandas y de la función dieléctrica, que el sistema presenta un comportamiento anisotrópico, siendo diferente su respuesta en las direcciones perpendicular y paralela a la dirección de su eje mayor.

#### Agradecimientos

Agradecemos el apoyo económico brindado por la UNER y el CONICET para la realización de este trabajo

#### Referencias

<sup>1</sup> E. Doni, G. Grosso, and G. Spavieri, *Solid – State Commun* 11, 493 (1972).

<sup>2</sup> I. Ch. Schlüter and M. Schlüter, *Phys. Rev. B.* 9 , 1652 (1974).

<sup>3</sup> J. Bordas, J. Robertson, and A. Jakobsson, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 21, 2607 ( 1978 ).

<sup>4</sup> D. L. Greenaway and R. Nitsche, " Preparation and optical properties of group IV – VI<sub>2</sub> chalcogenides having the  $\text{CdI}_2$  structure ", *J. Phys. Chem. Solids* Vol. 26, 1445-1458 (1965).

<sup>5</sup> Kanad Mallik and T. S. Dhami, *Phys. Rev. B* 58 , 13055 (1998).

<sup>6</sup> Francisco E. G. Guimarães, Érika Regina Manoel, José Ricardo Sabino, and Antonio Carlos Hernandes, *Brazilian Journal of Physics* B 27 , 340 ( 1997 ).

<sup>7</sup> A. E. Dugan, And H. K. Henisch, *J. Phys. Chem. Solids Pergamon Press* B 28, 971 – 976 (1967).

<sup>8</sup> G. Harbeke, and E. Tosatti, *RCA Rev.* B 36, 42 ( 1975 ).

<sup>9</sup> P. Blaha, K. Schwarz, J. Luitz, *Comp. Phys. Commun.* B 59 399 (1990).

<sup>10</sup> C. Ambroch – Draxl and R. Abt, *The calculation of optical properties within WIEN 97*, ICTP Lecture notes, July 1998.