

Estudio de las funciones dieléctricas del semiconductor sulfuro de plomo

E.A. Albanesi^{1,2}, G.H. Repetto², E. Peltzer y Blanca³ y F. Dominguez³

¹INTEC (CONICET), Guemes 3450, 3000 Santa Fe, Argentina.
e-mail: eaa@intec.unl.edu.ar

²Facultad de Ingeniería, UNER, Ruta Pcial. 11, 3100 Oro Verde (ER), Argentina.

³IFLYSIB(CONICETy UNLP)/GEMyD, Facultad de Ingeniería, UNLP, 1900 La Plata (BsAs), Argentina

Hemos calculado la estructura electrónica con la formulación de la funcional densidad, del semiconductor PbS. A partir de ella, calculamos la variación en frecuencia de las funciones dieléctricas en el espectro comprendido entre 0 y 5 eV. Los picos obtenidos, así como la forma general de las curvas correspondientes a las partes real ϵ_1 e imaginaria ϵ_2 , resultan muy bien caracterizados y entendidos en base a los diagramas de bandas y densidades de estados calculados. El espectro dispersivo tiene su punto de inflexión en razonable acuerdo con la energía a la cual la absorción alcanza su máximo y comienza a disminuir, correspondiendo a un comportamiento metálico en el rango de las energías mayores a 3 eV. También presentamos resultados de la reflectividad de este material.

We have performed a calculation of the electronic structure within the density functional formalism, of the semiconductor PbS. From it, the dependence in frequency of the dielectric functions in the range between 0 and 5 eV, is calculated. The peaks, as well as the general shape of the curves corresponding to the real part ϵ_1 and imaginary part ϵ_2 , are very well described and understandable in terms of the calculated bands and density of states. The dispersive spectrum has its point of inflexion in reasonably agreement with the energy where the absorption is maximum, and starts decreasing in a metallic like behavior, for energies higher than 3 eV. Also we present results on the reflectivity of this material.

I. INTRODUCCIÓN

Los materiales pertenecientes a la familia IV-VI, presentan propiedades electrónicas y de transporte atípicos respecto a los convencionales (por ej. los III-V). Estas sales de plomo o calcógenos, tienen alta movilidad de portadores, altas constantes dieléctricas, muy angosto band gap y coeficiente de temperatura positivo, esto es, el band-gap crece al aumentar la temperatura. Las dos últimas propiedades, los hacen particularmente muy adecuados para su utilización en dispositivos electroópticos en el rango de 3-30 μm , correspondiente al infrarrojo medio y lejano. Esto ha generado amplios estudios y desarrollos para su aplicabilidad en la detección de radiación IR, diodos laser, y celdas fotovoltaicas. Estos dispositivos suelen usarse en variadas aplicaciones, desde control de polución atmosférica, diagnóstico médico no invasivo hasta monitoreo industrial. Actualmente, la posibilidad de lograr buenas nanoestructuras conducen a los dispositivos de confinamiento cuántico (QD o pozos cuánticos), en los cuales el PbS se muestra particularmente adecuado para lograr fuerte confinamiento en estructuras relativamente grandes ($\sim 20 \mu\text{m}$) debido a su radio de Bohr¹ extendido, resultando dispositivos operativos en rangos ópticos de importancia tecnológica. Esto ha motivado que se realizaran estudios tanto teóricos como experimentales

sobre las propiedades electrónicas y ópticas de las sales de Pb²⁺, excepto para el sulfuro de plomo, del cual existe escasa información teórica y menos aún experimental.

En este trabajo realizamos un estudio de la estructura electrónica y de las funciones dieléctricas y reflectividad del compuesto PbS, empleado el método Full Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW), dentro de la teoría de la funcional densidad (DFT), en la forma implementada en el código WIEN97.³ Debido a que son sistemas con band gap angosto y a la presencia de elementos pesados, hemos incluido en nuestro estudio la interacción spin-órbita, mejorando la conformación y simetría de las bandas, de particular importancia en la zona donde aparece el band-gap.

II. DISCUSION DE RESULTADOS

La estructura cristalina del compuesto PbS es tipo cloruro de sodio, con dos átomos por celda unitaria. Este tipo de estructura esta formada por enlaces polares, si bien para el presente compuesto, resulta con una mezcla covalente. Hemos usado el valor de la constante de red experimental⁴ de 6,462 Å. La estructura de bandas y densidades de estado fueron calculada en 265 puntos k irreducibles, en la primera zona de Brillouin (BZ).

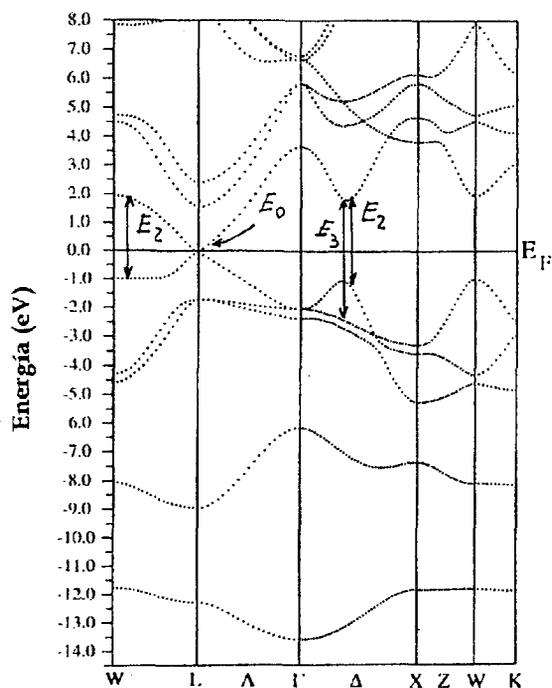


Figura 1: Bandas de energía para el PbS en diversos puntos de la 1ra. zona de Brillouin. Se han marcado posibles transiciones entre bandas, que dan origen a las curvas de parámetros ópticos.

Del diagrama de bandas de energías calculado en la Fig. 1, vemos que la primera banda de energía que aparece, para las energías más profundas, corresponde a una banda tipo *s* proveniente principalmente del anión *S* y una pequeña contribución del estado *s* del *Pb*.

En la Fig. 2 se muestran la densidad de estados (*DOS*) total, y la discriminada por especie atómica y tipo de orbital. Allí puede observarse que esta banda se expande en una región estrecha de energía de 1,75 eV, correspondiendo su pico máximo a -1,80 eV, contribución que proviene prácticamente completa de los estados tipo *s* del *S*. La segunda banda que aparece es un estado L^+_6 y presenta las contribuciones más importantes provenientes de los estados *s* del *Pb*, contribuyendo mínimamente los *p-Pb*. También se observa una pequeña contribución de estados *s* y *p* del anión azufre. Esta banda tiene un ancho total de 2,9 eV, algo mayor que la anterior, correspondiendo el pico máximo a los estados *s-Pb* en -8,38 eV. Siguiendo hacia energías mayores aparece una banda que en el punto *L* es degenerada (L^+_6), rompiendo su degeneración a medida que recorre la dirección Λ hacia el punto Γ . En otros puntos y direcciones de la zona de Brillouin, se mantienen no degeneradas y aumenta la dispersión de estas bandas (ver Fig. 1), que se extiende hasta la energía de Fermi E_F , resultando así ser ésta la banda de valencia propiamente dicha. Esto puede observarse en la Fig. 2, resultando la banda de valencia con un ancho de 5,20 eV

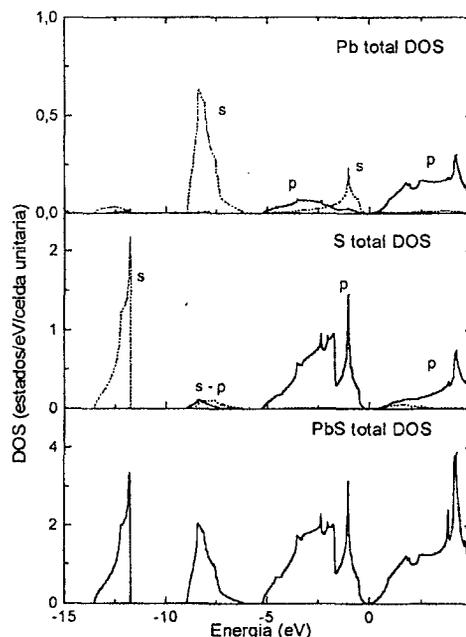


Figura 2: Densidad de estados totales y por átomo para PbS.

Esta banda de valencia proviene de una contribución muy fuerte de los estados *p-S* en toda su extensión, los cuales proveen un pico ensanchado alrededor de los -2,50 eV y uno muy agudo en -1,01 eV. Coincidente con este pico *p-S*, también suma su contribución máxima el estado *s-P*. Si bien esta última contribución es pequeña en relación a la anterior, es muy importante en la determinación del gap, dado que el pequeño hombro que se observa hacia la energía de Fermi es el que forma el borde de valencia del band gap. También se observa una contribución pequeña pero extendida a todo lo ancho de la banda de valencia de los estados tipo *p-P*. En el punto Γ (Fig. 1) se observa el desdoblamiento por spin órbital de las bandas más próximas a E_F , que es de 0,34 eV. De igual modo, el desdoblamiento por spin-órbita en el punto *X* es de 0,30 eV. En la Fig. 1 se ve claramente que el band gap resulta directo y en el punto *L*. El valor del band gap resulta con la conocida subestimación que produce la aproximación de densidad local (*LDA*) en los métodos *ab-initio*, siendo el valor experimental de 0,286 eV, el mayor entre las sales de plomo *IV-VI* (*PbTe*, *PbSe*, *PbS*). En la Fig. 1 se muestran posibles transiciones verticales entre bandas, que dan origen a las propiedades ópticas. Estas se calculan con las autofunciones correspondientes al cálculo autoconsistente, calculando el elemento de matriz correspondientemente al operador momento según Ambroch-Draxl y Abt⁵, que para un sistema con simetría cúbica queda

$$\varepsilon_2(\omega)_j = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{i,f} \left| \langle f | p_j | i \rangle \right|^2 w_i (1 - w_f) \delta(E_j - E_i - \omega) d^3k \quad (1)$$

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 j una cualquiera de las tres componentes en coordenadas cartesianas.

La parte real de la función dieléctrica se obtiene a partir de $\varepsilon_2(\omega)$ usando las relaciones de Kramers-Kronig, en la forma

$$\varepsilon_1(\omega)_j = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')_j}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (2)$$

donde P significa el valor principal de la integral. También hemos calculado la reflectividad $R(\omega)_j$ como

$$R(\omega) = \frac{(n_R(\omega)_j - 1)^2 + k(\omega)_j^2}{(n_R(\omega)_j + 1)^2 + k(\omega)_j^2} \quad (3)$$

donde

$$n_R(\omega)_j = \left(\frac{(\varepsilon_1(\omega)_j^2 + \varepsilon_2(\omega)_j^2)^{1/2} + \varepsilon_1(\omega)_j}{2} \right)^{1/2}$$

y

$$k(\omega)_j = \left(\frac{(\varepsilon_1(\omega)_j^2 + \varepsilon_2(\omega)_j^2)^{1/2} - \varepsilon_1(\omega)_j}{2} \right)^{1/2}$$

La ecuación (1) involucra un barrido en todos los puntos k en la 1ra zona de Brillouin, y para cada uno de ellos, todas las combinaciones de bandas f, i posibles. Esto hace necesario utilizar un muestreo muy exhaustivo de la zona de Brillouin para obtener bien descriptos los picos e intensidades de los parámetros ópticos. En el presente compuesto fue necesario recalcular las funciones de onda en 4020 puntos k del espacio recíproco, utilizados en el cómputo de las expresiones (1) - (3). En las Fig. 3 y 4 mostramos los resultados hasta 5,5 eV, rango de energía en el que se realizan las mediciones experimentales. No obstante, para *PbS* hay muy pocos datos experimentales a los cuales referir nuestros resultados, por lo cual utilizaremos los existentes para las dos restantes sales de plomo *PbTe* y *PbSe*. En la Fig. 3 se muestran las funciones dieléctricas real $\varepsilon_1(\omega)$ e imaginaria $\varepsilon_2(\omega)$. Esta última tiene relación con la pérdida de energía de la radiación incidente, y guarda en su interpretación estrecha relación con el coeficiente de absorción $\alpha(\omega)$ que aparece en la Fig. 4.

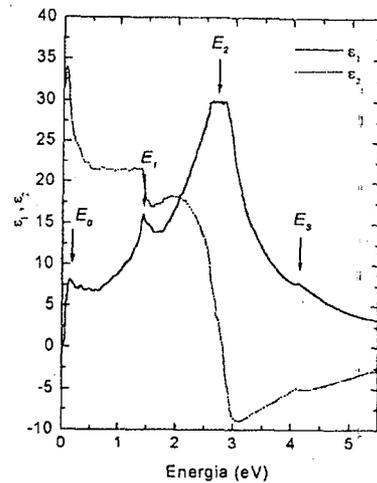


Figura 3: Función dieléctrica para *PbS*, partes real $\varepsilon_1(\omega)$ e imaginaria $\varepsilon_2(\omega)$.

El primer hombro en $\varepsilon_2(\omega)$ se corresponde con la energía del band gap, y en nuestro caso aparece a una energía menor dado la subestimación del band gap ya discutida, por lo que le asignamos el valor experimental de 0,286 eV. Luego la curva continúa creciendo hasta que aparece el primer hombro E_1 claramente visible, a una energía de 1,43 eV. Estas transiciones se originan en transiciones entre las bandas en la dirección $\Sigma(5,6)$ y en parte en $L(5,7)$ (ver Fig. 1), correspondiendo estos últimos principalmente a transiciones entre estados de valencia s - Pb y estados de conducción (p - Pb , algo de p - S).

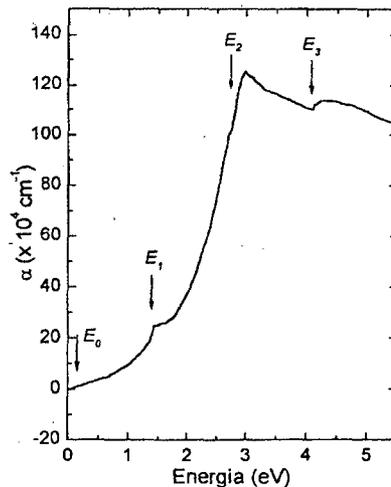


Figura 4: Coeficiente de absorción $\alpha(\omega)$ para *PbS*.

En la Fig. 4 correspondiente al coeficiente de absorción $\alpha(\omega)$, se observa el incremento en su valor,

correspondiente a este pico E_1 , indicando correctamente que a esas energías se incrementa la absorción del material. Luego, la función dieléctrica $\epsilon_2(\omega)$ crece fuertemente hasta formar el pico principal E_2 que resulta bastante simétrico alrededor del valor tope de 2,76 eV. Este pico no obstante tiene una pequeña dispersión que forma una meseta en su parte superior con energías posibles en 2,63 y 2,84 eV. El coeficiente de absorción $\alpha(\omega)$ crece monótona y fuertemente entre E_1 y E_2 con un agudo pico máximo en E_2 . Las contribuciones a E_2 provienen de transiciones en la dirección $Q(5,6)$ y en la transición $\Delta(5,6)$, y corresponde a transiciones entre estados de valencia principalmente $p-S$ (algo de $s-Pb$) y estados de conducción principalmente $p-Pb$ y $p-S$. La Fig. 3 muestra que, luego del pico máximo, $\epsilon_2(\omega)$ decrece uniformemente, presentando un pequeño hombro en 4,12 eV, la mayor energía de transición dentro del rango considerado. Esta transición corresponde a la dirección $\Delta(4,6)$ y en parte a $\Sigma(4,7)$. Las transiciones ocurren entre estados de valencia $p-S$ y estados de conducción principalmente $p-Pb$ y $p-S$. El coeficiente de absorción $\alpha(\omega)$ decrece levemente entre E_2 y E_3 presentando un pico moderado a esta última energía, luego del cual vuelve a decrecer suavemente. La parte real de la función dieléctrica $\epsilon_1(\omega)$, es graficada en la Fig. 3, y muestra sus puntos de inflexión en las energías correspondientes a los picos E_0 a E_3 , dando cuenta de las características no dispersivas del material.

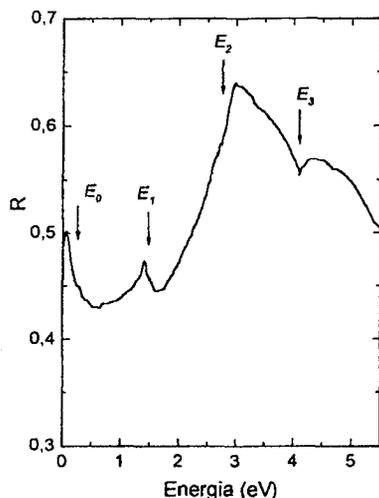


Figura 5: Reflectividad $R(\omega)$ para PbS.

El coeficiente de reflectividad $R(\omega)$ es presentado en la Fig.5, y se muestra acorde a la discusión realizada para $\epsilon_2(\omega)$ y $\alpha(\omega)$, presentando caídas visibles en su valor, a las energías correspondientes a los picos de absorción de la curva del coeficiente $\alpha(\omega)$. La reflectividad máxima calculada es aproximadamente del 65%. Nuestros resultados coinciden muy bien con mediciones existentes de electroabsorción y electrorreflectancia⁶ y las más tradicionales y directas como reflectancia y transmisión⁷.

Mediciones más actuales con las que podemos comparar satisfactoriamente nuestros resultados son de espectroscopía de modulación de longitud de onda⁸ y elipsometría espectroscópica^{9,10}.

III. CONCLUSIONES

Hemos calculado las funciones dieléctricas del semiconductor sulfuro de cobre con un método ab-initio FP-LAPW, e interpretado su comportamiento en base a su estructura de bandas y densidad de estados. Los resultados obtenidos se muestran muy satisfactorios en comparación con mediciones experimentales.

Agradecimientos

Agradecemos el apoyo económico brindado por CONICET para la realización de este trabajo. F. Dominguez agradece su beca Fomec, en el IFLYSIB, UNLP.

REFERENCIAS

- ¹ Al. L. Efros, A.L. Efros, Sov. Phys. Semicond. 16, 772 (1982).
- ² R. Dalven in *Solid State Physics*, vol. 28, (Academic Press, New York, 1973) 179.
- ³ P. Blaha, K. Schwarz, J. Luitz, Viena University of Technology (1997). (Improved and updated version of the WIEN code, published by P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin and S. B. Rickey, Comp. Phys. Commun., 59, 399 (1990).
- ⁴ M. L. Cohen, J., R. Chelikowsky, *Electronic Structure and optical properties of Semiconductors*. (Springer Series in Solid State Sciences, vol. 75, 2nd Edition (Springer-Verlag, Berlin, 1989).
- ⁵ C. Ambroch-Draxl, R. Abt, authors of the code extension for optical properties, in *The calculation of optical properties within WIEN97*, ICTP Lecture notes, July 1998.
- ⁶ D.E. Aspnes, M. Cardona, Phys. Rev. 173, 714 (1968).
- ⁷ M. Cardona, D.L. Greenaway, Phys. Rev. 133, A1685 (1964).
- ⁸ S.E. Khon, P.Y. Yu, Y. Petroff, Y.R. Shen, Y. Tsang, M.L. Cohen, Phys. Rev. B8, 1477 (1973).
- ⁹ N. Suzuki, S. Adachi, J. Appl. Phys. 33, 193 (1994).
- ¹⁰ N. Suzuki, K. Sawai, S. Adachi, J. Appl. Phys. 77, 1249 (1995).