

Parámetros ópticos del compuesto semiconductor PbTe

E.A. Albanesi^{1,2}, V. Gottig² y A.G. Petukhov³

¹INTEC (CONICET-UNL), Guemes 3450, 3000 Santa Fe, Argentina.

e-mail: eaa@intec.unl.edu.ar

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

³SDSMT, Rapid City, SD 57701-3995, USA.

Se presenta un cálculo de las constantes ópticas del compuesto semiconductor PbTe en estructura tipo cloruro de sodio. La estructura electrónica en la que se basa este estudio fue calculada dentro del esquema de aproximación de densidad local como modelo de correlación e intercambio. Hemos calculado la parte imaginaria de la función dieléctrica $\epsilon_2(\omega)$, y a través de la relación de Kramers-Kronig hemos obtenido la parte real $\epsilon_1(\omega)$. Otros parámetros ópticos, como el índice de refracción complejo, el coeficiente de absorción, y también la reflectividad son presentados. Hemos incluido la interacción spin-órbita, la cual conduce a una estructura de picos más rica. Las principales características de los resultados ópticos, que se basan en la estructura de picos observados en las curvas de los parámetros ópticos, pueden ser correlacionados con la estructura de bandas de este compuesto. La comparación con resultados experimentales provenientes de diferentes técnicas experimentales, resulta satisfactoria.

A calculation of the optical constants of the semiconductor compound PbTe in the sodium-chloride structure, is presented. The electronic structure has been obtained in the exchange and correlation local density approximation, and the spin-orbit interaction has been included. We have calculated the imaginary part of the dielectric function $\epsilon_2(\omega)$, and also the real part $\epsilon_1(\omega)$ through the Kramers-Kronig relationship. Also, other optical parameters such as the complex refraction index, the absorption coefficient and the reflectivity are presented. The main features showed by the optical parameter curves, can be understood on the bases of the band structure of this compound, and our results can be satisfactory compared to experimental results.

I. INTRODUCCIÓN

El compuesto *PbTe*, al igual que otras sales de *Pb*, resulta un semiconductor con buen grado de polaridad, cuyas ligaduras se deben en gran medida a fuerzas electrostáticas entre los iones de la red cristalina. Esto se refleja en su estructura cristalina tipo cloruro de sodio.¹

El interés generado por su utilidad en dispositivos para la detección de radiación infrarroja y visible, diodos laser, y celdas fotovoltaicas ha resultado en numerosos estudios tendientes al entendimiento de sus propiedades.² Este es uno de los compuestos típicos de la familia *IV-VI* que presentan propiedades electrónicas y estructurales diferentes de los semiconductores típicos (por ej. los *III-V*), como alta movilidad de portadores, altas constantes dieléctricas, muy angosto band gap y coeficiente de temperatura positivo.

En este trabajo hemos 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 También hemos incluido en los cálculos la interacción spin-órbita.

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. Esta descripción desdobra bandas de energía, que en este caso conducen a un adecuado valor del gap. Estas diferencias

son de importancia en las propiedades ópticas del material, ya que aparecen más cantidad de picos y los mismos resultan más agudos.

Hemos calculado la estructura de bandas, con y sin la interacción spin-órbita, usado en todos los casos el potencial de intercambio-correlación LDA.

II. DISCUSION DE RESULTADOS

La estructura cristalina del compuesto *PbTe* es tipo cloruro de sodio, con dos átomos por celda unitaria. En los cálculos⁴ hemos usado el valor de la constante de red experimental¹ de 6.462 \AA . La estructura de bandas fue calculada en 165 puntos *k* irreducibles, en la primera zona de Brillouin (BZ).

La Fig. 1 muestra las bandas de energía en las direcciones más importantes de la BZ, principalmente los puntos *L*, donde se forma el band gap, y el punto Γ , donde se suele medir el llamado desdoblamiento de spin-órbita, que tiene lugar entre las bandas de valencia de mayor energía. La interacción spin-órbita desdobra las bandas en la zona del borde de valencia. Las bandas se corren levemente hacia energías mayores. A su vez, el desdoblamiento en la bandas de conducción, producen un descenso en los estados de la zona del gap. Como consecuencia de estos efectos, el band-gap resulta mejor descripto. También la

descripción completa de las bandas mejora, y la simetría que corresponde a cada una.

Nuestros resultados muestran que el máximo de la banda de valencia (VBM) resulta un estado L_6^+ , con buen porcentaje de contribución $s-Pb$, apareciendo también otras bandas muy cercanas desdobladas por la interacción spin-órbita.

La siguiente banda que se destaca, más profunda en energía, es la L_6^+ correspondiente a un fuerte estado $s-Pb$. Finalmente se obtiene la banda más profunda en energía, L_6^- , que corresponde principalmente a un estado $s-Te$. Estas dos últimas bandas no se modifican mayormente debido al spin-órbita.

En el punto Γ , tanto la banda de valencia como la de conducción próximas a sus respectivos bordes, se desdoblan respectivamente en dos bandas separadas, con un valor de desdoblamiento de spin-órbita de $1.06 eV$ para

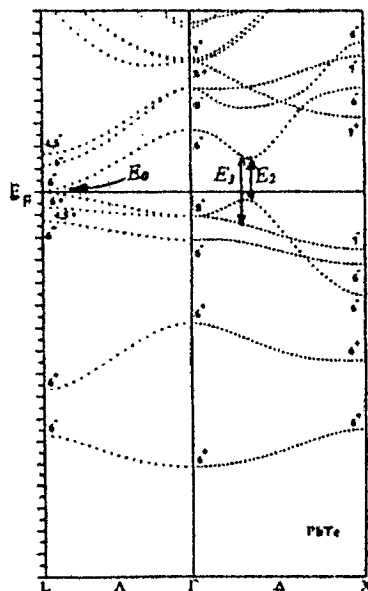


Fig. 1: Diagramas de bandas de energía del compuesto $PbTe$ en las direcciones más relevantes. Se muestran transiciones que dan origen a los picos de la función dieléctrica imaginaria $\epsilon_2(\omega)$.

la banda de valencia, en muy buena coincidencia con el valor experimental⁵ de $1.15 eV$. En el punto X , el desdoblamiento spin-órbita obtenido entre las dos bandas de valencia más próximas al borde es de $0.70 eV$, siendo el valor medido experimentalmente⁵ de $0.9 eV$.

El band gap es directo y aparece en el punto L de la 1ra. Zona de Brillouin. Se forma entre la banda de valencia que tiene principalmente contribuciones s del Pb , y la banda de conducción que resulta tipo p en el cation (Pb) y un poco tipo p,s del anion (Te). Aparecen otro máximo y mínimo secundarios en la dirección Σ ($\Gamma \rightarrow K$) no mostrado en la Fig. 1, alrededor del cual se originan algunas contribuciones posibles a los parámetros ópticos, como se discute en la Sección II.1.

II.1 Parámetros Ópticos

El punto de partida para el cálculo de los parámetros ópticos, es una buena estructura electrónica obtenida autoconsistentemente. Este es un requisito fundamental ya que los parámetros ópticos provenientes de las transiciones entre bandas, involucran elementos de matriz del operador momento, por lo que los resultados varían si las autofunciones utilizadas en los cálculos no fueran suficientemente precisas. Y aún en el caso en que la determinación se llevara a cabo solo con las densidades de estados joint (JDOS) se utilizan también las autofunciones del cálculo de bandas. La inclusión de la interacción spin-órbita es muy importante para determinar las propiedades ópticas de estos materiales, ya que aparece mayor cantidad de picos, y los mismos resultan mejor posicionados en energía.

La expresión de la función dieléctrica imaginaria, es computado por Ambroch-Draxl y Abt⁶ para un sistema con simetría cúbica,

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

En esta expresión, $\langle f | p_j | i \rangle$ es la matriz dipolar, y f, i son los estados final e inicial respectivamente, w_i es la función de distribución de Fermi para el estado i -ésimo, y E_i es la energía del electrón en el i -ésimo estado. Aquí, y en las expresiones que siguen, j denota una cualquiera de las tres componente en coordenadas cartesianas.

La parte real de la función dieléctrica es computada a partir de $\epsilon_2(\omega)$ usando las relaciones de Kramers-Kronig, en la forma

$$\epsilon_1(\omega)_j = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')_j}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$$

donde P significa el valor principal de la integral.

Otros parámetros importantes en la caracterización óptica que también hemos calculado, son el coeficiente de absorción $\alpha(\omega)$ obtenido como⁶

$$\alpha(E)_j = \frac{2\omega}{c} \left(\frac{-\text{Re}(\epsilon(\omega)_j) + |\epsilon(\omega)_j|}{2} \right)^{1/2}$$

y el índice de refracción complejo $\tilde{n}(\omega)_j = n_R(\omega)_j + i k(\omega)_j$, definido en términos del índice de refracción real $n_R(\omega)_j$ como su parte real, y el coeficiente de extinción $k(\omega)_j$ como su parte imaginaria, donde

$$n_R(\omega)_j = \left(\frac{(\epsilon_1(\omega)_j)^2 + \epsilon_2(\omega)_j^2}{2} + \epsilon_1(\omega)_j \right)^{1/2}$$

$$k(\omega)_j = \left(\frac{(\epsilon_1(\omega)_j^2 + \epsilon_2(\omega)_j^2)^{1/2} - \epsilon_1(\omega)_j}{2} \right)^{1/2}$$

Finalmente, calculamos la reflectividad $R(\omega)$, obtenida como

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

Para obtener valores de los parámetros ópticos que puedan compararse también en magnitud con los observados experimentalmente, se debe usar una grilla muy densa de puntos en el espacio k . En este caso se utilizaron 2050 puntos irreducibles en la BZ para obtener convergencia, en los cuales se llevó a cabo la integración usando el método de los tetraedros. De esta manera se suavizan las curvas y se detectan los picos más precisamente.

Nuestros resultados para la parte imaginaria de la función dieléctrica ϵ_2 en el rango de 0 a 5 eV, en el que las mediciones experimentales se llevan a cabo usualmente, resulta una curva que presenta tres picos claramente definidos, y el umbral inicial coincidente con el band gap, valor a partir del cual comienzan a ser posibles las transiciones interbanda en el compuesto semiconductor.

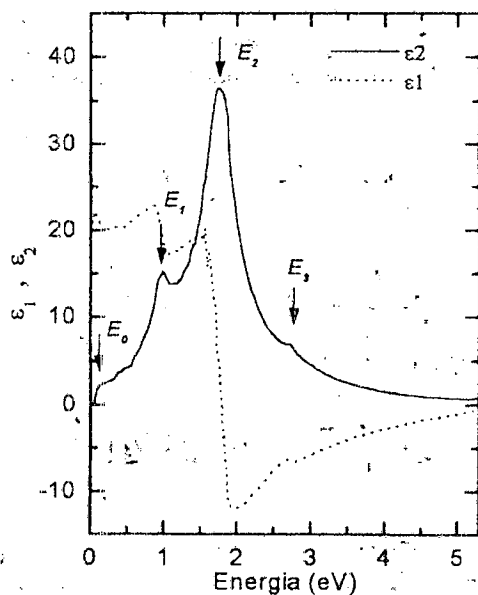


Fig. 2: Partes real $\epsilon_1(\omega)$ e imaginaria $\epsilon_2(\omega)$ de la función dieléctrica calculada para $PbTe$, incluyendo la interacción spin-orbita.

La Fig 2 muestra la función calculada ϵ_2 , la cual muestra el umbral E_0 en 0.15 eV; E_0 es la energía umbral del semiconductor que coincide con el valor del band gap calculado, cuya principal transición asignada es $L(5 \rightarrow 6)$ (numeramos las bandas como usualmente, 1 es la banda s más profunda). Este valor es razonable dentro de la conocida subestimación del valor del band-gap por parte de la LDA, siendo de 0.190 eV su valor experimental² para el compuesto $PbTe$.

Le sigue luego E_1 en 1.00 eV, el primer hombro que aparece en el espectro, el cual se origina en la transición $\Sigma(5 \rightarrow 6)$ [$L(5 \rightarrow 7)$] (Σ es la dirección $\Gamma \rightarrow K$ de la BZ, no mostrada en la Fig.1). Los valores experimentales asignados a este pico varían entre 1.08 eV⁷ a 1.60 eV⁸,

La curva sigue creciendo hasta formar el pico principal E_2 posicionado en 1.75 eV, para el cual se obtiene la magnitud máxima en la curva de ϵ_2 y es llamado pico de reflectividad, el cual presenta cierta estructura fina, $\Delta(5 \rightarrow 6)$ [$\Sigma(5 \rightarrow 7)$]. Los valores experimentales asignados a este pico varían entre 1.98 eV⁹ a 2.02 eV⁷.

Pasado este pico, los valores calculados de ϵ_2 decrecen en energía, apareciendo E_3 en 2.71 eV, el hombro de mayor energía, asignado a $\Delta(4 \rightarrow 6)$ [$\Sigma(4 \rightarrow 7)$]. Los valores experimentales asignados a este pico varían entre 3.25 eV⁷ y 3.5 eV^{8,9}.

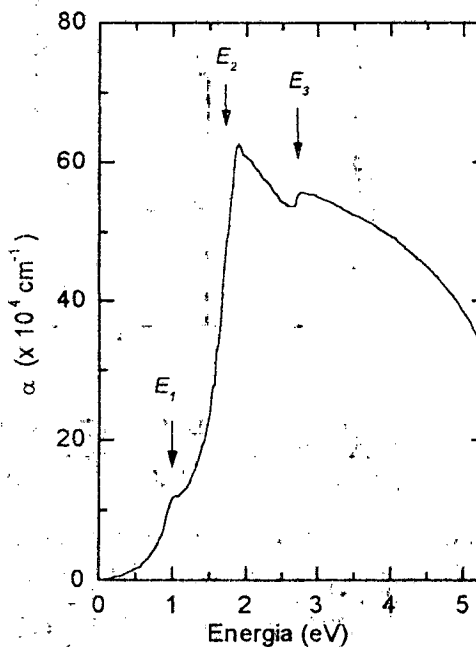


Fig. 3: Coeficiente de absorción $\alpha(\omega)$ calculado en función de la energía, para $PbTe$.

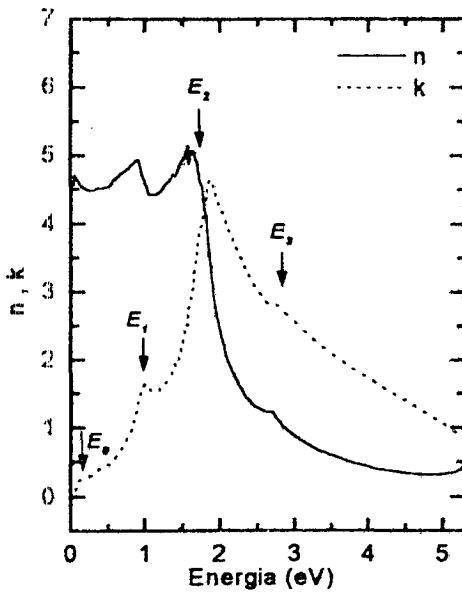


Fig. 4: Variación espectral calculada de las partes real e imaginaria del índice de refracción complejo $\tilde{n}(\omega)$, para $PbTe$.

Para la parte real de la función dieléctrica, la cantidad más importante es el límite a frecuencia cero $\epsilon_1(0)$, a partir de la cual la constante dieléctrica estática puede ser determinada.

Los resultados para $\alpha(\omega)$ son presentados en la Fig. 3, mientras que la variación espectral de $n_R(\omega)$ y $k(\omega)$ es mostrada en la Fig. 4. En la Fig. 5 presentamos los resultados obtenidos para $R(\omega)$.

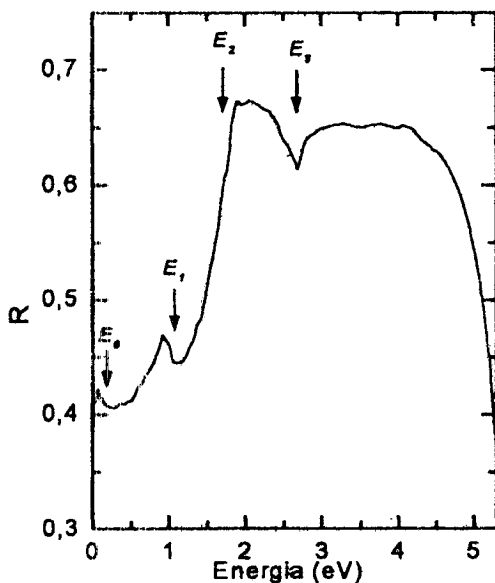


Fig. 5: Reflectividad $R(\omega)$ calculada para $PbTe$.

Nuestros resultados muestran que el coeficiente de absorción α presenta el máximo valor de absorción en la región E_2 . Esta absorción corresponde a la transición entre bandas, que ocurre en esa misma región de energía. Las curvas presentan claramente también los picos correspondientes a las otras transiciones interbandas discutidas, E_1 y E_3 . La variación espectral del coeficiente de extinción k muestra la conocida semejanza con la curva correspondiente a ϵ_2 , y la reflectividad R muestra claramente su disminución para las energías correspondientes a los picos en la curva de absorción. Nuestros resultados muestran buena coincidencia comparados con las curvas experimentales obtenidas con elipsometría espectroscópica⁷, método que presenta la ventaja de medir en forma directa ambas partes, real e imaginaria, de la función dieléctrica. Si bien existe cierta dispersión entre los resultados que se pueden obtener al medir con diferentes técnicas, también obtenemos concordancia con mediciones de espectroscopía de modulación de longitud de onda¹⁰, electroabsorción y electrorreflectancia⁸, y más directas como reflectancia y transmisión⁹.

III. CONCLUSIONES

Hemos presentado un estudio de los parámetros ópticos de la sal de plomo $PbTe$, usando el método FP-LAPW. El estudio ha incluido los efectos de spin-órbita, que resultan fundamentales para lograr describir las mediciones experimentales. Hemos explicado el origen de las principales contribuciones y el comportamiento de los parámetros ópticos, y nuestros resultados pueden ser comparados satisfactoriamente en relación a diversos estudios experimentales.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CONICET apoyo económico para la realización de este trabajo.

REFERENCIAS

- ¹ 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).
- ² R. Dalven in *Solid State Physics*, vol. 28, (Academic Press, New York, 1973) 179.
- ³ P. Blaha, K. Schwarz and 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 E.A. Albanesi, C.M. Okoye, C.O. Rodriguez, E.L. Peltzer y Blanca, A.G. Petukhov, 84a. Reunion Asociacion Fisica Argentina (AFA), Tucuman, Septiembre 1999.

⁵ T. Grandke, L. Levy, and M. Cardona, *Phys. Rev. B*18, 3847 (1978).

⁶ C. Ambroch-Draxl and R. Abt, authors of the code extension for optical properties, in *The calculation of optical properties within WIEN97*, ICTP Lecture notes, July 1998.

⁷ N. Suzuki, and S. Adachi, *J. Appl. Phys.* 33, 193 (1994).

⁸ D.E. Aspnes and M. Cardona, *Phys. Rev.* 173, 714 (1968).

⁹ M. Cardona and D. L. Greenaway, *Phys. Rev.* 133, A1685 (1964).

¹⁰ S.E. Kohn, P.Y. Yu, Y. Petroff, Y.R. Shen, Y. Tsang and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B*8, 1477 (1973).