Ciencia, Docencia y Tecnología Suplemento
Vol. 2 | Nº 2 (2012) ISSN 2250-4559

PID 6071

Modelado de materiales para aplicaciones en Bioingeniería

Albanesi, Eduardo A.; Makinistian, Leonardo; Naudi, Andrés A.

Autores: Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Entre Ríos
Contacto: eaa@santafe-conicet.gov.ar

Resumen
Hemos estudiado computacionalmente las propiedades electrónicas y ópticas de los compuestos semiconductores IV-VI PbS, PbSe y PbTe (cúbicos) y GeS, GeSe (ortorrómbicos), y del In_4Se_3. Estos compuestos son de interés en el desarrollo de dispositivos opto-electrónicos como sensores, celdas fotovoltaicas, y diodos láser, que a su vez tienen una amplia aplicación en tecnología médica y en la industria. También estudiamos el efecto de impurezas en CsCl, en la absorción óptica en films delgados con estrés residual. También hemos modelado las propiedades electrónicas y ópticas de los materiales semiconductores de band gap ancho PbI_2 y ZnO. El primero puede ser utilizado como sensor de radiación de altas energías en equipamiento biomédico de rayos X y gamma. El ZnO presenta importantes características de piezoelectricidad y resulta biocompatible, lo que permitirían utilizarlo en bioimplantes.

Palabras clave: modelado computacional de materiales, propiedades electroópticas de semiconductores, sensores de infrarrojo, sensores de rayos X

Modeling of materials for aplications in Bioengineering*

Abstract
We performed computational modeling of the electronic and optical properties of the IV-VI semiconducting compounds PbS, PbSe, and PbTe (cubic), and GeS, and GeSe (orthorhombic), and of In_4Se_3. All these compounds are of interest to the development of opto-electronic devices such as sensors, photovoltaic cells, and laser diodes, which in turn have an extensive use in industrial and medical technology. We also studied the effect of impurities en CsCl, contributing to the comprehension of experimental results of the optical absorption in thin films with residual stress. We also modeled the electronic and optical properties of the wide band-gap semiconductor materials PbI_2 and ZnO. The former can be used as high energy radiation sensor in X-ray and gamma biomedical equipments. The ZnO shows important piezoelectric and biocompatibility properties, making it a good option for applications in bioimplant.

Keywords: computational modeling of materials, electro-optical properties of semiconductors, infrared sensors, X-ray sensors

I. Introducción

Una de las ramas de la física que mayor desarrollo ha tenido en los últimos 60 años es la Física de la Materia Condensada, que se ocupa de las diversas propiedades de sólidos y líquidos. En particular, la Física del Estado Sólido ha tenido una influencia notable en la Historia reciente, dado que es el fundamento de la revolución tecnológica que protagonizaron –y siguen protagonizando- los sistemas electrónicos, con las computadoras, quizá, siendo el ejemplo por antonomasia.

Desde su surgimiento hasta la actualidad (y aún con vigencia hacia el futuro cercano), los sistemas electrónicos se basaron en las propiedades de una gran familia de materiales que, por sus propiedades eléctricas, se llaman *semiconductores.* Cada material semiconductor es en sí un sistema físico de una enorme riqueza: teórico/básica por la complejidad de las dinámicas intrínsecas que rigen su comportamiento como un todo, y tecnológica, por la diversidad de propiedades que presenta (propiedades mecánicas, eléctricas, electrónicas, ópticas, magnéticas, etc., o combinadas: piezo-eléctricas, magnetoestrictivas, magneto-electrónicas, etc.).

Nuestro trabajo se basó, fundamentalmente, en el modelado computacional de las propiedades electrónicas y ópticas de algunos semiconductores de la familia de los IV-VI: PbS, PbSe y PbTe (cúbicos), y GeS y GeSe (ortorrómbicos)-, y el In_4Se_3. Como producción suplementaria a nuestro trabajo con esos semiconductores, aportamos, mediante la ejecución de cálculos de impurezas en el material aislador CsCl, a la interpretación de los resultados de un grupo experimental que nos invito a colaborar a tal efecto. Para todos nuestros cálculos, utilizamos un abordaje de modelado *Full-Potential Linearized Augmented Plane Waves (*FP-LAPW*)* -potencial total y ondas planas linealizadas y aumentadas-, dentro del marco de la teoría de la funcional densidad (DFT), implementado en el software denominado WIEN2k (Schwarz *et al.*, 2002).

Los semiconductores IV-VI son aptos para la fabricación de dispositivos sensores de radiación en los rangos infrarrojo y visible, celdas fotovoltaicas, y diodos láser; y el In_4Se_3 se estudia actualmente para la conversión de energía térmica residual en energía eléctrica útil. Por su parte, los films delgados de CsCl se han utilizado en una etapa de la fabricación de circuitos integrados.

Otros semiconductores muy importantes por sus potenciales aplicaciones a temperatura ambiente, son los denominados de band-gap ancho, que permiten operar a altas energías, del orden de rayos X y gamma. Existe un gran interés en desarrollar dispositivos con materiales que operen en este rango energético a temperatura ambiente. Un candidato muy promisorio es el di-ioduro de plomo (PbI_2), y con algunas variantes el óxido de zinc (ZnO). La elección de estos materiales se fundamentó en la aplicabilidad de los mismos en el campo de la Bioingeniería. Existen estudios experimentales previos que muestran para el ioduro de plomo un rango de operación que alcanza las altas energías (rayos X y gamma), lo que lo hace apto para ser utilizado como sensor de radiación. Estos sensores de radiación de altas energías, construidos en base a materiales semiconductores presentan ventajas en cuanto a tamaño, costo y eficiencia cuántica respecto a los sensores tradicionales de silicio o arseniuro de galio. El PbI_2 fue estudiado en décadas anteriores mediante diversos métodos teóricos entre los que podemos mencionar: la aproximación tigth-binding con funciones de onda construidas a partir de funciones atómicas, el método de pseudopotenciales empíricos (

EMP), el método de combinaciones lineales de orbitales atómicos (LCAO) y el método full-potential linear muffin-tin-orbital (LMTO).

En las últimas décadas ha resurgido el interés por las propiedades de este semiconductor, dado su potencialidad de aplicación, lo que ha involucrado nuevos procedimientos de tipo experimental para su estudio, entre los que se pueden mencionar la espectroscopia óptica, fundamentalmente para la medición de absorción y reflectividad; puentes capacitivos de alta precisión; así como elipsometría para la medición de las propiedades dieléctricas. Incluso, recientemente, su band gap energético fue determinado por espectroscopia fotoacústica. Sin embargo, trabajos experimentales realizados con distintas técnicas en los últimos años muestran algunas controversias en los resultados, referidos fundamentalmente, a las propiedades ópticas, por lo que se hace altamente deseable un estudio teórico detallado a partir de la utilización de métodos modernos, tendientes a facilitar el entendimiento de la performance de este tipo de detectores, basada en sus propiedades electrónicas y ópticas. Como parte de este proyecto hemos realizado, en una primera etapa, un estudio de la estructura cristalina, la estructura de bandas, la densidad de estados y la función dieléctrica compleja del PbI_2. A partir del conocimiento del comportamiento de estas funciones se calcularon los parámetros ópticos como las partes real (n) e imaginaria (k) del índice de refracción complejo, el coeficiente de absorción (α) y el coeficiente de reflectividad (R).

El ZnO, por su parte, es un compuesto cuya estructura se modifica al cambiar las condiciones de presión a la que se encuentra sometido. Estos cambios estructurales traen aparejados cambios en el comportamiento electrónico, lo que lo hace un material de interés a la hora de pensar en el aprovechamiento de la piezoelectricidad. Asimismo, tiene una enorme importancia en bioingeniería debido a la alta biocompatibilidad que presenta. Dentro de este proyecto hemos realizado un trabajo que comprende un estudio desde primeros principios de la energía total correspondiente a la fase de equilibrio, comparándola con la que se obtiene para las diversas posibilidades a mayores presiones. Determinamos también propiedades estructurales como parámetros de red de equilibrio y módulo de bulk, para diferentes fases cristalinas, así como las propiedades electrónicas en cada caso, prestando especial interés a los cambios en las mismas relacionados a cambios en la estructura cristalina del material.

II. Desarrollo

II.1. Propiedades electroópticas de compuestos IV-VI

Los materiales IV-VI son una familia de semiconductores que presentan interés para la fabricación de celdas fotovoltaicas, dispositivos de corte, y láseres infrarrojos. Entre ellos, las sales cúbicas de plomo han sido estudiadas exhaustivamente, mientras que los sistemas ortorrómbicos, por presentar mayores dificultades a nivel experimental y teórico, han recibido relativamente menos atención. A continuación, presentamos nuestro trabajo sobre estos compuestos.

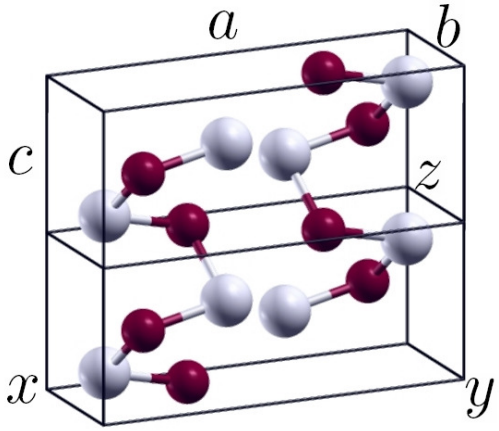
II.2. Compuestos semiconductores IV-VI cúbicos: PbS, PbSe y PbTe

Realizamos cálculos y análisis de todas las funciones ópticas correspondientes a los tres compuestos mencionados. Este es un estudio completamente *ab-initio* de los compuestos semiconductores PbS, PbSe y PbTe, cuya estructura cristalina es cúbica centrada en las caras (*fcc)*. Hemos utilizado un método FP-LAPW en las aproximaciones de intercambio: aproximación de densidad local (LDA) y aproximación de gradientes generalizados (GGA). El estudio incluyó los efectos de la interacción *spin*-órbita cuya presencia resulta de fundamental importancia para obtener una adecuada estructura de bandas, y a partir de ella, funciones ópticas correctas. Con LDA obtuvimos resultados aceptables en la descripción general de los espectros, pero debido a su conocida subestimación de los *band gaps*, las transiciones interbandas características ocurren a menores energías que los picos experimentales. Una manera usual de mejorar esto es corrigiendo el *band gap* con el denominado "*scissor operator*", que significa agregar una constante de energía al *band gap* para ajustar los valores experimentales. Nuestros cálculos con GGA producen la misma mejora sin la necesidad de ninguna corrección empírica como la mencionada. También hemos explicado el origen de las principales contribuciones y el comportamiento de las funciones ópticas, pudiendo comparar satisfactoriamente nuestros resultados con los estudios experimentales existentes, discutiendo también la dispersión que existe entre los experimentos realizados con diferentes técnicas. Nuestros cálculos con GGA de la constante dieléctrica estática son muy satisfactorios, mientras que LDA da cierta sobreestimación, principalmente para PbTe. También hemos discutido los efectos que la inclusión del campo local y la interacción electrón-hueco (excitón) producirían en nuestros resultados. Éstos suelen calcularse en sistemas III-V, con técnicas de muchos cuerpos, y consideramos que aunque se prevé un efecto pequeño, podría ser interesante testearlos con un cálculo formal en los materiales IV-VI, considerando las diferencias en comportamiento que éstos presentan respecto a los mencionados III-V.

II.3. Compuestos semiconductores IV-VI ortorrómbicos GeS y GeSe

En un principio, la mayor parte de nuestro trabajo realizado con esta sub-familia de semiconductores, se concentró en el Sulfuro de Germanio (GeS), ver **Figura 1**. Extendimos nuestro tratamiento también al GeSe, para ir completando un estudio teórico actualizado de esta sub-familia de compuestos. Éste, al igual que el GeS, se trata de un compuesto binario que forma una doble bicapa en la celda unitaria, paralela a la dirección del máximo parámetro de red. Los estudios encontrados en la literatura sobre el GeSe son ligeramente menos abundantes que los del GeS y, para el caso de aquel (y a diferencia de con el GeS), no encontramos informes contradictorios acerca de la naturaleza (si directo o indirecto) y la localización del *band gap* en el espacio recíproco, llamado zona de Brillouin (BZ).

Figura 1: La celda unitaria del sulfuro de Germanio (GeS). Los otros tres IV-VI ortorrómbicos corresponden al mismo grupo espacial (*Pmna*) y sus celdas son muy similares a la del GeS.

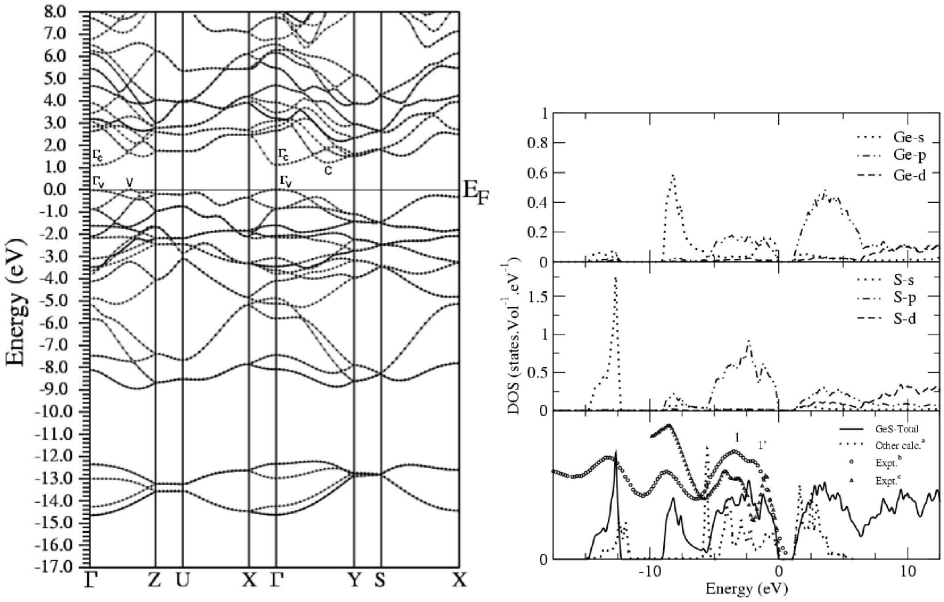


Una vez obtenida de la literatura la información acerca de la estructura del GeSe (representada también por la **Figura 1**), se realizaron cálculos autoconsistentes, de bandas, de densidades de estados y de propiedades ópticas; con y sin la interacción *spin*-órbita y utilizando las aproximaciones LDA y GGA para el potencial de intercambio-correlación. Respecto a la interacción *spin*-órbita, ésta no modificó substancialmente los resultados, excepto en el caso del coeficiente de absorción, en el que aparecieron diferencias no despreciables entre los cálculos con y sin *spin*-órbita. Detenidos en el hecho de que las diferencias aparecían sólo en el coeficiente de absorción, analizamos la situación, logrando, finalmente, encontrar una explicación sencilla de este hecho. En la comparación de las aproximaciones LDA y GGA, al igual que con el GeS, no dimos con la usual mejora de la aproximación GGA respecto a la LDA.

Dado que las técnicas utilizadas para estudiar ambos compuestos (GeS y GeSe) fueron las mismas, pero que los resultados para el GeS presentaron el atractivo extra de la multiplicidad de posibles *gaps*, a continuación reportamos en detalle nuestros hallazgos sobre el GeS, remitiendo al lector a (**Makinistian y Albanesi**, 2007), para detalles adicionales sobre el GeSe.

Nuestros cálculos de bandas de energía del GeS presentaron múltiples puntos críticos (mínimos de la banda de conducción y máximos de la de valencia, ver **Figura 2**) que podrían competir por la definición del *band gap*, dando saltos de amplitudes muy similares en energías. Estos resultados explicaron la diversidad en los resultados experimentales para el GeS.

Figura 2: A la izquierda, bandas de energía del GeS. En líneas continuas con la interacción spin-órbita incluida, en líneas punteadas sin dicha interacción. A la derecha, densidad de estados resuelta en orbitales (*s*, *p* y *d*, primeros dos gráficos superiores) y total, comparada con resultados experimentales (gráfico inferior). Ref[a] (**Gashimzade** *et al.*, 1992), Ref[b] (**Shalvoy** *et al.*, 1977), Ref[c] (**Taniguchi** *et al.*, 1990).



Nuestras densidades de estados (**Figura 2**) explican el origen de los picos de la parte imaginaria de la función dieléctrica, que a su vez, da origen al resto de las propiedades ópticas (discutidas más abajo). A pesar de diferir sensiblemente con cálculos previos realizados por el método de Combinación Lineal de Orbitales Atómicos (LCAO), nuestras densidades de estado están en excelente acuerdo con densidades de estado experimentales, lo cual establece fuertemente lo correcto de nuestros cálculos. De las bandas y las densidades de estados, queda clara la fuerte hibridización de estados en la banda de valencia; en particular, es notable un significativo aporte del orbital *s* del Ge al tope de la banda de valencia, que en nuestro conocimiento, no había sido reportado previamente.

Respecto a las propiedades ópticas (ver **Figuras 3** y **4**), a partir de la parte imaginaria de la función dieléctrica, calculamos su parte real, las partes real (índice de refracción) e imaginaria (índice de extinción) del índice de refracción complejo, el coeficiente de reflectividad y el de absorción. Cotejamos con curvas experimentales (cuando éstas existen en la literatura) e identificamos estructuras principales. También hicimos un pormenorizado estudio de las posibles transiciones interbanda que podrían dar origen a las funciones ópticas calculadas.

Figura 3: Función dieléctrica (izq.) e índice de refracción (der.) del GeS. Ref[a] (**Wiley** *et al.*, 1976), Ref[b] (**Eymard** y Otto, 1977), Ref[c] (**Logothetidis** *et al.*, 1985).

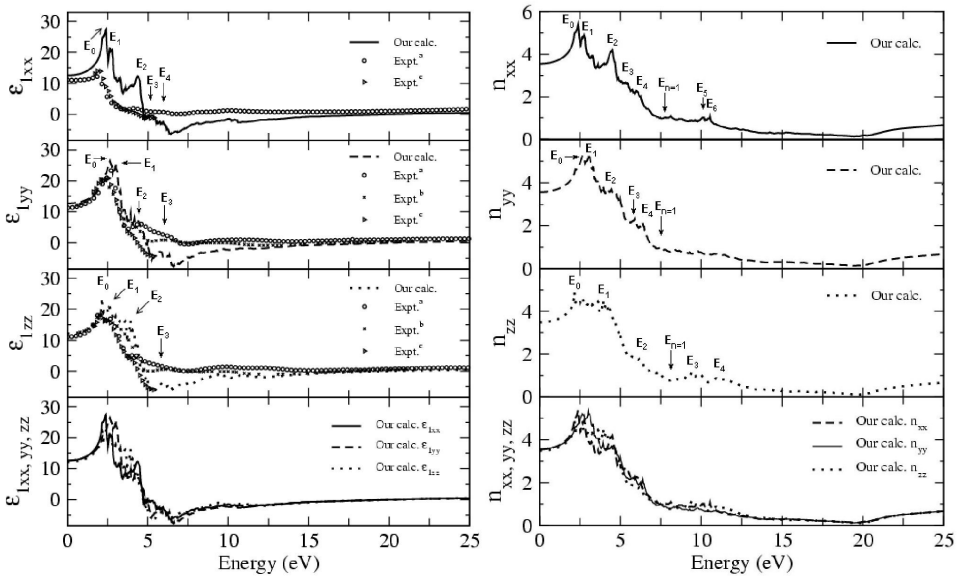
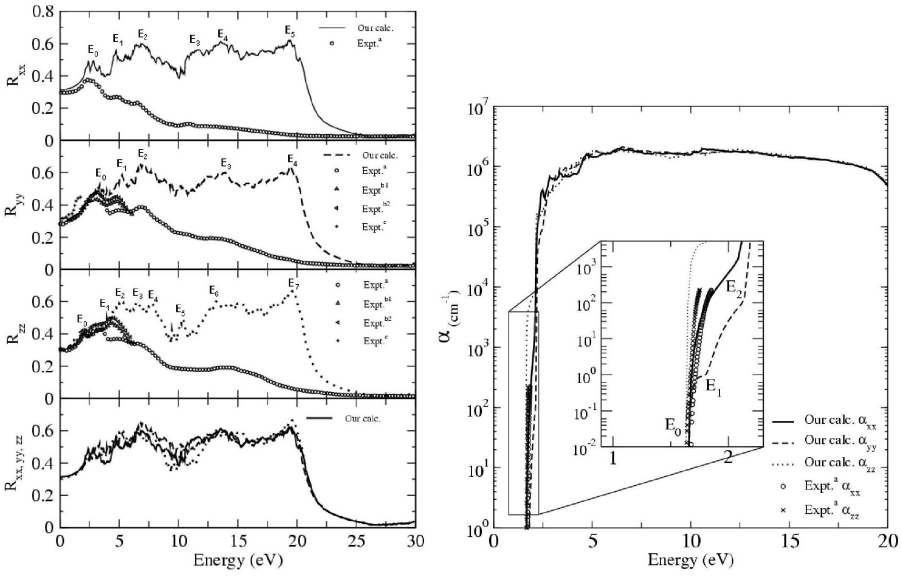


Figura 4: Reflectividad del GeS (izq.), Ref[a] (**Wiley** *et al.*, 1976), Ref[b1,2] (**Eymard y Otto**, 1977), Ref[c] (**Elkorashy**, 1988). Coeficiente de absorción del GeS (der.), Ref[a] (**Elkorashy**, 1988).



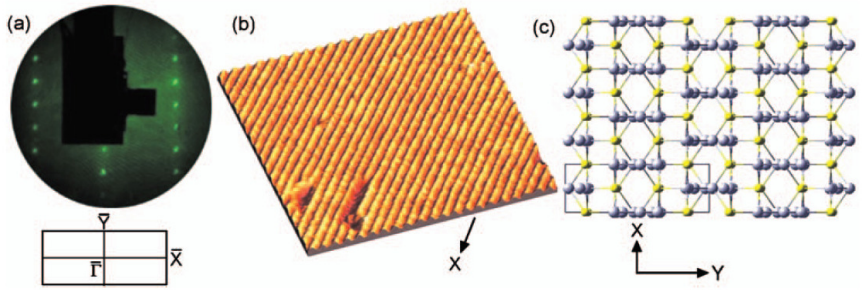
Del estudio de los espectros ópticos queda evidenciada la fuerte anisotropía del comportamiento óptico del cristal del GeS, en correspondencia con su anisotropía

estructural. A pesar de esto, es interesante notar que en las curvas ópticas, dentro de lo que es un comportamiento general fuertemente anisotrópico, aparecen alternadas regiones en donde un mismo parámetro (por ejemplo, la reflectividad) para dos de los tres, o los tres ejes del cristal, vale aproximadamente lo mismo. Esto es, que existen rangos de isotropía bidimensional y tridimensional intercalados con el comportamiento anisotrópico general. Vale mencionar que los "rangos isotrópicos" para distintos parámetros (por ejemplo el coeficiente de extinción y la parte real de la función dieléctrica) no son necesariamente los mismos. Creemos que esta característica del GeS de poder funcionar como un material uni-, bi- o tridimensional (según el parámetro con el que se esté tratando y el rango del espectro electromagnético con el que se lo esté iluminando), es una ventaja potencialmente aprovechable en el diseño de sensores de radiación con propiedades de discriminación direccional.

II.4. Compuesto en capas In_4Se_3

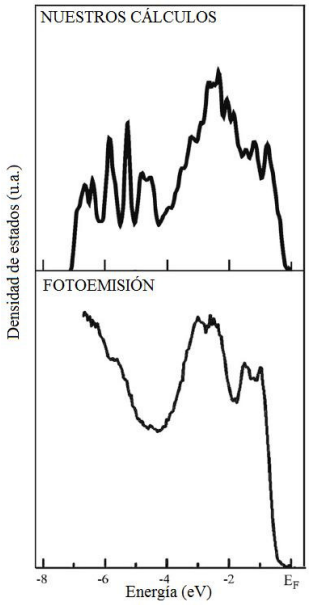
Este compuesto tiene una estructura en capas que sugiere la ausencia de dispersión de las bandas de energía en la dirección perpendicular a las mismas. Esta cualidad es de interés dado que los semiconductores de *band gap* angosto, como el In_4Se_3, se utilizan como espaciadores en dispositivos multicapas. Trabajando en colaboración con un grupo de la Universidad de Nebraska, EE.UU., pudimos realizar un estudio teórico-experimental del material (**Liu** *et al.*, 2008). La **Figura 5** muestra distintas representaciones de la estructura del In_4Se_3.

Figura 5: Estructura cristalina del In_4Se_3. a) Imagen de Difracción de Electrones de Baja Energía (LEED); b) imagen de 36 x 36 nm^2 de Microscopía de efecto Túnel (STM); c) esquema de la cara (100) del cristal, abajo a la izquierda se indica la celda unitaria.



Nuestros cálculos de densidades de estados (DOS) (ver **Figura 6**) coincidieron satisfactoriamente con la curva experimental de fotoemisión, permitiendo discernir, por medio de nuestros cálculos, las distintas contribuciones orbitales a la DOS total medida (el tope de la banda de valencia está formado fundamentalmente por electrones *p* de los átomos de Selenio, y en menor medida electrones *s* de los átomos de Indio). Además, comprobamos teórica y experimentalmente una dispersión de las bandas de energía (~300 meV) en la dirección normal a la de clivaje, indicando interacción no despreciable entre las capas del material.

Figura 6: Densidades de estado de la banda de valencia: calculadas (arriba) y medidas por fotoemisión (abajo)



II.5. Vacancias de Cl en films delgados de cloruro de Cesio (ClCs)

El haluro alcalino CsCl es un material aislador que fue de gran interés hace algunas décadas por la sencillez de su cristalografía y por su estructura de bandas, y recientemente volvió a atraer la atención dado que su alta solubilidad lo hace apto para ser depositado en forma de láminas (*films*) delgadas y utilizado durante la fabricación de circuitos integrados.

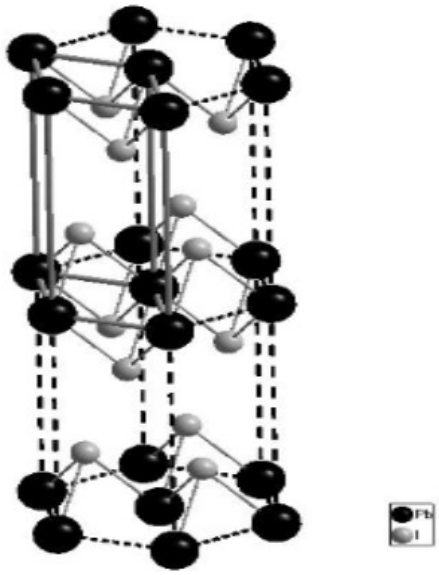
A pesar de no pertenecer a la clase de materiales a estudiar originalmente, aceptando la invitación de colaborar con un grupo experimental de la Universidad de Delhi, India, realizamos cálculos de bandas de energía y densidades de estado para el CsCl con y sin vacancias del halógeno (Cl), con la finalidad de explicar la coloración verde-azulada de sus cristales, que no debía presentarse si la estructura cristalina de los films fuera perfecta. Para simular el material con vacancias utilizamos una supercelda cúbica con veintisiete celdas unitarias en ella, y una vacancia de Cl en la celda central. En efecto, encontramos estados de vacancia en el medio del *band gap*, lo cual explicó la coloración de los films. Además, modelizamos el estrés residual en los films (debido al proceso de deposición del material durante la fabricación de los mismos) realizando cálculos para distintos valores del parámetro de red del material, obteniendo un comportamiento cualitativamente igual al de las mediciones experimentales, lo cual contribuyó a su interpretación.

II.6. Propiedades electrónicas y ópticas del PbI_2

El ioduro de plomo es un semiconductor anisotrópico, que cristaliza en el tipo de estructuras en capas característica de la familia del ioduro de cadmio, cuyo rango de aplicaciones cubre la utilización en sensores de radiación que permiten operar a altas energías, incluyendo el rango energético de los rayos X y aún gamma.

El arreglo atómico del PbI_2 es en forma de capas de átomos de iodo y plomo orientadas en forma perpendicular a la dirección del eje principal del cristal. La secuencia de capas se repite en unidades del tipo I - Pb – I, en las que un plano de átomos de plomo queda entre dos planos de átomos de iodo. Es de destacar que la distancia entre capas vecinas es mucho mayor que la separación entre planos atómicos dentro de cada una de las capas. Los enlaces entre capas son más bien débiles y predominantemente del tipo de Van der Waals, en tanto dentro de cada capa los enlaces son iónicos o covalentes. Una característica común de todos los compuestos de esta familia es una fuerte anisotropía estructural, con importantes consecuencias en muchas de sus propiedades macroscópicas, por ejemplo las propiedades ópticas.

Figura 7: La celda unitaria del PbI2, en la cual se muestra la simetría exagonal, y las capas alternadas de átomos de I y Pb



Los cálculos fueron realizados utilizando para el potencial de intercambio y correlación las aproximaciones LDA y GGA.

Nuestros resultados muestran claramente tres regiones energéticas (dentro del rango entre 0 y 7 eV) con distintas características en cuanto al comportamiento óptico del material. La primera de ellas, por debajo del umbral fundamental de absorción, en la que el material se comporta básicamente como transparente, con escasa atenuación

del haz incidente. La segunda región, definida a partir del umbral de absorción, que muestra una transición paulatina desde la transparencia a la opacidad en el comportamiento óptico del material. Finalmente, entre los 4 y 7 eV, absorbe y refleja la radiación electromagnética en gran medida, provocando una importante atenuación del haz incidente. En la parte visible del espectro electromagnético, hemos determinado, en base a nuestros resultados que el ioduro de plomo presenta birrefringencia, la cual es una característica típica, establecida por la teoría general, de los cristales uniaxiales.

Hemos establecido también diferencias en el comportamiento óptico del ioduro de plomo según la dirección de polarización del campo en la radiación electromagnética. En este sentido, en concordancia además con trabajos de índole experimental, es observable, dentro del espectro visible, que la reflectividad para polarización de campo perpendicular al eje principal del cristal resulta mayor que la reflectividad para polarización de campo paralela (**Naudi**, 2008).

II.6.1. Bandas de energía

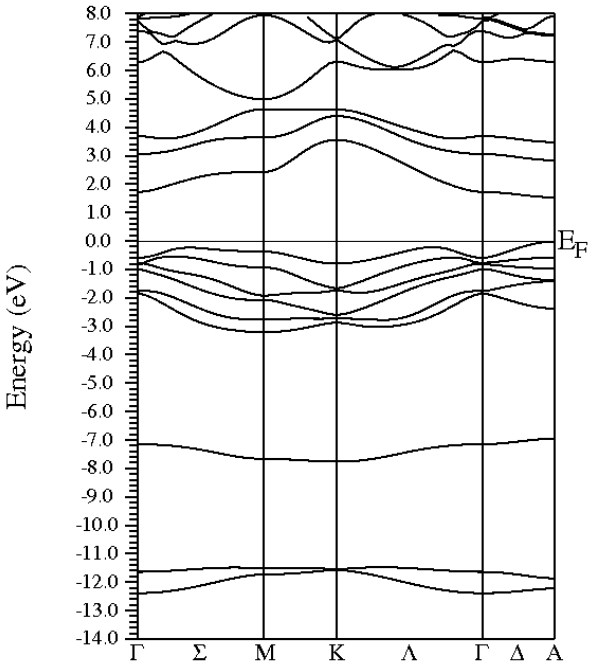
Además, hemos establecido que las transiciones ópticas directas entre la banda tope de valencia y la banda mÁs baja de conducción, en el entorno del punto A de la primera zona de Brillouin (ver **Figura 8**), establecen el umbral fundamental de absorción, en estrecha relación con el band gap del material. A partir de dicha energía umbral el coeficiente de extinción (k) y el coeficiente de absorción crecen haciendo que, aun dentro del espectro visible, el ioduro de plomo comience a absorber energía del campo electromagnético (**Naudi**, 2008).

Estos resultados muestran que las bandas de conducción más bajas se originan de la hibridación de estados p del plomo y p del iodo, con un aporte relativamente menor de orbitales s del iodo. Además, es claramente observable que los estados energéticos mas bajos correspondientes a estas primeras bandas de conducción pueden asociarse a los estados p del plomo, con contribuciones importantes de orbitales tipo p_x, p_y (**Naudi y Albanesi**, 2004).

En cuanto a las bandas de valencia en el entorno del band gap, la densidad de estados s del plomo alcanza en –0.36 eV un valor equivalente al 37 % de la densidad de estados correspondiente a los orbitales p del Iodo. Este incremento en la contribución de los orbitales s del plomo nos permite afirmar que las bandas de valencia superiores resultan de la hibridación de orbitales p-I y s-Pb.

Sin embargo este porcentaje de aporte no es suficiente para determinar el comportamiento parabólico de las mismas en las cercanías del punto A de la primera zona de Brillouin. Estudios teóricos previos con la aproximación tight – binding y con el método de pseudopotenciales empíricos, obtuvieron como resultado que la conformación de la banda de valencia superior tiene aproximadamente un 50 % de aporte de orbitales s-Pb. Con el método LCAO, por su parte, resultó una contribución de 40 % de s-Pb a dicha banda (**Naudi y Albanesi**, 2004) (**Naudi**, 2008).

Figura 8: Diagrama de bandas de energía del PbI2, calculada con la aproximación GGA, incluyendo la interacción spin-órbita



II.6.2 Funciones dieléctricas

Respecto a la parte real, cuyo valor de mayor relevancia es el correspondiente a los límites de más bajas frecuencias, nuestros cálculos dan como resultado un valor de 6.5 para 0.42 eV en la dirección perpendicular al eje principal del cristal y de 6.03 para la misma energía en la dirección paralela, mostrando una buena coincidencia con las mediciones experimentales. Al respecto (**Dugan y Henisch,** 1966) reportaron mediciones dieléctricas hechas sobre un cristal simple de ioduro de plomo en una celda dieléctrica. Los reportes indican valores medidos de la parte real de la función dieléctrica compleja cercanos a 6.2 para frecuencias de 10^4 Hz (aproximadamente unos 0.41 eV). Se observa además que para ambas direcciones de polarización ε1 aumenta desde ese valor inicial, alcanzando los valores máximos de 13.45 para una energía de 3.14 eV en el caso de ε_{1xx} y de 14.12 para 3.85 eV en el caso de ε_{1zz}. Posteriormente presenta una tendencia general decreciente alcanzando valores mínimos de - 4.31 en 6.05 eV y de -5.5 en 6.1 eV para ε_{1xx} y ε_{1zz} respectivamente. En ese decrecimiento los cruces por cero se dan entre 5.16 eV y 5.18 eV para ε_{1xx} y entre 5.54 eV y 5.56 eV para ε_{1zz} (**Naudi**, 2008).

La parte imaginaria de la función dieléctrica compleja está relacionada a la pérdida de energía de la radiación incidente, y por lo tanto presenta una fuerte relación con el coeficiente de absorción. Como principal característica, ε_2 presenta una estructura ancha y extendida, comenzando desde el valor energético correspondiente al band gap. Esto ocurre para ambas direcciones de polarización del campo eléctrico. Del análisis de la estructura de bandas podemos establecer claramente que las transiciones entre el conjunto de las seis bandas de valencia superiores (más cercanas a la energía de

Fermi) y el conjunto de las tres primeras bandas de conducción, dan cuenta del espectro de ε_2 en el rango de energías de nuestro interés, pues implican transiciones en un rango que se extiende desde 2.41 eV hasta 9.18 eV. Así, en la parte imaginaria de la función dieléctrica compleja, las principales estructuras corresponden al rango de energías en el cual predomina la polarización electrónica, indicando el aporte fundamental de las transiciones interbandas al espectro de ε_2 (**Naudi**, 2008).

II.6.3. Coeficiente de absorción

En cuanto al espectro calculado para el coeficiente de absorción del ioduro de plomo pudimos establecer similitudes generales con el medido experimentalmente. Estas similitudes generales se dan principalmente para aquellas zonas del espectro en que las transiciones interbandas determinan los aportes fundamentales. Las principales diferencias se dan para aquellas energías a las que los experimentalistas asocian los picos relacionados a las transiciones excitónicas, estructuras que el WIEN2K no permite calcular. La comparación de resultados permite diferenciar claramente las estructuras del espectro del coeficiente de absorción originadas en transiciones excitónicas y en transiciones electrónicas interbandas. Es posible afirmar, en ese sentido, que en el rango entre 4 y 5 eV los efectos de las transiciones interbandas se encuentran "ocultos "en las curvas experimentales por la importancia del pico excitónico que se mide en torno a dichas energías (**Naudi**, 2008).

II.6.4. Reflectividad

En referencia al espectro de reflectividad obtenido según la aproximación GGA con interacción espín órbita, concluimos que el mismo muestra un importante grado de similitud con distintos espectros de reflectividad medidos experimentalmente.

En general, podemos observar que las curvas de reflectividad muestran para el Ioduro de Plomo el comportamiento típico de materiales con valores intermedios de la constante dieléctrica $\varepsilon_1(\omega = 0)$, caracterizado por una mezcla de picos excitónicos y picos anchos correspondientes a transiciones interbandas continuas.

También es destacable que las diferentes determinaciones experimentales muestran algunas diferencias importantes en el tratamiento de los picos excitónicos de la reflectividad y aún en la intensidad de dicho coeficiente a lo largo del rango energético de medición.

Por otro lado, los resultados experimentales muestran que, al menos en los rangos de energía estudiados en cada caso, la reflectividad para polarización de campo perpendicular a la dirección del eje principal del cristal resulta mayor que para polarización paralela.

Los resultados de nuestros trabajos son acordes con ese comportamiento del coeficiente, salvo en las energías entre 4.5 y 4.72 eV. No obstante, como hemos destacado en párrafos anteriores, justamente en esta región energética los experimentalistas miden un fuerte pico excitónico para polarización perpendicular que no se da para polarización paralela (**Naudi**, 2008).

Las estimaciones realizadas acerca del espectro óptico del PbI2, y la persistencia

de algunas discrepancias experimentales sobre el problema sugieren que el estudio en profundidad de los efectos excitónicos en este material sería muy deseable. En el período de ejecución de este proyecto (2003-2007), muy pocos laboratorios a nivel internacional poseían las técnicas numéricas ab-initio y el equipamiento computacional alternativos, como para atacar el problema de excitones en sólidos, por lo que aún no han sido aplicadas tampoco al PbI_2 . En tal sentido, la aplicación de las funciones de Green y operadores efectivos de muchos cuerpos (GW), permitiría obtener una mejor descripción de estados excitados, conjuntamente con los operadores efectivos de dos para describir los efectos excitónicos debidos al par electrón-hueco.

Esta modalidad está siendo aplicada al presente por nuestro grupo de trabajo, ya que, fundamentalmente, se vería mejorada la descripción de los picos excitónicos, principal diferencia entre nuestros resultados y los trabajos experimentales, mejorando la descripción de las propiedades electro-ópticas del ioduro de plomo. No obstante, es importante señalar el hecho de que los recursos computacionales necesarios para el cálculo de excitones son enormes, y en general, solo es posible hacerlo en puntos específicos de la zona de Brillouin. En tal sentido, también es de destacar que, aun dentro del esquema DFT-GGA, existen límites computacionales en el tamaño de los archivos generados, limitante fundamentalmente cuando se tiene en cuenta la interacción spin-órbita y se selecciona una grilla extensa de puntos k en la primera zona de Brillouin.

II.7. Propiedades estructurales y electrónicas del Óxido de Zinc

Este compuesto, a presión ambiente, cristaliza en estructura de wurzita, pero de esta fase puede transformarse con relativa facilidad en otras estructuras de geometría cúbica al variar las condiciones normales. Los cálculos para las distintas estructuras del ZnO fueron realizados utilizando para el funcional de intercambio-correlación la aproximación de gradiente generalizado (GGA). Para cada una de las estructuras se permitió el ajuste automático del radio de las esferas atómicas (muffin-tin) por parte del programa. La energía de corte entre estados del carozo y de valencia seleccionada fue de -6.5 Ry. Mediante la ecuación de estado de Murnaghan se ajustaron los valores de energía total, a partir de lo cual se obtuvieron los parámetros estructurales de equilibrio para cada uno de los casos. Para los cálculos autoconsistentes se utilizaron 3000 puntos k reducibles. Finalmente con los parámetros estructurales calculados, se obtuvieron las densidades de estados para cada una de las fases.

Pudo observarse durante el desarrollo del trabajo la existencia de importantes controversias entre los valores experimentales y teóricos obtenidos en otros trabajos para los distintos parámetros. Los errores relativos de nuestros cálculos respecto a determinaciones experimentales, para el caso de la fase wurtzita, para el volumen de equilibrio, a, c y c/a se mantiene en valores cercanos al 4%, 1%, 1.5% y 1% respectivamente. Para esta misma estructura los errores relativos respecto a los parámetros obtenidos con otros métodos teóricos están en el orden del 0.6 % para el volumen de equilibrio (V_o), 0.5% para a y 13.3% para el módulo de bulk (B_o). Para c y c/a se tienen variaciones que van desde el 0.9 al 0.4% y desde el 1.38% al 0.18% respectivamente.

En el caso de la fase cúbica (rocksalt), los errores relativos son de 7% para el volumen de equilibrio, de % para el parámetro de red correspondiente y de 12.7 a 17%

para el módulo de bulk B_o en relación a determinaciones experimentales. Si comparamos nuestros resultados con los obtenidos a través de otros métodos teóricos de cálculo los errores son de 8% para V_o, de 0.4 a 2.2% para a y de 3.2 a 17.6% para B_o. A partir de estos resultados, concluimos que el método utilizado resulta efectivo, fundamentalmente para el ajuste de los parámetros de red que minimizan la energía de cada estructura.

En cuanto a la estructura electrónica, hemos estudiado el efecto de la presión sobre la densidad de estados, calculando la misma para distintos parámetros de red (correspondientes a distintas presiones) obtenidos en el ajuste mediante la ecuación de Murnaghan. En el caso de la fase rocksalt, el aumento de la presión de 7 a 18 GPa produce un pequeño pero evidente corrimiento de los picos en la zona de valencia hacia energías más profundas. Estos resultados concuerdan con los de otros cálculos teóricos. Al respecto, **Sun** et al. (2005) han mostrado cambios más notorios, aunque coincidentes en sentido general, en la DOS de la fase rocksalt del ZnO simulando el efecto de presiones de hasta 256 GPa. En la fase wurzita, al igual que en el caso anterior, el aumento de la presión de 0 a 9 GPa produce también un leve corrimiento de los picos de la densidad de estados hacia energías más profundas, tal como se ve particularmente en los picos correspondientes a los orbitales s y p del oxígeno. Estos resultados concuerdan en gran medida por los reportados por **Sun** et al. (2005). Con el objetivo de mejorar la aproximación en los resultados, nuestro grupo continuará con los cálculos ab-initio de las propiedades del ZnO, con la optimización de la geometría estructural del compuesto, incluyendo el ajuste del parámetro de red interno u.

III. Conclusiones

Hemos realizado cálculos *ab-initio* de las sales cúbicas PbS, PbSe, y PbTe, de los calcogenuros ortorrómbicos GeS y GeSe, del semiconductor en capas In_4Se_3, y del haluro alcalino CsCl con vacancias de Cl, y de los semiconductores de band gap ancho PbI_2 y ZnO.

Dada su potencialidad para la fabricación de dispositivos opto-electrónicos como sensores, celdas fotovoltaicas, y diodos láser, que a su vez tienen una amplia aplicación en tecnología médica y en la industria, nuestra caracterización electrónica y óptica de los semiconductores estudiados representa un aporte concreto a nivel científico y potencial a nivel tecnológico. En particular respecto al GeS y el GeSe, la abundancia de distintos valles y picos de las reflectividades en los distintos ejes cristalográficos podría aprovecharse –además de los usos mencionados arriba- para la construcción de filtros multi-pasabandas, pudiendo amplificarse su eficiencia (i.e., aumentando el factor "Q" del filtro) sometiendo la luz a ser filtrada a sucesivas reflexiones. Específicamente sobre el GeS, vale resaltar que nuestros modelos arrojaron luz sobre resultados experimentales contradictorios hallados en la literatura.
Respecto al tetraindiuro de triselenio (In_4Se_3) y el cloruro de Cesio (ClCs), con potencial en la fabricación de dispositivos multicapas basados en junturas túnel y en la fabricación de circuitos integrados, respectivamente, hemos contribuido con nuestros cálculos a la comprensión de dispersión de bandas en el sentido normal a los planos de

las capas y los aportes de los diferentes orbitales a la DOS total (In_4Se_3), y la interpretación del coloreado de films delgados de ClCs debidos a estados de vacancia ("centros de color") y del estrés residual debido a las condiciones de fabricación de los mismos, complementándonos con grupos experimentales.

En el caso del PbI_2, se analizaron sus propiedades electrónicas y ópticas, las que están en estrecha relación con el comportamiento del material ante la excitación con radiación electromagnética de distintas energías. Esto es importante ya que el ioduro de plomo ha sido estudiado en las últimas décadas como sensor de radiación de altas energías, para ser aplicado en equipamiento biomédico de rayos X y gamma. El ZnO presenta importantes características de biocompatibilidad, lo que permitirían utilizarlo en bioimplantes, y propiedades piezoeléctricas (ya que cambia su estructura y sus propiedades electrónicas cuando es sometido a diferentes presiones) lo que le da aplicabilidad en el campo de la bioingeniería. En este caso hemos prestado especial interés entre la relación de los cambios estructurales y los cambios en las propiedades electrónicas.

Referencias bibliográficas

Albanesi, E.A.; Peltzer y Blanca, E.L.; Petukhov, A.G. (2005). Optical Spectra of IV-VI semiconductors PbS, PbSe and PbTe, en: **Comput. Mat. Science** 32: 85-95.

Elkorashy, A.M. (1988). The indirect forbidden fundamental absorption edge in single-crystal germanium sulphide, en: **J. Phys. C: Solid State Phys.** 21(13), 2595-2607.

Eymard, R. y Otto, R. (1977). Optical and electron-energy-loss spectroscopy of GeS, GeSe, SnS, and SnSe single crystals, en: **Phys. Rev. B** 16, 1616-1623.

Gashimzade, F.M.; Guliev, D.G.; Guseinova, D.A.; and Shteinshrayber, V. Y. (1992). Band-structure calculation for A^4B^6 layered crystals by the equivalent-orbital linear combination of atomic orbitals method, en: **J. Phys.: Condens. Matter** 4, 1081-1091.

Kumar, K.; Arun, P.; Mehra, N.; Makinistian, L.; Albanesi, E.A. (2007). Band Gap of CsCl Film's as a Function of Lattice Constant, en: **arXiv:0710.2675v1 [cond-mat.mtrl-sci]-Oct.-2007**.

Kumar, K.; Arun, P.; Mehra, N.; Makinistian, L.; Albanesi, E.A. (2007). Alternative Method for Studying Color Centers in CsCl Thin Films, en: **arXiv:0708.3438v1 [cond-mat.mtrl-sci]-Aug-2007**.

Liu J.; Losovyj, Y.; Komesu, T.; Dowben, P.A.; Makinistian, L.; Albanesi, E.A.; Petukhov, A.G.; Galiy, P.; Fiyala, Y. (2008). The Bulk Band Structure and Inner Potential of Layered In_4Se_3, enviado en Oct/2007: **Appl. Surf. Science** 254; 4322-4325.

Logothetidis, S.; Viña, L.; y Cardona, M. (1985). Ellipsometric study of interband transitions in orthorhombic GeS, en: **Phys. Rev. B** 31, 2180-2189.

Makinistian, L.; Albanesi, E.A. (2004). Cálculo y determinación del band gap del compuesto GeS, edición 2005 en: **Anales AFA** 16; 169-172.

Makinistian, L.; Albanesi, E.A. (2007). Ab-initio calculations of the electronic and optical properties of germanium selenide, en: **J. of Phys.: Cond. Matt.** 19; 186211-.

Makinistian, L.; Albanesi, E.A. (2006). First-principles calculation of the band gap and optical properties of germanium sulfide, en: **Phys. Rev. B** 74, 045206-1-15.

Schwarz, K.; Blaha, P.; y Madsen, G.K.H. (2002). Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material sciences, en: **Comput. Phys. Commun.** 147, 71.

Shalvoy, R.B.; Fisher, G.B.; and Stiles, P.J. (1977). X-ray photoemission studies of the

valence bands of nine IV-VI compounds, en: **Phys. Rev. B** 15, 2021-2024.

Sun, J.; Wang, H.; He, J.; Tian, Y. (2005). Ab initio investigations of optical properties of the high-pressure phases of ZnO, en: **Phys. Rev. B** 71 , 125132-1-5.

Taniguchi, M.; Johnson, R.L.; Ghijsen, J.; and Cardona, M. (1990). Core excitations and conduction-band structures in orthorhombic GeS, GeSe, AnS, and SnSe single crystals, en: **Phys. Rev. B** 42, 3634-3643.

Wiley, J.D.; Buckel, W.J.; Braun, W.; Fehrenbach, G.W.; Himpsel, F.J.; and Koch, E.E. (1976). Reflectivity of single-crystal GeS from 0.1 to 30 eV, en: **Phys. Rev. B** 14, 697-701.

Dugan, A.E.; Henisch, H.K. (1967). Dielectric properties and index of refraction of lead iodide single crystals, en: **J. Phys. Chem. Solids** 28, 971-976.

Naudi A.A., (2008). **Modelo computacional del material ioduro de plomo como sensor de radiacion X y gamma**, en: Tesis de Maestría en Ingeniería Biomedica de la Facultad de Ingenieria, UNER, Director de Tesis E. A. Albanesi, (presentada el 01/11/2007, evaluada Sobresaliente el 28/03/2008).

Naudi, A.A.; Albanesi, E.A., (2004). Determinacion de las funciones dielectricas del semiconductor PbI2, en: **Anales de la Asociación Física Argentina** 16; 189-193.