



BUAP

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Instituto de Física “Luis Rivera Terrazas”

Propiedades Electrónicas de Semiconductores con Banda Intermedia para sus aplicaciones en celdas solares

Tesis presentada por:

Jesús Eduardo Castellanos Águila

para obtener el grado de:

Doctorado

(en la especialidad de ciencia de los materiales)

Dirigida por:

Dr. Pablo Palacios Clemente
Dr. J. Jesús Arriaga Rodríguez

Puebla, México
27 de Enero 2017

©2017 - Jesús Eduardo Castellanos Águila

Derechos Reservados

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencias y Tecnología (CONACYT), por el apoyo recibido a lo largo del programa doctoral bajo la beca No. 271481.

A la Unión Europea bajo el Proyecto NanoCIS FP7-PEOPLE-2010-IRSES, a la Comunidad de Madrid bajo el proyecto MADRID-PV (S2013/MAE-2780) y al Ministerio de Economía y Competitividad, a través del proyecto BOOSTER (ENE2013-46624-C4-2-R).

Agradezco los recursos informáticos y asistencia técnica proporcionada por el Centro de Supercomputación y Visualización de Madrid (CeSViMa) y al Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México (LNS1).

Al Instituto de Física “Luis Rivera Terrazas” por todo su apoyo y colaboración en la realización de esta investigación.

Al Dr. Pablo Palacios Clemente y al Dr. Jesús Arriaga Rodríguez por sus conocimientos, sus orientaciones, su persistencia, su paciencia y su motivación para impulsar el desarrollo de éste trabajo de tesis. A la Dra. Perla Wahnón por su gran apoyo y motivación para la culminación de esta tesis. Al Dr. José Carlos Conesa por toda colaboración brindada durante el desarrollo de esta tesis.

A los miembros del comité revisor de tesis, Dr. Humberto Romeos de Coss, Dr. Juan Francisco Rivas Silva, Dr. Enrique Quiroga González y Dr. Rafael Baquero les agradezco profundamente su tiempo y dedicación para corregir el manuscrito final y fungir como miembros del jurado evaluador.

Gracias a L. C. Luis Rojas Martínez por el apoyo técnico brindado en el centro de cómputo.

A Sara

Resumen

Hoy en día, los semiconductores tipo calcopirita I-III-VI₂, han atraído mucha atención como resultado de sus diversas propiedades estructurales, electrónicas y ópticas, que permiten su aplicación en celdas solares, dispositivos ópticos no lineales y detectores. Específicamente, la calcopirita CuGaS₂ representa una de las soluciones tecnológicas más prometedoras en películas delgadas para la producción de celdas solares más eficientes y de menor costo cuando la calcopirita semiconductor es modificada para albergar una banda intermedia. Esto se debe a que si se reemplaza una fracción de los átomos de Ga por átomos de metales de transición como el Cr, da cabida a una banda intermedia aislada. El estudio de las heterouniones entre el CuGaS₂:Cr y los materiales contacto que se usan en las celdas solares, es importante para tener un mejor conocimiento de cómo operan los materiales propuestos dentro de la estructura completa .

En este trabajo de tesis, se han estudiado las propiedades estructurales y electrónicas de diferentes heteroestructuras basadas en el CuGaS₂, por ser de gran interés en su aplicación en celdas solares. Los alineamientos de bandas entre el material absorbente (CuGaS₂ o CuGaS₂:Cr), y los diferentes semiconductores que se usan como materiales de contacto, uno de ellos denominado “buffer” y en otro “ventana”, se han obtenido mediante la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). De acuerdo con los resultados obtenidos, la nanoestructura CuAlSe₂/CuGaS₂:Cr/ZnSe pudiera mejorar la absorción de la luz visible, y por lo tanto, la eficiencia en la recolección de portadores, dado que el CuAlSe₂ puede ser utilizado para la recolección de los huecos en la unión con el CuGaS₂:Cr, mientras que el ZnSe recolectaría los electrones. Mediante el método semi-empírico de amarre fuerte junto con el Método de Empalme de las Funciones de Green (SGFM), se calculó la estructura de bandas de volumen y superficies de los semiconductores antes mencionados.

Abstract

Nowadays, chalcopyrite semiconductors type I-III-VI₂, have attracted much attention due to their structural, electronic and optical properties, which allows its applications in nonlinear optical devices, detectors and solar cells. Specifically, the CuGaS₂ chalcopyrite represent one of the most promising technological solutions for the design and development of thin film technologies in the search for more efficient, lower-cost solar cells. The substitution of part of the Ga atoms in CuGaS₂ chalcopyrite by Cr, produces a partially filled narrow band isolated from the band gap host semiconductor. The study of the heterointerfaces between the CuGaS₂:Cr and the contact materials is important to understand their operation of the solar cell devices.

In this work, the band alignments of the heterojunctions between the absorbent (CuGaS₂ and CuGaS₂:Cr) and the contact semiconductors, one of them called buffer and the other window, have been theoretically obtained using density functional theory (DFT). According to our results, CuAlSe₂ can be used to achieve selective hole collection, while ZnSe can be used for selective electron collection, suggesting that the nanostructure CuAlSe₂/CuGaS₂:Cr/ZnSe may improve the carrier collection efficiency. Using the semi-empirical Tight-Binding Method together with the Surface Green Function Method (SGFM), we calculated the surface and bulk band structure of the above mentioned semiconductors.

Publicaciones

- J. E. Castellanos Águila, P. Palacios, J. C. Conesa, J. Arriaga, and P. Wahnón, Electronic band alignment at CuGaS₂ chalcopyrite interfaces *Comp. Mat. Sci.*, 121, 79, (2016).
- J. E. Castellanos Águila, P. Palacios, J. C. Conesa, J. Arriaga, and P. Wahnón, Band alignment between CuGaS₂ chalcopyrite and photovoltaic interesting heterointerfaces, *Current Trends in Energy and Sustainability*, 145, (2015).
- J. E. Castellanos Águila, P. Palacios, J. C. Conesa, J. Arriaga, and P. Wahnón, Theoretical Band Alignment in an Intermediate Band Material, *Submitted to Applied Surface Science*, (2016).

Participación en eventos

- Propiedades estructurales y electrónicas de heterouniones de CuGaCrS_2 para su uso en celdas solares, J. E. Castellanos Águila, P. Palacios, J. Arriaga, P. Wahnón, Noveno Taller de Física de la Materia Condensada y molecular, Cuernavaca Morelos, México (2016).
- Estudio de primeros principios de las heterouniones de CuGaCrS_2 para su uso en celdas solares, J. E. Castellanos Águila, P. Palacios, J. Arriaga, P. Wahnón, LVIII Congreso Nacional de Física, Mérida Yucatán, México (2015).
- First-principle calculation of the band alignment of CuGaS_2 chalcopyrite for photovoltaic purpose, J. E. Castellanos Águila, P. Palacios, J. C. Conesa, J. Arriaga, P. Wahnón, DPG Spring Meeting, Berlin, Germany (2015).
- First-principles calculation of the band alignment at $\text{CuGaS}_2/\text{CuAlSe}_2$, $\text{CuGaS}_2/\text{ZnSe}$ and $\text{CuGaS}_2/\text{ZnS}$ interfaces, J.E. Castellanos Águila, P. Palacios, J. Arriaga, P. Wahnón, EURO TMCS I Conference, Granada, Spain (2015).
- Structural and electronic properties of IB materials based on CuGaS_2 chalcopyrite with applications in solar cells, J. E. Castellanos Águila, P. Palacios, J. C. Conesa, J. Arriaga, P. Wahnón, XXIII International Material Research Congress, Cancún, México (2014).

Índice general

Introducción	1
1. Materiales de Banda Intermedia y sus propiedades	7
1.1. Concepto de Banda Intermedia	7
1.2. Estructura del CuGaS_2	8
1.3. Propiedades electrónicas del CuGaS_2	10
1.4. Propiedades superficiales	13
1.5. Estructura de la celda solar de calcopiritas en películas delgadas	14
1.6. Propiedades electrónicas del $\text{CuGaS}_2\text{:Cr}$	15
2. Método y técnicas utilizadas	19
2.1. Fundamentos y métodos teóricos	19
2.1.1. Aproximación de Hartree-Fock	21
2.1.2. Métodos teóricos	22
2.2. Teoría del Funcional de la Densidad	23
2.2.1. Método de Kohn-Sham	25
2.2.2. Funcional de intercambio-correlación	28
2.2.3. Funcionales híbridos	29
2.2.4. Aproximación de ondas planas	32
2.2.5. Integración en la primera zona de Brillouin	33
2.2.6. Pseudopotenciales	34
2.3. Métodos Cuasipartícula	36
2.3.1. Concepto de quasipartículas	37
2.3.2. Ecuación de movimiento y auto-energías	37
2.3.3. Aproximación GW para la auto-energía	39
2.3.4. Cálculos de estructura electrónica mediante GWA	40
2.4. Modelo de amarre fuerte o <i>Tight-Binding</i>	41
2.4.1. Ecuación Secular	42
2.5. Funciones de Green	44
2.6. Método de Empalme de las Funciones de Green (SGFM)	45
2.6.1. Uniones simples	48

3. Resultados I	51
3.1. Método de Cálculo	51
3.2. Propiedades Estructurales	52
3.3. Propiedades Electrónicas	53
3.4. Modelo Periódico de la Interfase	57
3.5. Alineamiento de Bandas	61
3.6. Propiedades Electrónicas del Material de Banda Intermedia	67
3.7. Alineamiento de Bandas del Material de Banda Intermedia	71
4. Resultados II	77
4.1. Método de Cálculo	77
4.2. Propiedades Electrónicas	78
4.2.1. Estructura Electrónica de Superficies	84
4.3. Propiedades Electrónicas de las Interfases	87
4.4. Propiedades Electrónicas del Material de Banda Intermedia	91
4.4.1. Alineamientos de Banda del Material de Banda Intermedia	93
5. Conclusiones	97
A. Primera zona de Brillouin de la calcopirita	101
B. Hamiltoniano de amarre fuerte para el sistema de estudio	102
Bibliografía	107

Introducción

El modelo energético actual resulta incompatible con el concepto de desarrollo sustentable. Los graves problemas ambientales que enfrentamos actualmente, como la lluvia ácida, la reducción de la capa de ozono o el cambio climático debido a la emisión de gases de efecto invernadero por el uso masivo de los combustibles fósiles, ha generado que se adopten nuevos modelos energéticos más limpios y respetables con el medio ambiente, como los son las energías renovables obtenidas a partir de paneles solares fotovoltaicos o sistemas fotocatalíticos o fotoelectroquímicos de conversión de energía luminosa.

Históricamente ha ocurrido una evolución en los materiales y en la tecnología de fabricación de dispositivos fotovoltaicos. Las celdas solares de “primera generación” consisten en una sola unión $p - n$ y el material de base utilizado en su producción es el silicio cristalino. Estas celdas solares son las más comunes y cubren casi todo el mercado actual. Sin embargo, el 70 % del costo de estas celdas está determinado por el material base, es decir, los sustratos de silicio cristalino. Las obleas de silicio que se requieren para su fabricación deben ser de gran pureza, lo cual encarece significativamente el costo de su producción. Actualmente, se realizan importantes esfuerzos en la búsqueda de dispositivos capaces de exceder el límite de eficiencia que poseen las celdas solares de una sola unión. Superar este límite de eficiencia definido por Shockley-Queisser y cuyo valor está alrededor del 31 % [1], depende principalmente de aprovechar las pérdidas que se producen en la celda solar. Este límite fue calculado en 1961 y consiste en un análisis de los portadores de carga generados y colectados en la celda por cada fotón solar incidente. Este límite depende sobre todo del tamaño del ancho de banda prohibida del material semiconductor, ya que el material no absorberá los fotones con energías menores a ésta, lo cual disminuye su eficiencia. El límite también depende de la probabilidad de generación y recombinación de los portadores de carga dentro de la celda solar. El límite de Shockley-Queisser considera la probabilidad de

generación de pares electrón-hueco como la unidad, donde la recombinación de portadores es en su mayoría del tipo radiativa, por lo que el ancho de banda prohibida es el factor que más influye en este límite para la eficiencia en celdas solares.

Debido a que el límite Shockley-Queisser impone una eficiencia máxima a las celdas solares de silicio cristalino, se han desarrollado celdas solares de distintos materiales. Las llamadas celdas solares de “segunda generación”, se fabrican a partir de películas delgadas de distintos materiales semiconductores como el GaAs, CdTe, silicio amorfo hidrogenado, etc., [2, 3], presentando la ventaja de ser más económicas en términos de costo del material de base, y con una estabilidad equivalente a la de las celdas fabricadas con silicio cristalino de gran pureza. Aunque en la actualidad la eficiencia de conversión fotovoltaica todavía es menor que la de las celdas de “primera generación”, las celdas de “segunda generación” tienen gran potencial para disminuir el costo de producción de energía.

En las llamadas celdas solares de “tercera generación” se busca combinar las ventajas del costo de producción de las celdas solares de “segunda generación”, pero aumentando significativamente la eficiencia. Ejemplos de ellas son las celdas solares tipo “tandem” o las de puntos cuánticos. Sin embargo, una de las propuestas más prometedoras está en los denominados materiales de banda intermedia (BI), los cuales fueron propuestos teóricamente por Luque y Martí en 1997 [4–6] y cuya principal característica es la de presentar una banda intermedia ubicada entre la banda de valencia (BV) y de conducción (BC). Una característica importante de estos materiales, es que la banda intermedia debe estar separada de las bandas de valencia y conducción por dos sub-bandas prohibidas; la banda intermedia tendrá asociado un nivel de Fermi, E_{FI} , el cual cruza la banda intermedia de tal manera que ésta esté parcialmente llena de electrones, garantizando de esta forma la absorción de fotones con energía menor que la necesaria para generar transiciones directas desde la banda de valencia a la banda de conducción.

Bajo este modelo se han propuesto las celdas solares de BI, las cuales son dispositivos fotovoltaicos concebidos para extender la eficiencia de las celdas solares con un ancho de banda prohibida o de una sola unión, gracias a la explotación de las propiedades electrónicas y ópticas de los materiales de banda intermedia, principalmente, la absorción de fotones de menor energía sin disminuir el voltaje en circuito abierto, V_{OC} . El principio de su funcionamiento es similar al de la celda solar de una sola unión, con la diferencia que en las celdas solares de BI los pares electrón-hueco no sólo son producidos por las transiciones electrónicas desde la banda de valencia a la de conducción, sino que adicionalmente hay

transiciones de menor energía que involucran a la BI (de la VB $\rightarrow$ BI y/o de la BI $\rightarrow$ BC). La absorción en dos etapas de la BI representa uno de los pilares teóricos del concepto de celda solar de banda intermedia.

El cálculo del límite teórico de la eficiencia para una celda solar de banda intermedia fue realizado por Luque y Martí [4] asumiendo las siguientes condiciones ideales de funcionamiento para la celda solar de banda intermedia:

- las únicas transiciones permitidas entre las tres bandas son las radiativas.
- La movilidad de los portadores es suficientemente alta.
- Sólo los electrones (ningún hueco) pueden ser extraídos de la banda de conducción para formar la corriente externa y sólo los huecos (ningún electrón) pueden ser extraídos de la banda de valencia.
- Ningún portador puede ser extraído de la banda intermedia.
- La celda es lo suficientemente ancha para asegurar una completa absorción de los fotones con suficiente energía para inducir transiciones entre las bandas.
- La radiación generada por los procesos de recombinación radiativa sólo puede escapar por el área frontal de iluminación.
- Cada proceso de recombinación es independiente.
- Se supone el uso de un concentrador ideal.

Una celda solar basada en tal aproximación puede alcanzar eficiencias teóricas superiores al 63.2% con radiación de cuerpo negro [4] y del 65.1% bajo el espectro de radiación solar A.M. 1.5 (que es la cantidad de masa de aire que tiene que atravesar un rayo de sol) [7], las cuales son superiores a la eficiencia para una celda solar de una sola unión con condensador, 40.7% [4].

Una celda solar de banda intermedia puede ser fabricada mediante el uso de materiales basados en puntos cuánticos [8–10], o a partir de un material homogéneo en el que la banda intermedia resulta de las posiciones de los niveles electrónicos de los elementos que lo conforman [11–14].

En este trabajo de tesis estamos interesados en estudiar a los materiales de BI monofásicos tipo calcopirita dopado con un metal de transición, el cual ha sido sintetizados

por diversas técnicas [12, 13]. Específicamente, la calcopirita de Galio, CuGaS_2 , representa una de las soluciones más prometedoras en películas delgadas para la producción de celdas solares de BI más eficientes y de menor costo. Esto debido a que si se reemplaza una fracción de los átomos de Ga por átomos de metales de transición como Ti, V, Cr o Mn [15–17], da cabida a una BI aislada, necesaria para aplicaciones fotovoltaicas, ya que el ancho de banda prohibida del semiconductor de partida es lo suficientemente amplio (2.4–2.5 eV) [18–20]. La eficiencia teórica pronosticada para el CuGaS_2 dopado con Cr, bajo luz solar concentrada y en condiciones ideales, se estima que sea del 35 % [21]. Es por ello que numerosos estudios teóricos y experimentales se han realizado sobre las estructuras cristalinas de CuGaS_2 dopadas con Cr [12, 16, 22–25].

Ahora bien, para separar las cargas eléctricas (electrón-hueco), la celda solar debe tener un campo eléctrico interno incorporado. Uno de los métodos más utilizados para producir este campo eléctrico interno es la presencia de una heterounión entre dos semiconductores. Una heterounión es la unión formada entre dos semiconductores con diferentes valores de anchos de banda prohibida, E_g y diferentes afinidades electrónicas, X_s . La energía de las bandas de valencia y conducción presentan discontinuidades en la interfase de una heteroestructura, debido a tres parámetros relevantes en las uniones: la función trabajo, ϕ_s , la afinidad electrónica y el ancho de banda prohibida. En el caso de las heterouniones estos parámetros pueden ser todos diferentes. Cuando los dos materiales se unen, el nivel de Fermi debe ser constante en todo el sistema en condiciones de equilibrio térmico. Este requisito da lugar a la aparición de un potencial electrostático equivalente a la diferencia de las funciones trabajo. La distribución espacial de este potencial puede ser calculada en términos de la carga acumulada y faltante en las regiones de transición en ambos lados de la interfase. En las heterouniones hay una discontinuidad en la banda de conducción debido principalmente a la diferencia entre las afinidades electrónicas, mientras que en la banda de valencia se presenta una discontinuidad que depende de la diferencia de ϕ_s y de X_s [26, 27].

Sin embargo, a pesar de la investigación que se desarrolla actualmente en el campo de las celdas solares de banda intermedia, poco se conoce sobre la naturaleza de la heterounión entre el semiconductor y el material de banda intermedia y de los procesos que ocurren en ella a nivel molecular. Además, según nuestro conocimiento, no existen reportes teóricos donde se explique la forma en que se alinean las bandas en estas interfases. Es por ello que el presente trabajo de tesis está enfocado en determinar mediante cálculos teóricos de primeros principios las características estructurales y electrónicas del semiconductor con

banda intermedia $\text{CuGaS}_2\text{:Cr}$, así como en el estudio de las interfases presentes entre los distintos materiales que conforman una celda solar de banda intermedia (semiconductor-material de banda intermedia). La comprensión de este fenómeno es necesario para tener un mejor conocimiento de cómo operarán los materiales propuestos dentro de la estructura completa. Las propiedades estructurales y electrónicas de los materiales que conforman las interfases en las celdas solares de banda intermedia, se determinaron mediante la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés). Las correcciones al ancho de banda prohibida se realizaron bajo el esquema de funcionales híbridos y mediante cálculos de cuasipartícula del tipo auto-consistentes. Utilizamos el Método de Empalme de las Funciones de Green para calcular las propiedades electrónicas de las superficies de los materiales propuestos, así como las propiedades electrónicas de las interfases entre los diferentes materiales analizados en la presente tesis. El trabajo ha sido distribuido en cinco capítulos que se detallan a continuación.

En el capítulo 1 se presenta el estado del arte de los materiales que pueden conformar una celda solar de banda intermedia, además de que se introducen los principios básicos de los dispositivos fotovoltaicos basados en las uniones $p - n$. En el capítulo 2 se muestra una descripción de los métodos y técnicas que se han empleado a lo largo de este trabajo, para determinar las propiedades estructurales y electrónicas de los sistemas propuestos. El capítulo 3 (Resultados I) presenta los resultados obtenidos bajo la Teoría del Funcional de la Densidad, de los semiconductores y de las heterouniones entre los distintos materiales que conforman una celda solar, particularmente para los sistemas que involucran al material de banda intermedia, $\text{CuGaS}_2\text{:Cr/CuAlSe}_2$ y $\text{CuGaS}_2\text{:Cr/ZnSe}$. En el capítulo 4 (Resultados II) se presentan los resultados obtenidos de la estructura electrónica de las superficies (001) y (110), así como de las superficies e interfases de los materiales propuestos en esta tesis. Estos estudios se llevaron a cabo mediante la aproximación de amarre fuerte, que en conjunción con el Método de Empalme de las Funciones de Green, nos permite determinar las propiedades electrónicas de las superficies e interfases bajo estudio. Finalmente, en el capítulo 5 se presentan nuestras conclusiones.

Capítulo 1

Materiales de Banda Intermedia y sus propiedades

Este capítulo comienza con el concepto de la banda intermedia, para a continuación describir las propiedades del material capaz de albergar dicha banda intermedia, el CuGaS_2 , destacando los aspectos que serán relevantes más adelante para la discusión de los resultados, además de que se introducen los principios básicos de los dispositivos fotovoltaicos basados en las uniones $p - n$. Finalmente, se resumen las propiedades electrónicas del material de banda intermedia.

1.1. Concepto de Banda Intermedia

Los materiales de banda intermedia consisten en un semiconductor básico que se caracteriza por la presencia de una banda intermedia (BI) parcialmente ocupada, entre la banda de valencia (BV) y la de conducción (BC) (Figura 1.1). En este caso, además de la absorción de fotones mediante transiciones desde la banda de valencia a la banda de conducción, los fotones de menor energía pueden hacer saltar electrones de la banda de valencia a la banda intermedia y posteriormente otro fotón puede hacer saltar este electrón hasta la banda de conducción (Figura 1.1). En teoría, la eficiencia óptima que puede llegarse a conseguir en una celda solar fabricada con un material de banda intermedia está en torno al 63 %, cuando el ancho de banda prohibida principal es de aproximadamente 1.95 o 2.4 eV, según se trabaje con o sin concentración de luz [4]. Tales valores son bastante mayores que la del silicio, el cual tiene un ancho de banda prohibida de 1.1 eV. Por lo tanto, una

celda solar de banda intermedia necesita un semiconductor de base que tenga un ancho de banda prohibida bastante mayor al de una celda solar de silicio.

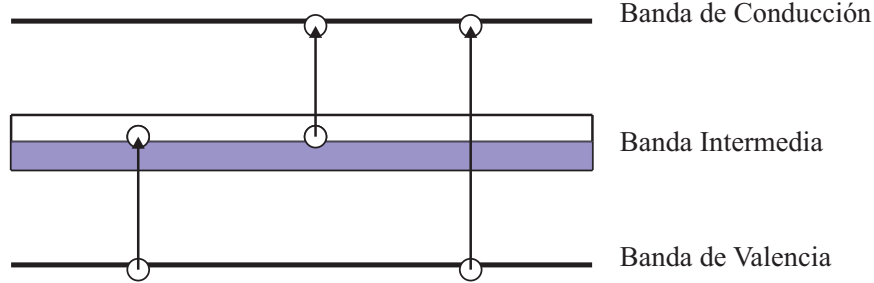


Figura 1.1: Estructura de bandas simplificada para un material de banda intermedia.

En un principio, el problema de estas celdas era conseguir materiales que reúnan en una sola celda los tres tipos de bandas. Dos clases de materiales se han propuesto para ello: los basados en puntos cuánticos, que combinan dos materiales distintos en un material bifásico específico [5], y los monofásicos, formados por un material homogéneo en el que la banda intermedia resulta de las posiciones de los niveles electrónicos de los elementos que lo forman [6].

Dentro de los materiales monofásicos, propuestos sobre bases teóricas, está el CuGaS_2 dopado con metales de transición tales como el Ti y el Cr. Estos materiales recientemente han sido sintetizado [12]; sin embargo, el estudio de este tipo de materiales junto con los materiales con los que puede conformar la celda solar de banda intermedia es importante, dado que puede tomarse como punto de partida para conformar eventualmente materiales de banda intermedia.

1.2. Estructura del CuGaS_2

El CuGaS_2 es un semiconductor perteneciente al grupo de materiales que exhibe una estructura del tipo calcopirita con una composición I-III-VI₂, donde I, III y VI indican el grupo de los elementos en el sistema periódico y pudieran ser para el grupo I el Cu o Ag; para el III el Al, Ga, In o Ti; y para el grupo VI el S, Se o Te. Este grupo de materiales debe su nombre al mineral CuFeS_2 , denominado calcopirita. La estructura de la calcopirita puede deducirse a partir de la estructura del diamante de acuerdo a la regla de Grimm-Sommerfeld [28], la cual establece que una estructura tetragonal se forma si el

número promedio de electrones de valencia por átomo es igual a cuatro. Esta deducción se representa esquemáticamente en la Figura 1.2a. En las Figuras 1.2b y 1.2c se representan la estructura de la zinc-blenda y de la calcopirita, respectivamente.

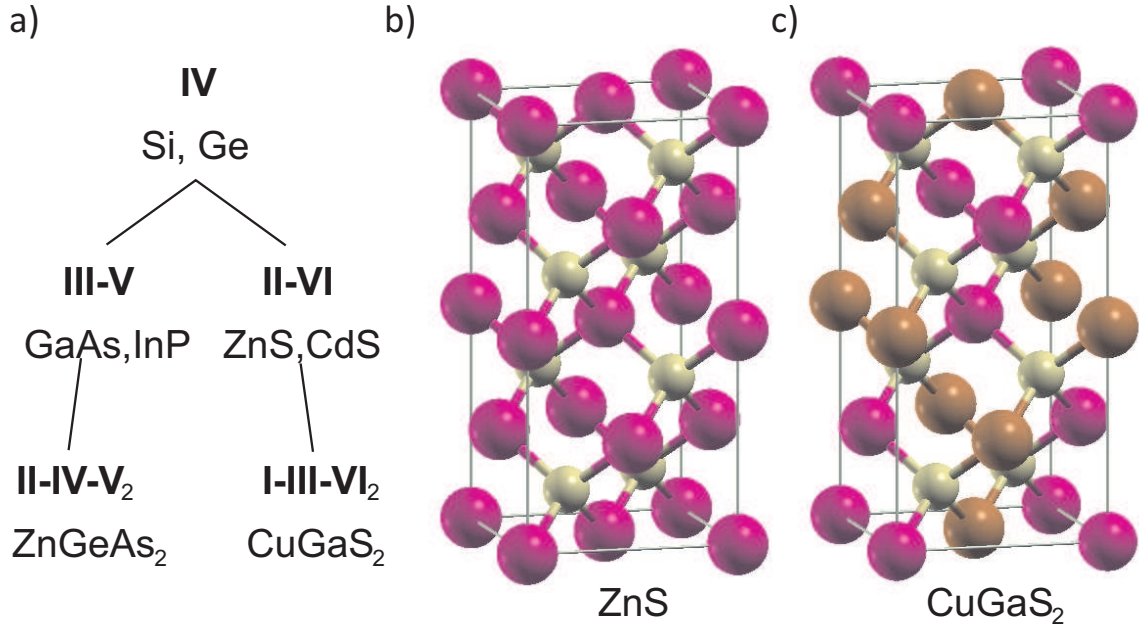


Figura 1.2: a) Deducción de la estructura de la calcopirita a partir de la estructura diamante de acuerdo a la regla de Grimm-Sommerfeld; b) representación esquemática de la estructura zinc-blenda (ZnS), y c) de la calcopirita (CuGaS₂).

Se puede observar que la estructura de la calcopirita se deduce de la estructura zinc-blenda, si la mitad de los cationes (Zn) se reemplazan por Cobre y la otra mitad por átomos de Galio, mientras que los átomos de Azufre permanecen sin cambios. Sin embargo, la disposición alternante de las dos especies catiónicas, Cu y Ga, da origen a diferentes longitudes de enlace entre cationes y aniones lo cual conduce a la distorsión tetragonal de la celda unitaria δ , definida por $\delta = c/2a$, siendo c y a los parámetros de red. La distorsión tetragonal se desvía ligeramente de 1 para las calcopiritas. Para el CuGaS₂, el parámetro de red es bien conocido y este puede verse en la Tabla 1.1, donde se muestran los parámetros de red y distorsión tetragonal del CuFeS₂ y del CuGaS₂ [29, 30]. La distorsión tetragonal de la calcopirita lo convierte en un material birrefringente uniaxial, contrariamente a lo de sus análogos binarios con estructuras cúbicas y hexagonales, en los que este efecto está ausente o es muy pequeño para aplicaciones prácticas. Por lo tanto, además de aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos, las calcopiritas han atraído la atención del campo de la óptica

Tabla 1.1: Parámetros de red y distorsión tetragonal del CuFeS₂ y CuGaS₂ [29, 30].

	CuFeS ₂	CuGaS ₂
a (Å)	5.291±0.001	5.351±0.001
c (Å)	10.422±0.004	10.480±0.005
δ	0.985± <0.001	0.979± <0.001

no lineal. Los ángulos de enlace del CuGaS₂ en el tetraedro son diferentes entre uno y otro, siendo de 110.4° para el Cu-S-Ga, de ~ 107.0° para el Cu-S-Cu y de ~ 111.0° para el Ga-S-Ga, resultando en un ligero desplazamiento aniónico u de su posición ideal ($u=0.25$), dado por,

$$u = \frac{1}{4} + (R_{I-VI}^2 - R_{III-VI}^2)/a^2 \quad (1.1)$$

donde R_{I-VI} y R_{III-VI} representan las longitudes de enlace entre el anión y el catión del grupo I y III, respectivamente.

Debido a la distorsión tetragonal, los compuestos tipo calcopirita y tipo zinc-blenda pertenecen a distintos grupos espaciales. La celda unitaria primitiva de la estructura calcopirita contiene dos unidades de fórmula I-III-VI₂ ($2 \times 4 = 8$ átomos) y pertenece al grupo espacial 122:I4 $\bar{2}$ d; mientras que en la estructura zinc-blenda, la celda unitaria primitiva contiene dos átomos y pertenece al grupo espacial 216: F43m [31]. La distorsión tetragonal, proporciona rasgos característicos a la banda de valencia y en la densidad de estados para este compuesto.

1.3. Propiedades electrónicas del CuGaS₂

La estructura de bandas electrónica de la calcopirita en principio, puede ser derivada de su compuesto análogo II-VI (ZnS) ya que en ambas estructuras (zinc-blenda y calcopirita) el enlace químico procede de la hibridación del tipo sp^3 . Para el caso del ZnS, la estructura de bandas en el punto Γ está determinada por una banda de conducción tipo s asociada al anión y una banda de valencia tipo p debido al catión [18].

Sin embargo, se ha demostrado que en el punto máximo de la banda de valencia en la calcopirita CuGaS₂ estas son influenciadas en gran medida por los niveles d del Cu [32]. Como consecuencia de ello, el máximo de la banda de valencia se desdobra en tres bandas individuales debido a la interacción espín-órbita y al campo cristalino de la estructura tetragonal (ver Figura 1.3). La interacción entre los niveles Γ_{15} , lo cual se re-

presenta esquemáticamente en la Figura 1.3, elevará el nivel Γ_{15} superior a energías más altas, de modo que la banda prohibida en el punto Γ en una calcopirita es en general 1 eV menor que el valor del compuesto II-VI respectivo. Cálculos teóricos realizados por Jaffer y Zunger [33] revelaron que el ancho de banda prohibida se reduce en las calcopiritas, lo cual se puede explicar debido a dos efectos; un efecto químico $\Delta E_g^{quím.}$, el cual se debe a la hibridación entre los orbitales p y d y un efecto estructural $\Delta E_g^{estruc.}$ que está relacionado con el desplazamiento aniónico en la red de la calcopirita.

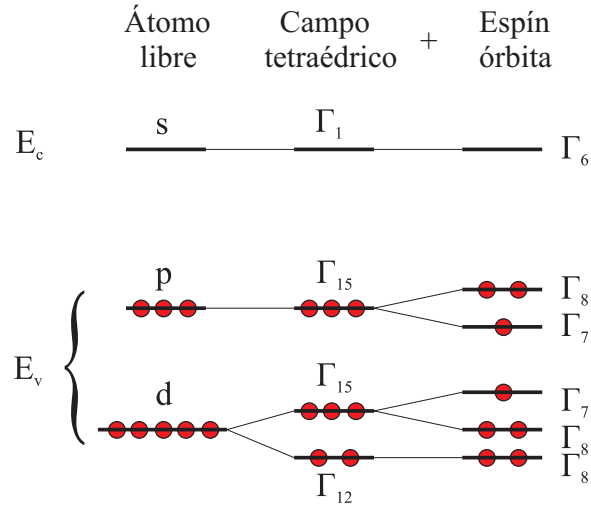


Figura 1.3: Representación cualitativa del comportamiento de los niveles d en un campo tetraédrico para el ZnS.

La primera transición directa en el CuGaS_2 se produce aproximadamente a 2.40 eV (en su análogo binario ZnS esto se da en $E_g = 3.77$ eV) y en el CuInS_2 a 1.53 eV (para el CdS el $E_g = 2.4$ eV) [18]. La interacción espín-órbita genera un desdoblamiento de la banda de valencia de aproximadamente 12 meV en ambos compuestos. Sin embargo, el desdoblamiento debido al entorno tetraédrico para el CuInS_2 no se produce, lo que genera que la banda de valencia esté doblemente degenerada (Γ_8 en la Figura 1.3) y está por encima de la banda no degenerada (Γ_7). La incorporación de Ga al CuInS_2 genera la degeneración parcial. De acuerdo a Tell *et al.* [34], el desdoblamiento por campo cristalino en la aleación $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{S}_2$ varía casi linealmente con x , pasando de cero en el CuInS_2 a 130 meV en el CuGaS_2 . La dependencia composicional de las energías de transición han sido determinadas experimentalmente para la aleación $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{S}_2$ y estas aparecen reportadas en las

referencias [34–38]. Aunque los valores absolutos de la energía difieren significativamente entre ellos, todos los autores encontraron una dependencia casi lineal entre el ancho de banda prohibida y la composición. El aumento en el desdoblamiento de las bandas de valencia coincide con el incremento de Ga en la aleación.

A menudo, la teoría de campo cristalino se emplea para explicar el proceso de absorción de la luz o las propiedades magnéticas de los materiales, ya que nos permite caracterizar la influencia de los enlaces entre los orbitales d con un átomo central [39]. Un complejo molecular se describe mediante la mecánica cuántica, mientras que los átomos vecinos alrededor del átomo central del complejo se consideran como cargas puntuales. Una repulsión electrostática entre el centro y un átomo circundante se genera debido a las cargas negativas de los electrones situados en los orbitales d exteriores (electrones de valencia) del átomo del centro que se considera como un orbital molecular anti-enlazante. Los orbitales d son degenerados dentro de un átomo libre (Figura 1.4a). La degeneración se mantiene si el átomo proviene de un campo cristalino de simetría esférica; sin embargo, la energía incrementa debido a la interacción entre los electrones d y los ligandos, tal y como se ve en la Figura 1.4b.

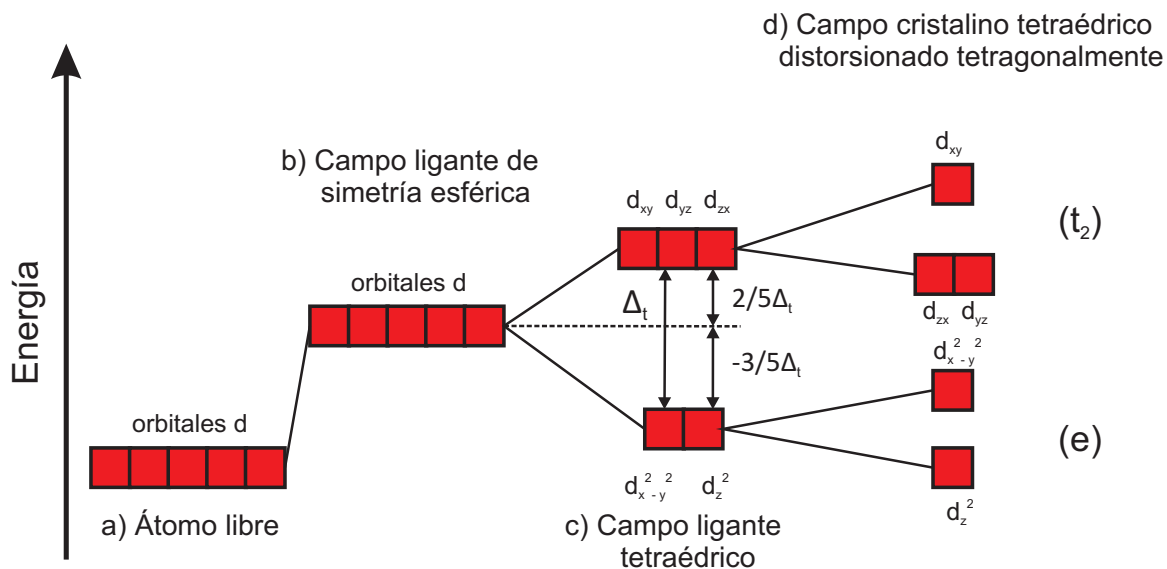


Figura 1.4: Representación esquemática del desdoblamiento de los niveles de energía de los orbitales d debido a un campo ligante tetraédrico distorsionado tetragonalmente, tal y como es el caso del CuGaS_2 .

En los complejos moleculares reales, el campo cristalino no puede ser considerado

con simetría esférica, por lo tanto, los átomos vecinos desestabilizan algunos orbitales d más que otros, lo que conduce a un desdoblamiento de los niveles de energía (ver Figura 1.4c). Los valores de los niveles de energía de los orbitales moleculares anti-enlazantes aumentan mientras que las energías de los orbitales enlazantes disminuyen. El desdoblamiento depende de la geometría del campo cristalino. El campo cristalino de la estructura tipo zinc-blenda es tetraédrico, donde el átomo central está rodeado por 4 átomos. Esto genera que los orbitales d_{xy} , d_{yz} y d_{zx} (t_2) incrementen su energía por $\frac{2}{5}\Delta_t$ mientras que la energía de los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ (e) disminuye por $-\frac{3}{5}\Delta_t$, donde Δ_t es la energía del desdoblamiento tal y como se observa en la Figura 1.4c.

En las calcopiritas, el campo cristalino tetraédrico está distorsionado tetragonalmente debido a la expansión o compresión de la red en la dirección z . Orbitales con una componente en z experimentan una disminución en la repulsión electrostática de los ligandos y por lo tanto se estabilizan, mientras que los otros orbitales se desestabilizan. El resultado es una separación adicional de los niveles e y t_2 (Figura 1.4d) [40]. Este desdoblamiento se ve reflejado en el borde de la banda de valencia del CuGaS_2 , debido a un campo cristalino tetraédrico de los orbitales $3p$ del S situados alrededor de los orbitales $3d$ del Cu. La hibridación de estos orbitales genera orbitales moleculares enlazantes y anti-enlazantes resultando en un desdoblamiento en las bandas de valencia, con una separación de energía de $|\Delta E_{CF}| = 0,125$ eV [41–43]. Otra forma de explicar el desdoblamiento de las bandas de valencia es mediante el acoplamiento *espín-órbita* [44], el cual produce separaciones en la energía del orden de milésimas de eV para el CuGaS_2 ($\Delta E_{SO} = 0.014$ eV) [42, 43].

1.4. Propiedades superficiales

Las propiedades electrónicas de las superficies generalmente son diferentes de las propiedades electrónicas de un material en volumen. Esto resulta del hecho de que la periodicidad de la estructura cristalina en volumen se interrumpe en una superficie. Para minimizar la energía libre, una variedad de defectos surgen en la superficie, por ejemplo, enlaces sueltos y reconstrucciones.

En los semiconductores tipo zinc-blenda las superficies no polares, es decir, superficies con un número idéntico de cationes y aniones, son energéticamente más favorables y emergen en el equilibrio termodinámico (por ejemplo, la superficie (110) del GaAs). La neutralización de la carga en las superficies polares a través de la reconstrucción de la superficie

es energéticamente costosa [41].

En contraste, se ha observado que en el Cu(In, Ga)Se_2 crecido epitaxialmente sobre la superficie no polar (110) del GaAs, la superficie energéticamente mas favorable es la superficie polar con terminación catiónica (112) o la aniónica ($\overline{1}\overline{1}\overline{2}$) [42]. La neutralidad de la carga de una superficie polar se logra a través de la formación de patrones en las superficies. Si hay una terminación catiónica, se forman patrones de vacancias del Cu, mientras que si tenemos una terminación aniónica, se presenta una reconstrucción que incluyen filas de Ga en sitios de Cu [41, 43, 44]. La formación de una superficie polar en el Cu(In, Ga)Se_2 es energéticamente más favorable que en las superficies no polares, debido a la baja energía de formación de vacancias de Cu (V_{Cu}). Sin embargo, en este trabajo de tesis únicamente se consideraron superficies no polares, debido a que en las superficies polares las reconstrucciones y defectos de formación complican el modelado de estos sistemas.

Diversas orientaciones se pueden encontrar en las superficies de las películas delgadas del Cu(In, Ga)Se_2 . Todas ellas exhiben diferentes propiedades electrónicas. En particular, cada orientación superficial tiene un valor distinto de la función trabajo, debido a las características dipolares superficiales que poseen cada una de ellas [43]. Por ejemplo, se ha reportado que el valor de la función trabajo de la superficie con terminación aniónica ($\overline{1}\overline{1}\overline{2}$) es 200 meV mayor que en las superficies polares con terminación catiónica (112) [45]. La razón de esto es la mayor electronegatividad de Pauling en los aniones en comparación con la de los cationes.

1.5. Estructura de la celda solar de calcopirita en películas delgadas

Las celdas solares de calcopirita tienen la estructura estándar tal y como se muestra en la Figura 1.5. En general, una celda solar se compone de un sustrato de vidrio con 5 diferentes capas activas en la parte superior. Los sustratos son mecánicamente estables sobre los 600 °C, lo cual es necesario en el proceso de síntesis a altas temperaturas. Comúnmente, sobre el sustrato se deposita una película de Molibdeno de un grosor aproximado de unos 500 nm, la cual proporciona un contacto óhmico y una alta estabilidad al material absorbente durante el proceso de crecimiento [45]. La capa absorbente de calcopirita conforma el material tipo p en el dispositivo. Esta capa de Cu(In,Ga)Se_2 cuyo ancho de banda prohi-

bida está entre 1.15 y 1.3 eV, es de un grosor de 1.5 a 2.5 μm . Posteriormente se deposita directamente una capa de CdS (conocida como capa “buffer”) sobre la capa absorbente con un espesor típico de 50 nm. La principal función de este recubrimiento es el de mejorar el acoplamiento mecánico entre la capa absorbente y el contacto eléctrico superior [46]. Para completar la unión $p - n$, una capa, denominada capa ventana, normalmente de ZnO tipo n , se coloca en la parte superior de la capa de CdS. Una capa intrínseca de ZnO de 100 nm de espesor es seguida por una capa altamente dopada con aluminio ($-n$), ZnO:Al (4×10^{20} átomos de aluminio por cm^3) con un espesor de ~ 400 nm. Finalmente, y para mejorar la recolección de la corriente, contactos frontales de níquel/aluminio se depositan sobre la capa ventana.

En las celdas solares de calcopirita la unión $p - n$ está formada por materiales con diferentes anchos de banda prohibidas, diferentes afinidades electrónicas y diferentes posiciones energéticas del nivel de Fermi. La consecuencia de estas diferencias se refleja en la discontinuidad de la banda de valencia y conducción, además de la formación de un momento dipolar en la interfase que genera un escalón en el potencial electrostático. Las discontinuidades de la banda de valencia y de conducción se ven afectadas significativamente por los defectos en la interfase. Debido a los desajustes en los parámetros de red, es de esperarse que existan altas densidades de defectos entre los materiales que conforman la interfase.

1.6. Propiedades electrónicas del CuGaS₂:Cr

En un semiconductor habitual, la absorción de fotones de energía mayor al ancho de banda prohibida produce un par electrón-hueco entre la banda de valencia y de conducción. En un material de banda intermedia hay un segundo mecanismo para producir un par electrón-hueco equivalente: un proceso de absorción en dos pasos de fotones de energías menores al ancho de banda prohibida del semiconductor original, promueve un electrón de la BV a la BI y un segundo electrón de la BI a la BC. Cuando un semiconductor es dopado con un metal de transición, ocurre una transición a fase metálica. La transición aislante-metal tiene lugar cuando la concentración de impurezas es tan alta que las funciones de onda de los electrones en la vecindad de los átomos de impureza se superponen significativamente.

Si dopamos adecuadamente con metales de transición, la formación de la banda intermedia está comprobada [15–17]. Esto puede ocasionar que la función de onda no este

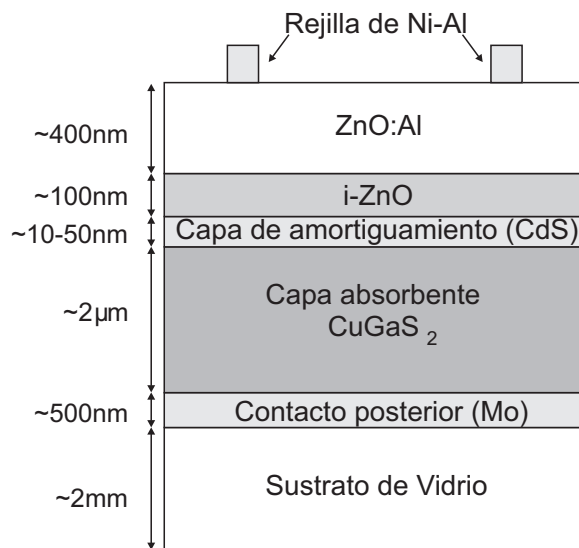


Figura 1.5: Estructura estándar de la celda solar de calcopirita (sustrato/Molibdeno/capa absorbente/capa “buffer”/i-ZnO/ZnO:Al/rejilla de aluminio).

localizada en la impureza, sino que está extendida. Al remover un electrón de la impureza se deja la impureza cargada positivamente y esto implica la aparición de una atracción Coulombiana en el electrón. Esta atracción es más débil por la presencia de otras funciones de onda, impureza-electrón, lo que produce un apantallamiento. Este apantallamiento se incrementa con el número de impurezas; por ejemplo, a mayor concentración de impurezas, mayor será el apantallamiento y menor la atracción Coulombiana en el electrón.

El principal efecto de la banda intermedia está relacionado al incremento en la absorción de fotones de baja energía, debido a que solo la absorción de fotones con energías cercanas al ancho de banda prohibida del absorbente es permitida. Fotones con energías menores de las del ancho de banda prohibida simplemente son desperdiciadas debido a que el material no es capaz de absorberlas. Fotones con energías superiores a las del ancho de banda prohibida no son eficientemente convertidos, ya que aproximadamente la diferencia entre la energía del fotón incidente y el valor del ancho de banda prohibida es perdido en forma de calor (termalización) antes de que sea convertida para ser usada como energía eléctrica. Para un fotón incidente de 1.6 eV de energía, la situación óptima puede ser la de excitar un electrón de la banda de valencia a la banda intermedia, pero también una transición de la banda intermedia a un estado de la banda de conducción, puede ser en principio, permitido. En tal caso, si la transición $BV \rightarrow BI$ se produce, la energía del fotón

es convertida eficientemente. Si por el contrario, el electrón es excitado desde la banda intermedia a una banda de conducción mayor, puede ser más probable que termalice al mínimo de la banda de conducción y por lo tanto parte de la energía del fotón se pierde en forma de calor.

Esto se puede interpretar en términos de los coeficientes de absorción. El coeficiente de absorción parcial de la transición $BV \rightarrow BI$ (α_{VI}) debe ser significativamente mayor que el de la transición de la $BI \rightarrow BC$ (α_{IC}) para aquella energía dada por $\hbar\omega_1$. O en un caso más general, para cada energía $\hbar\omega$ del fotón incidente, uno de los tres coeficientes parciales de absorción (α_{VI} , α_{IC} y $\hbar\omega_1$) deben ser dominantes.

El metal de transición, cuando se introduce sustitucionalmente, proporciona niveles electrónicos tipo d parcialmente ocupados que pueden formar la banda intermedia. La característica de los niveles d previene parcialmente el traslape de los orbitales con los átomos vecinos y previsiblemente, la BI puede aislarse de la BV y BC.

Capítulo 2

Método y técnicas utilizadas

En este capítulo se exponen los métodos y técnicas que se han empleado a lo largo de este trabajo de tesis para calcular las propiedades estructurales y electrónicas de los sistemas considerados en esta tesis.

2.1. Fundamentos y métodos teóricos

Para describir el comportamiento electrónico de un conjunto de átomos hacemos uso de la mecánica cuántica. La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo es el punto de partida para todo cálculo cuantitativo de las propiedades de un sistema microscópico, esto es,

$$H|\Phi\rangle = E|\Phi\rangle \quad (2.1)$$

donde H representa el hamiltoniano del sistema, E es la energía y $|\Phi\rangle$ es la función de onda. El hamiltoniano H independiente del tiempo para un sistema formado por un conjunto de electrones y núcleos atómicos generalmente viene determinado por los siguientes términos:

$$H = T_i(\mathbf{R}) + V_{ii}(\mathbf{R}) + T_e(\mathbf{r}) + V_{ee}(\mathbf{r}) - V_{ie}(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (2.2)$$

los cuales corresponden a:

- la energía cinética de los núcleos, $T_i(\mathbf{R}) = \sum_{\alpha} \frac{\mathbf{P}_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}}$,
- la interacción repulsiva entre núcleos, $V_{ii}(\mathbf{R}) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|}$,
- la energía cinética de los electrones, $T_e(\mathbf{r}) = \sum_i \frac{\mathbf{P}_i^2}{2m}$,

- la interacción entre electrones, $V_{ee}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$,
- la interacción electrón-núcleo, $V_{ie}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_{\alpha,i} \frac{Z_{\alpha} e^2}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}_i|}$,

donde $Z_{\alpha}e$, M_{α} y $\mathbf{R}$ son la carga, la masa y la posición del núcleo α , respectivamente. $\mathbf{P}_{\alpha}$ y $\mathbf{P}_i$ corresponden a los operadores de momento para los núcleos y electrones, respectivamente. La masa y la posición del electrón se denotan por m y $\mathbf{r}$, respectivamente. En un cristal el número de partículas por cm^3 es del orden de 10^{23} , por lo tanto, dado este hamiltoniano, se hace una serie de aproximaciones para resolver la ecuación de Schrödinger.

A partir de la hipótesis de Born-Oppenheimer que trata la posición de los núcleos fijos, los electrones tienen una inercia mucho menor y por lo tanto, su capacidad de respuesta ante las perturbaciones externas es mayor que la de los núcleos. Así pues, se pueden fijar los núcleos en sus posiciones y estudiar los estados energéticos que adoptan los electrones a su alrededor. Con esta aproximación se consigue separar el hamiltoniano del sistema en una contribución debida a los electrones y otra debida a los núcleos de la forma:

$$H_{Tot}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = H_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + H_n(\mathbf{R}), \quad (2.3)$$

siendo H_e el hamiltoniano fundamental del sistema de N_e electrones para la configuración nuclear $(\mathbf{R})$ y H_n es el hamiltoniano que describe a los N_n núcleos. A partir de la aproximación anterior se pueden describir los hamiltonianos como:

$$H_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_{\alpha=1}^{N_e} \left(T_e(\mathbf{r}_{\alpha}) + \sum_{\beta=1}^{N_n} V_{ie}(\mathbf{r}_{\alpha}, \mathbf{R}_{\beta}) \right) + \sum_{\alpha \neq \beta}^{N_e} V_{ee}(\mathbf{r}_{\alpha}, \mathbf{r}_{\beta}), \quad (2.4)$$

$$H_n(\mathbf{R}) = \sum_{I=1}^{N_n} T_i(\mathbf{R}_I) + \sum_{I \neq J}^{N_n} V_{ii}(\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J). \quad (2.5)$$

Para obtener los autovalores y las autofunciones se resuelve primero la ecuación de Schrödinger del sistema electrónico H_e , para después resolver la dinámica de los núcleos con H_n , en el que se incluye la contribución de la energía de los electrones, E_e ,

$$H_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_e \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (H_n + E_e) \phi(\mathbf{R}) = E \phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (2.6)$$

por lo que la función de onda viene descrita por $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \phi(\mathbf{R})$.

Debido al principio de exclusión de Pauli, la función de onda electrónica $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ es antisimétrica cuando se permutan las coordenadas de dos electrones, es decir, cambia de signo,

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}) = -\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}). \quad (2.7)$$

2.1.1. Aproximación de Hartree-Fock

El cálculo de la ecuación de Schrödinger para átomos con un número de electrones grande es imposible por métodos analíticos. Por lo anterior se plantearon diversas aproximaciones siendo una de ellas la de Hartree-Fock [48–51]. La aproximación de Hartree-Fock consiste en proponer la función de onda como una combinación lineal de orbitales atómicos. Para obtener una función de onda antisimétrica se construye el llamado determinante de Slater,

$$\Psi_{HF}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{r}_1) & \varphi_2(\mathbf{r}_1) & \cdots & \varphi_N(\mathbf{r}_1) \\ \varphi_1(\mathbf{r}_2) & \varphi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \varphi_N(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(\mathbf{r}_N) & \varphi_2(\mathbf{r}_N) & \cdots & \varphi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}, \quad (2.8)$$

donde $\varphi_i(\mathbf{r}_i)$ es un orbital atómico y N es el número de electrones del sistema. El intercambio de las coordenadas de dos electrones equivale al intercambio de dos filas en el determinante, lo que genera un cambio de signo, por lo que la función de onda así definida es antisimétrica con respecto al cambio de un par de electrones. La construcción del determinante de Slater se hace a partir del conjunto de orbitales de espín de un electrón, los cuales se construyen como el producto de un orbital espacial y una función de espín,

$$\varphi_1(\mathbf{r}_i) = \psi_1(\mathbf{r}_i)\alpha(\mathbf{s}_i), \quad \varphi_2(\mathbf{r}_i) = \psi_1(\mathbf{r}_i)\beta(\mathbf{s}_i) \quad (2.9)$$

donde $\mathbf{s}_i$ es la coordenada de espín correspondiente a la partícula i . Hacemos uso del vector $\mathbf{r}_i = (\mathbf{x}_i, \mathbf{s}_i)$, lo cual indica que ambos electrones ocupan el mismo orbital espacial ψ_i , pero uno tiene un espín α y el otro un espín β .

A partir de los anterior, obtenemos un conjunto de ecuaciones canónicas de Hartree-Fock para un electrón,

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_j \frac{Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} + \sum_j \int \frac{|\psi_j(\mathbf{x}_j)|^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} d\mathbf{x}_j - \sum_j \int \frac{\psi_j^*(\mathbf{x}_j)\psi_i(\mathbf{x}_j)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d\mathbf{x}_j \right\} \psi_i(\mathbf{x}_i) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{x}_i). \quad (2.10)$$

Por lo tanto, la energía total está dada por

$$E = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_j \int \int \frac{|\psi_j(\mathbf{x}_j)|^2 |\psi_i(\mathbf{x}_i)|^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d\mathbf{x}_j d\mathbf{x}_i + \frac{1}{2} \sum_j \int \int \frac{\psi_j^*(\mathbf{x}_j)\psi_i(\mathbf{x}_j)\psi_i^*(\mathbf{x}_i)\psi_j(\mathbf{x}_i)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d\mathbf{x}_j d\mathbf{x}_i \quad (2.11)$$

Las ecuaciones de Hartree-Fock que acabamos de describir, son ecuaciones auto-consistentes que deben resolverse de manera iterativa, además de estar libres de autointeracciones. A diferencia de la función de onda $\Psi_{HF}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$, el determinante de Slater se anula si dos partículas tienen las mismas coordenadas espaciales y de espín; sin embargo, si dos electrones difieren de su coordenada de espín pero tienen la misma coordenada espacial nada evita que estén en el mismo punto del espacio. Ésta parte, que es necesaria considerar y que hará a la energía más negativa, es la parte de la correlación entre partículas. La energía de correlación es la diferencia entre la energía de un sistema multielectrónico y la energía calculada con la aproximación de Hartree-Fock.

2.1.2. Métodos teóricos

Una vez descrita la importancia de separar en hamiltonianos nucleares y electrónicos emplearemos una serie de modelos, los cuales son aproximaciones al hamiltoniano electrónico (ecuación 2.4).

Emplearemos el modelo más conveniente para cada sistema teniendo en cuenta el grado de complejidad, el coste computacional y las propiedades físicas en las que estamos interesados. Los modelos que emplearemos son:

Modelo basado en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). En este modelo la densidad electrónica es la única variable necesaria para conocer el estado fundamental de un sistema de N_e electrones. Se usan las ecuaciones Kohn-Sham para pasar de un sistema de electrones interactuantes a uno equivalente de electrones no interactuantes donde los electrones se mueven en un potencial efectivo. Este proceso se hace mediante el uso de la aproximación al funcional de la energía de intercambio-correlación. A partir de este modelo se determinaron las propiedades estructurales del CuGaS_2 , CuAlSe_2 , CdS , ZnSe y ZnS , además de la descripción geométrica de las heteroestructuras entre el CuGaS_2 y los semiconductores con los que conforma una interfase. A partir del uso de funcionales híbridos en la teoría DFT, se determinan las propiedades electrónicas de los semiconductores estudiados.

Aproximación GW. Este método se basa en el uso de la función de Green para involucrar en el cálculo de primeros principios, efectos de muchos cuerpos como la interacción electrón-electrón. Permite obtener la energía del estado base y la energía de los estados excitados. El método GW se basa en aproximar la auto energía del electrón como el producto de

la función de Green, G , y el potencial de apantallamiento, W . Mediante esta aproximación, se determinaron las propiedades electrónicas del material de banda intermedia, $\text{CuGaS}_2\text{:Cr}$, así como sus alineamientos con el CuAlSe_2 y con el ZnSe .

Modelo de amarre fuerte o Tight-Binding. Este modelo usa una combinación de funciones de onda, las cuales están basadas en la superposición de las funciones de onda de un átomo aislado localizadas en cada sitio atómico. La matriz hamiltoniana se expresa en una forma parametrizada y para reducir el número de parámetros necesarios que describan el sólido se utilizan las simetrías del cristal o de la red. Los valores de los elementos de matriz vienen dados por aproximaciones derivadas de datos experimentales o predichos por cálculos teóricos precisos. Bajo este formalismo, se reproducen las propiedades electrónicas encontradas experimentalmente o usando métodos de primeros principios.

Método de Empalme de las Funciones de Green (SGFM). El cual nos permite conocer el comportamiento electrónico de sistemas en los que se tienen presentes interfases entre medios diferentes, como lo son uniones simples. A través de este método estudiamos las propiedades electrónicas de las interfases $\text{CuGaS}_2/\text{CuAlSe}_2$, $\text{CuGaS}_2/\text{ZnSe}$, $\text{CuGaS}_2\text{:Cr}/\text{CuAlSe}_2$ y $\text{CuGaS}_2\text{:Cr}/\text{ZnSe}$, donde el tamaño de la celda unitaria puede ser muy grande.

A continuación se describirán cada uno de los modelos enumerados anteriormente.

2.2. Teoría del Funcional de la Densidad

La función de onda de muchos electrones, Ψ , contiene una gran cantidad de información, debido a que está en función de numerosas variables, no siendo fácil de calcular. Usualmente solo queremos obtener información sobre pocas variables, tales como la energía total o la densidad de electrones para el estado fundamental.

Los teoremas de Hohenberg y Kohn [48] establecen que la densidad electrónica es la única variable estrictamente necesaria para conocer el estado fundamental de un sistema de N electrones sometidos a la acción de un potencial local externo $v_{ext}(\mathbf{r})$. Siguiendo la formulación simple de Levy y Lieb [49, 50], dichos teoremas se expresan de la siguiente forma:

- si $n_0(\mathbf{r})$ es la densidad electrónica del estado fundamental de un sistema de partículas

interactuantes se cumple que,

$$E_0 = E_{v_{ext}}[n_0] = F_{HK}[n] + \int d^3\mathbf{r} v_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}), \quad (2.12)$$

donde $F_{HK}[n_0]$ es el funcional de Hohenberg y Kohn de la densidad del estado fundamental, n_0 , definiéndose como

$$F_{HK}[n_0] = \min_{\Psi \rightarrow n_0} \langle \Psi | H | \Psi \rangle, \quad (2.13)$$

donde el hamiltoniano H está definido por la energía cinética de los electrones y por la interacción entre los electrones. El potencial externo, $v_{ext}(\mathbf{r})$ se determina de forma unívoca, excepto por una constante, y es función de la densidad electrónica del estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$.

- La energía del estado fundamental $E_0 = E_{v_{ext}}[n_0]$ se obtiene al minimizar el funcional $E_{v_{ext}}[n_0]$ respecto de todas las densidades físicas que normalizan a los N electrones:

$$E_0 = \min_{n(\mathbf{r}) \rightarrow N} E_{v_{ext}}[n] = \min_{n(\mathbf{r}) \rightarrow N} \left[F_{HK}[N] + \int d^3\mathbf{r} v_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \right]. \quad (2.14)$$

En definitiva, la función de onda del estado fundamental es un funcional de la densidad y, por ende, todas las propiedades del estado fundamental, incluida la energía, son funcionales de la densidad.

Usando la propiedad de que un funcional de la densidad, $F[n]$, cambia bajo una pequeña variación de la densidad $\delta n(\mathbf{r})$ de la forma:

$$\delta F = \int d^3\mathbf{r} \left(\frac{\delta F}{\delta n(\mathbf{r})} \right) \delta n(\mathbf{r}) \quad (2.15)$$

y puesto que $E_{v_{ext}}[n]$ alcanza un mínimo para $n_0(\mathbf{r})$, se obtiene que,

$$\delta \left(E_{v_{ext}}[n] - \mu \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \right)_{n=n_0} = 0, \quad (2.16)$$

donde μ es un multiplicador de Lagrange, el cual actúa como el potencial químico del sistema. Suponiendo que la ecuación 2.15 está en torno a $n_0(\mathbf{r})$, la densidad fundamental satisface la siguiente ecuación de tipo *Euler – Lagrange*

$$\left. \frac{\delta E_{v_{ext}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{n=n_0} = \left. \frac{\delta F_{HK}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{n=n_0} + v_{ext}(\mathbf{r}) = \mu, \quad (2.17)$$

con la condición de normalización del sistema de N electrones,

$$\int d^3\mathbf{r} n_0(\mathbf{r}) = N. \quad (2.18)$$

Entonces, un problema $3N$ -dimensional queda formalmente reducido a un problema tridimensional ($3D$). Los teoremas expresan la existencia del funcional universal $F_{HK}[n]$, obtenido desde un punto de vista riguroso basado en la teoría cuántica; sin embargo, nada se dice sobre su forma y propiedades. Por lo tanto, al momento de aplicar el *teorema básico de la teoría del funcional de la densidad* se tienen que hacer aproximaciones al término $F_{HK}[n]$.

2.2.1. Método de Kohn-Sham

Kohn y Sham [51] desarrollaron una herramienta poderosa para la aplicación de la teoría DFT. Este procedimiento consiste en una transformación del sistema real de electrones interactuantes en un sistema ficticio de electrones no interactuantes, suponiendo que la densidad del estado fundamental del sistema interactuante real es la misma que la del sistema de electrones no interactuantes. La implementación práctica del método de Kohn y Sham solo exige la aproximación del funcional de la energía de intercambio-correlación (XC), el cual ha de describir todos los efectos de muchos cuerpos asociados a la interacción entre electrones.

Para un sistema de N electrones no interactuantes las ecuaciones de Kohn-Sham (KS) son:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_{KS}[n(\mathbf{r})] \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.19)$$

donde $v_{KS}[n(\mathbf{r})]$ es el potencial de Kohn-Sham, el cual depende de la densidad electrónica, $n(\mathbf{r})$. En consecuencia, la densidad se define en función de las funciones de onda de KS, $\psi_i(\mathbf{r})$:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^{\text{desocupados}} |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.20)$$

donde el índice i se refiere a los estados desocupados de partículas monoelectrónicas.

El potencial v_{KS} se define como la suma de un potencial externo, v_{ext} (normalmente el potencial generado por el núcleo), el término de Hartree, $v_{Hartree}$, el cual describe la interacción de Coulomb entre un electrón y la distribución media del resto de electrones y, por último, el potencial de intercambio-correlación, v_{XC} ,

$$v_{KS}[n(\mathbf{r})] = v_{ext} + v_{Hartree}[n] + v_{XC}[n]. \quad (2.21)$$

Estas ecuaciones forman un conjunto de ecuaciones acopladas no lineales, debido a que se da una dependencia funcional con respecto a la densidad electrónica, $n(\mathbf{r})$. El

procedimiento estándar para su resolución consiste en un proceso iterativo hasta que se logra la autoconsistencia.

Partiendo de una densidad electrónica sugerida, $n_0(\mathbf{r})$, para el sistema no interactuante, se evaluó el potencial de Kohn-Sham, $v_{KS}(\mathbf{r})$, con esta densidad. Cada uno de los componentes del $v_{KS}(\mathbf{r})$ se calculan por separado, teniendo que resolver un problema numérico diferente para cada uno de ellos, esto es,

- el potencial externo, $v_{ext}(\mathbf{r})$ es simplemente una suma de potenciales nucleares centrados en las posiciones $\mathbf{R}_\alpha$ de cada uno de los átomos α

$$v_{ext}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} v_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}). \quad (2.22)$$

En algunos métodos, v_{α} es el potencial de atracción Coulombiano entre el núcleo y los electrones, $v_{\alpha} = \hat{a}Z_{\alpha}/r$, donde Z_{α} es la carga del núcleo. En otros casos, se usan menos electrones, y se tiene que recurrir a los pseudopotenciales, los cuales se explicarán posteriormente.

- El siguiente término es el potencial de Hartree,

$$v_{Hartree}(\mathbf{r}) = \int d^3\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (2.23)$$

Para resolver esta integral hay diferentes técnicas, pudiéndose utilizar una integración directa o bien se puede resolver la ecuación de Poisson equivalente,

$$\nabla^2 v_{Hartree}(\mathbf{r}) = -4\pi n(\mathbf{r}). \quad (2.24)$$

La elección de una u otra forma depende del problema específico.

- Finalmente, el potencial de intercambio-correlación, v_{XC} , el cual está definido formalmente a través de la derivada funcional de la energía de intercambio-correlación, E_{XC} , como:

$$v_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (2.25)$$

La expresión de este funcional es desconocida, por lo que resulta imprescindible construir aproximaciones adecuadas para su aplicación a sistemas de interés. Este potencial incluye no solo el intercambio y la correlación electrónica sino los efectos a muchos cuerpos de la energía cinética.

Una vez que tenemos el potencial Kohn-Sham, hay que resolver la ecuación 2.19. El procedimiento consiste en obtener los autovalores p del hamiltoniano H_{KS} , donde p es la mitad del número de estados ocupados. A partir de las nuevas autofunciones extraídas de la ecuación de Kohn-Sham se genera la nueva densidad de estados $n(\mathbf{r})$.

El ciclo autoconsistente se detiene en el momento que se alcance algún criterio de convergencia. Los dos criterios más comunes están basados en la diferencia de energía total o densidad entre la iteración i y la $i-1$, es decir, el ciclo se detiene cuando $|E^{(i)} - E^{(i-1)}| < \mu_E$ o $\int d^3 |n^i - n^{i-1}| < \mu_n$, donde E^i y n^i son la energía total y la densidad de la iteración i , μ_E y μ_n las tolerancias respectivas. Para evitar inestabilidades, es usual mezclar la densidad de salida con densidades de iteraciones previas.

Cuando el método ha convergido, se obtiene una solución para el sistema real de muchos cuerpos a partir de un problema de partículas independientes de Kohn-Sham. Es cuando se pueden evaluar algunos observables entre los que destaca la energía total del sistema. Desde esta cantidad se obtienen, por ejemplo, geometrías de equilibrio, curvas de dispersión de fonones, o potenciales de ionización. En la teoría desarrollada por Kohn-Sham, la energía total se define como,

$$E = - \sum_i^{oc} \int d^3(\mathbf{r}) \psi_i^*(\mathbf{r}) \frac{\nabla^2}{2} \psi_i(\mathbf{r}) + \int d^3(\mathbf{r}) v_{ext} n(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d^3(\mathbf{r}) \int d^3(\mathbf{r}') \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{XC}, \quad (2.26)$$

donde el primero, segundo, tercero y cuarto término de la igualdad corresponden a la energía cinética, el potencial externo, el potencial de Hartree y la energía de intercambio-correlación, respectivamente. Usando la ecuación 2.19 para simplificar la ecuación 2.26 se obtiene la siguiente expresión para la energía total:

$$E = - \sum_i^{oc} \epsilon_i \int d^3(\mathbf{r}) \left[\frac{1}{2} v_{Hartree}(\mathbf{r}) + v_{XC} \right] n(\mathbf{r}) + E_{XC}. \quad (2.27)$$

Cuando se hacen optimizaciones de la geometría (relajación de la estructura), se tiene que añadir a la ecuación anterior el término de repulsión Coulombiana que considera el efecto de la interacción entre iones, esto es,

$$E_{nn} = \sum_{\alpha, \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}. \quad (2.28)$$

2.2.2. Funcional de intercambio-correlación

A pesar de que los desarrollos matemáticos son muy parecidos entre los métodos de la teoría DFT y la teoría de Hartree-Fock, existe una gran diferencia entre ambas teorías [52]. El método DFT no contiene aproximaciones, es exacto; todo lo que se necesita conocer es la energía de intercambio-correlación en función de la densidad electrónica; sin embargo, las ecuaciones se resuelven de forma aproximada porque el operador tiene una forma desconocida. Por otro lado, el método de Hartree-Fock es una teoría aproximada que forma parte de la resolución de las ecuaciones a nivel exacto.

La energía de intercambio se puede definir como la correspondiente reducción energética del sistema electrónico debida a la antisimetría de la función de onda [53]. Esto se debe a que la función de onda de un sistema multielectrónico debe ser antisimétrica ante el intercambio de dos electrones cualquiera, debido a que los electrones son fermiones. Esta antisimetría de la función de onda del sistema produce una separación espacial entre los electrones que tienen el mismo espín, lo cual reduce la energía coulombiana. Cuando la energía de intercambio se agrega en un cálculo de energía total, se le conoce como la aproximación de Hartree-Fock. Esto es ocasionado por el hecho de que la energía del sistema electrónico bajo la aproximación de Hartree-Fock se puede reducir si los electrones con espines opuestos también están espacialmente separados. De esta manera la energía Coulombiana del sistema se reduce incrementando la energía cinética de los electrones [54].

El funcional de intercambio-correlación se puede aproximar por un funcional local o cuasi-local dependiente de la densidad [52–54]. La aproximación más sencilla a la energía de intercambio-correlación $E_{XC}[n]$ es la llamada aproximación de la densidad local (LDA),

$$E_{XC}[n] \simeq E_{XC}^{LDA}[n] = \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}^{hom}[n(\mathbf{r})], \quad (2.29)$$

esto es, la energía de intercambio-correlación en un punto cualquiera $\mathbf{r}$ se aproxima por el valor correspondiente de un gas homogéneo de electrones como funcional de la densidad, $\epsilon_{XC}^{hom}[n(\mathbf{r})]$. De esta manera el comportamiento local del sistema electrónico es equivalente al del gas homogéneo. El potencial v_{XC} es fácil de calcular usando las reglas básicas de la derivación variacional, obteniendo,

$$v_{XC}^{LDA}(\mathbf{r}) = \epsilon_{XC}^{hom}[n(\mathbf{r})] + n(\mathbf{r}) \frac{\partial \epsilon_{XC}^{hom}[n(\mathbf{r})]}{\partial n(\mathbf{r})}. \quad (2.30)$$

La gran ventaja de esta aproximación es su sencillez, debida a que tanto la energía como el potencial se reducen a expresiones algebraicas en términos de la densidad. Se

ha generalizado su uso sobre todo en sistemas extensos de interés en la física del estado sólido, en los que el perfil de la densidad del sistema electrónico bajo estudio es lo más homogéneo posible. Sin embargo, no es muy buena aproximación en sistemas en los que existen discontinuidades o saltos en la densidad electrónica, por ejemplo en sistemas en los que hay interfases o diferentes moléculas interactuando entre sí. Existe una variante de la LDA que incluye la polarización de espín que se denomina LSDA (*Local Spin Density Approximation*, por sus siglas en inglés).

Para corregir la energía E_{XC} en las regiones en las que LDA se comporta de forma errónea surge la llamada aproximación de gradientes generalizados (GGA). En esta aproximación la energía E_{XC} se aproxima mediante la forma funcional,

$$E_{XC}[n] \simeq E_{XC}^{GGA}[n] = \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \left(\epsilon_{XC}^{hom}[n(\mathbf{r})] F_{GGA}[n(\mathbf{r}), t(\mathbf{r}), s(\mathbf{r})] \right), \quad (2.31)$$

siendo F_{GGA} un factor a determinar que depende de la densidad de la forma,

$$t(\mathbf{r}) = 0,25193 \frac{|\vec{\nabla} n(\mathbf{r})|}{n(\mathbf{r})^{7/6}}; \quad s(\mathbf{r}) = 0,16162 \frac{|\vec{\nabla} n(\mathbf{r})|}{n(\mathbf{r})^{4/3}}. \quad (2.32)$$

Entonces, la aproximación GGA a la energía E_{XC} es igual a la LDA con un factor de corrección F_{GGA} que depende de la densidad y de las funciones $t(\mathbf{r})$ y $s(\mathbf{r})$, que pretenden modelar los efectos del intercambio y correlación más allá de la aproximación local.

Las aproximación GGA se puede obtener por medio de primeros principios, en cuya construcción se utilizan exclusivamente propiedades generales del funcional de intercambio-correlación y del gas homogéneo. Por ejemplo un funcional muy usado es el funcional de Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) [55], el cual cumple exactamente algunas propiedades de escalamiento del funcional E_{XC} y del gas homogéneo, incluyendo propiedades de respuesta estática en el límite de longitudes de onda larga.

Existen aproximaciones no locales como son los funcionales de van der Waals [56,57], en los cuales se separa la contribución de intercambio y de correlación con el fin de calcular la correlación no local debida a una interacción de largo alcance, usando para ello diferentes aproximaciones al término de intercambio.

2.2.3. Funcionales híbridos

La precisión de la teoría DFT se debe al hecho de que las principales contribuciones a la energía total pueden ser calculas exactamente. Unicamente la energía de intercambio-correlación es desconocida, pero aproximaciones simples, tales como la LDA y la GGA

proporcionan una predicción precisa de las propiedades electrónicas y estructurales en el estado fundamental. Aunque estos funcionales locales se han aplicado con éxito a un amplia gama de materiales, fallan sistemáticamente en algunos sistemas. La principal falla de los funcionales locales está en la incorrecta auto-interacción y en la subestimación del ancho de banda prohibida.

Al describir la energía de intercambio-correlación con funcionales LDA o GGA, incluso en un sistema de un electrón, la contribución a la energía total del término de intercambio-correlación y el de Hartree no se cancelan entre si. Como consecuencia, estos funcionales locales incorporan un error de auto-interacción (SIE) [59], que conduce a una deslocalización y es especialmente importante para los estados d y f .

Un error común es que el ancho de banda prohibida, el cual está asociado a la excitación del sistema, no puede ser calculado por medio de la teoría DFT. Sin embargo, se puede expresar el ancho de banda prohibida como,

$$E_{gap} = E_{N+1} - E_N - E_{N-1}, \quad (2.33)$$

para los que sólo las energías en el estado fundamental de las $(N-1)$, N y $(N+1)$ partículas son necesarias [60–62]. Estas energías se pueden evaluar con la teoría DFT, por lo tanto, el ancho de banda prohibida es una propiedad del estado fundamental del sistema. Denotando el ancho de banda prohibida obtenido como la diferencia entre los eigenvalores de Kohn-Sham en el sistema de N -partículas por ε_{gap} podemos expresar el valor del E_{gap} [60] como,

$$E_{gap} = \varepsilon_{gap} + \Delta_{xc}, \quad (2.34)$$

con la discontinuidad del intercambio-correlación definida como,

$$\Delta_{xc} = \left. \frac{\delta E}{\delta n} \right|_{N+\delta} - \left. \frac{\delta E}{\delta n} \right|_{N-\delta}, \quad (2.35)$$

la cual está asociada a un pequeño cambio δ en el número de partículas [61]. Sin embargo, para las funciones locales la discontinuidad en el intercambio es cero, lo cual genera la subestimación del ancho de banda en el sistema.

Por el contrario, la teoría de Hartree-Fock (HF) [63] proporciona una descripción precisa de iones y átomos, ya que representa de forma explícita la auto-interacción, trata la parte del intercambio de forma exacta, e incluye una discontinuidad derivativa. Sin embargo, la teoría de HF se limita a los sistemas atómicos, porque los efectos de correlación, que no

están incluidos en el método HF, son importantes en moléculas grandes y sólidos, de modo que los enlaces químicos no se describen de manera precisa [64].

Con base en lo anterior, se han desarrollado una serie de aproximaciones a la energía de intercambio y correlación, que incorpora una parte de intercambio exacto de la teoría de Hartree-Fock con otra parte de intercambio y correlación determinada a partir de otros métodos (*ab-initio* o *empíricos*), los denominados funcionales híbridos. Se han definido una variedad de funcionales híbridos que se distinguen por la forma en que tratan los componentes de intercambio y correlación. Becke [64] incluyó parte del intercambio no local por medio de una conexión adiabática. Perdew *et al.* [65] argumentan que una fracción de 1/4 es la elección óptima de intercambio de HF. Desde entonces, los funcionales híbridos se han empleado con éxito para describir las propiedades electrónicas y estructurales de un número bastante grande de materiales [66–69]. Sin embargo, el esfuerzo computacional de estos funcionales es significativamente mayor que el necesario para los funcionales locales convencionales, en particular, esto es debido a la naturaleza de largo alcance del potencial de Coulomb en el cálculo del intercambio de HF. Para facilitar el cálculo de los materiales con más de unos pocos átomos por celda unitaria, han surgido aproximaciones que permitan realizar cálculos computacionalmente menos costosos.

En sistemas reales, los efectos de la polarización apantallan las interacciones entre los electrones más alejados, por lo que la contribución de largo alcance del intercambio (LR) desaparece. Esto llevó a Heyd *et al.* [70] a separar el funcional híbrido PBE0 en contribuciones de corto y largo alcance [65]. Como aproximación a los efectos de correlación, el cual apantalla las interacciones de largo alcance, sólo la componente de corto alcance (SR) del intercambio de HF se incorpora a la energía de intercambio-correlación,

$$E_{xc} = E_{xc}^{PBE} + \alpha (E_x^{HF,SR} - E_x^{PBE,SR}), \quad (2.36)$$

donde el parámetro de mezcla (α) tiene un valor de 1/4.

Heyd *et al.* usan la función de error $erf(x)$ y su complemento $erfc(x) = 1 - erf(x)$ para descomponer la interacción Coulombiana $\nu(r)$ en una parte de corto y largo alcance,

$$\nu(r) = \frac{1}{r} = \frac{erf(\omega r)}{r} + \frac{erfc(\omega r)}{r} = \nu^{LR}(r) + \nu^{SR}(r), \quad (2.37)$$

donde ω es un parámetro de apantallamiento ajustable. Un funcional híbrido apantallado con este rango de separación se conoce como un funcional Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE).

El parámetro de apantallamiento fue optimizado con respecto a un conjunto de datos de referencia de moléculas [70], que produjo un valor de $\omega = 0.15$. Krukau *et al.* [71] redefinieron este valor para los sólidos a un valor de $\omega = 0.11$. Para diferenciar entre los diferentes parámetros de apantallamiento, los respectivos funcionales están etiquetados como HSE03 y para HSE06 para $\omega = 0.15$ y $\omega = 0.20$, respectivamente.

Merece la pena resaltar que al momento de abordar el estudio de sistemas en los que están involucrados elementos de transición, los funcionales híbridos pueden proporcionar un tratamiento deficiente de la correlación electrónica debido a la localización de sus estados. Este hecho pone de manifiesto la importancia de seleccionar una aproximación adecuada para estudiar sistemas donde el ancho de banda prohibida es influenciado por los orbitales d del metal de transición. Para este tipo de sistemas hacemos uso del método de cuasipartícula del tipo GW, el cual se describe en la sección 2.3.

2.2.4. Aproximación de ondas planas

Una vez definida una expresión aproximada para el funcional E_{xc} , queda por seleccionar una base particular para expandir los orbitales de Kohn-Sham, $\psi_i(\mathbf{r})$, que permita resolver las ecuaciones Kohn-Sham. En general, muchos de los sistemas en estado sólido están unidos a condiciones de periodicidad asociados a la red y a los potenciales de interacción. Dado que estos sistemas requieren un tipo de funciones que permitan expresar de manera sencilla estas características, es indispensable elegir la forma que tendrán las funciones de onda desconocidas. Esta elección dependerá del tipo de sistema. Así, la función de onda electrónica para un sistema periódico se puede expresar como una suma de ondas planas. Esta deducción se fundamenta en el teorema de Bloch [72], el cual establece que la función de onda electrónica para un sistema periódico se puede escribir como,

$$\psi_i(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}U_i(\mathbf{r}). \quad (2.38)$$

La primera parte corresponde a una onda plana con vector de onda $\mathbf{k}$, y $U_i(\mathbf{r})$ es una función periódica que se repite de una celda unitaria a otra, y que se puede expandir usando un conjunto discreto de ondas planas,

$$U_i(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{G}} C_i(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.39)$$

donde V es el volumen de la celda unitaria ($V = a_1 \cdot a_2 \times a_3$) y $\mathbf{G}$ son los vectores de la red recíproca ($\mathbf{G} = m_1\mathbf{b}_1 + m_2\mathbf{b}_2 + m_3\mathbf{b}_3$). Sustituyendo la ecuación 2.39 en el teorema de

Bloch (2.38), la función de onda electrónica de Kohn-Sham se puede escribir en una base de ondas planas como:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} C_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{G}), \quad (2.40)$$

donde $\mathbf{k}$ es un vector que pertenece a la primera zona de Brillouin y n es el índice de la banda. Esta solución permite escribir la ecuación de Kohn-Sham como un conjunto de ecuaciones matriciales en el espacio recíproco.

En la práctica, la dimensión para el conjunto base de ondas planas en la expansión de la ecuación 2.40 se delimita hasta cierto valor máximo para la energía cinética, conocido como energía de corte (E_{cut}), por medio de la condición,

$$\frac{1}{2}|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \leq E_{cut}. \quad (2.41)$$

La calidad de la base, es decir, el número de ondas planas empleadas en la expansión, se puede controlar y mejorar sistemáticamente aumentando el valor del parámetro de corte E_{cut} , el cual debe ser optimizado para cada sistema de estudio.

2.2.5. Integración en la primera zona de Brillouin

Además de seleccionar una base adecuada para la expansión de las funciones de onda, la integración de puntos $\mathbf{k}$ en la primera zona de Brillouin es un factor fundamental en la exactitud y el costo computacional de los cálculos. En sistemas cristalinos, para determinar cantidades como la densidad de carga, la energía total, etc., es necesario evaluar integrales sobre los estados ocupados en la primera zona de Brillouin; o en la parte irreducible, cuando las operaciones de simetría del cristal se tienen en cuenta. En la práctica, esta integración se sustituye por una suma ponderada de puntos $\mathbf{k}$, es decir,

$$\frac{1}{\Omega_{ZB}} \int_{ZB} f(\mathbf{k}) d\mathbf{k} = \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}), \quad (2.42)$$

donde Ω_{ZB} es el volumen de la primera zona de Brillouin y $\omega_{\mathbf{k}}$ es el peso ponderado de cada punto $\mathbf{k}$. En la actualidad existen métodos muy eficientes para la generación de estos puntos $\mathbf{k}$ y sus ponderaciones correspondientes. Entre los métodos más empleados se encuentra el propuesto por Monkhorst y Pack [73].

En el esquema de Monkhorst y Pack, una malla uniforme de puntos $\mathbf{k}$ se genera a lo largo de cada eje en el espacio recíproco. La malla $\mathbf{k}_{n_1, n_2, n_3}$ se define con tres números

enteros $N_i (i = 1, 2, 3)$, los cuales especifican el número de divisiones a lo largo de cada eje,

$$\mathbf{k}_{n_1, n_2, n_3} = \sum_i^3 \frac{2n_i - N_i - 1}{2N_i} \mathbf{b}_i, \quad (2.43)$$

donde $\mathbf{b}_i$ son los vectores primitivos del espacio recíproco y n_i es un número entero que varía entre 1 y N_i . Este conjunto de puntos $N_1 \times N_2 \times N_3$ es más simétrico, y permite asignar un determinado peso a cada punto $\mathbf{k}$ de acuerdo al número de imágenes simétricas que éste produzca en la primera zona de Brillouin [73]. En el apéndice A se muestra la primera zona de Brillouin del CuGaS₂.

En sistemas metálicos, la malla de puntos $\mathbf{k}$ puede conducir a problemas de convergencia, ya que algunos estados pueden cruzar el nivel de Fermi durante el proceso de autoconsistencia, dando lugar a grandes oscilaciones de la densidad electrónica. Para evitar el uso de un mallado de puntos $\mathbf{k}$ muy denso que describa adecuadamente los efectos de la superficie de Fermi, se emplea la técnica de *smearing* [74]. En la aproximación de *smearing*, la ocupación $\omega_{n, \mathbf{k}}$ de un estado es determinado por el área de su Gaussiana que está por debajo de E_F ,

$$\omega_{n, \mathbf{k}} = \frac{2}{\Delta\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{E_F} dE e^{[-(E - \varepsilon_{n, \mathbf{k}})^2 / \Delta^2]}, \quad (2.44)$$

donde Δ determina el ancho de la función Gaussiana y la energía es independiente de este parámetro. Una función de ocupación suave conduce a una población parcial de los niveles de energía alrededor de la energía de Fermi, mejorando la descripción electrónica de los sistemas metálicos.

2.2.6. Pseudopotenciales

Aunque emplear una base de ondas planas es muy práctico, se tienen serios problemas cuando se pretende representar las funciones de onda de los electrones en la región más cercana de los núcleos atómicos, ya que se necesitaría un número muy grande de ondas planas para reproducir adecuadamente las rápidas oscilaciones que presentan las funciones de onda en esa región. Para solucionar esto, se emplea la aproximación del pseudopotencial, la cual se fundamenta en que los electrones del “core” tienen una interacción con los átomos vecinos prácticamente nula, debido a que están fuertemente ligados al núcleo; mientras que los electrones de valencia son los contribuyentes principales al enlace químico en los materiales. De esta manera los electrones del “core” se pueden tratar en una aproximación de

“core congelado” (*frozen-core approximation*), considerando a estos electrones esencialmente fijos con respecto al núcleo. Las funciones de onda para los electrones de valencia (Ψ) se reemplazan por pseudofunciones (Ψ_{pseudo}) tales que reproduzcan los niveles de energía obtenidos con la función que incluye explícitamente todos los electrones (*all-electron*). Dichas pseudofunciones se diferencian de las funciones *all-electron* tan sólo en el interior de una región cercana al núcleo, y están diseñadas de forma que no contienen nodos. El uso de pseudofunciones de onda sin nodos reduce el número de ondas planas requeridas, simplificando así el cálculo de la energía total. En la región externa al radio de corte r_c , la función y la pseudofunción no presentan nodos [75].

La aproximación de pseudopotencial fue propuesta inicialmente por Phillips y Kleinman [76]. A partir de entonces se han desarrollado distintos tipos de pseudopotenciales mejorando su eficiencia y adaptándose a los distintos métodos teóricos. Algunos de estos pseudopotenciales son los “pseudopotenciales que conservan la norma” (*norm-conserving pseudopotentials*), los PAW (*Projector Augmented Wave*) y los pseudopotenciales ultrasuaves (*ultrasoft pseudopotentials*) [77].

- Los pseudopotenciales ultrasuaves surgieron como respuesta a las carencias de los pseudopotenciales que conservan la norma, y fueron propuestos por Vanderbilt en 1990 [78, 79]. Por lo tanto, los pseudopotenciales ultrasuaves eliminan la condición de conservación de la norma, con lo que como consecuencia, las pseudofunciones de onda no están normalizadas y no se tiene una densidad electrónica completa. Es por esto, que se deben incluir operadores de aumento de carga con el objetivo de contrarrestar tal efecto en las funciones de valencia. A pesar de tener una descripción menos eficiente, respecto a los pseudopotenciales que conservan la norma, el hecho de reducir el número de funciones base entre un 60 % y un 80 %, compensa el esfuerzo computacional extra que requiere incluir dichos operadores de aumento de carga. Comparados con los pseudopotenciales que conservan la norma, los pseudopotenciales ultrasuaves producen mejores réplicas de los estados de referencia y son más transferibles para sistemas con orbitales d . Por estas razones éstos pseudopotenciales son ampliamente utilizados actualmente.
- El método PAW [53] consiste en calcular la función de onda a partir de pseudopotenciales y aplicar, posteriormente, correcciones que aproximan la función de onda que se obtendría sin aproximaciones. Dentro del método PAW, la influencia de los elec-

trones internos se toma en cuenta en la generación de los pseudopotenciales, pero las interacciones de los mismos con los electrones de valencia no entran explícitamente en el hamiltoniano. Los orbitales de los electrones internos se toman como los del átomo aislado y no se modifican durante el cálculo autoconsistente.

2.3. Métodos Cuasipartícula

En los experimentos de fotoemisión, la densidad de estados ocupada en un sólido se determina midiendo el espectro de excitación del sólido después de exposición a la luz. Un fotón incidente expulsa un electrón de un estado de la banda de valencia creando así un hueco. Conociendo la energía del fotón y la medición de la energía cinética del electrón expulsado se obtiene información sobre la distribución de energía de los electrones en el sólido. El proceso complementario se utiliza en el proceso de fotoemisión inverso, el cual permite probar la densidad de estados desocupados, mediante la medición en el espectro de excitación después de la inyección de un electrón adicional en un estado de conducción del sólido. La descripción de estos procesos se hace mediante los métodos de quasipartícula, a través de la función de Green.

La cantidad clave en la teoría de perturbaciones de muchos cuerpos es la función de Green de una sola partícula. Ésta puede ser introducida usando los operadores de campo $\hat{\psi}(\mathbf{r}, t)$, $\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}, t)$ en la representación de Heisenberg por,

$$\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}, t) = e^{(iHt)} \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) e^{-iHt}, \quad (2.45)$$

donde H es el hamiltoniano de electrones definido en la ecuación 2.4. El operador $\hat{\psi}(\mathbf{r}, t)$, $\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}, t)$ puede crear o aniquilar un electrón en la posición $\mathbf{r}$. Este proceso se describe por

$$\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_j) | \mathbf{r}_i; i = 1, \dots, N \rangle = \begin{cases} \sqrt{N+1} | \mathbf{r}_i; i = 1, \dots, N+1 \rangle & \mathbf{r}_j \neq \mathbf{r}_i \\ 0 & \mathbf{r}_j \in \mathbf{r}_i \end{cases} \quad (2.46)$$

donde el estado de Fock $| \mathbf{r}_i; i = 1, \dots, N \rangle$ representa la función de onda del N-electrón definida en la ecuación 2.6. Aplicando $\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r})$ a $| \mathbf{r}_i; i = 1, \dots, N \rangle$ se incrementa el número de electrones en el espacio de Fock por 1. Entonces, el estado $| \mathbf{r}_i; i = 1, \dots, N+1 \rangle$ corresponde a la función de onda conteniendo $(N+1)$ electrones. Empleando $\hat{\psi}(\mathbf{r}_j)$ a $| \mathbf{r}_i; i = 1, \dots, N \rangle$ se disminuye el número de electrones por uno creando un estado electrónico $(N-1)$. En secciones posteriores se empleará la notación abreviada de $| N, i \rangle$, donde $i = 0$ denota el estado base e $i \neq 0$ indica los estados excitados del sistema de N-electrones [54, 62, 63].

La función de Green de una partícula G está definida como

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r}_1, t_1; \mathbf{r}_2, t_2) &= -i \left\langle N, 0 \left| \hat{T} \left[\hat{\psi}(\mathbf{r}_1, t_1) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_2, t_2) \right] \right| N, 0 \right\rangle \\ &= -i \left\langle N, 0 \left| \hat{\psi}(\mathbf{r}_1, t_1) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_2, t_2) \right| N, 0 \right\rangle \theta(t_1 - t_2) \\ &\quad + i \left\langle N, 0 \left| \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_2, t_2) \hat{\psi}(\mathbf{r}_1, t_1) \right| N, 0 \right\rangle \theta(t_2 - t_1) \end{aligned} \quad (2.47)$$

donde $\hat{T}$ es el operador de tiempo. De la definición de los operadores de campo, la función de Green puede interpretarse como la amplitud de la probabilidad de creación de un electrón en $\mathbf{r}_2$ para $t_1 > t_2$ que se propaga a $\mathbf{r}_1$ o la amplitud en la probabilidad de aniquilación de un electrón para $t_2 > t_1$. La aniquilación de un electrón a su vez se interpreta como la creación de un hueco que se propaga de $\mathbf{r}_1$ a $\mathbf{r}_2$.

2.3.1. Concepto de cuasipartículas

Con la ayuda de la función espectral A , la función de Green se puede escribir de forma integral para todas las frecuencias como:

$$G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega')}{\omega - \omega' + \text{sgn}(\omega' - \mu) i\eta} d\omega', \quad (2.48)$$

con $\max(\epsilon_i^{N-1}) \leq \mu \leq \min(\epsilon_i^{N+1})$. Donde μ es igual al potencial químico en sistemas con $N \gg 1$.

En sistemas finitos los estados excitados están bien separados. En consecuencia, la función espectral está dada por la suma sobre los picos discretos, δ ,

$$A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) = \sum_i \psi_i(\mathbf{r}_1) \psi_i^*(\mathbf{r}_2) \delta(\omega - \epsilon_i), \quad (2.49)$$

y cada pico se pondera por el producto de los estados cuasipartícula $\psi_i(\mathbf{r})$. A medida que el número de electrones incrementa, el número de picos en el espectro también incrementa, además, los picos se mueven más cerca en la energía.

2.3.2. Ecuación de movimiento y auto-energías

La segunda cuantización del hamiltoniano H_e se escribe como:

$$\hat{H} = \int \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_1) h(\mathbf{r}_1) \hat{\psi}(\mathbf{r}_1) d^3\mathbf{r}_1 + \frac{1}{2} \int \int \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_1) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_2) \nu(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \hat{\psi}(\mathbf{r}_2) \hat{\psi}(\mathbf{r}_1) d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2, \quad (2.50)$$

donde la energía cinética de un electrón y el campo externo están incluidos en el primer término $h(\mathbf{r}_1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 + \nu^{ext}(\mathbf{r}_1)$, y el segundo término describe la interacción electrón-electrón con el potencial coulombiano $\nu(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$. De la ecuación de movimiento de Heisenberg para el operador de campo,

$$i\frac{\partial}{\partial t_1}\hat{\psi}(\mathbf{r}_1, t_1) = \hat{\psi}(\mathbf{r}_1, t_1)\hat{H} - \hat{H}\hat{\psi}(\mathbf{r}_1, t_1) \quad (2.51)$$

se puede obtener la ecuación de movimiento de la función de Green,

$$\begin{aligned} i\frac{\partial}{\partial t_1}G(\mathbf{r}_1, t_1; \mathbf{r}_2, t_2) &= \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)\delta(t_1 - t_2) + h(\mathbf{r}_1)G(\mathbf{r}_1, t_1; \mathbf{r}_2, t_2) \\ &\quad - i\int \nu(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3)G_2(\mathbf{r}_1, t_1; \mathbf{r}_3, t_1; \mathbf{r}_2, t_2; \mathbf{r}_3, t_1 + \eta)d^3\mathbf{r}_3. \end{aligned} \quad (2.52)$$

El siguiente paso para resolver la función de Green es determinar G_2 . Estableciendo la ecuación de movimiento para G_2 se obtiene una expresión de acoplamiento de G_2 a la función de Green de tres partículas. Por lo tanto, este procedimiento podría dar lugar a una serie infinita de ecuaciones diferenciales acopladas. Esto última se realiza al incluir el operador de auto-energía, Σ , como el operador que formalmente resuelve la ecuación 2.52. La integral que contiene G_2 se divide entonces en dos términos,

$$\begin{aligned} -i\int \nu(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3)G_2(\mathbf{r}_1, t_1; \mathbf{r}_3, t_1; \mathbf{r}_2, t_2; \mathbf{r}_3, t_1 + \eta)d^3\mathbf{r}_3 = \\ V^H(\mathbf{r}_1)\delta(t_1 - t_2)G(\mathbf{r}_1, t_1; \mathbf{r}_2, t_2) + \int \Sigma(\mathbf{r}_1, t_1; \mathbf{r}_3, t_3)G(\mathbf{r}_3, t_3; \mathbf{r}_2, t_2)d^3\mathbf{r}_3dt_3, \end{aligned} \quad (2.53)$$

donde V^H es el potencial de Hartree y el segundo término del lado derecho de la igualdad contiene al operador de la auto-energía Σ . Si empleamos la definición del hamiltoniano de Hartree $H^H(\mathbf{r}_1) = h(\mathbf{r}_1) + V^H(\mathbf{r}_1)$ podemos escribir la ecuación 2.52 como:

$$\begin{aligned} \left[i\frac{\partial}{\partial t_1} - H^H(\mathbf{r}_1)\delta(t_1 - t_2) \right] G(\mathbf{r}_1, t_1; \mathbf{r}_2, t_2) \\ = \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)\delta(t_1 - t_2) + \int \Sigma(\mathbf{r}_1, t_1; \mathbf{r}_3, t_3)G(\mathbf{r}_3, t_3; \mathbf{r}_2, t_2)d^3\mathbf{r}_3dt_3. \end{aligned} \quad (2.54)$$

El sistema electrónico descrito por el hamiltoniano de Hartree H^H , se usa como un sistema de referencia de electrones que no interactúan en el sentido de que un electrón puede moverse libremente en el potencial resultante, el cual es la suma del potencial causado por los núcleos atómicos ν^{ext} y el potencial de Hartree V^H . La ecuación de movimiento para la función de Green-Hartree, G_H , que describe tal electrón libre viene dada por,

$$\left[i\frac{\partial}{\partial t_1} - H^H(\mathbf{r}_1)\delta(t_1 - t_2) \right] G_H(\mathbf{r}_1, t_1; \mathbf{r}_2, t_2) = \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)\delta(t_1 - t_2). \quad (2.55)$$

La cual puede ser derivada de la misma forma que la ecuación de movimiento de la función de Green. Multiplicando la ecuación 2.54 e integrando sobre los grados de libertad, obtenemos la ecuación de Dyson para la función de Green de cuasipartícula,

$$G(\mathbf{r}_1, t_1; \mathbf{r}_2, t_2) = G_H(\mathbf{r}_1, t_1; \mathbf{r}_2, t_2) + \int \int G_H(\mathbf{r}_1, t_1; \mathbf{r}_3, t_3) \Sigma(\mathbf{r}_3, t_3; \mathbf{r}_4, t_4) G(\mathbf{r}_4, t_4; \mathbf{r}_2, t_2) d^3\mathbf{r}_3 d^3\mathbf{r}_4 dt_3 dt_4. \quad (2.56)$$

Una interpretación física de la ecuación de Dyson puede ser dada en forma de serie geométrica, donde se reemplaza G en el lado derecho de la ecuación por $G_H + G_H \Sigma G$, lo que conduce a,

$$G = G_H + G_H \Sigma G_H + G_H \Sigma G_H \Sigma G_H + G_H \Sigma G_H \Sigma G_H \Sigma G_H + \dots \quad (2.57)$$

La propagación a través del sistema de la cuasipartícula, G , se representa por la cuasipartícula libre de Green-Hartree, G_H , que se dispersa por el movimiento a través del sólido debido a los posibles efectos del intercambio-correlación codificado en la auto-energía, Σ . Dado que G_H de un sistema de N -electrones puede calcularse fácilmente, el cálculo de G se reduce al cálculo de la auto-energía.

2.3.3. Aproximación GW para la auto-energía

La auto-energía, Σ , se puede obtener de varias maneras, por ejemplo, usando el teorema de Wick [80–82] o por el método funcional de Schwinger [83, 84]. A raíz de este último, Hedin [85, 86] introdujo un conjunto de ecuaciones diferenciales auto-consistentes para obtener el valor de la auto-energía (ecuaciones de Hedin). En principio, estas ecuaciones dan la descripción exacta del sistema de N -electrones que interactúan. Desafortunadamente, este conjunto de ecuaciones no se puede resolver numéricamente, ya que contiene un derivado funcional de Σ con respecto a G . Sin embargo, las ecuaciones pueden ser iteradas analíticamente a fin de obtener aproximaciones factibles para Σ . Si sólo se realiza una iteración, se obtiene la siguiente expresión para la auto-energía,

$$\Sigma^{GW}(\mathbf{r}_1, t_1; \mathbf{r}_2, t_2) = iG_H(\mathbf{r}_1, t_1; \mathbf{r}_2, t_2) W(\mathbf{r}_1, t_1 + \eta; \mathbf{r}_2, t_2), \quad (2.58)$$

la cual se conoce como la aproximación GW para la auto-energía, debido a la forma de la expresión matemática. Mientras que G_H es de nuevo la función de Green-Hartree y W es

el apantallamiento obtenido a partir de la aproximación de fase aleatoria, (RPA),

$$W(\mathbf{r}_1, t_1; \mathbf{r}_2, t_2) = \nu(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \delta(t_1 - t_2) + \int \int \int \nu(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) P(\mathbf{r}_3, t_1; \mathbf{r}_4, t_4) W(\mathbf{r}_4, t_4; \mathbf{r}_2, t_2) d^3\mathbf{r}_3 d^3\mathbf{r}_4 dt_3 dt_4, \quad (2.59)$$

donde la función de polarización, P , está dada por el producto de dos funciones de Green no interactuantes

$$P(\mathbf{r}_1, t_1; \mathbf{r}_2, t_2) = - (i) G_H(\mathbf{r}_1, t_1; \mathbf{r}_2, t_2) G_H(\mathbf{r}_2, t_2; \mathbf{r}_1, t_1). \quad (2.60)$$

En este trabajo, se reportan los resultados de cálculos autoconsistentes de GW (scGW), donde las ecuaciones 2.58 a 2.60 se evalúan ocho veces con una función de Green inicial adecuada como entrada, G_0 . En los cálculos de una sola evaluación, se espera que la elección de G_0 determine la calidad de la auto-energía. En ese sentido, las funciones de Green construidas a partir de la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham (ecuación 2.19), representan una opción mucho mejor para G_0 que la función de Green-Hartree, ya que con ellos se obtienen una mejor aproximación para la estructura electrónica en la mayoría de los sólidos que con G_H .

2.3.4. Cálculos de estructura electrónica mediante GWA

La aproximación GW de la auto-energía, ecuación 2.58, puede usarse para resolver la ecuación de Dyson (ecuación 2.56) y obtener una aproximación de la función de Green de cuasipartícula, G . Sin embargo, a partir de la siguiente ecuación de cuasipartícula, se obtiene de manera más directa el espectro de cuasipartícula,

$$H^H(\mathbf{r}_1) \psi_i(\mathbf{r}_1) + \int \Sigma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; E_i) \psi_i(\mathbf{r}_2) d^3\mathbf{r}_2 = E_i \psi_i(\mathbf{r}_1). \quad (2.61)$$

La ecuación anterior de cuasipartícula es no lineal en las energías E_i . Además, Σ , en general, no es hermítica de tal manera que las energías de las cuasipartícula, E_i , son complejas y las funciones de onda de las cuasipartícula, $\psi_i(\mathbf{r})$, no son ortogonales. Sin embargo, la ecuación 2.61 tiene una forma similar a la ecuación de KS de una partícula. Reescribiendo para su comparación,

$$H^H(\mathbf{r}_1) \varphi_i(\mathbf{r}_1) + \nu^{xc}(\mathbf{r}_1) \varphi_i(\mathbf{r}_1) = \epsilon_i^{KS} \varphi_i(\mathbf{r}_1). \quad (2.62)$$

Si la ecuación de cuasipartícula es reescrita como,

$$[H^H(\mathbf{r}_1) + \nu^{xc}(\mathbf{r}_1)] \varphi_i(\mathbf{r}_1) + \int [\Sigma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; E_i) - \nu^{xc}(\mathbf{r}_1) \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)] \psi_i(\mathbf{r}_2) d^3\mathbf{r}_2 = E_i \psi_i(\mathbf{r}_1) \quad (2.63)$$

y se asume que las eigen-funciones de KS, $\varphi_i(\mathbf{r})$, y los eigen-valores, ϵ_i^{KS} , producen una buena aproximación para los estados de cuasipartícula y energías. Esto último se puede aproximar mediante la teoría de perturbaciones de primer orden como,

$$E_i \approx \epsilon_i^{KS} + \int \int \varphi_i(\mathbf{r}_1) [\Sigma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; E_i) - \nu^{xc}(\mathbf{r}_1) \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)] \varphi_i(\mathbf{r}_2) d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2. \quad (2.64)$$

Esta expresión evaluada con Σ^{GW} , tal como se obtiene en la sección anterior, da una estimación directa para el espectro de cuasipartícula. Dado que la energía de cuasipartícula aparece en ambos lados, la ecuación 2.64 se resuelve de manera auto-consistente.

Los cálculos de los espectros de cuasipartícula, basado en la ecuación 2.64 en combinación con la aproximación GWA para la auto-energía, han sido establecidos como el método de elección para calcular los estados electrónicos excitados a partir de primeros principios. Las razones son el excelente acuerdo de estos espectros con las mediciones experimentales para aislantes, semiconductores y metales [87]. Sin embargo, en la práctica la solución de la ecuación 2.64 se ve obstaculizada por dos razones: (1) el cálculo de Σ^{GW} es numéricamente muy caro y, (2) se debe suponer que el *ansatz* sólo es aplicable en un régimen en el que los eigen-valores y eigen-estados de KS dan una buena aproximación para la auto-energía de la cuasipartícula, de tal manera que la teoría de perturbaciones es aplicable [88–93].

Por otro lado, si uno está interesado en estudiar sistemas con interfases simples ó múltiples, el uso de la metodología anterior resulta inviable, debido a los tamaños de las superceldas que deben considerarse. Es por ello conveniente contar con una metodología que nos permita abordar sistemas más complicados. Por ejemplo, el análisis de la estructura electrónica de superficies, interfases entre dos o mas materiales no resulta sencillo de abordar desde un formalismo de primeros principios. En la siguiente sección describiremos los aspectos generales del método de amarre fuerte, y del método de empalme de las funciones de green. Los cuales como veremos, resultan adecuados en el estudio de las propiedades electrónicas de sistemas con interfases múltiples.

2.4. Modelo de amarre fuerte o *Tight-Binding*

El Método de amarre fuerte o *Tight-Binding*, nos proporciona una buena descripción de las propiedades electrónicas y de enlace de sistemas compuestos por un gran número de átomos. Es ampliamente usado al ser computacionalmente menos exigente respecto a

cálculos de primeros principios. En esta aproximación la función de onda se escribe como una combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO: *Lineal Combination of Atomic Orbitals*), los cuales están asociados con un átomo específico dentro de una molécula o cristal. Los orbitales atómicos están relacionados por un potencial que se obtiene empíricamente mediante ajustes a cálculos precisos (de primeros principios) o a datos experimentales. A partir de la deducción de la ecuación secular, se pueden calcular las autoenergías, las autofunciones y la relación de dispersión para un sistema dado [94, 95].

2.4.1. Ecuación Secular

Partiendo de la ecuación 2.4, el método de amarre fuerte aproxima el hamiltoniano electrónico de la forma,

$$H(\mathbf{r}) = H_{ato}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) + V_{eff}(\mathbf{r}), \quad (2.65)$$

donde $\mathbf{R}$ es la posición de los átomos, $H_{ato}(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ es el hamiltoniano de un átomo aislado, el cual describe los orbitales atómicos asociados a cada estado electrónico y $V_{eff}(\mathbf{r})$ es igual al potencial que experimenta dicho electrón por el efecto de los otros orbitales que hay a su alrededor pertenecientes a los otros átomos de la red. Este modelo describe a sistemas cristalinos, donde la celda unitaria dada por los vectores de red, $\mathbf{a}_i$, (donde $i = 1, 2, 3$) tiene simetría traslacional, y la función de onda de los orbitales atómicos, Ψ , satisface el teorema de Bloch (ecuación 2.38).

La función de onda se describe como una combinación de orbitales atómicos y está dada por:

$$\Psi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \psi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}), \quad (j = 1, \dots, n), \quad (2.66)$$

aquí $\mathbf{R}$ es la posición del átomo, ψ_j es la función de onda atómica del estado j , y n es el número de orbitales atómicos. Las funciones ψ_j en las N celdas unitarias están sumadas sobre los vectores de red $\mathbf{R}$ de todo el cristal.

Las autofunciones del sólido, $\Psi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r})$, están expresadas por una combinación lineal de funciones de Bloch de amarre fuerte, $\psi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r})$,

$$\Psi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{j'=1}^n C_{jj'}(\mathbf{k}) \psi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad (2.67)$$

donde $C_{jj'}(\mathbf{k})$ son coeficientes a determinar. El autovalor $E_j(\mathbf{k})$, donde $j = 1, \dots, n$, como

función de $\mathbf{k}$ está dado por,

$$E_j(\mathbf{k}) = \frac{\langle \Psi_j | H | \Psi_j \rangle}{\langle \Psi_j | \Psi_j \rangle} = \frac{\int \Psi_j^* H \Psi_j d\mathbf{r}}{\int \Psi_j^* \Psi_j d\mathbf{r}}, \quad (2.68)$$

donde H es el hamiltoniano del sólido. Sustituyendo la ecuación 2.67 en la ecuación 2.68 se obtiene,

$$E_j(\mathbf{k}) = \frac{\sum_{i,j'=1}^n C_{i,j}^* C_{ij'} \langle \Psi_j | H | \Psi_{j'} \rangle}{\sum_{i,j'=1}^n C_{i,j}^* C_{ij'} \langle \Psi_j | \Psi_{j'} \rangle} = \frac{\sum_{i,j'=1}^n H_{jj'}(\mathbf{k}) C_{i,j}^* C_{ij'}}{\sum_{i,j'=1}^n S_{jj'}(\mathbf{k}) C_{i,j}^* C_{ij'}}, \quad (2.69)$$

donde $H_{jj'}$ y $S_{jj'}$ son las matrices integrales de transferencia y solapamiento, respectivamente, las cuales están definidas como $H_{jj'}(\mathbf{k}) = \langle \Phi_j | H | \Phi_{j'} \rangle$ y $S_{jj'}(\mathbf{k}) = \langle \Phi_j | \Phi_{j'} \rangle$ con $(j, j' = 1, \dots, n)$. Fijando los valores de $H_{jj'}(\mathbf{k})$ y $S_{jj'}(\mathbf{k})$ para un determinado $\mathbf{k}$, los coeficientes $C_{i,j}^*$ minimizan las energías $E_i(\mathbf{k})$:

$$\frac{\partial E_i(\mathbf{k})}{\partial C_{ij}^*} = \frac{\sum_{j'=1}^N H_{ij'}(\mathbf{k}) C_{ij'}}{\sum_{i,j'=1}^N S_{ij'}(\mathbf{k}) C_{ij'}} - \frac{\sum_{i,j'=1}^N H_{i,j'}(\mathbf{k}) C_{i,j}^* C_{ij'}}{\left(\sum_{i,j'=1}^N S_{ij'}(\mathbf{k}) C_{i,j}^* C_{ij'} \right)^2} \sum_{j'=1}^N S_{ij'}(\mathbf{k}) C_{ij'} = 0. \quad (2.70)$$

Cuando se multiplica ambos lados de la ecuación 2.70 por $\sum_{i,j'=1}^N S_{ij'}(\mathbf{k}) C_{i,j}^* C_{ij'}$ y se sustituye la expresión para $E_i(\mathbf{k})$ de la ecuación 2.69 en el segundo término de la ecuación 2.70 se obtiene:

$$\sum_{j'=1}^N H_{ij'}(\mathbf{k}) C_{ij'} = E_i(\mathbf{k}) \sum_{j'=1}^N S_{ij'}(\mathbf{k}) C_{ij'}. \quad (2.71)$$

Definiendo un vector columna $\mathbf{C}_i$, llegamos a la expresión $H\mathbf{C}_i = E_i(\mathbf{k}) S\mathbf{C}_i$. De la última expresión llegamos a la ecuación secular:

$$\det |H - ES| = 0 \quad (2.72)$$

cuyas soluciones son los n autovalores $E_i(\mathbf{k})$ ($i = 1, \dots, n$) para un $\mathbf{k}$ determinado. Para determinar la relación de dispersión $E_i(\mathbf{k})$, resolvemos la ecuación secular para determinados puntos $\mathbf{k}$ de alta simetría. Este formalismo puede aplicarse sin dificultad para calcular la estructura de bandas de sistemas periódicos infinitos. Este método también puede utilizarse para describir sistemas incompletos o sistemas con interfases múltiples, haciendo uso de el Método de Empalme de las Funciones de Green. Esta metodología se explica en la siguiente sección.

2.5. Funciones de Green

Para conocer las propiedades electrónicas de sistemas complejos en los que intervienen uniones entre diferentes materiales empleamos el Método de Empalme de las Funciones de Green, SGFM por sus siglas en inglés, el cual es una herramienta muy poderosa cuando se emplean los diferentes modelos explicados anteriormente a sistemas sin simetría traslacional en alguna dirección [96, 97]. La función de Green, $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, del hamiltoniano, H , se define como,

$$(E - H)G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = I, \quad (2.73)$$

donde I es el operador identidad y E son los correspondientes autovalores. G describe la respuesta en cualquier punto del espacio $\mathbf{r}'$ debido a la excitación que se da en otro punto $\mathbf{r}$. La función de Green se define en el espacio de posiciones para cada energía.

De la ecuación anterior se verifica que los polos de G viene dados por los autovalores del hamiltoniano H , por este motivo se introduce la parte imaginaria de la energía, η , que nos permite obtener G como,

$$G^{\pm} = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{E \pm i\eta - H} \quad (2.74)$$

donde (G^+) y (G^-) se denomina función de Green retardada y avanzada, respectivamente. Se puede definir la ecuación 2.74 en la base de los valores propios como [96],

$$G^{\pm} = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_k \frac{|k\rangle \langle k|}{E \pm i\eta - \epsilon_k}. \quad (2.75)$$

El principal interés se centra en el operador G^+ , denominado como *propagador*. El origen de este nombre viene al hacer la transformada de Fourier de la ecuación 2.74, la cual se evalúa fácilmente usando la integral de contorno:

$$iG^+(t) = \frac{i}{2\pi} \int dE G^+(E) e^{-iEt/\hbar}, \quad (2.76)$$

El operador $iG^+(t - t')$ actúa propagando el estado bajo la influencia del hamiltoniano H en cualquier tiempo $t \geq t'$, dando información acerca de la respuesta del sistema en $\mathbf{r}'$ a causa del impulso o excitación en $\mathbf{r}$. Por otro lado, el operador $iG^-(t - t')$ se denomina como retardador, porque propaga una excitación o un impulso en la otra dirección temporal. A partir de la función de Green G^+ podemos obtener la densidad de estados en la forma,

$$DOS(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}[Tr G^+(E)]. \quad (2.77)$$

Cuando en un sistema se tienen interfases entre diferentes materiales se utiliza el Método de Empalme de las Funciones de Green (SGFM), el cual describe el comportamiento electrónico de estos sistemas a partir de las funciones de Green de los materiales constituyentes. También nos permite obtener la densidad local de estados (LDOS), la cual describe la DOS en función del átomo o de la celda unitaria de cada material [82, 83].

2.6. Método de Empalme de las Funciones de Green (SGFM)

Supongamos que tenemos un cierto sistema, por ejemplo un cristal infinito, descrito por una función de Green G_0 ; el método SFGM permite calcular la función de Green del sistema perturbado G , a partir de la función G_0 . El sistema perturbado aquí puede ser, la superficie del sistema, la formación de una interfase con otro sistema, etc. Se procede como en la teoría de dispersión, un sistema inicial representado por la función G_0 se perturba con V : el propagador del nuevo sistema perturbado, representado por G , viene dado por,

$$G = G_0 + G_0 V G, \quad (2.78)$$

puesto que G está en ambos lados de la igualdad, la ecuación anterior puede desarrollarse como:

$$G = G_0 + G_0 V G + G_0 V G_0 V G_0 + \dots \quad (2.79)$$

$$G = G_0 + G_0 T G_0, \quad (2.80)$$

donde T es la matriz de dispersión, la cual contiene los efectos de la perturbación a todos los órdenes.

En sistemas donde se rompe la simetría, por ejemplo un sistema formado por dos medios separados entre sí por una interfase tal y como se observa en la Figura 2.1, se construye la función de Green del sistema completo G_s , a partir de las funciones de Green de volumen de los medios sin perturbar A y B denotados como G_μ , donde $\mu = A, B$.

Una excitación que se produce en un punto P'_μ , se propaga dentro del medio μ a otro punto P_μ y dentro del medio $\bar{\mu}$ a un punto $P_{\bar{\mu}}$. Se usa la nomenclatura P_μ para denotar la proyección en el medio μ . La excitación proveniente de P'_μ llega a P_μ por dos caminos, uno directo, esto es, $P_\mu G_\mu P'_\mu$, y otro indirecto, proveniente de la reflexión en la interfase entre los dos medios, esto es, $P_\mu G_\mu I R I G_\mu P'_\mu$, siendo I la proyección sobre el dominio de la interfase. El dominio de I , considera la parte de A y B que son afectadas por la formación

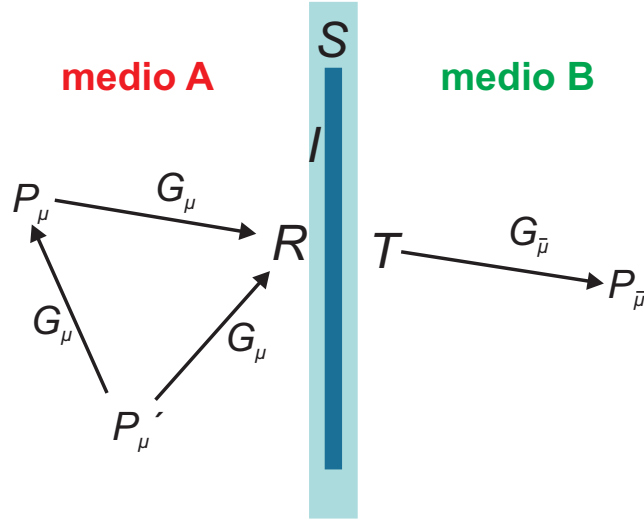


Figura 2.1: Propagación de una excitación que parte del punto P'_μ a un punto P_μ del medio μ (medio A) y a otro punto $P_{\bar{\mu}}$ del medio $\bar{\mu}$ (medio B). S indica la interfase e I la proyección sobre el dominio de la interfase. R y T indican la reflexión y la transmisión, respectivamente, en la interfase. G_μ ($G_{\bar{\mu}}$) es el propagador del medio μ ($\bar{\mu}$).

de la interfase, es decir $I = I_a + I_b$. Así, si el punto inicial y el punto final están en el mismo medio μ , se puede escribir la función de Green del sistema compuesto G_s , como la suma de los dos caminos,

$$P_\mu G_s P'_\mu = P_\mu G_\mu P'_\mu + P_\mu G_\mu I R I G_\mu P'_\mu, \quad (2.81)$$

donde R es un objeto definido solo en el dominio de la interfase I . Este toma el efecto de la perturbación (la interfase) en todos los órdenes, como la matriz T en la ecuación 2.80.

Si el punto inicial está en el medio μ y el punto final en el otro medio $\bar{\mu}$ se tiene el efecto de la transmisión:

$$P_{\bar{\mu}} G_s P'_\mu = P_{\bar{\mu}} G_{\bar{\mu}} I T I G_\mu P'_\mu, \quad (2.82)$$

donde T se define como R , pero ésta toma en cuenta la transmisión a través de la interfase. Comparando la ecuación 2.80 con las ecuaciones 2.81 y 2.82, se observa que R y T son comparables con la matriz T proveniente de la teoría de dispersión. Por consiguiente, R y T incluyen el efecto de la interfase a todos los órdenes. Si denotamos la proyección de la función de Green del sistema, G_s , en la interfase por,

$$g_s = I G_s I, \quad (2.83)$$

evaluando las ecuaciones 2.81, 2.82 en el dominio de la interfase podemos escribir,

$$g_s = g_\mu + g_\mu R g_\mu$$

$$g_s = g_{\bar{\mu}} T g_\mu. \quad (2.84)$$

A partir de la ecuación anterior podemos obtener las matrices T y R en términos de la proyección en la interfase, g_s ,

$$R = g_\mu^{-1} (g_s - g_\mu) g_\mu^{-1}$$

$$T = g_{\bar{\mu}}^{-1} g_s g_\mu^{-1}. \quad (2.85)$$

Finalmente, sustituyendo la ecuación 2.85 en 2.81, 2.82 obtenemos,

$$P_\mu G_s P'_\mu = P_\mu G_\mu P'_\mu + P_\mu G_\mu g_\mu^{-1} (g_s - g_\mu) g_\mu^{-1} G_\mu P'_\mu$$

$$P_{\bar{\mu}} G_s P'_{\bar{\mu}} = P_{\bar{\mu}} G_{\bar{\mu}} g_{\bar{\mu}}^{-1} g_s g_\mu^{-1} G_\mu P'_\mu. \quad (2.86)$$

Por lo tanto, como se puede observar de las ecuaciones anteriores, mediante el método SGFM, conociendo la función de Green del sistema perturbado justo en el dominio de la interfase, g_s , se puede obtener la función de Green del sistema completo, G_s . Se entiende por ello que la clave es calcular g_s . En la siguiente sección se muestra como se obtiene esta función para un caso sencillo.

Si partimos de un punto inicial en la interfase del material ($P'_\mu = I_\mu$) se obtiene para la reflexión:

$$P_\mu G_s I_\mu = P_\mu G_\mu I_\mu + P_\mu G_\mu g_\mu^{-1} (g_s - g_\mu) g_\mu^{-1} I_\mu = P_\mu G_\mu g_\mu^{-1} g_s I_\mu \quad (2.87)$$

y para la transmisión:

$$P_\mu G_s I_{\bar{\mu}} = P_\mu G_\mu g_\mu^{-1} g_{\bar{\mu}}^{-1} g_s g_{\bar{\mu}}^{-1} I_{\bar{\mu}} = P_\mu G_\mu g_\mu^{-1} g_s I_{\bar{\mu}}. \quad (2.88)$$

Podemos reescribir estas dos ecuaciones como

$$P_\mu G_s g_s^{-1} I = P_\mu G_\mu g_\mu^{-1} I, \quad (2.89)$$

lo cual tiene un significado físico: la propagación está dada por la función de Green homogénea de cada medio a una distancia alejada del dominio de la interfase.

2.6.1. Uniones simples

En este caso es usual denotar al propagador G cuando nos movemos desde una capa n' a otra n como $G_{nn'}$. Para indicar que los argumentos de la función de Green pueden ser en cualquier punto del medio μ se escribe:

$$G_{\mu nn'} = P_\mu G_\mu P'_\mu, \quad (2.90)$$

donde P_μ y P'_μ son el proyector sobre el material μ en el punto n y n' , respectivamente.

El dominio de la interfase está formado por las dos capas adyacentes del medio A y B. Así, la proyección I es $I = I_A + I_B$, donde I_A es la primera capa del medio A, denotada por -1 e I_B es la primera capa del medio B, denotada por 1 en la Figura 2.2.

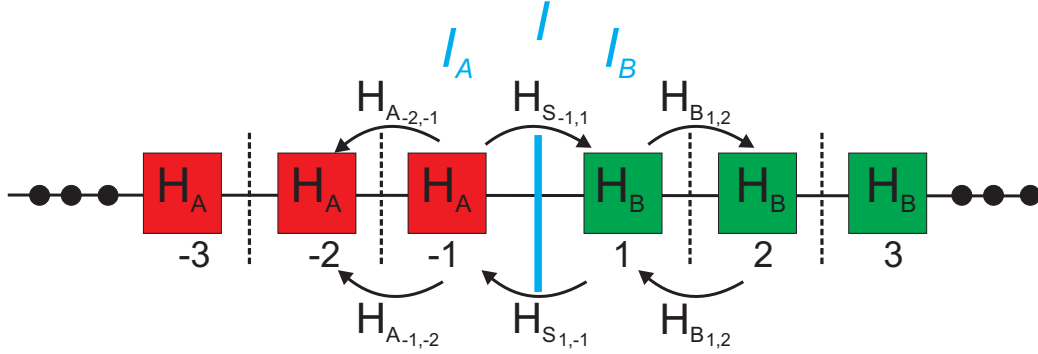


Figura 2.2: Unión simple entre dos medios diferentes A y B. Se observa la interfase $I = I_A + I_B$ junto con el hamiltoniano que describe $H_{s_{1,-1}}$ y $H_{s_{-1,1}}$ y los hamiltonianos de los medios.

La proyección de la función de Green, G_s , en la interfase está definida por,

$$IG_s I = g_s = \begin{pmatrix} g_{s_{-1,-1}} & g_{s_{-1,1}} \\ g_{s_{1,-1}} & g_{s_{1,1}} \end{pmatrix}. \quad (2.91)$$

Cuando se unen dos medios diferentes, para describir el sistema apropiadamente tenemos que definir el hamiltoniano completo del sistema, H_s . Este es igual a H_A en el medio A, a H_B en el medio B y en la interfase está dado por el acoplamiento de los dos medios. Suponiendo que solo las partes $H_{s_{-1,1}}$ y $H_{s_{1,-1}}$ contribuyen al hamiltoniano de la interfase, proyectando la ecuación $(E - H_s)G_s = I$, que define G_s , en el dominio de la interfase I , y multiplicado por la derecha por g_s^{-1} tenemos que,

$$I(E - H_s)(P_A + P_B)G_s g_s^{-1} = g_s^{-1}, \quad (2.92)$$

donde $(P_A + P_B)$ es la proyección sobre todo el espacio, igual a la identidad. Desarrollando la ecuación 2.92 se llega a,

$$I(E - H_s)(P_A G_s g_s^{-1} + P_B G_s g_s^{-1}) = g_s^{-1}. \quad (2.93)$$

Usando la ecuación 2.89 para el medio A, esto es, $P_A G_s g_s^{-1} = P_A G_A g_A^{-1}$ e igual para el medio B, $P_B G_s g_s^{-1} = P_B G_B g_B^{-1}$ se tiene,

$$g_s^{-1} = IEI - IH_s P_A G_A g_A^{-1} - IH_s P_B G_B g_B^{-1} \quad (2.94)$$

Dado que $I = I_A + I_B$, se puede desarrollar la ecuación 2.94 de la siguiente manera,

$$g_s^{-1} = (I_A + I_B)E(I_A + I_B) - (I_A + I_B)H_s(I_A + I_{A-1})G_A g_A^{-1} - (I_A + I_B)H_s(I_B + I_{B+1}) \quad (2.95)$$

Debido a que consideramos interacciones entre capas principales, podemos escribir la ecuación 2.92 como,

$$\begin{aligned} g_s^{-1} = & E_{-1,-1} - H_{A-1,-1} - H_{A-1,-2}G_{A-2,-1}g_A^{-1} - H_{s1,-1} \\ & + E_{1,1} - H_{B1,1} - H_{B1,2}G_{B2,1}g_B^{-1} - H_{s-1,1}. \end{aligned} \quad (2.96)$$

Escribiendo g_s^{-1} en la base de la interfase se obtiene la matriz g_s^{-1} ,

$$g_s^{-1} = \begin{pmatrix} E - H_{A-1,-1} - H_{A-1,-2}\overline{T}_A & -H_{s1,-1} \\ -H_{s1,-1} & E - H_{B1,1} - H_{B1,2}T_B \end{pmatrix} \quad (2.97)$$

donde se ha empleado la definición de T y $\overline{T}$ para un sistema homogéneo como,

$$\begin{aligned} G_{n+1,m} &= T G_{n,m} \quad (n \geq m) \\ G_{n-1,m} &= \overline{T} G_{n,m} \quad (n \leq m) \end{aligned} \quad (2.98)$$

Las matrices de transferencia T , se calculan mediante un proceso robusto de iteración. La ecuación 2.97 para g_s depende únicamente de los hamiltonianos y de las matrices de transferencia. Una vez calculada g_s^{-1} podemos calcular G_s entre dos puntos cualesquiera del sistema aplicando la ecuación 2.90.

En resumen, el método SGFM es una poderosa herramienta para el estudio de heteroestructuras compuestas por diferentes materiales. Nos permite hallar la función de Green a partir de la función de Green de la interfase, g_s , y a partir de ella el comportamiento electrónico que se da en el sistema.

Capítulo 3

Resultados I

En este capítulo se presentan los resultados de los cálculos realizados para las propiedades estructurales y electrónicas de los semiconductores CuGaS_2 , CuAlSe_2 , CdS , ZnS , ZnSe y del material CuGaS_2 dopado con Cr, el cual puede albergar la banda intermedia. También presentamos los resultados de las heterouniones que pueden formarse entre ellos al ser considerados para fabricar una celda solar. Los sistemas considerados fueron, en este caso, capa posterior/capa absorbente y capa absorbente/capa amortiguamiento, siendo la capa absorbente el CuGaS_2 o el $\text{CuGaS}_2\text{:Cr}$.

3.1. Método de Cálculo

Los cálculos se realizaron utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad, tal y como está implementada en el código VASP por sus siglas del inglés (*Vienna ab initio simulation package*) [98–102]. La interacción electrón-ión fue descrita mediante el método de proyector de onda aumentada (PAW, por sus siglas en inglés) [72]. Las ecuaciones de Kohn-Sham se resolvieron auto-consistentemente para ambas polarizaciones de espín, expandiendo la función de onda de Kohn-Sham en un conjunto base de ondas planas con una energía de corte de 450 eV. Para la integración en la primera zona de Brillouin se usó un mallado especial de puntos $\mathbf{k}$ bajo el esquema de Monkhorst-Pack [73]. Se empleó un mallado de puntos $\mathbf{k}$ de $6 \times 2 \times 2$ para los materiales en volumen, mientras que para el modelo de la interfase se usó un mallado de puntos $\mathbf{k}$ de $6 \times 2 \times 1$. Para el cálculo de las ocupaciones parciales de los estados electrónicos cerca al nivel de Fermi se empleó la técnica propuesta por Methfessel-Paxton [103], con un parámetro de *smearing* de 0.05 eV. Los parámetros

anteriores aseguran una convergencia en la energía total menor a 0.01 meV.

Para cálculos con la teoría DFT estándar, la energía de intercambio-correlación se describió con la aproximación de gradiente generalizado en la parametrización desarrollada por Perdew, Burke, Ernzerhoff [55]. Sin embargo, como los cálculos convencionales de la DFT tienden a subestimar el ancho de banda prohibida, se realizaron cálculos con funcionales híbridos del tipo HSE y cálculos de cuasi-partícula basados en el esquema auto-consistente GW (scGW), los cuales presentan mejoras significativas de las propiedades estructurales y electrónicas sobre las obtenidas con DFT estándar [104].

Se consideraron seis interfaces específicas, cuatro sin material de banda intermedia ($\text{CuGaS}_2/\text{CuAlSe}_2$, $\text{CuGaS}_2/\text{CdS}$, $\text{CuGaS}_2/\text{ZnS}$ y $\text{CuGaS}_2/\text{ZnSe}$) y dos con el CuGaS_2 dopado con Cr ($\text{CuGaS}_2:\text{Cr}/\text{CuAlSe}_2$ y $\text{CuGaS}_2:\text{Cr}/\text{ZnSe}$) en dos superficies de contacto la (102) y la (110). Las interfaces se modelan mediante el modelo periódico de la interfase, con una supercelda que contiene 16 capas atómicas (ocho capas por material), correspondiente a un espesor aproximado de 32 Å. La optimización geométrica de las posiciones atómicas en las estructuras estudiadas se alcanza cuando la fuerza de Hellmann-Feynman sobre cada uno de los átomos es inferior a 10 meV/Å.

3.2. Propiedades Estructurales

Una heteroestructura es la unión de dos semiconductores a través de una interfase; al fabricar una heterounión es necesario alcanzar un equilibrio eléctrico entre los dos semiconductores. Si ellos no están en equilibrio, se genera un flujo de electrones y/o huecos que tienden a igualar sus niveles de Fermi. Los iones inmóviles dan lugar a un campo eléctrico que se manifiesta en un alineamiento tanto de las bandas de valencia como las de conducción. La discontinuidad en las bandas de energía genera un campo eléctrico interno que mantiene a los electrones y huecos en la región activa.

Sin embargo, la forma en la que se alinean las bandas de energía depende de las características de los materiales que conforman la interfase, siendo el parámetro de red y el ancho de banda prohibida de cada material las variables que determinan el tipo de alineamiento que presenta determinada heterounión. A continuación se estudian las propiedades estructurales de los semiconductores propuestos que conforman las interfaces con el CuGaS_2 .

En la Tabla 3.1 se presentan los resultados obtenidos para las constantes de red,

la distorsión tetragonal, δ , y el desplazamiento aniónico de los materiales en volumen calculados con la teoría DFT estándar. Podemos notar que estos resultados están en un buen acuerdo con respecto a los valores experimentales; sin embargo, observamos que nuestros valores de constante de red siempre son mayores respecto a los experimentales. Esto es debido a que la aproximación GGA tiende a subestimar la energía de enlace, produciendo menores energías de cohesión, lo cual genera que los parámetros de red sean mayores. Para el caso del CuGaS_2 , se encontró que el volumen en el equilibrio es prácticamente idéntico al del ZnS , debido a que el parámetro de red a es muy parecido. Esto se corrobora con la distorsión tetragonal encontrada para el CuGaS_2 , la cual es muy pequeña ($\delta = 0,996$). Lo anterior refleja la influencia del radio atómico en estos compuestos; las estructuras tipo calcopirita basadas en elementos del mismo período de la tabla periódica de los elementos, tienden a mantener el mismo volumen al de los compuestos binarios tipo zinc-blenda, ya que la sustitución alternante de los cationes con los elementos del grupo II se autocompensan. Para el compuesto CuAlSe_2 , la diferencia entre el valor del parámetro de red a con el del compuesto binario ZnSe es muy pequeña ($\sim 0,35\%$), observándose que la distorsión tetragonal también es reducida, $\delta = 0,987$. De la Tabla observamos una desviación sistemática hacia valores menores de u , lo que corresponde a mayores distancias de enlace entre el catión del grupo III y el anión.

3.3. Propiedades Electrónicas

Las características electrónicas de los materiales en volumen se resumen en la Tabla 3.2. Como era de esperar, los valores obtenidos del ancho de banda prohibida con GGA estándar están subestimados. Las mayores discrepancias se dan en los casos del CuGaS_2 y CuAlSe_2 , donde la sobreestimación en la localización de los estados d del Cu, genera una fuerte hibridación del tipo $p-d$ dando como resultado un ancho de banda prohibida menor. Usando los funcionales híbridos HSE06 y PBE0, los valores del ancho de banda prohibida mejoran respecto de los encontrados con GGA estándar; no obstante la subestimación del ancho de banda prohibida sigue siendo grande. En el esquema G_0W_0 no auto-consistente, los valores del ancho de banda prohibida aún están subestimados, la subestimación para el CuGaS_2 y CuAlSe_2 está relacionada con las energías PBE de partida, donde la subestimación del ancho de banda prohibida es muy grande. Para el cálculo scGW, el ancho de banda prohibida mejora respecto a los encontrados con G_0W_0 ; sin embargo, se obtienen valores

Tabla 3.1: Parámetros estructurales en equilibrio de a , c , δ y u de los diferentes semiconductores involucrados en las interfaces propuestas. Todos los valores están en angstroms. d_1 es la distancia de enlace entre el catión del grupo I y el anión, mientras que d_2 es la distancia de enlace entre el catión del grupo III y el anión.

		a	c	δ	d_1	d_2	u
CuGaS ₂	Este trabajo	5.36	10.68	0.996	2.31	2.33	0.2532
	Teór. [105]	5.34	10.57	0.989			
	Exp. [106]	5.35	10.47	0.978	2.31	2.29	0.2539
CuAlSe ₂	Este trabajo	5.69	11.24	0.987	2.44	2.43	0.2515
	Teór. [107]	5.66	11.16	0.985	2.45	2.43	
	Exp. [108]	5.61	10.90	0.971			0.26
CdS	Este trabajo	5.93			2.57		
	Teór. [109]	5.88			2.55		
	Exp. [110]	5.82			2.52		
ZnSe	Este trabajo	5.74			2.48		
	Teór. [111]	5.67			2.45		
	Exp. [112]	5.67			2.43		
ZnS	Este trabajo	5.45			2.36		
	Teór. [113]	5.40			2.33		
	Exp. [110]	5.41			2.34		

de anchos de banda prohibida menores que los experimentales lo cual es atípico para esta aproximación, ya que esta es conocida por sobreestimar la brecha energética de los materiales [114–116]. El origen de este problema lo podemos atribuir a la energía sobreestimada del orbital d del Cu, lo que provoca un cambio inusual incrementando la energía del borde de la banda de valencia.

Sin embargo, para el caso del CdS, ZnSe y ZnS, tanto HSE06 como G_0W_0 dan una buena estimación al ancho de banda prohibida, notándose en estos casos, la tendencia que caracteriza a los cálculos scGW donde el ancho de banda prohibida es sobreestimado.

Ahora bien, uno de los parámetros que permite llevar a cabo los alineamientos de las bandas, es el valor del ancho de banda prohibida; sin embargo, la exactitud en la determinación de este parámetro está directamente relacionado al costo computacional. Ahora bien, los funcionales híbridos del tipo HSE06 actualmente son populares por su capacidad para mejorar la precisión del ancho de banda prohibida respecto de los funcionales estándares como del tipo PBE, teniendo un costo computacional menor en comparación con los cálculos de cuasipartícula, lo cual es resultado de la restricción en el cálculo del intercambio de Fock para pequeñas separaciones entre los electrones.

Tabla 3.2: Ancho de banda prohibida, (E_g), para el CuGaS₂, CuAlSe₂, CdS, ZnSe y ZnS determinado con diferentes aproximaciones del término de intercambio-correlación.

	$E_g(eV)$					Exp
	GGA	HSE06	PBE0	G_0W_0	scGW	
CuGaS ₂	0.64	1.91	2.66	1.87	2.24	2.40-2.53 [20]
CuAlSe ₂	0.86	2.12	2.86	2.01	2.41	2.45-2.65 [117]
CdS	1.05	2.20	2.93	1.80	2.70	2.55 [109]
ZnSe	1.17	2.27	2.91	2.14	2.89	2.82 [109]
ZnS	2.02	3.24	3.84	3.23	3.78	3.52 [109]

Estos funcionales se definen por una fracción de corto alcance de intercambio de Hartree-Fock, (α), lo cual es necesario para mejorar la discontinuidad del potencial de Kohn-Sham originada por el número de electrones del sistema y una escala de longitud para el intercambio de Hartree-Fock, (ω). El espacio (α, ω) ha sido explorado ampliamente con resultados que sugieren que diferentes elecciones de α y ω pueden mejorar la precisión de diferentes propiedades físicas. Dado que el porcentaje de intercambio de HF y la escala de longitud en un funcional híbrido no son constantes universales, puesto que los valores óptimos son dependientes del sistema, es conveniente estudiar la variación del ancho de banda prohibida como una función de α y ω en la aproximación HSE06. La Figura 3.1 muestra el efecto de los parámetros α y ω en el ancho de banda prohibida para los semiconductores estudiados en este trabajo. Podemos observar que un valor grande de α (lo cual es equivalente a un menor apantallamiento de la interacción de intercambio) incrementa el ancho de banda prohibida, mientras que el ancho de banda disminuye conforme se incrementa el valor de ω (con el aumento de este último parámetro disminuye el rango espacial de la interacción de intercambio). En la Figura 3.1a se observa una correlación lineal entre α y E_g , mientras que Figura 3.1b muestra una dependencia no lineal entre ω y E_g . En ambos casos, las curvas se obtuvieron ajustando los resultados mediante la minimización del error de mínimos cuadrados en el ancho de banda prohibida. A partir de lo anterior, pudimos reproducir la brecha energética prohibida experimental ajustando cualquiera de los parámetros. Además, se ha demostrado que el uso de un funcional híbrido con el parámetro α inversamente proporcional a la constante dieléctrica del semiconductor en cuestión, arroja un ancho de banda prohibido preciso. Con base en lo anterior, para reproducir el ancho de banda prohibida experimental, mantuvimos constante el parámetro ω de HSE06 ($0.2 \text{ \AA}^{-1}$), mientras que α se ajusta en cada material.

El valor encontrado de α para cada material es significativamente mayor al valor estándar de HSE06 ($\alpha=0.25$). El parámetro α para el CuGaS_2 , es modificado a 0.347, para obtener un E_g de 2.43 eV, el cual está en un buen acuerdo al valor experimental (2.4-2.53 eV) [20]. Para el CuAlSe_2 , CdS , ZnSe y ZnS , el parámetro α también se modificó (0.352 para el CuAlSe_2 , 0.354 para el CdS , 0.369 para el ZnSe y 0.306 para el ZnS) para reproducir lo mas cerca posible al E_g experimental (2.45-2.65 eV para CuAlSe_2 [117], 2.37 eV para el CdS [109], 2.82 eV para el ZnSe [109] y 3.52 eV para el ZnS [109]).

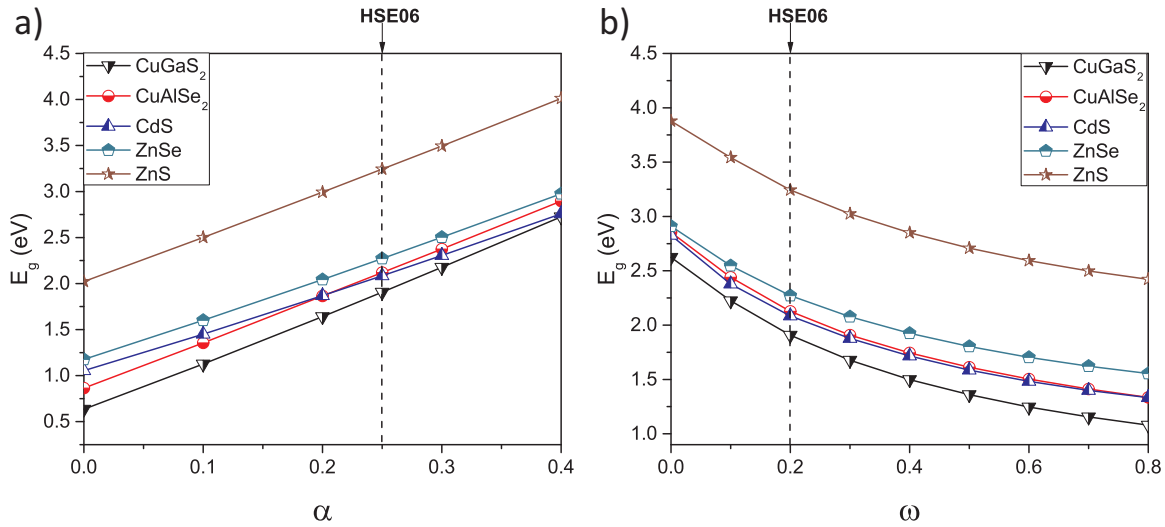


Figura 3.1: Dependencia de ancho de banda prohibida respecto a: a) la fracción de mezcla de HF, α ; y b) rango de interacción del intercambio, ω ($\text{\AA}^{-1}$).

En la Figura 3.2 se muestra la densidad total de estados, así como la densidad de estados proyectada, para el CuGaS_2 , CuAlSe_2 , CdS , ZnSe y ZnS usando el funcional híbrido HSE06 donde el parámetro α es ajustado (HSE- α). Los valores de E_g son reportados en cada panel. En todos los casos la energía de Fermi (E_F) es distinta de cero, sin embargo, las gráficas están referidas a esta energía por lo que el valor es cero en todos los casos.

La densidad total de estados, y la densidad proyectada para las calcopiritas se muestran en las Figuras 3.2a y 3.2b. Se aprecia que casi todo el carácter del Cu se concentra en el borde de la banda de valencia, con cantidades insignificantes en la banda de conducción. Podemos observar que los orbitales del Cu alcanza su máximo entre 2-3 eV por debajo del máximo de la banda de valencia, además de tener una estructura de doble pico y la distancia entre el máximo de este pico y el borde de la BV incrementa en la secuencia

Ga→Al. Claramente, la parte superior de la banda de valencia en la DOS está dominada por la interacción entre los orbitales del Cu y los orbitales del anión al que corresponda la calcopirita, siendo esta la diferencia más importante en la densidad de estados entre los semiconductores ternarios y los binarios (ver Figuras 3.2c, 3.2d y 3.2e).

Finalmente, de las Figura 3.2c, 3.2d, 3.2e, observamos que el borde de la banda de valencia está formado por los estados del anión al que corresponde, mientras que el mínimo de la banda de conducción está conformada por la hibridación entre los estados del catión y anión del ZnSe, ZnS y CdS, respectivamente.

Como observamos en la Figura 3.2, la presencia del carácter *d* del Cu en el borde de la banda de valencia tiene consecuencias significativas en el ancho de banda prohibida en estos materiales [118]. La fuerza de la interacción entre el orbital *d* del Cu con el *p* del anión depende inversamente de la separación de energía entre estos orbitales, por lo tanto, se espera que sea más fuerte para los sulfatos que para los selenuros [119]. Esta interacción repulsiva empuja a los orbitales *p* del anión a energías mayores, reduciendo así el ancho de banda prohibida respecto a los sistemas con orbitales *d* más fuertemente enlazados (por ejemplo, compuestos binarios basados en Zn o Cd). Jaffer y Zunger [108] reportaron que la repulsión entre los orbitales *p* – *d* representa alrededor de la mitad de la reducción observada en los anchos de banda prohibida de los compuestos Cu-III-VI₂ respecto a sus análogos binarios II-VI. Esto último está en buen acuerdo a lo encontrado en este trabajo.

3.4. Modelo Periódico de la Interfase

Una vez determinados los parámetros estructurales y electrónicos de los semiconductores que conforman las interfaces propuestas, empleamos el modelo periódico de la interfase, el cual nos permite llevar a cabo el alineamiento de bandas entre diversos tipos de materiales a partir de un nivel de referencia común, que es elegido dentro de nuestro modelo como el potencial efectivo al infinito. Por potencial efectivo al infinito nos referimos a un nivel, definido dentro del cristal, el cual pudiera ser igual al potencial lejos del cristal si este tuviera una superficie idealizada. Se ha demostrado que dentro del modelo de iones esféricos y para un cristal que tenga únicamente caras no polares, el potencial promedio intersticial es igual al potencial efectivo en el infinito [120–122]. El modelo periódico de la interfase es un modelo estructural compuesto por dos rodajas de materiales distintos que representan la interfase entre las dos. Esta estructura es infinita y periódica en la dirección

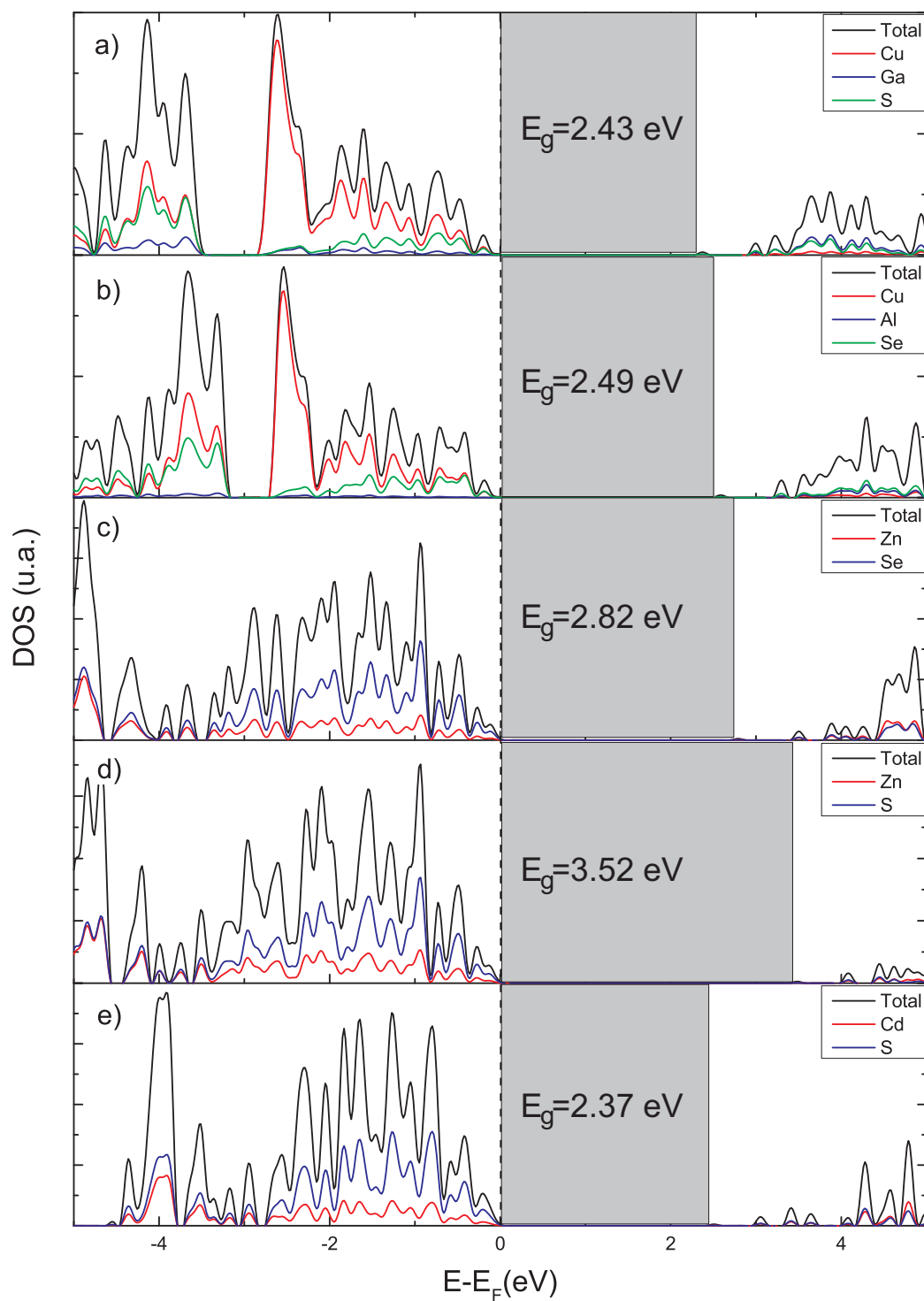


Figura 3.2: Densidad total de estados y densidad de estados proyectada para: a) CuGaS_2 , b) CuAlSe_2 , c) ZnSe , d) ZnS y e) CdS . El máximo de la banda de valencia está en el cero (línea vertical) y las áreas sombreadas muestran los anchos de bandas prohibidas. Los resultados se determinaron a partir de la aproximación HSE- α .

paralela a la superficie, pero que es finita en la dirección perpendicular a la superficie. El número de capas atómicas que conforman la rodaja es un factor a considerar, ya que la rodaja debe ser lo suficientemente gruesa para evitar interacciones entre las dos superficies de cada rodaja.

Se consideraron cuatro interfases específicas, $\text{CuGaS}_2/\text{CuAlSe}_2$, $\text{CuGaS}_2/\text{CdS}$, $\text{CuGaS}_2/\text{ZnSe}$ y $\text{CuGaS}_2/\text{ZnS}$. Para emplear el modelo periódico una condición fundamental que debe cumplirse, es que la interfase debe ser eléctricamente neutra; si es posible también debe ser suave y tener baja energía superficial (criterio de Tasker [123]). Para las calcopiritas este criterio lo cumple la cara (102), mientras que para el CdS, ZnSe y ZnS lo cumple la cara (110). Estas caras no polares garantizan que no haya un momento dipolar adicional en la interfase, además de ser capaz de formar enlaces catión-anión a través de ella, lo que minimiza cualquier acumulación de carga.

La supercelda construida en la orientación (102) tiene una estructura ortorrómbica, compuesta de 16 capas atómicas, conteniendo ocho capas atómicas de cada material. Para un adecuado empatamiento entre las dos superficies no polares, los parámetros de las dos superficies deben ser iguales. Para ello construimos una supercelda con la distancia entre planos en la interfase igual al promedio de la distancia inter-planar de los semiconductores constituyentes. Esto mismo se hace para las constantes de red paralelas a la interfase.

Para el sistema $\text{CuGaS}_2/\text{CuAlSe}_2$, la celda unitaria resultante mantiene la simetría ortorrómbica inicial, con los parámetros $a=5.51$ Å, $b=15.52$ Å, y $c=31.02$ Å, tal y como se muestra en la Figura 3.3. Es importante mencionar que los valores de los parámetros de red a y b son un promedio de los parámetros iniciales del CuGaS_2 y CuAlSe_2 , tal y como se puede verificar en la Tabla 3.1. En consecuencia, el espaciamiento atómico a cada lado de la interfase genera una contracción de los parámetros de red para un material, a la vez que genera una expansión de los parámetros de red del otro material para alinearse con los átomos adyacentes a la interfase; mientras que los átomos más alejados de la interfase, optimizan a sus respectivos parámetros de red en la dirección perpendicular. Por otra parte, aunque la simetría del modelo permite que los átomos en los centros de las rodajas se desvíen de sus planos centrales, se encontró que los desplazamientos observados en la dirección normal a estos planos tiende a ser insignificante para los cationes ($\sim 10^{-4}$) y también pequeña para los aniones ($\sim 10^{-3}$), dando un primer indicio de que la situación de los átomos en los centros de las rodajas es representativa del material en volumen, es decir, que las rodajas son lo suficientemente gruesas.

Con respecto a las posiciones atómicas en la interfase, un análisis detallado de la unión geométrica resultante, muestra que los nuevos enlaces formados entre las rodajas están en la media superior (la mayoría de ellos tienen una d_{Cu-S} , d_{Cu-Se} , d_{Ga-S} , d_{Ga-Se} , d_{Al-S} y $d_{Al-Se} > 2.35 \text{ \AA}$) a los que se encuentran en los centros de las rodajas, además de que los planos atómicos del $CuGaS_2$ adyacentes a la interfase se vuelven más distorsionados, lo que probablemente refleja la naturaleza menos compacta del $CuGaS_2$ en comparación con la del $CuAlSe_2$.

En la Tabla 3.3 se presenta el desajuste de red (Δa) entre el $CuGaS_2$ y los diferentes semiconductores que participan en las cuatro interfases analizadas. El desajuste de red se define como $\Delta a = (a - a_{CuGaS_2})/a_{CuGaS_2}$, donde a y a_{CuGaS_2} son las constantes de red en la dirección paralela al material contacto y del $CuGaS_2$, respectivamente. En todos los casos se observa que los valores teóricos del desajuste de red son más grandes que los valores experimentales, esto es debido a la sobreestimación de la constante de red producida por los cálculos estándar GGA. La importancia en determinar el desajuste de red radica en la magnitud de la variación estructural que se presenta en las diferentes interfases, y cuyo valor determina la forma en la que las heteroestructuras pueden o no crecer [124].

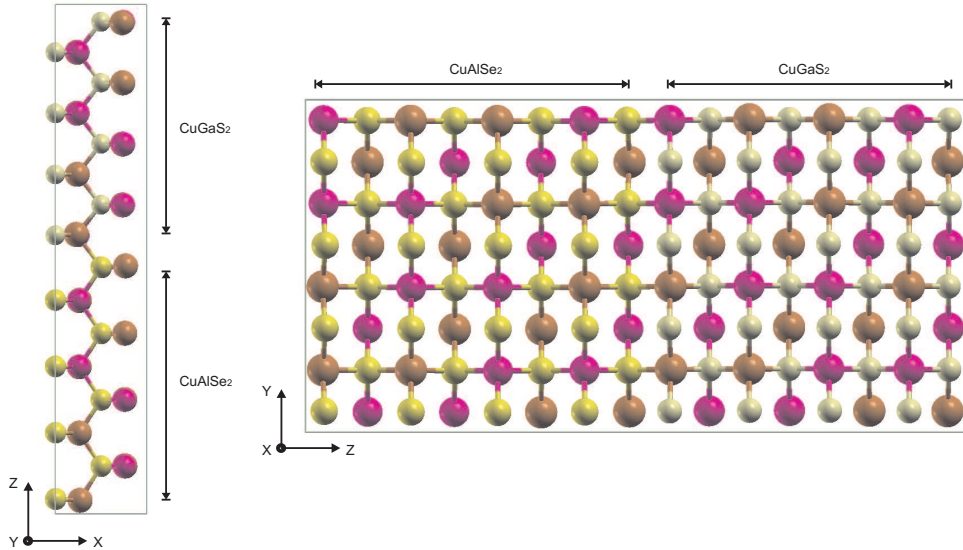


Figura 3.3: Estructura de la supercelda para la interfase (102) en la interfase $CuGaS_2/CuAlSe_2$ vista en diferentes planos. Las otras interfases estudiadas presentan una estructura similar.

Tabla 3.3: Valores teóricos y experimentales del desajustes de red (Δa) entre los diferentes semiconductores que conforman la interfase. Los valores están dados en %.

Interfase	GGA	Exp.
CuGaS ₂ /CuAlSe ₂	5.96	4.86
CuGaS ₂ /CdS	10.47	8.74
CuGaS ₂ /ZnSe	6.58	5.94
CuGaS ₂ /ZnS	1.48	1.10

Es importante mencionar que cálculos estructurales de la interfase con teorías más allá de la teoría DFT (GGA) no se realizaron. Esto se debe a que el número de átomos que conforman la supercelda es muy grande lo cual incrementa el costo computacional, además de que si empleáramos funcionales del tipo HSE, el coeficiente de mezcla α debe ajustarse para cada semiconductor, por lo que tendríamos que optimizar un valor de α que describa los más próximo al valor de E_g en ambos semiconductores, sin embargo, el tiempo de cálculo lo hace inviable.

3.5. Alineamiento de Bandas

El alineamiento de la banda de valencia para cada interfase, ΔE_V , se determina en términos de la diferencia del nivel de referencia de los semiconductores que conforman la interfase ΔPE_{int} , tal y como se observa en la siguiente ecuación [120–122]:

$$\Delta E_V = \Delta PE_{int} - \Delta PE + \Delta E_{BV}, \quad (3.1)$$

donde ΔE_{BV} y ΔPE son la diferencia entre los bordes de la banda de valencia y el potencial electrostático obtenidos a partir de cálculos individuales de los semiconductores en volumen. La discontinuidad en la banda de conducción, ΔE_C , se determina a partir del desajuste de la banda de valencia y de la diferencia entre los anchos de bandas prohibidas de cada semiconductor ΔE_g ,

$$\Delta E_C = \Delta E_V + \Delta E_g. \quad (3.2)$$

En la Figura 3.4b se presenta el potencial electrostático (PE) calculado en planos paralelos a la interfase CuGaS₂/CuAlSe₂. Entre cada plano hay un espaciamiento aproximado de 0.0945 Å y los mínimos de la energía corresponden a la posición de los planos atómicos, los cuales son fáciles de identificar. Podemos observar que el potencial electrostático presenta una distorsión en los planos adyacentes a la interfase, siendo el CuGaS₂ el mayormente

afectado. También se puede notar que el PE no es periódico en las capas cercanas a la interfase, y tiende asintóticamente a dos funciones periódicas diferentes para las capas mas alejadas a la interfase, donde alcanza un valor constante. Por esta razón, en este trabajo el valor del potencial electrostático que se tomará como valor de referencia será el del punto con pendiente cero que corresponde al promedio de las 4 capas centrales de cada rodaja.

La discontinuidad de este potencial de referencia sobre la interfase se define como $\Delta PE_{int} = PE_{CuAlSe_2} - PE_{CuGaS_2} = 0.54$ eV, siendo PE_{CuAlSe_2} y PE_{CuGaS_2} el potencial electrostático para el $CuAlSe_2$ y $CuGaS_2$, respectivamente. Resultados para los otros casos se obtuvieron de la misma manera.

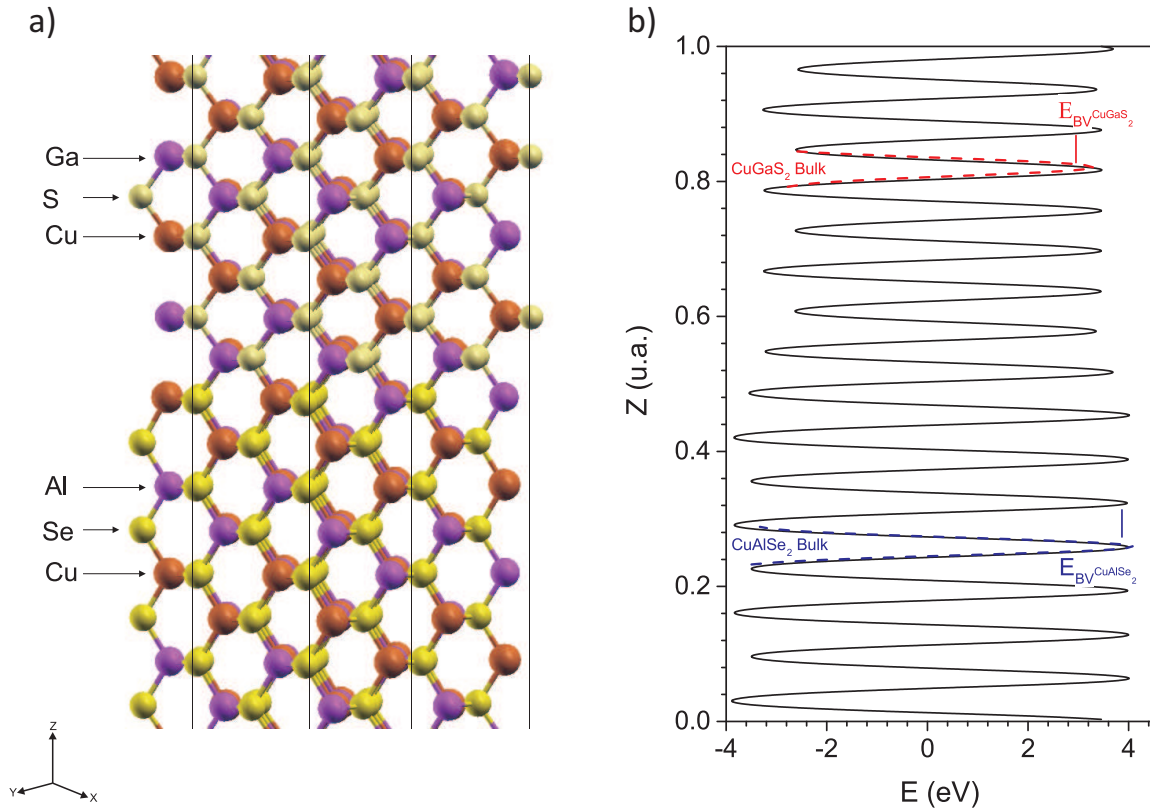


Figura 3.4: Representación del potencial electrostático en el plano (102) de la interfase $CuGaS_2/CuAlSe_2$. a) estructura de la supercelda con 8 capas para cada material, donde el eje vertical es la dirección [001] o eje z , b) potencial electrostático promedio sobre el plano xy trazado a lo largo de la dirección z . Al centro de cada rodaja, se incluye el PE (líneas punteadas) y los niveles de referencia del ΔE_{BV} calculado para los materiales distorsionados en volumen.

De acuerdo a la ecuación 3.1, para poder determinar la discontinuidad en la banda de valencia es necesario realizar el cálculo estructural y electrónico de los correspondientes materiales en volumen que conforman la interfase. Ahora bien, ya que estos se distorsionan debido al desajuste de red, con el objetivo de representar adecuadamente la situación electrónica lo apropiado es obtener el potencial electrostático y la brecha energética prohibida de estas estructuras distorsionadas. De acuerdo a la teoría del modelo periódico de la interfase [121, 122], el potencial electrostático promedio tiene una dependencia inversamente proporcional al volumen de la celda unitaria, por lo tanto, es importante tener en cuenta los cambios en la constante de red para cada uno de los materiales que conforman la interfase, además de que reportes teóricos han demostrado que la variación estructural debida a compresión o expansión modifica las propiedades electrónicas del semiconductor en cuestión [125, 126].

Por lo tanto, para este cálculo las constantes de red y las coordenadas atómicas se tomaron de los materiales puros, teniendo en ambos casos la celda unitaria 8 capas atómicas. Para estas celdas distorsionadas, se realizaron cálculos de funcionales híbridos sin ningún tipo de relajación. Se emplearon los mismos valores de la fracción de apantallamiento HF para los materiales en volumen sin distorsión.

En la Tabla 3.4 se presentan los valores del E_g obtenidos para cada semiconductor calculados tanto en la aproximación GGA como HSE- α . La distorsión estructural induce variaciones en el ancho de banda prohibida, lo cual es una consecuencia de las tensiones internas producidas por la compresión o estiramiento de los enlaces. En todos los casos de la Tabla 3.4, el ancho de banda prohibida del CuGaS₂ disminuye debido a que los parámetros paralelos a la interfase tienden a incrementar, volviendo mas covalentes sus enlaces, tal y como se ve en los valores positivos del desajuste de red de la Tabla 3.3. Este comportamiento se atribuye principalmente al acoplamiento de los orbitales p del anión y los d del catión en el CuGaS₂, debido a que los elementos del grupo I-B de la tabla periódica tienen altas energías en los orbitales d , y el acoplamiento es inversamente proporcional a la separación de los estados de energía d del catión y los p del anión. Por otro lado, todos los semiconductores que forman el otro lado de las cuatro interfases, están bajo compresión interna, lo cual va acompañado de un incremento del E_g tal y como se ve en la Tabla 3.4, siendo el sistema CuGaS₂/ZnS el que menor variación presenta. Esto es coherente con el desajuste de red existente entre estos materiales, al ser aproximadamente del 2 %. Caso contrario se observa para el sistema CuGaS₂/CdS, ya que al presentar un desajuste aproximado de 10 % es el

Tabla 3.4: Valores teóricos del ancho de banda prohibido (en eV), obtenido para los semiconductores que forman cada interfase, modificado a partir del E_g experimental debido a la distorsión.

	CuGaS ₂ /CuAlSe ₂	CuGaS ₂ /CdS	CuGaS ₂ /ZnSe	CuGaS ₂ /ZnS
GGA	0.48/0.95	0.22/0.93	0.43/1.97	0.57/2.04
HSE- α	2.25/2.70	1.88/2.62	2.16/2.87	2.34/3.55

sistema que presenta la mayor variación del E_g . Esto es consistente con el comportamiento de la ionicidad en los semiconductores bajo deformación estructural [127].

El potencial electrostático promedio obtenido para ambos semiconductores distorsionados, CuGaS₂ y CuAlSe₂, se incluye en el centro de cada rodaja de la Figura 3.4b, además de que se incluyó para cada material, el borde de la banda de valencia (E_{BV}). La diferencia de la energía entre los máximos de la banda de valencia es $\Delta E_{BV} = 0.48$ eV, mientras que la diferencia entre el potencial electrostático para estos semiconductores es $\Delta PE = 0.86$ eV. Esta metodología se utilizó en las interfases del CuGaS₂/CdS, CuGaS₂/ZnSe y CuGaS₂/ZnS y puesto que su comportamiento es similar no se muestran aquí.

En la Tabla 3.5 se presenta la discontinuidad de las bandas de valencia y conducción, calculadas para las cuatro interfases propuestas tanto con la aproximación GGA como con HSE- α , considerando el desajuste del parámetro de red y la variación del ancho de banda prohibida debido a esta distorsión. Hemos utilizado la convención de signos de tal forma que un valor positivo en la discontinuidad de las bandas para la unión del tipo A/B corresponde a un escalón ascendente que va de A a B, mientras que un valor negativo pertenece a un escalón descendente, tal y como se emplea en la Ref. [120]. Aunque tanto GGA como HSE- α dan discontinuidades de banda similares, el primero es impreciso debido a la subestimación del E_g de ambos semiconductores; mientras que HSE- α predice adecuadamente la naturaleza y magnitud del ancho de banda prohibida.

La importancia de considerar la distorsión y la corrección al ancho de banda prohibida en los alineamientos de las bandas, se refleja al compararlos con los resultados obtenidos a partir de la regla de la afinidad electrónica propuesta por Anderson [128]. Esta regla establece que la discontinuidad en la banda de conducción (ΔE_C), está dada por la diferencia en la afinidad electrónica de los dos semiconductores, mientras que la discontinuidad en la banda de valencia (ΔE_V) viene dada por la diferencia entre los anchos de banda prohibida y la discontinuidad de la banda de conducción. A partir de la regla de Anderson se predice

Tabla 3.5: Discontinuidad en las bandas de valencia (ΔE_V) y conducción (ΔE_C) para las diferentes interfaces propuestas. Todos los valores están en eV.

	CuGaS ₂ /CuAlSe ₂		CuGaS ₂ /CdS		CuGaS ₂ /ZnSe		CuGaS ₂ /ZnS	
	GGA	HSE- α	GGA	HSE- α	GGA	HSE- α	GGA	HSE- α
ΔE_V	0.21	0.16	-0.45	-0.62	-0.71	-0.87	-1.05	-0.84
ΔE_C	0.69	0.62	-0.40	0.12	-0.08	-0.15	0.42	0.38

para el CuGaS₂/CuAlSe₂, CuGaS₂/ZnSe y CuGaS₂/ZnS un alineamiento de bandas del tipo I, donde la banda de valencia del CuGaS₂ queda por encima del otro semiconductor, mientras que la banda de conducción del CuGaS₂ queda por debajo de la banda de conducción del otro semiconductor. Estos resultados son consistentes con los reportados por Chichibu *et al.* [129]. Sin embargo, para la interfase CuGaS₂/CdS, la regla de Anderson predice un alineamiento donde la banda de valencia y conducción del CdS están por debajo de las del CuGaS₂ (del tipo II). No obstante, nuestros resultados muestran lo contrario, es decir, la interfase presenta un alineamiento de bandas del tipo I. En esta interfase el desajuste de red, afecta directamente la naturaleza de los alineamientos de las bandas que pasan de un alineamiento del tipo II a uno del tipo I.

La situación estudiada se puede resumir con la representación esquemática de la Figura 3.5, donde la interfase del CuGaS₂/CuAlSe₂ presenta un alineamiento de bandas del tipo II (alineamiento escalonado), donde tanto la banda de valencia como la de conducción del CuGaS₂ tienen energías por debajo de las correspondiente de CuAlSe₂. A partir de la metodología empleada en nuestros cálculos, el borde de la banda de valencia del CuGaS₂ y del CuAlSe₂ presentan un desajuste de bandas de 0.16 eV. La barrera en las bandas de conducción se debe principalmente a la diferencia en los anchos de bandas de prohibida de ambos materiales siendo de 0.62 eV.

El alineamiento de bandas de la interfase CuGaS₂/CdS es de tipo I, lo que significa que el E_g del CuGaS₂ se encuentra dentro del ancho de banda prohibida del CdS. Específicamente, la banda de valencia del CuGaS₂ se encuentra 0.62 eV por encima a la del CdS, mientras que la banda de conducción de la calcopirita cae por debajo de la del CdS en 0.12 eV. Este resultado es consistente con los resultados obtenidos en el trabajo empírico de Singh *et al.* [130], donde la interfase entre el CuGaS₂/CdS exhibe una pobre eficiencia de conversión. Ellos sugieren que el desajuste en los parámetros de red de la interfase es un factor importante que afecta las propiedades físicas, y como consecuencia tendrá un efecto

directo en el rendimiento de las celdas solares; mostramos aquí que en cualquier caso el alineamiento de bandas en este sistema es inadecuado.

La interfase compuesta por el $\text{CuGaS}_2/\text{ZnSe}$ exhibe un alineamiento de bandas escalonado (tipo II). El correspondiente desajuste de bandas para esta interfase, ΔE_V y ΔE_C es igual a 0.87 eV y 0.15 eV, respectivamente, con las bandas del CuGaS_2 cayendo por encima de las del ZnSe . Por último, para el sistema $\text{CuGaS}_2/\text{ZnS}$ el alineamiento de bandas es del tipo I. Las bandas de valencia y conducción del CuGaS_2 quedan abarcadas por las bandas del ZnS . Hemos obtenido una diferencia de -0.84 eV en la discontinuidad de las bandas de valencia, por lo tanto, tenemos para ΔE_C una diferencia de 0.38 eV. En este caso, las grandes diferencias del ancho de banda prohibida son el principal factor en el tipo de alineamiento.

La característica más importante tanto de la Tabla 3.4 como de la Figura 3.5, es que si se genera un par electrón-hueco, en los sistemas $\text{CuGaS}_2/\text{CuAlSe}_2$ y $\text{CuGaS}_2/\text{ZnSe}$, el tipo de interfase existente entre ellas favorecerá la separación de las cargas. En particular, para la interfase $\text{CuGaS}_2/\text{CuAlSe}_2$, un electrón en la banda de conducción tenderá a situarse en el CuGaS_2 , mientras que el hueco correspondiente de la banda de valencia se encontrará en el CuAlSe_2 ; una situación similar se observa en el sistema conformado por el $\text{CuGaS}_2/\text{ZnSe}$, donde en este sistema, el electrón se encontrará en la banda de conducción del ZnSe y el hueco en la calcopirita. Para las interfases entre el $\text{CuGaS}_2/\text{CdS}$ y $\text{CuGaS}_2/\text{ZnS}$, el alineamiento de bandas localiza a los electrones y huecos en el semiconductor que tiene el menor ancho de banda prohibida (para estos casos en el CuGaS_2). Esto conduce a una fácil recombinación de los portadores dentro del CuGaS_2 del cual no pueden escapar.

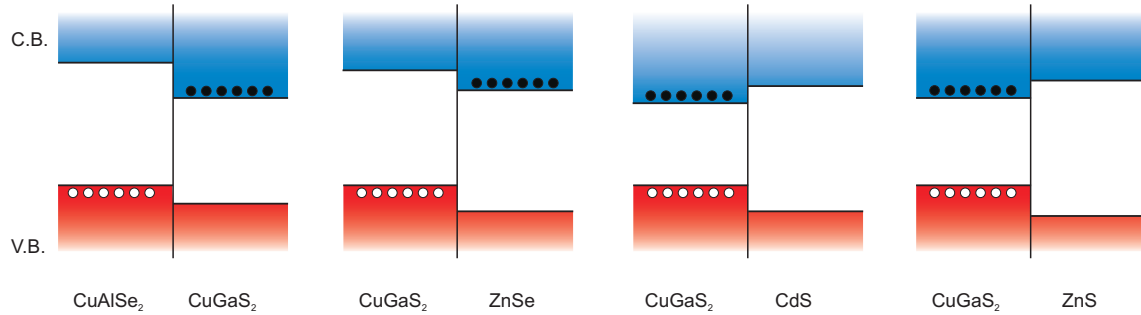


Figura 3.5: Representación del alineamiento de bandas entre el CuGaS_2 y varios semiconductores, calculados a partir de la aproximación HSE- α .

A manera de comprobar el modelo periódico de la interfase, tomamos como ejemplo representativo la interfase Si/Ge en la orientación (110), la cual presenta un desajuste en el parámetro de red del 4 %. De acuerdo a los resultados reportados por Van der Walle [120], la interfase presenta una discontinuidad de las bandas de valencia de 0.76 eV, mientras que los encontrados mediante nuestros cálculos es de 0.652 eV. Van der Walle considera una interfase pseudomórfica, donde los parámetros de red del Si se mantienen constantes y los del Ge se ajustan a los del Si de tal manera que los parámetros de red en la interfase sean continuos. Bajo el esquema empleado a lo largo de esta tesis, los parámetros de red tanto del Si como los del Ge se dejan relajar a fin de que se logre esa misma continuidad de los parámetros de red en la interfase. Esta diferencia en la metodología afecta ligeramente la posición del nivel de referencia común, dado que el potencial electrostático promedio es inversamente proporcional al volumen.

Una de las deficiencias que presentan los cálculos realizados por Van der Walle es la subestimación al ancho de banda prohibida. Sin embargo, de acuerdo al modelo utilizado en el presente trabajo, las características estructurales y electrónicas de los semiconductores se recuperan a medida nos alejamos de la interfase. Por lo tanto, a partir del ancho de banda prohibida experimental, determinaron que la discontinuidad de la banda de conducción es de 0.03 eV. Bajo nuestra metodología, la corrección al ancho de banda prohibida se hace mediante el uso de funcionales híbridos del tipo HSE. Manteniendo la deformación estructural debida al desajuste de red, nosotros encontramos una discontinuidad de la banda de conducción de 0.068 eV, lo cual está en un buen acuerdo a lo reportado por ellos.

3.6. Propiedades Electrónicas del Material de Banda Intermedia

La teoría DFT estándar presenta deficiencias en la descripción del ancho de banda prohibida debido al término de intercambio-correlación. Además, esta aproximación es totalmente inadecuada para el estudio de la estructura electrónica de materiales en los que el intervalo de banda está influenciada por la hibridación de los orbitales d de un metal de transición con orbitales p de otro átomo [134]. Por lo tanto, para esta parte del trabajo de tesis hemos usado la aproximación autoconsistente GW, la cual ha tenido gran éxito en la descripción de las energías de cuasipartícula para compuestos con metales de transición,

donde la teoría perturbativa GW falla. Otra razón para ir más allá de la teoría DFT estándar obedece a la necesidad de calcular los estados excitados para su aplicación en el dominio de la energía fotovoltaica, donde es necesario evaluar las energías de cuasipartículas, espectros de absorción y energías de enlace excitónicos [41, 93, 117].

Bajo el esquema de los cálculos scGW, el ancho de banda prohibida para el CuGaS₂, CuAlSe y el ZnSe es de 2.24 eV, 2.41 eV y 2.69 eV, respectivamente. Este resultado muestra que el enfoque estándar de la teoría DFT subestima el ancho de banda prohibida (0.65 eV para CuGaS₂, 0.87 eV para el CuAlSe₂ y 1.18 eV para el ZnSe) y los cálculos auto-consistentes de cuasipartícula GW coinciden bastante bien con los valores experimentales (2.4-2.53 eV [20], 2.45-2.65 eV [117] y 2.82 eV [109] para el CuGaS₂, CuAlSe₂ y ZnSe respectivamente).

La Figura 3.6 muestra las densidades de estados del CuGaS₂:Cr calculada con la aproximación GGA y mediante el enfoque scGW. En ambos casos, la BI se encuentra dentro del ancho de banda prohibida correspondiente al espín hacia arriba, debido a los estados d del Cr. Podemos observar que la banda intermedia está parcialmente ocupada ya que el nivel de Fermi cruza a ésta. El ancho de la banda intermedia no cambia significativamente, pero su posición con respecto a la BV y BC cambia conforme ambos E_g se abren. La BI se compone de tres bandas y de acuerdo con la teoría de campo cristalino tetraédrico se debe principalmente a los estados t_2 , ya que los estados $3d$ del Cr se desdoblan en los estados de baja energía e (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) y los estados de más alta energía t_2 (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx}). Este desdoblamiento muestra como en el CuGaS₂:Cr el ancho de banda prohibida se divide en dos sub-bandas, lo cual es una característica importante a considerar al momento de llevar a cabo el alineamiento de las bandas con el CuAlSe₂ y ZnSe. Finalmente, para los estados con espín hacia abajo, se puede ver que el cromo no cambia significativamente la estructura electrónica del semiconductor base; sin embargo, bajo el esquema scGW, los estados e y los t_2 rompen la hibridación con la banda de conducción y se localiza en energías más bajas.

Ahora bien, los valores del ancho de banda prohibida con espín hacia abajo (mediante cálculos de cuasipartícula scGW), tienden a ser menores respecto a los del semiconductor base (CuGaS₂). Este comportamiento se debe a que aunque la banda de conducción corresponde a los estados vacíos del semiconductor, estos no bajan tal y como es de esperarse, debido a que los estados d vacíos del metal de transición incrementan ligeramente su energía, hibridando con la banda de conducción, lo cual reduce el ancho de banda prohibida. Para el caso de los estados totalmente ocupados, (e), del CuGaS₂:Cr en espín hacia arriba,

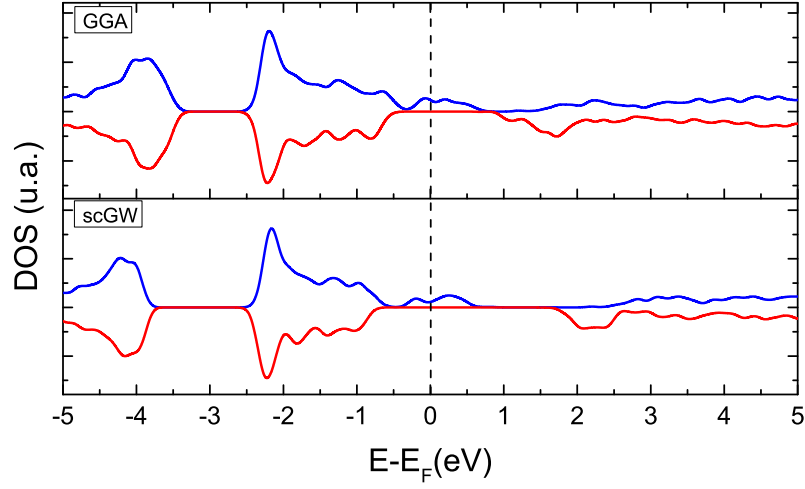


Figura 3.6: Densidad total de estados del $\text{CuGaS}_2\text{:Cr}$ obtenidas con la aproximación GGA y scGW. La línea punteada indica el nivel de Fermi.

estos hibridan con el máximo de la banda de valencia contribuyendo de la misma manera a la reducción del ancho de banda prohibida.

Con el propósito de tener un mejor entendimiento de la posición de la BI, se estudió el efecto de la concentración del dopante, considerando valores de la concentración de 25 %, 12.5 %, 6.25 %, 4.16 % y 3.125 %, tal y como se ve en la Figura 3.7. Todo esto se hizo a nivel GGA debido a que los cálculos del tipo cuasipartícula tienen un costo computacional muy alto por el número de átomos que implican la variación en la concentración. A la concentración del 25 %, la BI se localiza en la región de energía de -0.35 eV a 0.73 eV, generando un ligero solapamiento con la banda de valencia debido a una débil hibridación de los estados t_2 del Cr con los estados $3p$ de los átomos vecinos del azufre. Sin embargo, conforme se disminuye la concentración del Cr, notamos una clara tendencia en la disminución del área de la BI tal y como se espera, lo cual nos corrobora el hecho de que el ensanchamiento anterior es debido a la alta concentración de Cr en nuestro sistema.

En la Tabla 3.6, se presenta la diferencia energética entre el nivel de Fermi y el máximo de la banda de valencia a diferentes concentraciones. La diferencia entre los dos niveles de energía se mantiene constante conforme la concentración del Cr disminuye. Por lo tanto, el uso de una supercelda de 16 átomos es razonable, ya que la aproximación scGW es una técnica muy cara y escala como n^3 con el número de átomos en la celda unitaria, por lo que hasta la fecha es poco práctico para el estudio de sistemas grandes. Estos resultados

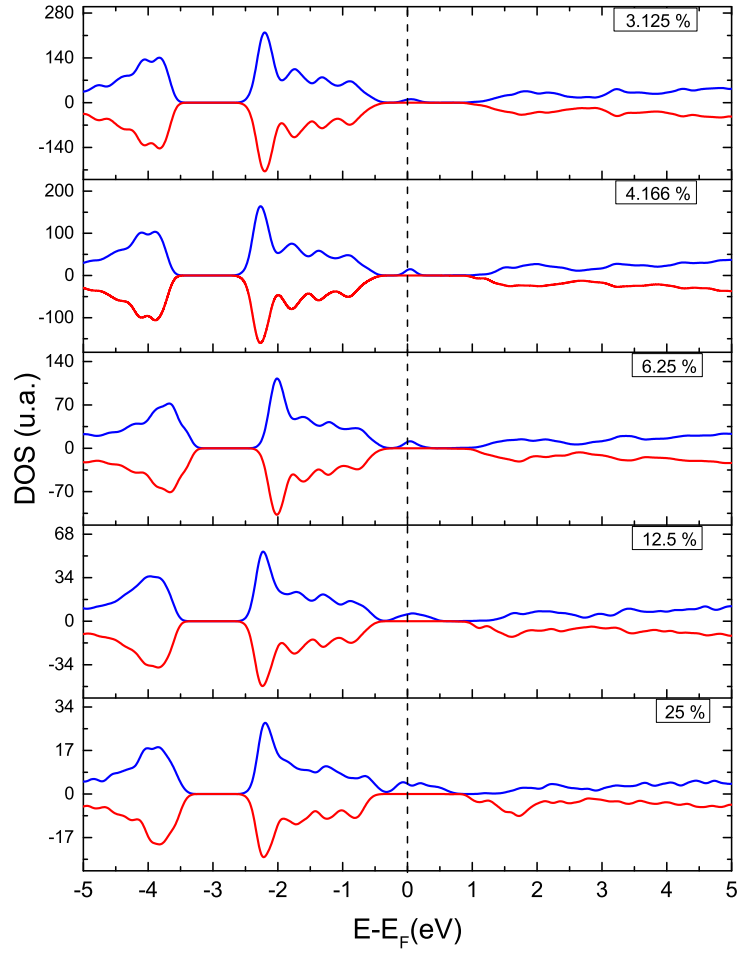


Figura 3.7: Densidad de estados del $\text{CuGaS}_2\text{:Cr}$ a diferentes concentraciones. El área de la banda intermedia disminuye conforme la concentración del dopante disminuye.

sugieren que el uso de grandes superceldas (menor concentración de dopante) aísla la BI de la banda de valencia y de la banda de conducción, lo cual puede permitir la absorción de dos fotones de energía menor, ($E_{BI}-E_{BV}$ y $E_{BC}-E_{BI}$), adicional al fotón absorbido por el semiconductor de partida ($E_{BC}-E_{BV}$).

Tabla 3.6: Diferencia energética entre el nivel de Fermi y el borde de la banda de valencia ($E_F - E_{BV}$) calculada a nivel GGA para diferentes concentraciones de Cr.

Concentración	$E_F - E_{BV}$
25 %	0.3683
12.5 %	0.3833
6.25 %	0.3502
4.166 %	0.377
3.125 %	0.3722

3.7. Alineamiento de Bandas del Material de Banda Intermedia

En la sección 3.5 estudiamos el alineamiento de bandas de las interfases entre el CuGaS_2 y varios semiconductores. Se determinó que las interfases $\text{CuGaS}_2/\text{CuAlSe}_2$ y $\text{CuGaS}_2/\text{ZnSe}$ tienen las características adecuadas para el diseño y el desarrollo de celdas solares de películas delgadas. Las uniones formadas por materiales con diferentes anchos de banda y constantes de red tienen una fuerte influencia en los alineamientos de la banda de valencia y conducción.

En esta parte del trabajo presentamos un procedimiento sistemático para el cálculo del alineamiento de bandas abrupto de la interfase entre un material de BI y un semiconductor [131, 132]. La metodología sólo requiere el conocimiento del ancho de banda prohibida de los materiales participantes, y no invoca ninguna propiedad, tanto empírica como teórica, de la interfase o superficie libre, pero es necesario asociar los niveles de energía de los materiales que comprenden la estructura heterogénea con un nivel de energía de referencia común. Este nivel se obtiene usando el potencial electrostático promedio. La precisión del método se ve reflejado directamente en la calidad de las estructuras de bandas. La obtención precisa de la estructura de bandas y un modelo adecuado de la distribución de carga cerca de la interfase, permite predecir adecuadamente los alineamientos de banda en heterouniones para las que aún no existen datos experimentales.

Para determinar el alineamiento de las bandas de valencia y conducción, a partir de cálculos de primeros principios, utilizamos caras no polares debido a que el uso de caras polares pueden generar un momento dipolar adicional en la interfase que puede afectar el alineamiento de la banda de valencia y conducción. Las interfases entre el material de BI y los semiconductores, CuAlSe_2 o ZnSe , se estudian usando el modelo periódico de la inter-

fase. Para estas interfaces, se consideraron ocho capas atómicas para cada uno de los dos materiales, colocadas perpendicularmente a lo largo de la dirección $[110]$. La elección de la dirección de crecimiento se determinó a partir del número de átomos que conforman cada rodaja de la interfase, debido a que cálculos de cuasipartícula basados en el esquema scGW son inviables para sistemas con un número mayor a 32 átomos. Las interfaces propuestas ($\text{CuGaS}_2\text{:Cr}/\text{CuAlSe}_2$ y $\text{CuGaS}_2\text{:Cr}/\text{ZnSe}_2$) están compuestas por 16 capas atómicas, correspondientes a un espesor aproximado de 32 Å. Lo anterior se puede observar en la Figura 3.8a, donde se muestra la rodaja del $\text{CuGaS}_2\text{:Cr}$ con una concentración de dopaje correspondiente al 25 %. El número total de capas de cada rodaja se escoge para garantizar que los efectos de las interfaces no afectan las propiedades electrónicas y al potencial electrostático en el modelo empleado.

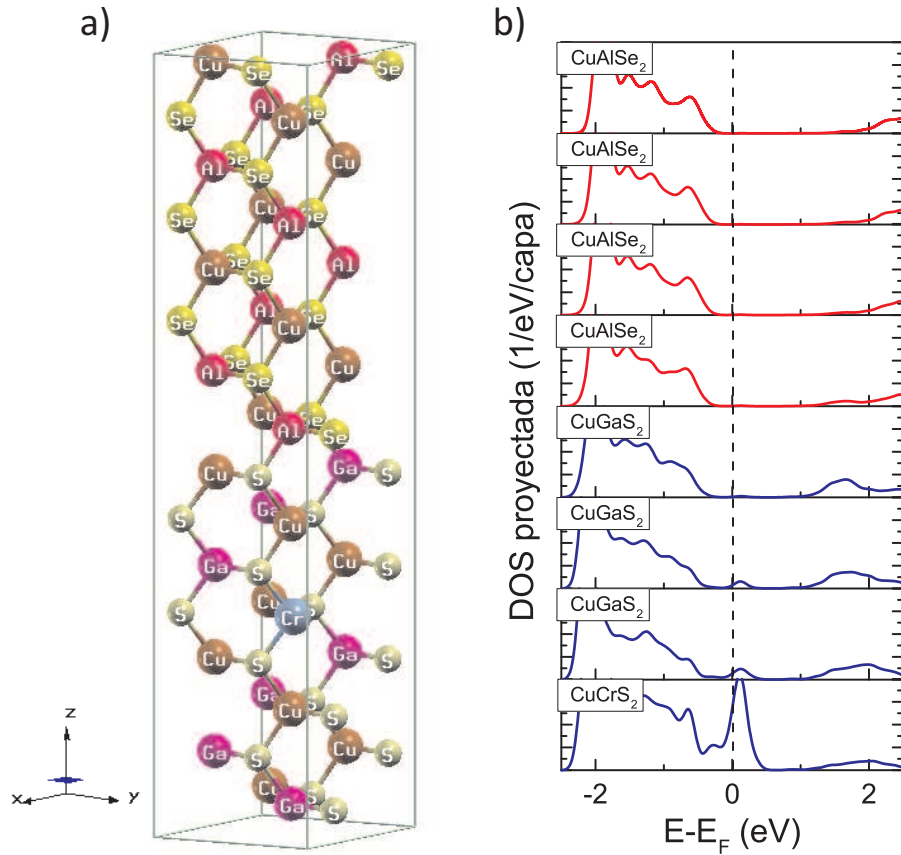


Figura 3.8: a) Estructura de la supercelda para la interfase $\text{CuGaS}_2\text{:Cr}/\text{CuAlSe}_2$ y b) densidad de estados proyectada en las capas centrales de la interfase. Para la interfase $\text{CuGaS}_2\text{:Cr}/\text{ZnSe}_2$, la supercelda se construye de manera similar.

La Figura 3.8b, muestra la DOS proyectada para la interfase y las tres capas adyacentes a la interfase para cada material, donde una de ellas contiene al metal de transición. En las capas de la interfase, el efecto del desajuste de red se percibe tanto en el borde de la banda de valencia como en el de conducción, donde el ancho de banda prohibida es prácticamente el mismo y las características del material en el volumen convergen rápidamente conforme nos alejamos de la interfase. En la interfase, los estados $3d$ del Cu (pertenecientes al CuGaS_2) hibridan con los estados $4p$ del Se (del CuAlSe_2), lo que conlleva a un ensanchamiento del borde de la banda de valencia del $\text{CuGaS}_2\text{:Cr}$, que a su vez disminuye el ancho de la banda prohibida del material. El mínimo de la banda de conducción del $\text{CuGaS}_2\text{:Cr}$ en la interfase, proviene del orbital $4p$ del Ga y del orbital $4s$ del Se de la capa del CuAlSe_2 , lo que empuja hacia abajo el borde de la banda de conducción. El efecto opuesto se observa en la interfase del CuAlSe_2 , donde el ancho de banda prohibida tiende a incrementar.

Sin embargo, el alineamiento de las bandas entre dos materiales no se puede lograr a partir de una comparación directa entre los correspondientes bordes de las bandas en ambos lados de la interfase [133]. La razón de ello se debe a: *i*) la falta de una energía de referencia común entre los niveles de energía de los materiales que componen la heteroestructura, en este caso, el potencial electrostático promedio; y *ii*) la subestimación en el ancho de la banda prohibida, ya que esto afecta principalmente al desajuste de las bandas de conducción.

Para determinar el alineamiento de las bandas entre dos materiales, seguimos el procedimiento presentado anteriormente. Dado que los desajustes de bandas de las interfases $\text{CuGaS}_2/\text{CuAlSe}_2$ o $\text{CuGaS}_2/\text{ZnSe}$ parecen ser bien entendidos, las heterouniones compuesta por el $\text{CuGaS}_2\text{:Cr}$ y los diferentes semiconductores, difieren de las interfases estudiadas en la sección 3.5, al presentar un desajuste de red menor entre ellos. Esto es debido a la presencia de tres especies catiónicas y la alta concentración de dopaje que permite el método de cálculo. Por esta razón tomamos las constantes de red y las posiciones atómicas sin ningún tipo de distorsión estructural.

En la Figura 3.9b se muestra el potencial electrostático promedio calculado en planos paralelos a la interfase $\text{CuGaS}_2\text{:Cr}/\text{CuAlSe}_2$. En ella se incluye el potencial electrostático de los materiales en volumen. Los mínimos de la energía corresponden a las posiciones de los planos atómicos, observándose que el plano que contiene al metal de transición es aquel que presenta el potencial electrostático con menor energía.

El alineamiento de las bandas de valencia se calcula a partir de la ecuación 3.1, donde la diferencia entre los bordes de las bandas de valencia y el potencial electrostático

se obtienen a partir de cálculos de los materiales independientes del volumen sin distorsión. Para la interfase entre el $\text{CuGaS}_2\text{:Cr}/\text{CuAlSe}_2$, el $\Delta EP_{int} = 0.503$ eV, y el ΔPE y ΔE_{VB} son 0.786 eV y -0.0069 eV, respectivamente. A partir de estos valores, el desajuste de las bandas de valencia (ΔE_V para la interfase $\text{CuGaS}_2\text{:Cr}/\text{CuAlSe}_2$) tiene un valor de -0.29 eV, donde la banda de valencia del $\text{CuGaS}_2\text{:Cr}$ está energéticamente por debajo de la correspondiente del CuAlSe_2 . Resultados para la interfase $\text{CuGaS}_2\text{:Cr}/\text{ZnSe}$ se obtuvieron de una manera similar; sin embargo, el desajuste de la banda de valencia, ΔE_V , es igual a 0.92 eV, con la banda de valencia del $\text{CuGaS}_2\text{:Cr}$ por encima de la banda de valencia del ZnSe .

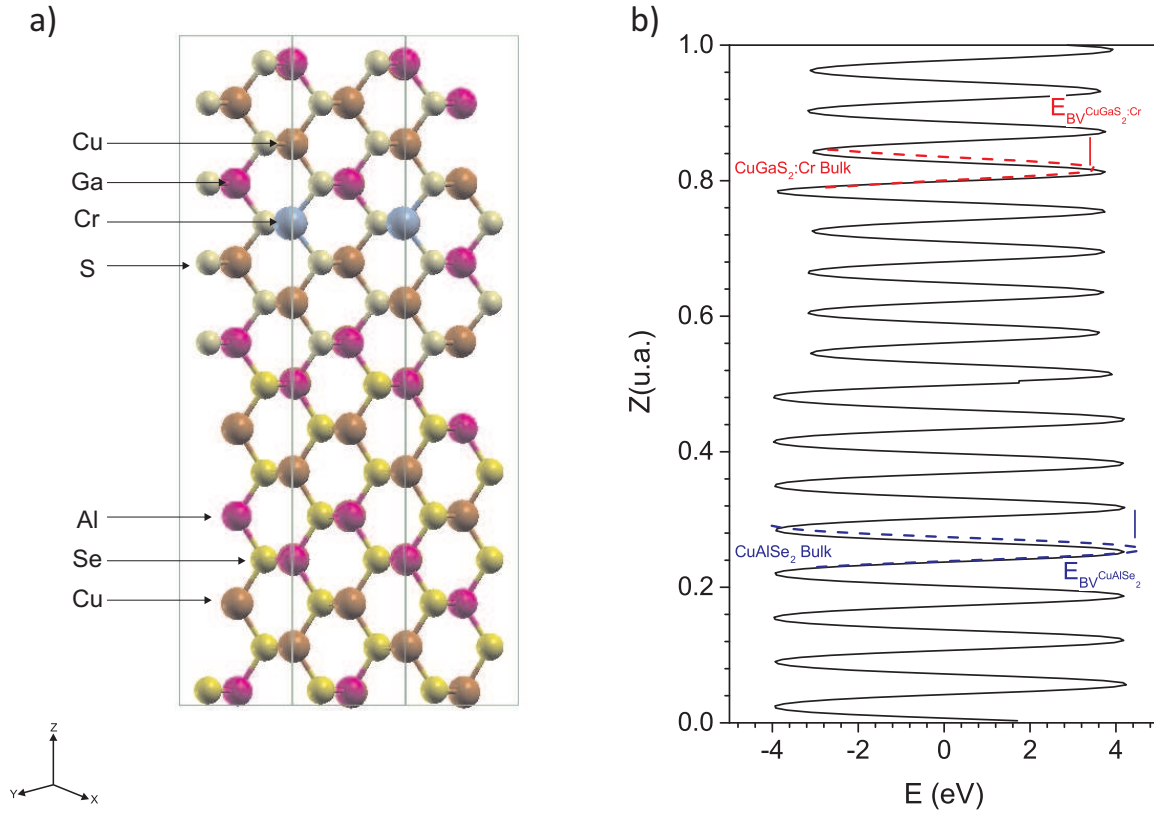


Figura 3.9: Representación del potencial electrostático planar (110) de la interfase $\text{CuGaS}_2\text{:Cr}/\text{CuAlSe}_2$. a) estructura de la supercelda de 16 capas atómicas, donde le eje vertical es la dirección [001], b) potencial electrostático promedio sobre el plano xy trazado a lo largo de la dirección z . Al centro de cada rodaja, se incluye el PE (líneas punteadas) y el borde de la banda de valencia para cada material.

A partir de la correcta descripción del ancho de banda prohibida y de la posición de la BI en el $\text{CuGaS}_2\text{:Cr}$, en conjunción con la posición relativa del desajuste en la banda de

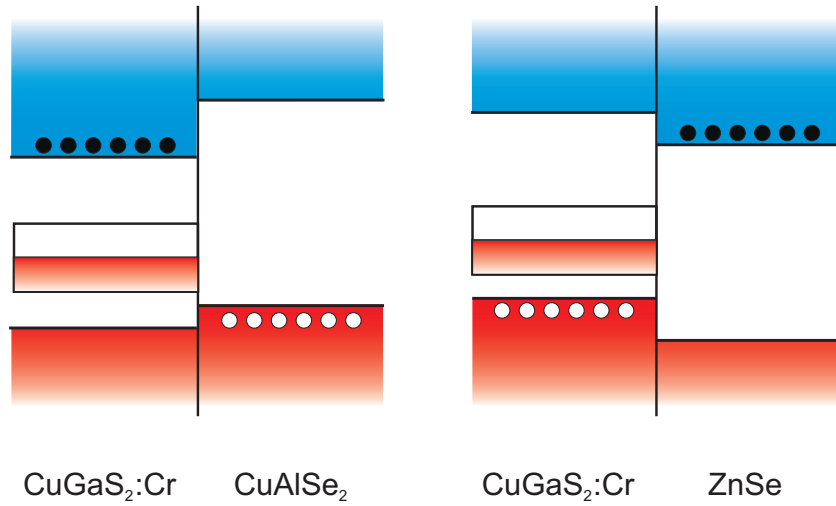


Figura 3.10: Representación esquemática del alineamiento de Bandas para las interfase $\text{CuGaS}_2\text{:Cr}/\text{CuAlSe}_2$ y $\text{CuGaS}_2\text{:Cr}/\text{ZnSe}$.

valencia para cada interfase, los alineamientos de las bandas se muestran esquemáticamente en la Figura 3.10. Podemos notar que los alineamientos de bandas no presentan cambios significativos a los encontrados en las parejas de materiales sin Cr.

En la Figura 3.10, la interfase $\text{CuGaS}_2\text{:Cr}/\text{CuAlSe}_2$ presenta un alineamiento de bandas del tipo II (escalonado), donde tanto la banda de valencia como la de conducción del $\text{CuGaS}_2\text{:Cr}$ tienen energías inferiores a las correspondientes del CuAlSe_2 por $\Delta E_C = 0.66$ eV. Esto conlleva a que los electrones y huecos se localicen en diferentes lados de la interfase, evitándose de esta forma la recombinación directa. La interfase entre el $\text{CuGaS}_2\text{:Cr}/\text{ZnSe}$ también exhibe un alineamiento de bandas escalonado, donde el ΔE_C del $\text{CuGaS}_2\text{:Cr}$ es 0.27 eV mayor que el del ZnSe . Es importante señalar que la posición de la banda intermedia en estos alineamientos no se superpone a la banda de valencia o de conducción en las interfases, de lo contrario, se impediría el proceso de absorción de fotones con energía inferior a la del ancho de banda prohibida del material base.

Capítulo 4

Resultados II

El estudio de los fenómenos físicos involucrados en las uniones entre el CuGaS_2 y los diferentes semiconductores que pueden considerarse para formar una interfase, ha sido objeto de creciente actividad durante los últimos años [135–138]. Mediante el Método de Empalme de las Funciones de Green (SGFM), podemos estudiar las superficies e interfases de estos sistemas a mayor tamaño respecto a cálculos de primeros principios. La comprensión de las propiedades físicas de un sistema con banda intermedia, es necesario para tener un mejor conocimiento de cómo operarían los materiales propuestos dentro de la estructura completa.

4.1. Método de Cálculo

El estudio de las propiedades electrónicas de las interfases propuestas entre el CuGaS_2 , CuAlSe_2 , ZnSe y $\text{CuGaS}_2\text{:Cr}$ se desarrolla en tres etapas. En la primera, se calcularon las estructuras electrónicas de cada uno de los semiconductores anteriores en el volumen. Para obtener la estructura electrónica del CuGaS_2 , CuAlSe_2 y del ZnSe , se hace uso de la aproximación de amarre fuerte en el esquema de Slater-Koster utilizando una base de orbitales atómicos [139]. Usamos una base de orbitales atómicos sp^3d^5 para el Cu, mientras que para el Ga, Al, Zn, S y Se empleamos la base de orbitales atómicos sp^3 . Únicamente se consideran interacciones a primeros vecinos. La celda unitaria del CuGaS_2 , CuAlSe_2 y ZnSe contiene ocho átomos, y al no considerar el efecto del acoplamiento espín-órbita, las dimensiones del hamiltoniano es de 42×42 . La construcción del hamiltoniano de amarre fuerte puede consultarse en la referencia [140], y en el apéndice B de la presente tesis se

muestra la forma de dicho Hamiltoniano. Los parámetros empíricos de amarre fuerte se obtuvieron ajustando el ancho de banda prohibida a datos experimentales o a cálculos de primeros principios.

En la segunda etapa del cálculo, el estudio de las interfases $\text{CuGaS}_2/\text{CuAlSe}_2$ y $\text{CuGaS}_2/\text{ZnSe}$ se llevó a cabo mediante el Método de Empalme de las Funciones de Green (SGFM), el cual incorpora los efectos del desajuste de red de la interfase. Las celdas unitarias que conforman las interfases contienen cuatro capas atómicas orientadas en la dirección [110]. Para la construcción del hamiltoniano de amarre fuerte, adoptamos la descripción habitual del Método SGFM en términos de capas principales. Cada material que conforma la interfase contiene 16 átomos, por lo que la matriz hamiltoniana es de 84×84 .

En la tercera etapa, realizamos el cálculo de las propiedades electrónicas de las interfases con el semiconductor de banda intermedia $\text{CuGaS}_2:\text{Cr}/\text{CuAlSe}_2$ y $\text{CuGaS}_2:\text{Cr}/\text{ZnSe}$. De acuerdo a los cálculos de primeros principios (Figura 3.6), la banda intermedia se encuentra dentro del ancho de banda prohibida correspondiente al espín hacia arriba, debido a los estados d del Cr, mientras que los estados d del Cr con espín hacia abajo, hibridan con la banda de conducción, esta tendencia de los espines se puede reproducir si tomamos en cuenta el acoplamiento espín-órbita. Por lo tanto, las dimensiones del hamiltoniano del $\text{CuGaS}_2:\text{Cr}$ es de 178×178 , debido a que usamos una base de orbitales atómicos sp^3d^5 para el Cr y Cu, mientras que para el Ga y S utilizamos una base de orbitales atómicos sp^3 . La celda unitaria del $\text{CuGaS}_2:\text{Cr}$ contiene 16 átomos, cuatro Cu, tres Ga, ocho S y un Cr, que corresponde a una concentración de dopante del 25 %.

4.2. Propiedades Electrónicas

Los parámetros de amarre fuerte para el hamiltoniano de las calcopiritas que reproducen los valores del ancho de la banda prohibida no se encuentran reportados en la literatura. Usando los valores dados por Harrison [141] encontramos que el ancho de la banda prohibida es de 6.16 eV y 5.47 eV para el CuGaS_2 y CuAlSe_2 , respectivamente. Estos valores están sobreestimados respecto de su valor experimental, 2.40-2.53 eV para el CuGaS_2 y de 2.45-2.65 para el CuAlSe_2 . Por lo tanto, se ajustaron los parámetros de amarre fuerte que nos reprodujeran correctamente el ancho de banda prohibida. Como punto de partida tomamos los valores de dichos parámetros reportados por Rodríguez [140], los cuales dan un ancho de banda prohibida de 1.91 eV para el CuGaS_2 y 1.74 eV para el CuAlSe_2 .

No obstante, los parámetros de amarre fuerte del Cu propuestos por Rodríguez, se determinaron a partir de los valores del ancho de banda prohibida que mejor se ajustan a una serie de nueve calcopiritas basadas en Cu. Con base en lo anterior, se realizó un ajuste particular de los parámetros “*on-site*” del átomo de Cu, tanto para el CuGaS₂ como para el CuAlSe₂. Esto se hace debido a que como Jaffer y Zunger demostraron [33,142], los orbitales *s* del Cu son quienes mayormente contribuyen a fijar el borde inferior de la banda de conducción, mientras que los orbitales *d* del Cu influyen de manera significativa en el valor del ancho de banda prohibida en las calcopiritas, ya que tales orbitales y los *p* del S se repelen y provocan una elevación del borde superior de la banda de valencia. Esto se tiene en cuenta al momento de ajustar los parámetros de los orbitales del Cobre para cada calcopirita.

En la Tabla 4.1 se presentan los valores ajustados de los parámetros “*on-site*”, para cada uno de los átomos del CuGaS₂, CuAlSe₂ y ZnSe, así como los parámetros reportados por Rodríguez, Harrison y Tunkay. El valor del ancho de banda prohibida para los tres semiconductores con este nuevo conjuntos de parámetros están en mejor acuerdo respecto a los obtenidos por los autores antes mencionados.

En la Figura 4.1 se muestra la estructura electrónica del CuGaS₂, obtenida a partir del nuevo conjunto de parámetros de amarre fuerte. De la Figura podemos corroborar que se trata de un semiconductor de banda prohibida directa con un valor de 2.44 eV. La banda de valencia está compuesta de tres sub-bandas; el borde superior de la banda de valencia no es degenerada y está separada de un doblete por 0.007 eV. La separación de estas bandas se debe principalmente al campo cristalino tetraédrico. El rompimiento de la degeneración se debe a la presencia de dos especies catiónicas, donde la diferencia de las longitudes de enlace entre cationes y el aniones genera una deformación tetragonal que desplaza al anión de su posición ideal. Otro desdoblamiento debido al campo cristalino se observa en las bandas Γ_{3v} (singlete) y Γ_{5v} (doblete). En los puntos de alta simetría *Z* y *X*, se identifican otros desdoblamientos característicos de las calcopiritas donde $\Delta Z=0.11$ eV, mientras que $\Delta X=0.26$ eV. De la Figura 4.1 identificamos que el subconjunto de 10 bandas, comprendido entre 0 y -5 eV aproximadamente, pertenecen al orbital *p* del S. El segundo subconjunto de 12 bandas, diez de ellas pertenecientes al orbital *d* del Cu, ubicadas entre -6 y -8.5 eV, están separadas del primera subconjunto de bandas por la brecha interna denominada por A en la Figura. Un tercer subconjunto de bandas, en la región de energía de -13 a -16 eV, esta conformado por cuatro bandas asociadas a los orbitales *s* del S separado del segundo

Tabla 4.1: Valores ajustados de los parámetros “*on-site*” para los átomos del CuGaS₂, CuAlSe₂ y ZnSe (en eV), usados para el cálculo de la estructura electrónica. Se incluyen algunos valores reportados en la literatura para efectos de comparación.

		E_{ss}	E_{pp}	E_{dd}
CuGaS ₂				
Cu	Este trabajo	-14.55	-3.22	-17.64
	Harrison [141]	-6.92	1.83	-20.14
	Rodríguez [140]	-14.55	-2.22	-16.97
Ga	Este trabajo	-11.37	-4.90	
	Harrison [141]	-11.37	-4.90	
S	Este trabajo	-20.80	-9.805	
	Harrison [141]	-20.80	-10.27	
CuAlSe ₂				
Cu	Este trabajo	-14.775	-2.22	-16.65
	Harrison [141]	-6.92	1.83	-20.14
	Rodríguez [140]	-14.55	-2.22	-16.97
Al	Este trabajo	-8.92	-4.97	
	Harrison [141]	-10.11	-4.86	
Se	Este trabajo	-20.32	-10.289	
	Harrison [141]	-20.32	-9.53	
	Rodríguez [140]	-20.32	-8.789	
ZnSe				
Zn	Este trabajo	0.0183	5.99	
	Harrison [141]	-8.40	-3.38	
	Tunkay [143]	0.02	5.99	
Se	Este trabajo	-13.53	1.51	
	Harrison [141]	-20.32	-9.53	
	Tunkay [143]	-11.84	1.51	

subconjunto de bandas por la brecha denotada por B. No se muestra la estructura electrónica del CuAlSe₂ por presentar un comportamiento similar al CuGaS₂ a excepción del ancho de banda prohibida donde los nuevos parámetros permiten reproducir adecuadamente el ancho de banda prohibida experimental.

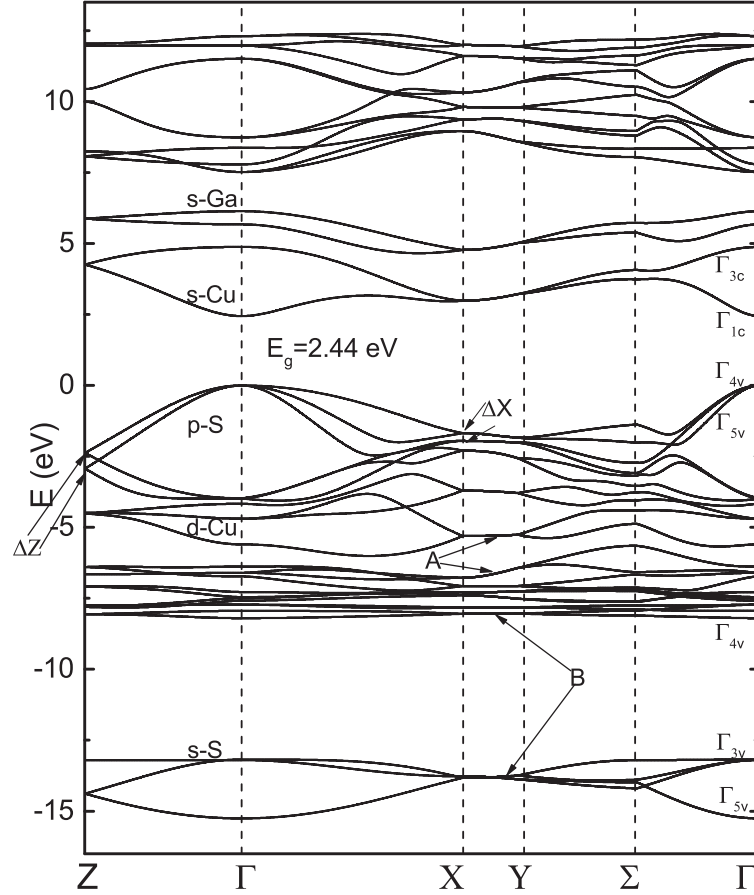


Figura 4.1: Estructura de bandas del CuGaS₂ en el volumen, usando los parámetros optimizados para los valores esperados de la energía de los orbitales del Cu. El ancho de banda prohibida obtenido se ajusta al valor experimental.

Para el caso del ZnSe, los parámetros de amarre fuerte que reproducen correctamente la estructura de bandas aparecen reportados en diversos artículos [143–145]. Hemos hecho ligeros ajustes de los parámetros correspondientes a los orbitales *s* y *p* del Zn dado que los valores de estos parámetros afectan el borde de la banda de conducción. En la Figura 4.2 se muestra la estructura electrónica del ZnSe. Podemos observar que las propiedades electrónicas se reproducen adecuadamente respecto de los valores experimentales,

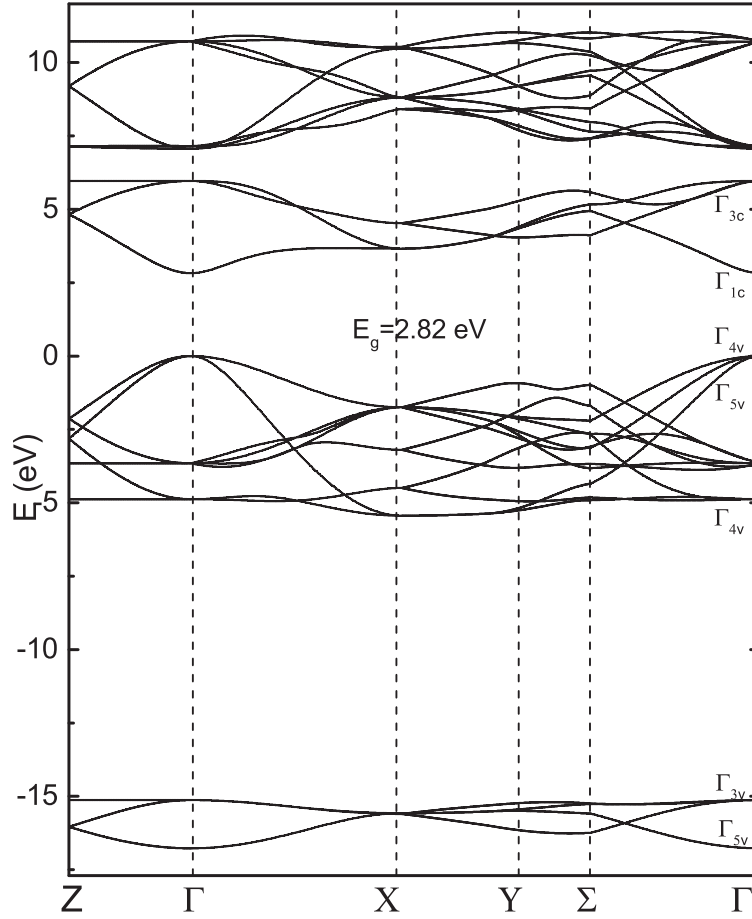


Figura 4.2: Estructura de bandas del ZnSe calculada mediante el método de amarre fuerte usando los parámetros de la Tabla 4.1.

obteniéndose un valor de brecha prohibida de 2.8 eV. Es importante mencionar que para este caso, no se observa un desdoblamiento por campo cristalino en Γ , este resultado es consistente a lo reportado para los semiconductores análogos del grupo II-VI con estructura zinc-blenda, donde el borde de la banda de valencia aparece triplemente degenerada [147].

Como hemos señalado en el capítulo 2 de la presente tesis, con la aplicación del método SGFM podemos obtener la densidad local de estados (LDOS). Ahora bien, con los nuevos parámetros de amarre fuerte se determinaron las propiedades electrónicas de las superficies (001) y (110) de estos semiconductores. La superficie (110) es muy importante ya que las heteroestructuras que comprenden al material de banda intermedia con el CuAlSe_2 y con el ZnSe se presentan en esta superficie de contacto. En las partes de la derecha de los

paneles que aparecen en la Figura 4.3 se presentan la LDOS de los tres semiconductores; en los paneles de la izquierda se muestra la estructura de bandas para cada uno de ellos. Las estructuras de bandas mostradas en la Figura 4.3 se obtuvieron usando el Método de Empalme de las Funciones de Green, junto con el hamiltoniano de amarre fuerte descrito en la sección anterior. Como el método SGFM es muy útil para describir sistemas con interfases, debemos mencionar que para obtener las Figuras mostradas en 4.3, se ha considerado que los semiconductores bajo estudio se describen mediante el concepto de capa principal y tomando la orientación de dichas capas perpendiculares a la dirección $[110]$. Mediante este formalismo, es posible calcular la estructura de bandas $E(\mathbf{k})$, siendo $\mathbf{k}$ un vector de onda en el plano perpendicular a la dirección $[110]$ [97], por lo que solo se muestra $E(\mathbf{k})$ para $\mathbf{k}$ a lo largo de $X-\Gamma$. Podemos notar que la LDOS obtenida mediante el método SGFM reproduce perfectamente los anchos de banda prohibidos obtenido mediante la diagonalización de la matriz hamiltoniana H .

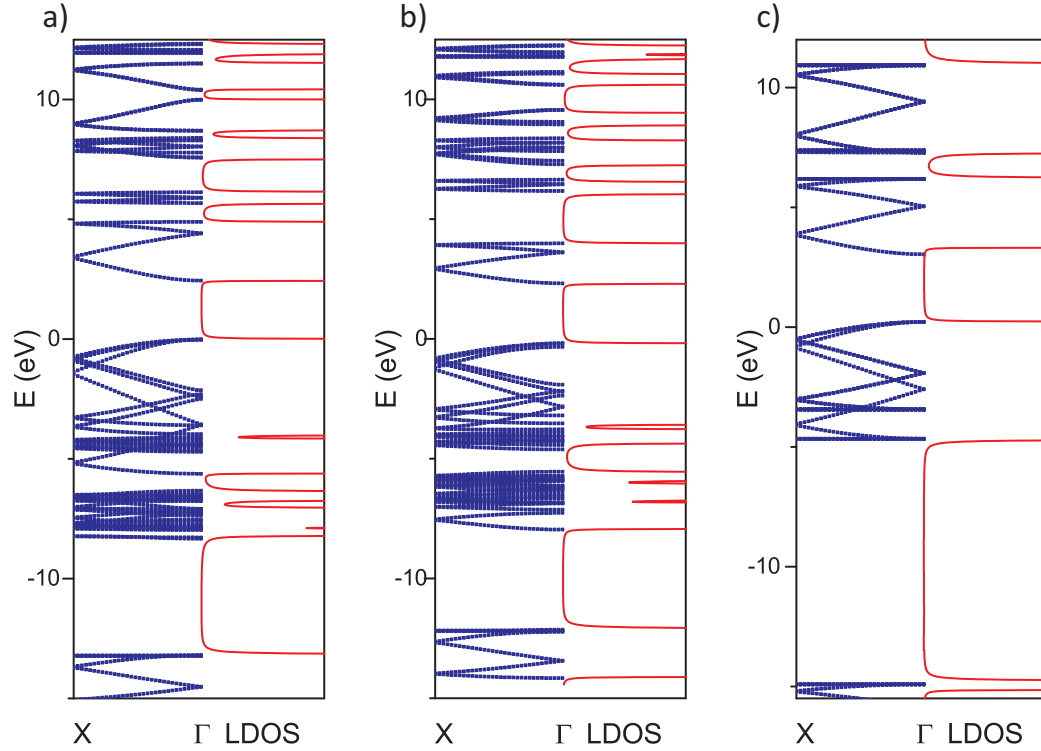


Figura 4.3: Estructura de bandas y LDOS obtenidos para el a) CuGaS_2 , b) CuAlSe_2 y c) ZnSe . La LDOS es calculada para un vector de onda $\mathbf{k}$ fijo ($\mathbf{k}=0,0$).

4.2.1. Estructura Electrónica de Superficies

Como se ha mencionado anteriormente, el método SGFM es muy útil para analizar sistemas con interfases simples o múltiples, o sistemas incompletos. Uno de los problemas que pueden abordarse mediante esta metodología es el estudio de superficies. Las consideraciones del método SGFM, así como las expresiones de la función de Green para el sistema incompleto, aparecen en las referencias [96,97], y aquí solo mostraremos los resultados. Sin embargo, sí debemos mencionar que hemos considerado solo el caso de la superficie ideal, es decir, aquella donde la terminación de los sistemas no modifica la posición de los átomos en la última capa atómica.

En la Figura 4.4, 4.5 y 4.6 se muestra la relación de dispersión a lo largo de la primera zona de brillouin bidimensional para los semiconductores CuGaS_2 , CuAlSe_2 y ZnSe , respectivamente, en tres terminaciones de superficie. Las líneas sólidas en negro, corresponden a los bordes de la banda de valencia y conducción en el volumen, mientras que las líneas rojas corresponden a los estados de superficie que se encuentran dentro del ancho de banda prohibida para cada material.

En la Figura 4.4a y 4.4b se observan los estados de superficie del CuGaS_2 de la superficie polar (001) en dos diferentes terminaciones, una aniónica y otra catiónica, respectivamente, a lo largo de las direcciones de alta simetría (M - Γ - X). Podemos observar que la naturaleza polar de cada terminación afecta el comportamiento de los estados de superficie, donde la posición en la escala de energía y su dispersión es dependiente del átomo sobre el cual se rompe la simetría. La Figura 4.4c muestra los estados de superficie (E_1 , E_2) para la calcopirita en la superficie polar (110). En este caso, los estados de superficie aparecen cerca del mínimo de la banda de conducción. La existencia de estos estados tienen su origen en el rompimiento de la simetría del cristal en el plano de la superficie, ya que los enlaces entre el catión del grupo I y el anión (Cu-S), y el catión del grupo III y el anión (Ga-S) que están cerca de la superficie se ven truncados [147]. El enlace entre el Ga-S es principalmente covalente, mientras que el enlace Cu-S tiene un mayor carácter iónico. La composición de los estados de superficie E_1 y E_2 es principalmente de carácter s por el S y d debido al Cu. También encontramos una pequeña contribución por parte de los estados de simetría p del S. Un comportamiento similar se observa en la Figura 4.5 donde se muestran los estados de superficie del CuAlSe_2 en las orientaciones superficiales (001) y (110). El notable parecido se debe a la naturaleza química de los elementos que conforman ambas

calcopirritas.

En la Figura 4.6 se muestran los estados de superficie del ZnSe en las orientaciones superficiales (001) y (110) a lo largo de los puntos de alta simetría bidimensional. En los tres casos, los estados de superficie están bien localizados dentro del ancho de banda prohibida en el volumen del ZnSe. En la Figura 4.6a y 4.6b se muestran los estados de superficie en la superficie (001) terminada en aniones y cationes, respectivamente. Se aprecia una clara diferencia de los estados de superficie, debido a la naturaleza atómica que conforma la superficie, dado que cuando se tiene una terminación de Se (Figura 4.6a), se tienen dos estados de superficie (E_1 y E_2), mientras que cuando se tiene una terminación catiónica, se observa solo un estado de superficie (E_1). Es importante mencionar que tanto en la Figura 4.6a como en 4.6b, los estados de superficie se deben a la ruptura de la simetría de los orbitales s y p . En la Figura 4.6c se muestra el ZnSe para la superficie no polar (110), donde el estado de superficie E_1 es principalmente de carácter s y p , debido a la hibridación de los orbitales atómicos s del Zn y p del Se.

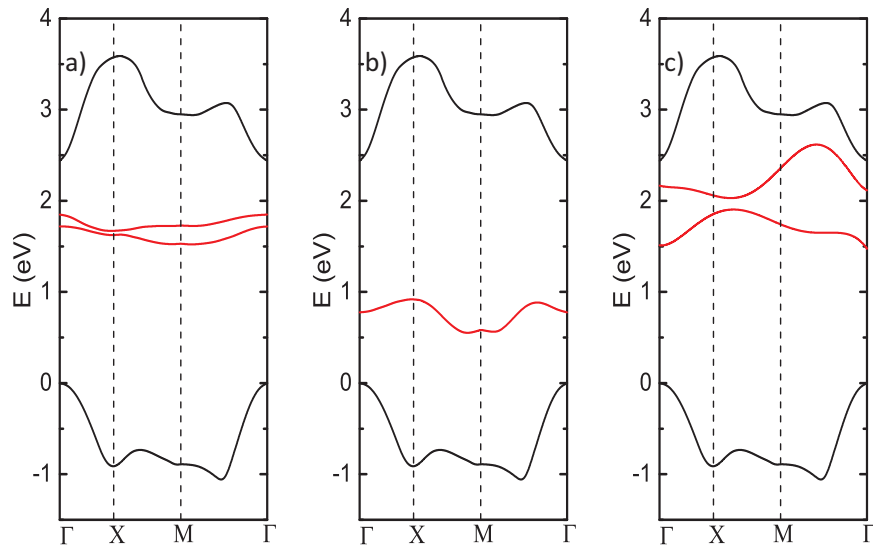


Figura 4.4: Relación de dispersión del máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción del CuGaS₂, en dos orientaciones superficiales, a) (001) con terminación aniónica, b) (001) con terminación catiónica y c) (110). Los estados de superficie se localizan dentro del ancho de banda prohibida de cada semiconductor y están indicados por las líneas rojas.

En la Figura 4.7 y 4.8 se muestran la LDOS del CuGaS₂ y del ZnSe, respecti-

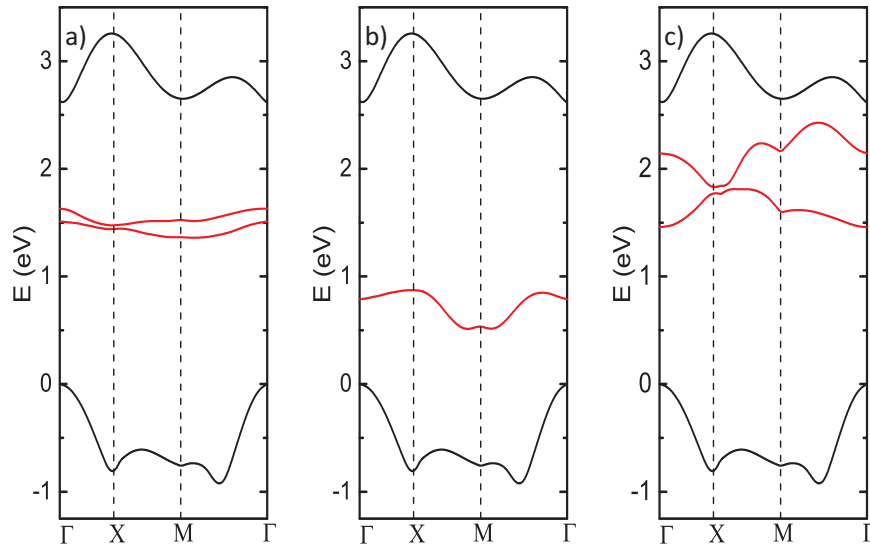


Figura 4.5: Relación de dispersión de los estados de superficie del CuAlSe_2 , en las orientaciones superficiales a)(001) con terminación aniónica, b)(001) con terminación catiónica y c)(110).

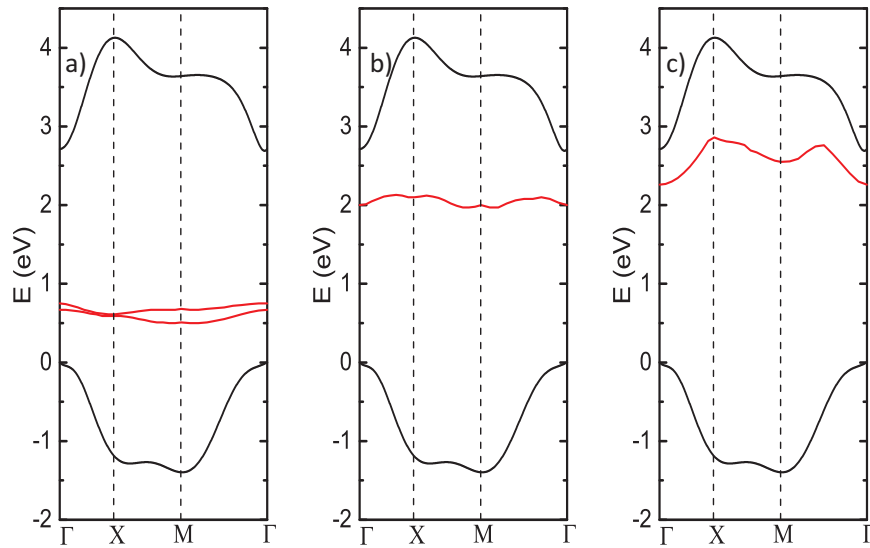


Figura 4.6: Estados de superficie del ZnSe a lo largo de la primera zona de Brillouin bidimensional en las terminaciones superficiales a)(001) con terminación aniónica, b)(001) con terminación catiónica y c)(110).

vamente, en las orientaciones superficiales analizadas anteriormente. La densidad local de

estados de la superficie y de las primeras capas internas del semiconductor se calcularon para un vector de onda fijo ($\mathbf{k}=0,0$) en función de la energía. De la Figura 4.7a, 4.7b y 4.7c se observa como los estados de superficie aparecen dentro del ancho de banda prohibida. La presencia de los estados de superficie dentro del ancho de banda prohibida se mantiene durante las capas contiguas, donde el comportamiento de los estados de superficie decaen progresivamente a medida que penetran hacia el volumen. Ésta última característica corrobora que los estados de superficie, que aparecen en las diversas superficies, son verdaderos estados de superficie, al poseer funciones de onda que se amortiguan exponencialmente a medida que penetran hacia el volumen. No se presentan la LDOS del CuAlSe₂ por presentar un comportamiento casi idéntico al del CuGaS₂.

En las Figuras 4.8a, 4.8b y 4.8c se muestra la evolución de los estados de superficie del ZnSe conforme nos alejamos de la superficie. Observamos que los estados de superficie que aparecen dentro del ancho de banda prohibida de la Figura 4.6, corresponden a verdaderos estados de superficie, donde las funciones de onda de estos estados de superficie decaen exponencialmente conforme penetran hacia el volumen.

4.3. Propiedades Electrónicas de las Interfases

A partir de la discontinuidad de las bandas obtenidas de primeros principios (Tabla 3.5) y de los hamiltonianos de amarre fuerte en la dirección (110) de los semiconductores, es posible determinar las características electrónicas de las interfases entre el CuGaS₂/CuAlSe₂ y CuGaS₂/ZnSe mediante el Método de Empalme de las Funciones de Green.

Es importante mencionar que buscamos reproducir las propiedades electrónicas de los semiconductores cuando conforman la interfase, es decir, modificamos los valores esperados de la energía de los orbitales que conforman el hamiltoniano de la heteroestructura, con el fin de reproducir los anchos de banda prohibida obtenidos de los semiconductores distorsionados debido a la tensión superficial (Tabla 3.4).

En la Figura 4.9a y 4.9b se muestra la densidad de estados proyectadas de las cuatro capas atómicas contiguas de las interfases CuGaS₂/CuAlSe₂ y CuGaS₂/ZnSe, respectivamente. En las capas atómicas que conforman las interfases, los efectos del desajuste de red se observan en los bordes de la banda de valencia y conducción, donde el ancho de banda prohibida es prácticamente igual y convergen al valor del material en volumen conforme se alejan de la interfase.

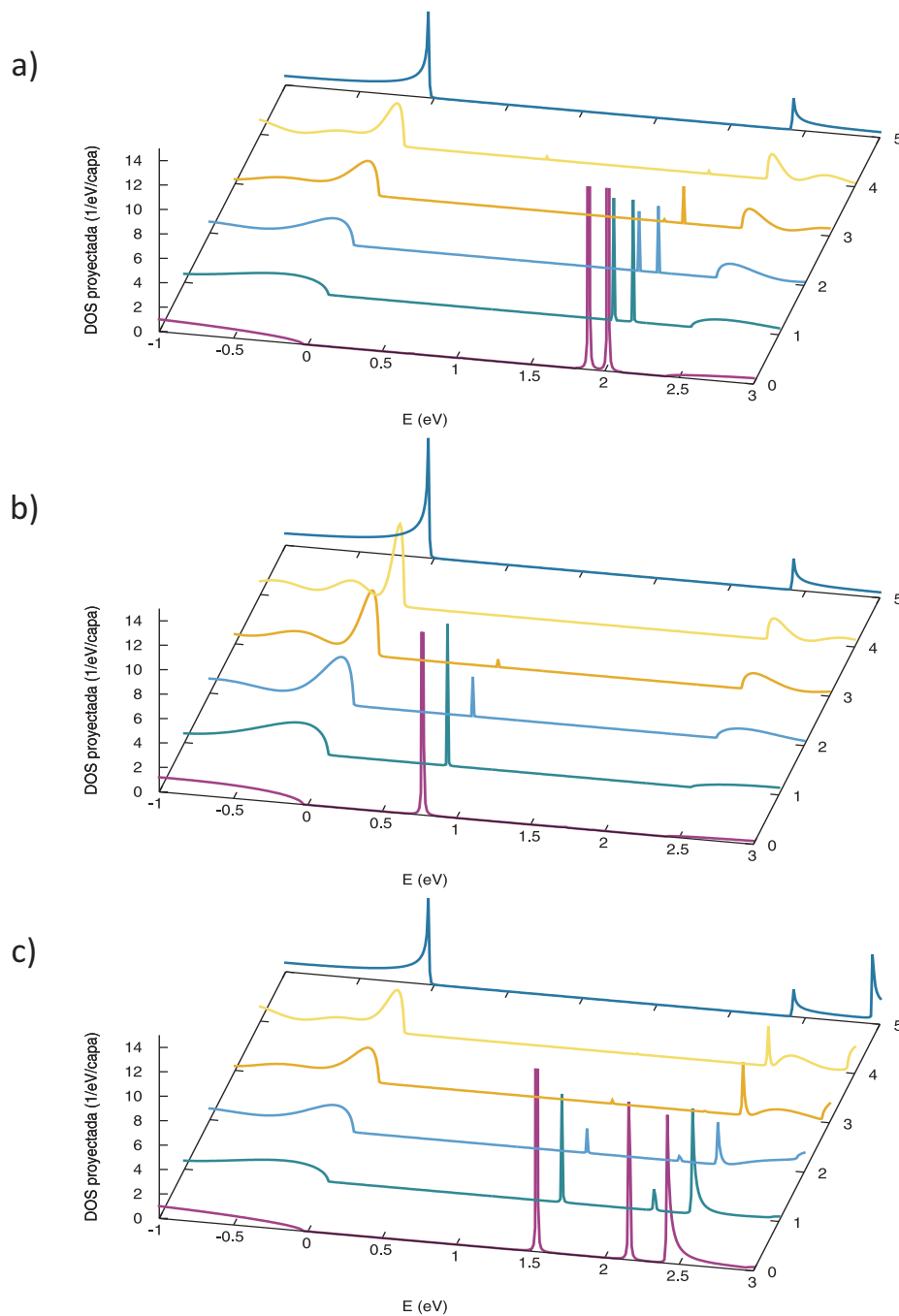


Figura 4.7: Densidad local de estados de la superficie y de las cuatro capas internas del CuGaS₂ en las superficies a)(001) con terminación aniónica, b)(001) con terminación catiónica y c)(110). El cero de la energía corresponde al nivel de Fermi.

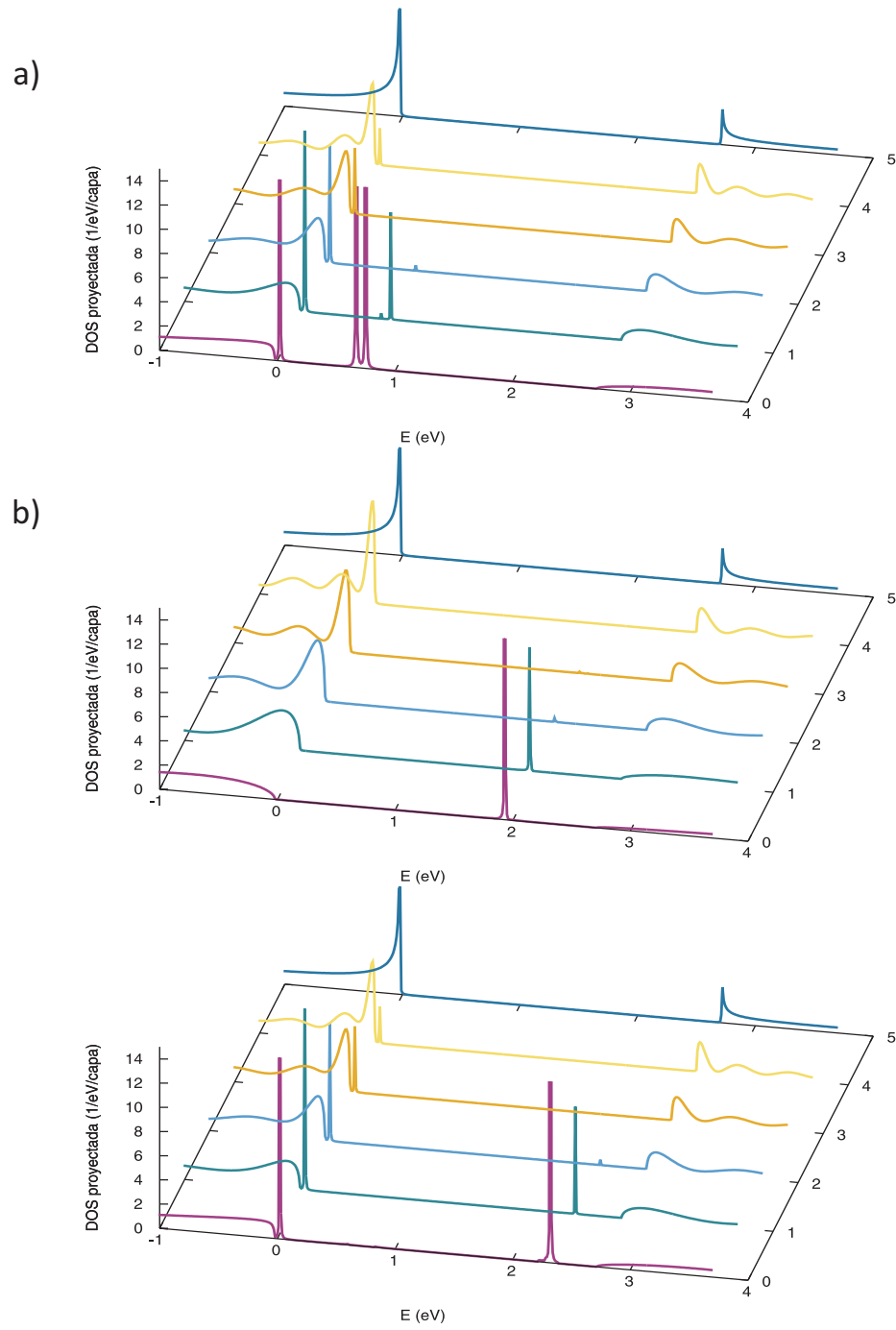


Figura 4.8: Densidad local de estados de la superficie y de las cuatro capas internas del ZnSe en las superficies a) (001) con terminación aniónica, b) (001) con terminación catiónica y c) (110).

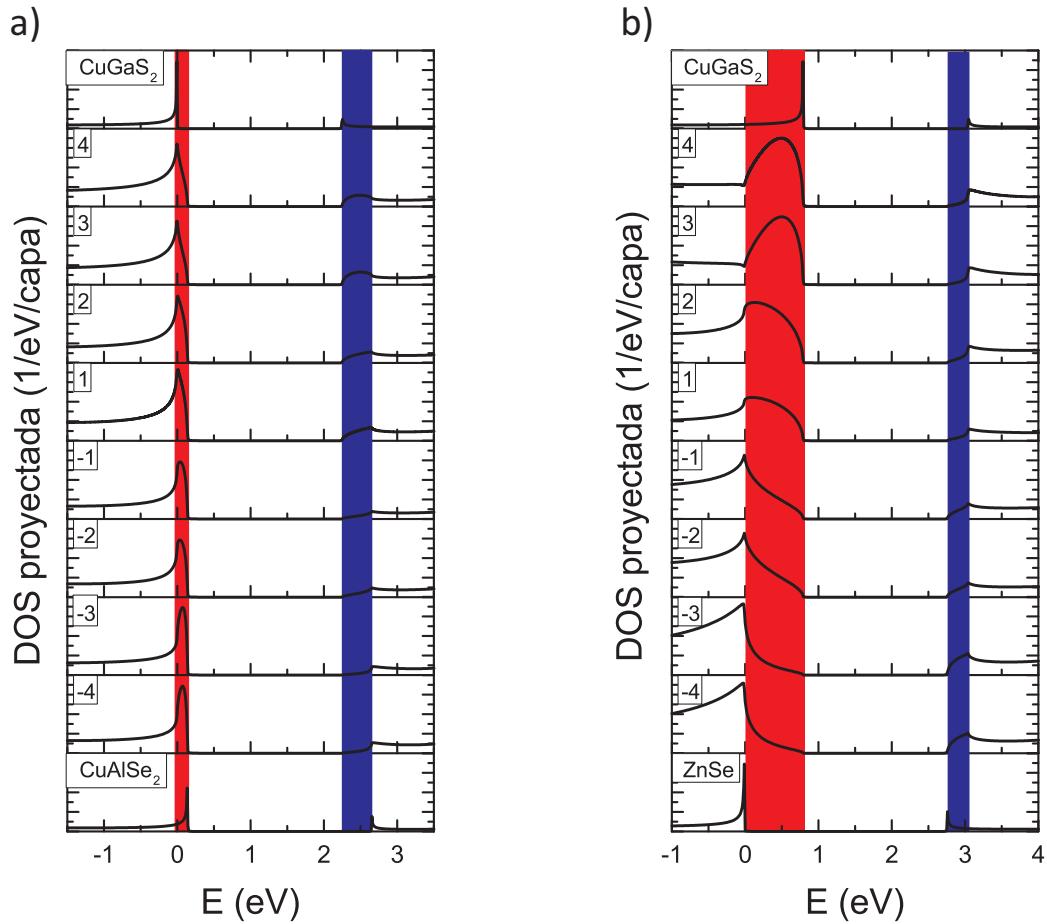


Figura 4.9: Densidad de estados proyectada como función de la distancia a la interfase. En la parte superior e inferior se incluye la DOS de cada material en volumen, dadas las características electrónicas encontradas de primeros principios. La zona sombreada en rojo y azul es representativa de las discontinuidades de la banda de valencia y conducción, obtenidas bajo el modelo periódico de la interfase.

Para la capa atómica perteneciente al CuGaS_2 de la interfase $\text{CuGaS}_2/\text{CuAlSe}_2$, la hibridación de los orbitales d del Cu con los orbitales p del Se por parte del CuAlSe_2 , genera la expansión de la banda de valencia reduciendo el ancho de banda prohibida. Este comportamiento era de esperarse, debido a que el nivel de Fermi de la interfase está sobre la banda de valencia del CuAlSe_2 , por consiguiente el quasi-nivel de Fermi del CuGaS_2 tiende a igualarse con el del CuAlSe_2 . En el borde de la banda de conducción de la misma heteroestructura, observamos un estado de interfase, debido principalmente a la hibridación entre el orbital p del Al y el orbital s del S. En este caso, el estado de la interfase desplaza

el borde de la banda de conducción del CuAlSe_2 , a energías menores, reduciendo el ancho de banda prohibida.

Un comportamiento similar se encontró para la interfase $\text{CuGaS}_2/\text{ZnSe}$, donde el efecto de las discontinuidades en las bandas se refleja de manera opuesta que en el caso anterior. Al reproducir el desajuste de la banda de valencia de primeros principios, $\Delta E_{BV}=0.9$ eV, el borde de la banda de valencia se nota mas extendido. Este comportamiento se debe principalmente a la hibridación del orbital d del Cu con el p del Se. Mientras que para el desajuste de las bandas de conducción, se genera la hibridación del orbital p del Zn con el s del CuGaS_2 .

4.4. Propiedades Electrónicas del Material de Banda Intermedia

Como uno de los objetivos principales de este trabajo de tesis es estudiar las propiedades electrónicas del $\text{CuGaS}_2\text{:Cr}$, es importante dar una correcta descripción de las propiedades electrónicas del CuGaS_2 cuando es dopada con Cr. Sin embargo, si no se incluye el acoplamiento espín-órbita en el cálculo de las estructuras electrónicas, no se pueden reproducir adecuadamente los resultados de primeros principios. Por lo tanto, las propiedades electrónicas del $\text{CuGaS}_2\text{:Cr}$ se determinaron a partir del hamiltoniano de amarre fuerte al que le añadimos el efecto de la interacción espín-órbita [148, 149]. Si uno considera la interacción espín-órbita, el hamiltoniano total se duplica de tamaño, de ahí que ahora tengamos un grado de libertad adicional, correspondiente a la dirección del espín. En este caso el hamiltoniano total se escribe como:

$$H = H_0 + H_{so} = \begin{bmatrix} H_0(\uparrow\uparrow) + \frac{1}{2}\lambda L_z & \frac{1}{2}\lambda L_- \\ \frac{1}{2}\lambda L_+ & H_0(\downarrow\downarrow) - \frac{1}{2}\lambda L_z \end{bmatrix}, \quad (4.1)$$

donde el parámetro λ toma en cuenta los valores esperados del hamiltoniano espín-órbita. Hemos corregido los valores de estos parámetros, ya que el desdoblamiento será ligeramente diferente en un cristal que en un átomo aislado [142]. Los valores empleados para el desdoblamiento espín-órbita de los orbitales d del Cu y Cr son $\lambda_{Cu}=0.012$ y $\lambda_{Cr}=0.059$, respectivamente, mientras que los valores de desdoblamiento espín-órbita de los orbitales p del Ga y S son $\lambda_{Ga}=0.007$ y $\lambda_S=0.004$, respectivamente.

Es necesario tomar en cuenta el hamiltoniano espín-órbita debido a que el $\text{CuGaS}_2\text{:Cr}$

presenta un momento magnético “local”. A partir de primeros principios obtuvimos la diferencia energética en la densidad de estados entre los espines hacia arriba y hacia abajo. Sin embargo, esto no es representativo de un material magnético. Solo es indicativo de la tendencia que tendrán los espines debido al desdoblamiento por campo cristalino. Por lo anterior, es importante considerar la variable de espín para este sistema en nuestro hamiltoniano de amarre fuerte. En la Figura 4.10 se presenta la densidad de estados obtenida para el $\text{CuGaS}_2\text{:Cr}$ tanto en espín hacia arriba como espín hacia abajo para un vector de onda fijo ($\mathbf{k}=0,0,0$). Podemos ver que las características generales de la estructura electrónica se conservan respecto a las obtenidas con primeros principios (Figura 3.6). El ancho y posición de la banda intermedia difieren ligeramente de lo reportado previamente, esto se debe principalmente a que la densidad de estados determinada bajo el esquema de SGFM solo se calcula en el punto de alta simetría Γ . Para la DOS en espín hacia arriba, los dos anchos de banda prohibida ($\text{BV} \rightarrow \text{BI}$, $\text{BI} \rightarrow \text{BC}$) se incrementaron, mientras que el ancho de banda prohibida principal ($\text{BV} \rightarrow \text{BC}$) se incrementó en un 4.9 % respecto a lo encontrado de primeros principios. La banda intermedia está compuesta por tres estados del Cr (t_2), mientras que los estados e se encuentran en energías menores. De acuerdo al desdoblamiento por campo cristalino, los estados e hibridan con el borde de la banda de valencia del material de partida.

Para la densidad de estados con espín hacia abajo, los estados e y t_2 al estar vacíos se localizan en energías superiores e hibridan con la banda de conducción, reproduciéndose el ancho de banda prohibida obtenido bajo el esquema scGW de 2.4 eV, lo cual está en buen acuerdo a los resultados reportados [12]. Podemos observar que tomando en cuenta el efecto de la interacción espín-órbita en nuestro hamiltoniano, somos capaces de reproducir los resultados obtenido por primeros principios. Al dopar el semiconductor CuGaS_2 con Cr, podemos obtener la banda intermedia. Esto nos puede permitir realizar cálculos de estructura electrónica para valores de la concentración del dopante mucho menores a los que se pueden alcanzar mediante cálculos de primeros principios.

En la Figura 4.11a se muestra la estructura electrónica del $\text{CuGaS}_2\text{:Cr}$. Podemos observar que el máximo de la banda de valencia no se encuentra localizado en Γ sino en X, lo cual se atribuye a los estados d del Cr que se encuentran localizados dentro del ancho de banda prohibida, además de presentar una dispersión casi lineal. En este caso, no se puede encontrar una analogía directa con la DOS obtenida de primeros principios (Figura 3.6), donde se observa un rompimiento en la degeneración del espín, localizando los estados

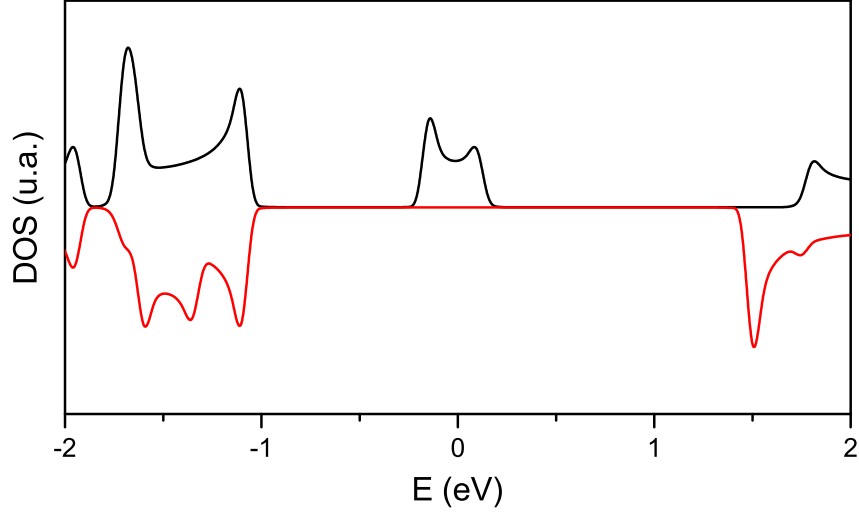


Figura 4.10: Densidad de estados totales del $\text{CuGaS}_2\text{:Cr}$ obtenidas bajo el esquema SGFM.

con espín hacia arriba en el centro del ancho de banda prohibida. La no correspondencia de los resultados de la Figura 4.11a con los resultados de la Figura 3.6, se debe a que los resultados presentados en la Figura 4.11a no se ha tomado en cuenta el efecto de la interacción espín-órbita. Sin embargo, cuando se toma en cuenta la interacción espín-órbita (Figura 4.11b), se genera un desdoblamiento de los orbitales d del Cr, localizando los estados e del Cr en energías menores a los estados t_2 . Podemos asociar los estados que conforman la banda intermedia de la Figura 4.11b con los estados con espín hacia arriba del Cr, tal y como se observa en los resultados obtenidos de primeros principios (Figura 3.6) y mediante el método SGFM (Figura 4.10), donde efectivamente los estados que conforman la banda intermedia corresponden a los estados del Cr con espín hacia arriba. Finalmente, podemos notar como los estados con espín hacia abajo del Cr aparecen sobre la banda de conducción.

4.4.1. Alineamientos de Banda del Material de Banda Intermedia

Las propiedades electrónicas de las interfases compuestas por $\text{CuGaS}_2\text{:Cr}/\text{CuAlSe}_2$ y por $\text{CuGaS}_2\text{:Cr}/\text{ZnSe}$ se determinaron mediante el método SGFM. Como hemos mencionado, uno de los parámetros importantes que se deben conocer a fin de calcular las propiedades electrónicas de las interfases es la discontinuidad de las bandas. Dicho parámetro lo

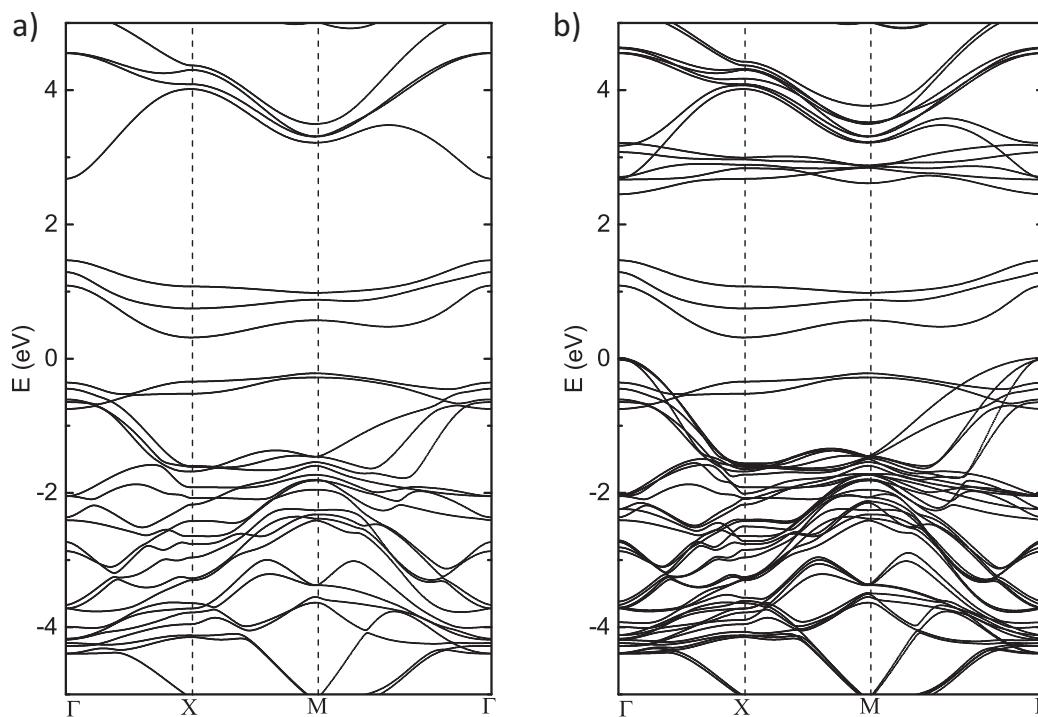


Figura 4.11: Estructura de bandas del $\text{CuGaS}_2\text{:Cr}$ obtenida mediante el método de amarre fuerte, a) sin interacción espín-órbita y b) considerando la interacción espín-órbita.

tomamos de los resultados obtenidos de la sección 3.3.2.

La Figura 4.12 muestra la densidad de estados proyectada de cada capa para la interfase $\text{CuGaS}_2\text{:Cr/CuAlSe}_2$ y $\text{CuGaS}_2\text{:Cr/ZnSe}$. Cada capa atómica para el sistema mostrado en la Figura 4.12, contiene cuatro átomos y donde una de ellas contiene el metal de transición. En la parte superior e inferior de cada Figura se incluyen la densidad de estados de los materiales en volumen. Podemos observar que las propiedades electrónicas de cada material evolucionan a las propiedades electrónicas de los materiales en el volumen conforme nos alejamos de la interfase. En la Figura 4.12a, se observa un estado de interfase en las dos capas próximas a la interfase en la región del $\text{CuGaS}_2\text{:Cr}$, el cual se extiende por encima de la banda de valencia del $\text{CuGaS}_2\text{:Cr}$. Además, la hibridación de los estados de $\text{CuGaS}_2\text{:Cr}$ con los estados electrónicos del CuAlSe_2 , tiene lugar en la banda de conducción del $\text{CuGaS}_2\text{:Cr}$, tal y como se presenta por un pico ancho en ~ 2.5 eV en la capa de la interfase. Un resultado similar se observa en la interfase $\text{CuGaS}_2\text{:Cr/ZnSe}$ de la Figura 4.12b: el estado de interfase se extiende hasta la segunda capa a partir de la interfase por

encima de la banda de valencia del ZnSe y los estados de la banda de conducción muestran hibridación con los estados del CuGaS₂:Cr.

Finalmente, en ambos casos se observa el efecto de los estados t_2 del Cr, los cuales se extienden hacia la interfase, apreciándose hasta la primera capa posterior al material contacto del CuGaS₂:Cr. Es importante mencionar que en ninguno de los dos casos existe un traslape de la banda intermedia con la banda de valencia del otro material contacto. Esta característica es importante dado que con ello se garantiza la absorción de tres fotones.

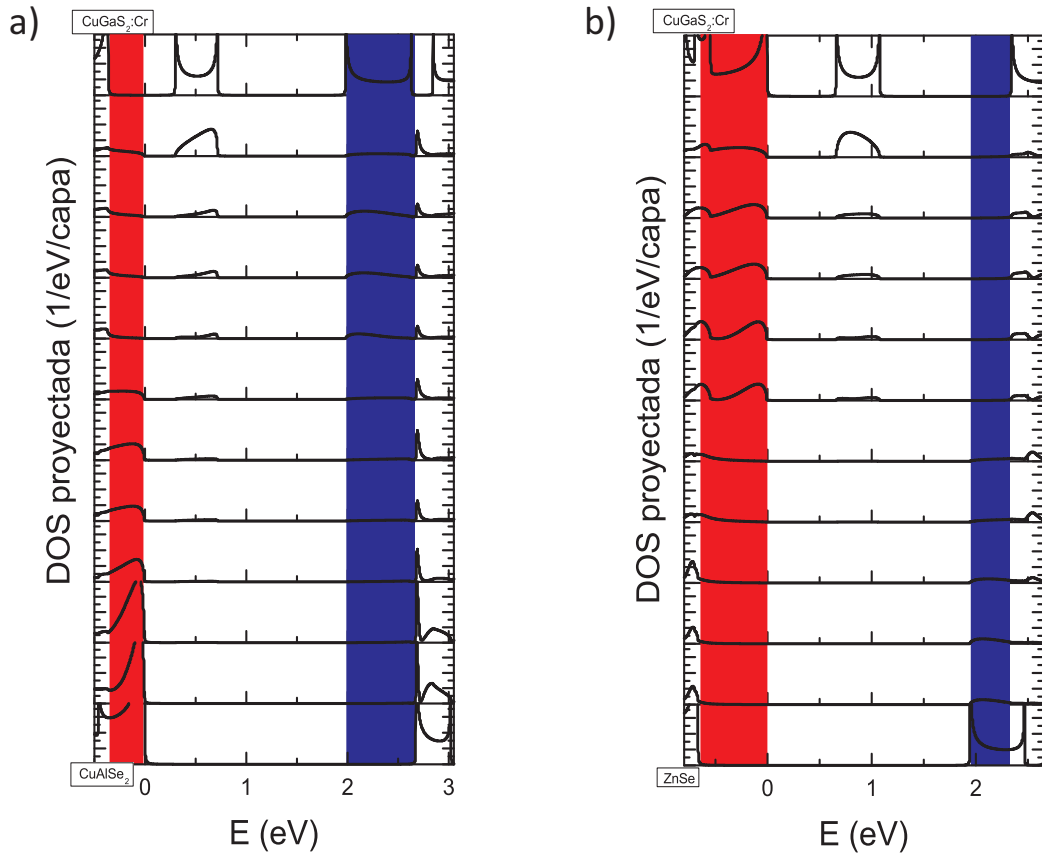


Figura 4.12: Densidad de estados (con espín hacia arriba) de las interfaces a) CuGaS₂:Cr/CuAlSe₂ y b) CuGaS₂:Cr/ZnSe proyectada como función de la distancia a la interfase. En la parte superior e inferior se incluye la DOS de cada material en volumen. La zona sombreada en rojo y azul es representativa de las discontinuidades de la banda de valencia y conducción, obtenidas de primeros principios.

Capítulo 5

Conclusiones

En este trabajo de tesis se han estudiado las propiedades estructurales y electrónicas de diferentes heteroestructuras basadas en el CuGaS_2 , por ser de gran interés en su aplicación en celdas solares, dispositivos ópticos no lineales y detectores.

Los métodos aplicados en este trabajo de tesis son la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) y el modelo de amarre fuerte o *tight-binding*. La elección de los distintos métodos de cálculo se ha realizado en función de las características de los sistemas y de las propiedades estudiadas. En los sistemas sin simetría traslacional se ha empleado el Método de Empalme de las Funciones de Green (SGFM) para calcular las propiedades electrónicas de los sistemas propuestos. En cuanto a las dificultades encontradas para dar un correcto tratamiento al $\text{CuGaS}_2\text{:Cr}$ a partir de primeros principios, uno puede pensar que el estudio de interfaces con este material es una misión prácticamente imposible. Sin embargo, si uno emplea métodos semiempíricos como el Método de Empalme de las Funciones de Green, uno puede abordar este tipo de problemas, donde los métodos de primeros principios resultan inviables por su costo computacional. Esperamos que esta tesis pueda proporcionar las herramientas necesarias para hacer frente a este tipo de sistemas. Desde el punto de vista de la física de las calcopiritas, hemos demostrado lo siguiente:

- las propiedades estructurales del CuGaS_2 , CuAlSe_2 , CdS , ZnSe y ZnS están bien descritas bajo el esquema DFT, usando los funcionales estándar. La descripción geométrica de las heteroestructuras entre el CuGaS_2 y los semiconductores, se ajusta adecuadamente a lo reportado por otros autores. Por lo general, la aproximación GGA es uno de los métodos estándar más usados para predecir las propiedades de la estructura

cristalina de una amplia gama de materiales y sistemas.

- El empleo de funcionales híbridos en la teoría DFT, particularmente el funcional híbrido del tipo HSE- α , reproduce adecuadamente el ancho de banda prohibida de los semiconductores estudiados. El uso de la DFT híbrida junto con el modelo periódico de la interfase, permite determinar con razonable fiabilidad el alineamiento de bandas entre el CuGaS_2 y los semiconductores propuestos.
- El alineamiento de bandas usando el potencial electrostático promedio como nivel de referencia, predice que las interfases $\text{CuGaS}_2/\text{CdS}$ y $\text{CuGaS}_2/\text{ZnS}$ son del tipo I, donde las bandas de valencia y conducción del CuGaS_2 quedan completamente abarcados por el otro semiconductor contacto. Sin embargo, para las interfases $\text{CuGaS}_2/\text{CuAlSe}_2$ y $\text{CuGaS}_2/\text{ZnSe}$, las bandas poseen un alineamiento escalonado (del tipo II). Las bandas de valencia y conducción del CuGaS_2 caen en energías menores a las del CuAlSe_2 . Para la interfase $\text{CuGaS}_2/\text{ZnSe}$, las bandas de valencia y conducción tienen energías mayores a las del ZnSe . Estas son las condiciones apropiadas para empatar dos interfases en una heteroestructura con tres semiconductores ($\text{CuAlSe}_2/\text{CuGaS}_2/\text{ZnSe}$), por lo que los electrones y huecos fotogenerados en el CuGaS_2 (usado como material absorbente) se pueden extraer selectivamente, según se desee, en ambos lados del dispositivo.
- Cálculos autoconsistente GW del material $\text{CuGaS}_2:\text{Cr}$ y de sus alineamientos, muestran las características electrónicas para poder conformar una celda solar de banda intermedia, lo cual podría incrementar la absorción de la luz visible, y por lo tanto, la eficiencia en la recolección de portadores. Particularmente, la estructura electrónica del $\text{CuGaS}_2:\text{Cr}$ muestra una banda intermedia parcialmente ocupada, debido a los estados $3d$ del Cr. La banda intermedia se compone de tres estados y de acuerdo con la teoría de campo cristalino tetraédrico se debe a los estados t_2 , dado que los estados $3d$ del Cr se dividen en los estados de baja energía e y los de alta energía t_2 . Este desdoblamiento muestra como en el $\text{CuGaS}_2:\text{Cr}$, el ancho de banda prohibida se divide en dos sub-bandas prohibidas, lo cual es una característica importante a tener en cuenta cuando llevamos a cabo el alineamiento de bandas con el CuAlSe_2 y el ZnSe .
- El estudio del CuGaS_2 , CuAlSe_2 , ZnSe y $\text{CuGaS}_2:\text{Cr}$ usando el formalismo de amarre fuerte, reproduce adecuadamente las características electrónicas ya encontradas usan-

do métodos de primeros principios. Encontramos que el nuevo conjuntos de parámetros de amarre fuerte que nos reproducen estas características, pueden ser utilizados para cálculos de superficies e interfaces que incluyen estos materiales.

- Finalmente, las propiedades electrónicas de las interfaces $\text{CuGaS}_2/\text{CuAlSe}_2$, $\text{CuGaS}_2/\text{ZnSe}$, $\text{CuGaS}_2:\text{Cr}/\text{CuAlSe}_2$ y $\text{CuGaS}_2:\text{Cr}/\text{ZnSe}$ se estudiaron mediante el Método de Empalme de las Funciones de Green. En las capas que conforman la interfase, los efectos del desajuste de red se observan en los bordes de la banda de valencia y conducción, donde el ancho de banda prohibida es prácticamente igual y convergen al valor del material en volumen conforme se alejan de la interfase.

De acuerdo con los resultados obtenidos a lo largo de esta tesis, hemos podido determinar las interfaces adecuadas que pudieran ser utilizadas junto con el material absorbente CuGaS_2 dopado con Cr, sugiriendo que la nanoestructura $\text{CuAlSe}_2/\text{CuGaS}_2:\text{Cr}/\text{ZnSe}$ pudiera mejorar la absorción de la luz visible, y por lo tanto, la eficiencia en la recolección de portadores. Sin embargo, la validez de nuestras conclusiones se verán confirmadas una vez que se tengan resultados experimentales, que al día de hoy no han sido investigados.

Apéndice A

Primera zona de Brillouin de la calcopirita

Se presenta la primera zona de Brillouin del CuGaS_2 , mostrando el camino de alta simetría seguido para el cálculo de la estructura de bandas mostrado en la Figura 4.1 de la presente tesis. La notación de los puntos $\mathbf{k}$ de alta simetría es: $Z=(0,0,1/2)$, $\Gamma=(0,0,0)$, $X=(1/2,1/2,1/2)$, $Y=(5/8,3/8,1/2)$ y $\Sigma=(5/8,0,3/8)$.

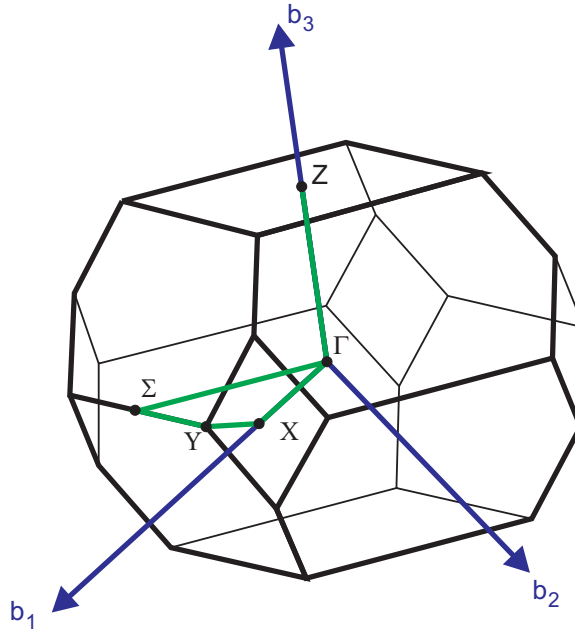


Figura A.1: Primera zona de Brillouin del CuGaS_2 . Trayectoria de alta simetría: $Z \rightarrow \Gamma \rightarrow X \rightarrow Y \rightarrow \Sigma \rightarrow \Gamma$.

Apéndice B

Hamiltoniano de amarre fuerte para el sistema de estudio

En este apéndice se detalla el hamiltoniano de amarre fuerte empleado en este trabajo de tesis. De acuerdo a la metodología de amarre fuerte, los elementos matriciales del hamiltoniano para las calcopiritas se obtienen a partir de,

$$\int \phi_{\nu}^{\mu}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \hat{H} \phi_{\nu'}^{\mu'}(\mathbf{k}', \mathbf{r}') d^3 \mathbf{r} = \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \sum_{\mathbf{d}_{\mu\mu'}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_{\mu\mu'}} \langle \nu | \nu' \rangle_{\mathbf{d}_{\mu\mu'}} \quad (\text{B.1})$$

donde,

$$\langle \nu | \nu' \rangle_{\mathbf{d}_{\mu\mu'}} = \int \Psi_{\nu}^{\mu*}(\mathbf{r}) \hat{H} \Psi_{\nu'}^{\mu'}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_{\mu\mu'}) d^3 \mathbf{r}, \quad (\text{B.2})$$

siendo $\mathbf{d}_{\mu\mu'}$ la posición de los 4 átomos μ' vecinos mas cercanos. Estos elementos matriciales se determinan a partir de la regla de Harrison [141]. Las interacciones entre los orbitales s y p se calculan, de acuerdo a,

$$V(ij\alpha) = \eta(ij\alpha) \frac{\hbar^2}{m \mathbf{d}_{\mu\mu'}^2}, \quad (\text{B.3})$$

mientras que las interacciones entre los orbitales p y d se determinan mediante,

$$V(ldm) = \eta(ldm) \frac{\hbar^2 r_d^{3/2}}{m \mathbf{d}_{\mu\mu'}^{7/2}}. \quad (\text{B.4})$$

Los coeficientes que empleamos para calcular los elementos de los hamiltonianos $\eta(ij\alpha)$ y $\eta(ldm)$ fueron los valores ajustados reportados por Harrison [141]. Los factores de fase, g_j , que aparecen en la ecuación (B.1) se definen como

$$g_j = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_{\mu\mu'}}, \quad (\text{B.5})$$

Tabla B.1: Posición de los átomos en la celda unitaria de la calcopirita, respecto de los parámetros de red **a** y **c**.

No.	Átomo	Posición
1	Ga	(0,0,0)
2	S	(1/4,1/4,1/8)
3	Cu	(1/2,0,1/4)
4	S	(3/4,1/4,3/8)
5	Cu	(0,0,1/2)
6	S	(1/4,1/4,5/8)
7	Ga	(1/2,0,3/4)
8	S	(3/4,1/4,7/8)

siendo **k** el vector de la red recíproca.

Etiquetamos el hamiltoniano con respecto al número que identifica a cada uno de los átomos, (ver Tabla B.1).

La matriz hamiltoniana total es del orden de 42×42 , para una celda unitaria de ocho átomos y su forma es,

$$H = \begin{pmatrix} H_{11} & 0 & 0 & 0 & H_{12}g_1 & H_{14}g_2 & H_{16}g_3 & H_{18}g_4 \\ 0 & H_{33} & 0 & 0 & H_{32}g_4 & H_{34}g_1 & H_{36}g_2 & H_{38}g_3 \\ 0 & 0 & H_{55} & 0 & H_{52}g_3 & H_{54}g_4 & H_{56}g_1 & H_{58}g_2 \\ 0 & 0 & 0 & H_{77} & H_{72}g_2 & H_{74}g_3 & H_{76}g_4 & H_{78}g_1 \\ H_{21}g_1^* & H_{23}g_4^* & H_{25}g_3^* & H_{27}g_2^* & H_{22} & 0 & 0 & 0 \\ H_{41}g_2^* & H_{43}g_1^* & H_{45}g_4^* & H_{47}g_3^* & 0 & H_{44} & 0 & 0 \\ H_{61}g_3^* & H_{63}g_2^* & H_{65}g_1^* & H_{67}g_4^* & 0 & 0 & H_{66} & 0 \\ H_{81}g_4^* & H_{83}g_3^* & H_{85}g_2^* & H_{87}g_1^* & 0 & 0 & 0 & H_{88} \end{pmatrix} \quad (\text{B.6})$$

Cada elemento de la matriz es a su vez una matriz de (4×4) ó (9×9) según sea el tipo de átomo. Es importante mencionar que el $H_{11}=H_{77}$ se refiere a los Ga, mientras que el $H_{33}=H_{55}$ lo hace para el Cu y $H_{22}=H_{44}=H_{66}=H_{88}$ para el S.

$$H_{11} = \begin{pmatrix} E_{s_1/s_1} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_{p_{x_1}/p_{x_1}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_{p_{y_1}/p_{y_1}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_{p_{z_1}/p_{z_1}} \end{pmatrix} \quad (\text{B.7})$$

$$H_{22} = \begin{pmatrix} E_{s_2/s_2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_{p_{x_2}/p_{x_2}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_{p_{y_2}/p_{y_2}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_{p_{z_2}/p_{z_2}} \end{pmatrix} \quad (\text{B.8})$$

$$H_{33} = \begin{pmatrix} E_{s_3/s_3} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_{p_{x_3}/p_{x_3}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_{p_{y_3}/p_{y_3}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_{p_{z_3}/p_{z_3}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & E_{d_3/d_3} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_{d_3/d_3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_{d_3/d_3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_{d_3/d_3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_{d_3/d_3} \end{pmatrix} \quad (\text{B.9})$$

Mientras que los hamiltonianos de interacción a primeros vecinos son de la forma,

$$H_{12} = H_{78} = \begin{pmatrix} V_{s/s} & V_{s/p_x} & V_{s/p_y} & V_{s/p_z} \\ -V_{p_x/s} & V_{p_x/p_x} & V_{p_x/p_y} & V_{p_x/p_z} \\ -V_{p_y/s} & V_{p_y/p_x} & V_{p_y/p_y} & V_{p_y/p_z} \\ -V_{p_z/s} & V_{p_z/p_x} & V_{p_z/p_y} & V_{p_z/p_z} \end{pmatrix} \quad (\text{B.10})$$

$$H_{14} = H_{72} = \begin{pmatrix} V_{s/s} & V_{s/p_x} & -V_{s/p_y} & -V_{s/p_z} \\ -V_{p_x/s} & V_{p_x/p_x} & -V_{p_x/p_y} & -V_{p_x/p_z} \\ V_{p_y/s} & -V_{p_y/p_x} & V_{p_y/p_y} & V_{p_y/p_z} \\ V_{p_z/s} & -V_{p_z/p_x} & V_{p_z/p_y} & V_{p_z/p_z} \end{pmatrix} \quad (\text{B.11})$$

$$H_{16} = H_{74} = \begin{pmatrix} V_{s/s} & -V_{s/p_x} & -V_{s/p_y} & V_{s/p_z} \\ V_{p_x/s} & V_{p_x/p_x} & V_{p_x/p_y} & -V_{p_x/p_z} \\ V_{p_y/s} & V_{p_y/p_x} & V_{p_y/p_y} & -V_{p_y/p_z} \\ -V_{p_z/s} & -V_{p_z/p_x} & -V_{p_z/p_y} & V_{p_z/p_z} \end{pmatrix} \quad (\text{B.12})$$

$$H_{18} = H_{76} = \begin{pmatrix} V_{s/s} & -V_{s/p_x} & V_{s/p_y} & -V_{s/p_z} \\ V_{p_x/s} & V_{p_x/p_x} & -V_{p_x/p_y} & V_{p_x/p_z} \\ -V_{p_y/s} & -V_{p_y/p_x} & V_{p_y/p_y} & -V_{p_y/p_z} \\ V_{p_z/s} & V_{p_z/p_x} & -V_{p_z/p_y} & V_{p_z/p_z} \end{pmatrix} \quad (\text{B.13})$$

$$H_{23} = H_{45} = \begin{pmatrix} V_{s/s} & V_{s/p_x} & -V_{s/p_y} & V_{s/p_z} & -V_{s/d_{xy}} & -V_{s/d_{yz}} & V_{s/d_{zx}} & V_{s/d_{x^2-y^2}} & V_{s/d_{z^2}} \\ -V_{p_x/s} & V_{p_x/p_x} & -V_{p_x/p_y} & V_{p_x/p_z} & -V_{p_x/d_{xy}} & -V_{p_x/d_{yz}} & V_{p_x/d_{zx}} & V_{p_x/d_{x^2-y^2}} & V_{p_x/d_{z^2}} \\ V_{p_y/s} & -V_{p_y/p_x} & V_{p_y/p_y} & -V_{p_y/p_z} & V_{p_y/d_{xy}} & V_{p_y/d_{yz}} & -V_{p_y/d_{zx}} & V_{p_y/d_{x^2-y^2}} & -V_{p_y/d_{z^2}} \\ -V_{p_z/s} & V_{p_z/p_x} & -V_{p_z/p_y} & V_{p_z/p_z} & -V_{p_z/d_{xy}} & -V_{p_z/d_{yz}} & V_{p_z/d_{zx}} & V_{p_z/d_{x^2-y^2}} & V_{p_z/d_{z^2}} \end{pmatrix} \quad (\text{B.14})$$

$$H_{43} = H_{65} = \begin{pmatrix} V_{s/s} & -V_{s/p_x} & -V_{s/p_y} & -V_{s/p_z} & V_{s/d_{xy}} & V_{s/d_{yz}} & V_{s/d_{zx}} & V_{s/d_{x^2-y^2}} & V_{s/d_{z^2}} \\ V_{p_x/s} & V_{p_x/p_x} & V_{p_x/p_y} & V_{p_x/p_z} & -V_{p_x/d_{xy}} & -V_{p_x/d_{yz}} & -V_{p_x/d_{zx}} & -V_{p_x/d_{x^2-y^2}} & -V_{p_x/d_{z^2}} \\ V_{p_y/s} & V_{p_y/p_x} & V_{p_y/p_y} & V_{p_y/p_z} & -V_{p_y/d_{xy}} & -V_{p_y/d_{yz}} & -V_{p_y/d_{zx}} & V_{p_y/d_{x^2-y^2}} & -V_{p_y/d_{z^2}} \\ V_{p_z/s} & V_{p_z/p_x} & V_{p_z/p_y} & V_{p_z/p_z} & -V_{p_z/d_{xy}} & -V_{p_z/d_{yz}} & -V_{p_z/d_{zx}} & -V_{p_z/d_{x^2-y^2}} & -V_{p_z/d_{z^2}} \end{pmatrix} \quad (\text{B.15})$$

$$H_{63} = H_{85} = \begin{pmatrix} V_{s/s} & -V_{s/p_x} & V_{s/p_y} & V_{s/p_z} & -V_{s/d_{xy}} & V_{s/d_{yz}} & -V_{s/d_{zx}} & V_{s/d_{x^2-y^2}} & V_{s/d_{z^2}} \\ V_{p_x/s} & V_{p_x/p_x} & -V_{p_x/p_y} & -V_{p_x/p_z} & V_{p_x/d_{xy}} & -V_{p_x/d_{yz}} & V_{p_x/d_{zx}} & -V_{p_x/d_{x^2-y^2}} & -V_{p_x/d_{z^2}} \\ -V_{p_y/s} & -V_{p_y/p_x} & V_{p_y/p_y} & V_{p_y/p_z} & -V_{p_y/d_{xy}} & V_{p_y/d_{yz}} & -V_{p_y/d_{zx}} & -V_{p_y/d_{x^2-y^2}} & V_{p_y/d_{z^2}} \\ -V_{p_z/s} & -V_{p_z/p_x} & V_{p_z/p_y} & V_{p_z/p_z} & -V_{p_z/d_{xy}} & V_{p_z/d_{yz}} & -V_{p_z/d_{zx}} & V_{p_z/d_{x^2-y^2}} & V_{p_z/d_{z^2}} \end{pmatrix} \quad (\text{B.16})$$

$$H_{83} = H_{25} = \begin{pmatrix} V_{s/s} & V_{s/p_x} & V_{s/p_y} & -V_{s/p_z} & V_{s/d_{xy}} & -V_{s/d_{yz}} & -V_{s/d_{zx}} & V_{s/d_{x^2-y^2}} & V_{s/d_{z^2}} \\ -V_{p_x/s} & V_{p_x/p_x} & V_{p_x/p_y} & -V_{p_x/p_z} & V_{p_x/d_{xy}} & -V_{p_x/d_{yz}} & -V_{p_x/d_{zx}} & V_{p_x/d_{x^2-y^2}} & V_{p_x/d_{z^2}} \\ -V_{p_y/s} & V_{p_y/p_x} & V_{p_y/p_y} & -V_{p_y/p_z} & V_{p_y/d_{xy}} & -V_{p_y/d_{yz}} & -V_{p_y/d_{zx}} & -V_{p_y/d_{x^2-y^2}} & V_{p_y/d_{z^2}} \\ V_{p_z/s} & -V_{p_z/p_x} & -V_{p_z/p_y} & V_{p_z/p_z} & -V_{p_z/d_{xy}} & V_{p_z/d_{yz}} & V_{p_z/d_{zx}} & V_{p_z/d_{x^2-y^2}} & -V_{p_z/d_{z^2}} \end{pmatrix} \quad (\text{B.17})$$

Bibliografía

- [1] W. Shockley, H. J. Queisser, Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n. Junction Solar Cells, *J. Appl. Phys.*, **32** 510 (1961).
- [2] M. A. Stan, P. R. Sharps, N. S. Fatemi, F. Spadafora, D. Aken, H. Q. Hou, in Proceedings of the 28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, USA 998 (2000).
- [3] N. S. Fatemi, P. R. Sharps, M. A. Stan, D. J. Aiken, B. Clevenger, H. W. Hou, in *Proceedings of 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Germany 2155 (2001).
- [4] A. Luque, A. Martí, Increasing the Efficiency of Solar Cells by Photon Induced Transitions at Intermediate Levels, *Phys. Rev. Lett.*, **78** 5014 (1997).
- [5] A. Martí, N. López, E. Antolín, E. Cánovas, C. Stanley, C. Farmer, L. Cuadra, A. Luque, Novel semiconductor solar cell structures: The quantum dot intermediate band solar cell, *Thin Solid Films*, **511-512** 638 (2006).
- [6] A. Luque, A. Martí, A metallic intermediate band high efficiency solar cell, *Progr. Photovoltaics*, **9** 73 (2001).
- [7] S. P. Bremner, M. Y. Levy, C. B. Honsberg, A metallic intermediate band high efficiency solar cell, *Appl. Phys. Lett.*, **92** 171110 (2008).
- [8] A. Martí, L. Cuadra, A. Luque, Quasi drift-diffusion model for the quantum dot intermediate band solar cell, *IEEE Trans. Electron Dev.*, **49** 1632 (2002).
- [9] E. Cánovas, A. Martí, N. López, E. Antolín, P. G. Linares, C. D. Farmer, C. R. Stanley, A. Luque, Application of the photorefectance technique to the characterization of

- quantum dot intermediate band materials for solar cells, *Thin Solid Films*, **516** 6943 (2008).
- [10] S. A. Blokhin, A. V. Sakharov, A. M. Nadtochy, A. S. Pauysov, M. V. Maximov, N. N. Ledentsov, A. R. Kovsh, S. S. Mikhlin, V. M. Lantratov, S. A. Mintairov, N. A. Kaluzhniy, M. Z. Shvarts, AlGaAs/GaAs Photovoltaic Cells with an Array of InGaAs QDs, *Semiconductors*, **43** 514 (2009).
- [11] C. Yang, M. Qin, Y. Wang, D. Wan, F. Huang, J. Lin, Observation of an Intermediate Band in Sn-doped Chalcopyrites with Wide-spectrum Solar Response, *Scientific Reports*, **3** 1286 (2013).
- [12] R. Lucena, F. Fresno, J. C. Conesa, Hydrothermally synthesized nanocrystalline tin disulphide as visible light-active photocatalyst: Spectral response and stability, *Applied Catalysis A: General*, **415-416** 111 (2012).
- [13] R. Lucena, I. Aguilera, P. Palacios, P. Wahnón, J. C. Conesa, Synthesis and Spectral Properties of Nanocrystalline V-substituted In₂S₃, a Novel Material for More Efficient Use of Solar Radiation, *Chem. Mater.*, **20** 5125 (2008).
- [14] C. H. Ho, Enhanced photoelectric-conversion yield in niobium-incorporated In₂S₃ with intermediate band, *J. Mater. Chem.*, **21** 10518 (2011).
- [15] P. Palacios, K. Sánchez, J. C. Conesa, P. Wahnón, First principles calculation of isolated intermediate bands formation in a transition metal-doped chalcopyrite-type semiconductor, *Phys. Status Solidi A*, **203** 1395 (2006).
- [16] P. Palacios, K. Sánchez, J. C. Conesa, J. J. Fernandez, P. Wahnón, Theoretical modelling of intermediate band solar cell materials based on metal-doped chalcopyrite compounds, *Thin Solid Films*, **515** 6280 (2007).
- [17] P. Palacios, K. Sánchez, P. Wahnón, J. C. Conesa, Characterization by Ab-initio Calculations of Intermediate Band Material Based on Chalcopyrite Semiconductors Substituted with Several Transition Metals, *J. Solar Energy Eng.*, **129** 314 (2007).
- [18] J. L. Shay, B. Tell, H. M. Kasper, L. M. Schiavone, p-d Hybridization of the Valence Bands of I-III-VI₂ Compounds, *Phys. Rev. B*, **5** 5003 (1972).

- [19] M. S. Branch, P. R. Berndt, J. R. Botha, A. W. R. Leitch, J. Weber, Structure and morphology of CuGaS₂ thin films, *Thin Solid Films*, **431–432** 94 (2003).
- [20] B. Tell, J. L. Shay, H. M. Kasper, Electrical Properties, Optical Properties, and Band Structure of CuGaS₂ and CuInS₂, *Phys. Rev. B*, **4** 2463 (1971).
- [21] D. Fuertes Marrón, A. Martí, A. Luque, Evaluation of the efficiency potential of intermediate band solar cells based on thin-film chalcopyrite materials, *J. App. Phys.*, **103** 073706 (2008).
- [22] P. Wahnón, P. Palacios, K. Sánchez, I. Aguilera, J. C. Conesa, ab-Initio Modeling of Intermediate Band Materials Based on Metal-Doped Chalcopyrite Compounds, *IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conference*, **1** 63 (2006).
- [23] I. Aguilera, P. Palacios, P. Wahnón, Enhancement of optical absorption in Ga-chalcopyrite-based intermediate-band materials for high efficiency solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **94** (11) 1903 (2010).
- [24] P. Palacios, I. Aguilera, P. Wahnón, J. C. Conesa, Thermodynamics of the Formation of Ti- and Cr-doped CuGaS₂ Intermediate-band Photovoltaic Materials, *The Journal of Physical Chemistry C*, **112** (25) 9525 (2008).
- [25] S. Ullah, M. Mollar, B. Marí, Electrodeposition of CuGaSe₂ and CuGaS₂ thin films for photovoltaic applications, *J. Solid State Electrochem.*, **20** 2251 (2016).
- [26] B. L. Sharma, R. K. Purohit, Semiconductor heterojunctions, *International series of monographs on the science of the solid state*, Pergamon Press 24 (1974).
- [27] H. Kroemer, Quasielectric fields and band offsets: teaching electrons new tricks, *Rev. Mod. Phys.*, **73** 783 (2001).
- [28] U. Müller, *Inorganic Structural Chemistry*, John Wiley Sons, 2nd edition (2006).
- [29] T. Teranishi and K. Sato, Optical properties of a magnetic semiconductor: chalcopyrite CuFeS₂, *Journal of the Physical Society of Japan*, **36** 1618 (1974).
- [30] J. Schneider, A. Raeuber, and G. Brandt, ESR-analysis of the chalcopyrite structure: CuGaS₂: Fe³⁺, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **34** 443 (1973).

- [31] T. Hahn, International Tables for Crystallography, Volume A: Space Group Symmetry, *Springer-Verlag*, 5th edition (2002).
- [32] J. L. Shay, Experimental Studies of Energy Band Structure of Chalcopyrite Crystals, *Journal de Physique, Colloque C3, supplément au no 9*, **36:C3** 109 (1975).
- [33] J. E. Jaffe, A. Zunger, Theory of the band-gap anomaly in ABC_2 chalcopyrite semiconductors, *Phys. Rev. B*, **29** 1882 (1984).
- [34] B. Tell, J. L. Shay, H. M. Kaspers, R. L. Barns, Valence-band structure of $CuGa_xIn_{1-x}S_2$ alloys, *Phys. Rev. B*, **10** 1748 (1974).
- [35] T. Miyauchi, N. Yamamoto, Y. Hamakawa, T. Nishino, Composition Dependence of Band Gaps of $CuGa_{1-x}In_xS_2$, *Jap. J. Appl. Phys.*, **12** 607 (1973).
- [36] I. V. Bodnar, A. I. Lukomskii, The Concentration Dependence of the Band Gap for $CuGa_xIn_{1-x}S_2$ and $AgGa_xIn_{1-x}S_2$ Solid Solutions, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **98** 165 (1986).
- [37] S. Shirakata, A. Ogawa, S. Isomura, T. Kariya, Photoluminescence and Photoreflectance of $CuGa(S_{1-x})Se_x$ and $Cu(Ga_{1-x}In_x)S_2$ Alloys, *Jap. J. Appl. Phys.*, **32** 96 (1993).
- [38] T. Ohashi, M. Wakamori, Y. Hashimoto, K. Ito, $Cu(In_{1-x}Ga_x)S_2$ thin films prepared by sulfurization of precursors consisting of metallic and gallium sulfide layers, *Jap. J. Appl. Phys.*, **37** 6534 (1998).
- [39] D. M. P. Mingos, P. Day, J. P. Dahl, *Molecular Electronic Structures of Transition Metal Complexes II*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 39 (2012).
- [40] H. A. Jahn, E. Teller, Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states, *Proceedings of the Royal Society of London, Series A-Mathematical and Physical Sciences*, **16** 220 (1937).
- [41] I. Aguilera, J. Vidal, P. Wahnón, L. Reining, S. Botti, First-principles study of the band structure and optical absorption of $CuGaS_2$, *Phys. Rev. B*, **84** 085145 (2011).
- [42] N. N. Syrbu, I. M. Tiginyanu, L. L. Nemerenco, V. V. Ursaki, V. E. Tezlevan, V. V. Zalamai, Exciton spectra, valence band splitting, and energy band structure of

- CuGa_xIn_{1-x}S₂ and CuGa_xIn_{1-x}Se₂ crystals, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **66** 1974 (2005).
- [43] C. Persson, Anisotropic hole-mass tensor of CuIn_{1-x}Ga_x(S,Se)₂: Presence of free carriers narrows the energy gap, *Appl. Phys. Lett.*, **93** 072106 (2008).
- [44] M. Blume, R. E. Watson, Theory of Spin-Orbit Coupling in Atoms. I. Derivation of the Spin-Orbit Coupling Constant, *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **270** 127 (1962).
- [45] M. Rusu, S. Wiesner, D. F. Marron, A. Meeder, S. Doka, W. Böhne, S. Lindner, T. Schedel-Niedrig, C. Giesen, M. Heuken, M.C. Lux-Steiner, CuGaSe₂ thin films prepared by a novel CCSVT technique for photovoltaic application, *Thin Solid Films*, **451-452** 556 (2004).
- [46] R. Caballero, C. A. Kaufmann, M. Cwil, C. Kelch, D. Schweigert, T. Unold, M. Rusu, H. W. Schock, and S. Siebentritt, The role of the CdS buffer layer in CuGaSe₂ based solar cells, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **19** 11 (2007).
- [47] P. Singh, R. Gautam, S. Sharma, S. Kumari, A. S. Verma, Computational study of copper-gallium disulphide-based solar cell devices by using CdS and ZnSe buffer layers, *IET Science Measurement Technology*, **8** (5) 294 (2014).
- [48] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.*, **136** B864 (1964).
- [49] M. Levy, Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **76** 6062 (1979).
- [50] E. Lieb, Density functionals for coulomb systems, *Int. J. Quant. Chem.*, **24** 243 (1983).
- [51] W. Kohn, L. J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.*, **140** A1133 (1965).
- [52] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, 2nd Edition John Wiley Sons, England (2002).

- [53] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos, Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients, *Rev. Mod. Phys.*, **64** 1045 (1992).
- [54] W. Kohn, Nobel Lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals, *Rev. Mod. Phys.*, **71** 1253 (1999).
- [55] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.*, **77** 3865 (1996).
- [56] M. Dion, H. Rydberg, E. Schroder, D. C. Langreth, B. I. Lundqvist, Van der Waals Density Functional for General Geometries, *Phys. Rev. Lett.*, **92** 246401 (2004).
- [57] K. Lee, D. Murray, L. Kong, B. I. Lundqvist, D. C. Langreth, Higher-accuracy van der Waals density functional, *Phys. Rev. B*, **82** 081101(R) (2010).
- [58] J. Ihm, A. Zunger, M. L. Cohen, Momentum-space formalism for the total energy of solids, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **12** 4409 (1979).
- [59] E. Engel, *Orbital-Dependent Functionals for the Exchange-Correlation Energy: A Third Generation of Density Functionals. In A Primer in Density Functional Theory*, Springer, Berlin 56 (2003).
- [60] L. J. Sham, M. Schlüter, Density-Functional theory of the Energy Gap, *Phys. Rev. Lett.*, **51** 1888 (1983).
- [61] J. P. Perdew, M. Levy, Physical Content of the Exact Kohn-Sham Orbital Energies: Band Gaps and Derivative Discontinuities, *Phys. Rev. Lett.*, **51** 1884 (1983).
- [62] B. G. Janesko, T. M. Henderson, G. E. Scuseria, Screened hybrid density functionals for solid-state chemistry and physics, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11** 443 (2009).
- [63] J. C. Slater, A Simplification of the Hartree-Fock Method, *Phys. Rev.*, **81** 385 (1951).
- [64] A. D. Becke, A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories, *J. Chem. Phys.*, **98** 1372 (1993).
- [65] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations, *J. Chem. Phys.*, **105** 9982 (1996).

-
- [66] C. Adamo, V. Barone, Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model, *J. Chem. Phys.*, **110** 6158 (1999).
- [67] T. Bredow, A. R. Gerson, Effect of exchange and correlation on bulk properties of MgO, NiO, and CoO. *Phys. Rev. B*, **61** 5194 (2000).
- [68] J. Muscat, A. Wander, N. Harrison, On the prediction of band gaps from hybrid functional theory, *Chemical Physics Letters*, **342** 397 (2001).
- [69] W. Perger. Calculation of band gaps in molecular crystals using hybrid functional theory, *Chem. Phys. Lett.*, **368** 319 (2003).
- [70] J. Heyd, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof, Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential, *J. Chem. Phys.*, **118** 8207 (2003).
- [71] A. V. Krukau, O. A. Vydrov, A. F. Izmaylov, G. E. Scuseria, Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals, *J. Chem. Phys.*, **125** 224106 (2006).
- [72] P. E. Blöchl, Projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B*, **50** 17953 (1994).
- [73] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B*, **13** 5188 (1976).
- [74] Stefano de Gironcoli, Lattice dynamics of metals from density-functional perturbation theory, *Phys. Rev. B*, **51** 6773 (1995).
- [75] A. Zunger, M. L. Cohen, First-principles nonlocal-pseudopotential approach in the density-functional formalism: Development and application to atoms, *Phys. Rev. B*, **18** 5449 (1978).
- [76] J. C. Phillips, L. Kleinman, New method for calculating wave functions in crystals and molecules, *Phys. Rev.*, **116** 287 (1959).
- [77] D. Singh, L. Nordstrom, *Planewaves, pseudopotentials and the LAPW method*, Springer, 2nd edition (2006).
- [78] D. Vanderbilt, Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, *Phys. Rev. B*, **41** 7892(R) (1990).

- [79] K. Laasonen, A. Pasquarello, R. Car, C. Lee, D. Vanderbilt, Car-Parrinello molecular dynamics with Vanderbilt ultrasoft pseudopotentials *Phys. Rev. B*, **47** 10142 (1993).
- [80] A. L. Fetter and J. D. Walecka, *Quantum Theory of Many-Particle Systems*, McGraw-Hill, San Francisco, (1971).
- [81] J. C. Inkson, *Many-Body Theory of Solids: an Introduction*, Plenum Press, New York, (1984).
- [82] G. C. Wick, The Evaluation of the Collision Matrix, *Phys. Rev.*, **80** 268 (1950).
- [83] J. Schwinger, On the Green's functions of quantized fields. I, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **37** 452 (1951).
- [84] P. C. Martin and J. Schwinger, Theory of Many-Particle Systems. I, *Phys. Rev.*, **115** 1342 (1959).
- [85] L. Hedin, New Method for Calculating the One-Particle Green's Function with Application to the Electron-Gas Problem, *Phys. Rev.*, **139** A796 (1965).
- [86] A. J. Morris, M. Stankovski, K. T. Delaney, P. Rinke, P. García-González, and R. W. Godby, Vertex corrections in localized and extended systems, *Phys. Rev. B*, **76** 155106 (2007).
- [87] W. G. Aulbur, L. Jönsson, and J. W. Wilkins, Quasiparticle calculations in solids, *Solid State Physics*, **54** 1 (1999).
- [88] C. Friedrich, S. Blügel, and A. Schindlmayr, Efficient implementation of the GW approximation within the all-electron FLAPW method, *Phys. Rev. B*, **81** 125102 (2010).
- [89] W. von der Linden and P. Horsch, Precise quasiparticle energies and Hartree-Fock bands of semiconductors and insulators, *Phys. Rev. B*, **37** 8351 (1988).
- [90] G. E. Engel and B. Farid, Generalized plasmon-pole model and plasmon band structures of crystals, *Phys. Rev. B*, **47** 15931 (1993).
- [91] B. Holm and U. von Barth, Fully self-consistent GW self-energy of the electron gas, *Phys. Rev. B*, **57** 2108 (1998).

-
- [92] E. L. Shirley, Self-consistent GW and higher-order calculations of electron states in metals, *Phys. Rev. B*, **54** 7758 (1996).
- [93] M. van Schilfgaarde, T. Kotani, and S. Faleev, Quasiparticle Self-Consistent GW Theory, *Phys. Rev. Lett.*, **96** 226402 (2006).
- [94] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th Edition, John Wiley and Sons, New York (2005).
- [95] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Holt, Rinehart and Winston, New York (1976).
- [96] F. García-Moliner, F. Flores, *Introduction to the Theory of Solid Surfaces*, Cambridge U. Press, Cambridge (1979).
- [97] F. García-Moliner, V. R. Velasco, *Theory of Single and Multiple Interfaces*, World Scientific, Singapur (1992).
- [98] G. Kresse and J. Hafner, Ab initio molecular dynamics for liquid metals, *Phys. Rev. B*, **47** 558 (1993)
- [99] G. Kresse and J. Furthmüller, Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Comput. Mat. Sci.*, **6** 15 (1996).
- [100] G. Kresse and J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev. B*, **54** 11169 (1996).
- [101] G. Kresse and J. Hafner, Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition elements, *J. Phys.: Condens. Matt.*, **6** 8245 (1994).
- [102] G. Kresse and D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Phys. Rev.*, **59** 1758 (1999).
- [103] M. Methfessel and A. T. Paxton, High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals, *Phys. Rev. B*, **40** 3616 (1989).
- [104] F. Gygi, Compact Representations of Kohn-Sham Invariant Subspaces, *Phys. Rev. Lett.*, **102** 166406 (2009).

- [105] P. Palacios, I. Aguilera, P. Wahnón, Ab-initio vibrational properties of transition metal chalcopyrite alloys determined as high-efficiency intermediate-band photovoltaic materials, *Thin Solid Films*, **516** 7070 (2008).
- [106] S. C. Abrahams, J. L. Bernstein, Piezoelectric nonlinear optic CuGaS₂ and CuInS₂ crystal structure: Sublattice distortion in A^IB^{III}C₂^{VI} and A^{II}B^{IV}C₂^V type chalcopyrites, *J. Chem. Phys.*, **59** 5415 (1973)
- [107] Z. X. Zhu, F. L. Tang, H. T. Xue, W. J. Lu, Al-doped CuInSe₂: An Ab initio Study of Structural and Electronic Properties of a Photovoltaic Material, *Advanced Materials Research*, **512-515** 1543 (2012).
- [108] J. E. Jaffe, A. Zunger, Electronic structure of the ternary chalcopyrite semiconductors CuAlS₂, CuGaS₂, CuInS₂, CuAlSe₂, CuGaSe₂, and CuInSe₂, *Phys. Rev. B*, **28** 5822 (1983).
- [109] K. K. Ng, S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, WILEY-VCH Verlag Berlin GmbH, 3rd. edition, (2007).
- [110] R. U. Madelung, O. M. Schulz, *Semiconductors Ternary Compounds, Organic Semiconductors*, Springer, (2000).
- [111] D. R. Lide, M. J. Astle, W. H. Beyer, R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, Chemical Rubber, 70th ed edition, (1990).
- [112] Y. Yu, J. Zhou, H. Han, C. Zhang, T. Cai, C. Song, T. Gao, Ab initio study of structural, dielectric, and dynamical properties of zinc-blende ZnX (X= O, S, Se, Te), *Journal of Alloys and Compounds*, **471** 492 (2009).
- [113] I. Khan, I. Ahmad, H. A. Rahnamaye Aliabad, M. Maqbool, Effect of phase transition on the optoelectronic properties of Zn_{1-X}Mg_XS, *Journal of Applied Physics*, **112** 073104 (2012).
- [114] T. Kotani, M. van Schilfgaarde, All-electron GW approximation with the mixed basis expansion based on the full-potential LMTO method, *Solid State Commun.*, **121** 461 (2002).
- [115] M. Shishkin, G. Kresse, Self-consistent GW calculations for semiconductors and insulators, *Phys. Rev. B*, **75** 235102 (2007).

- [116] F. Fuchs, J. Furthmüller, F. Bechstedt, M. Shishkin, G. Kresse, Quasiparticle band structure based on a generalized Kohn-Sham scheme, *Phys. Rev. B*, **76** 115109 (2007).
- [117] Y. Shim, K. Hasegawa, K. Wakita, N. Mamedov, CuAl_{1-x}In_xSe₂ solid solutions: Dielectric function and inter-band optical transitions, *Thin Solid Films*, **517** 1442 (2008).
- [118] J. E. Jaffe, A. Zunger, Anion displacements and the band-gap anomaly in ternary ABC₂ chalcopyrite semiconductors, *Phys. Rev. B*, **27** 5176 (1983).
- [119] W. Lotz, Electron Binding Energies in Free Atoms, *J. Opt. Soc. Am.*, **60** 206 (1970).
- [120] C. G. Van de Walle, R.M. Martin, Theoretical calculations of heterojunction discontinuities in the Si/Ge system, *Phys. Rev. B*, **34** 5621 (1986).
- [121] C. G. Van de Walle, Band lineups and deformation potentials in the model-solid theory, *Phys. Rev. B*, **39** 1871 (1989).
- [122] J. C. Conesa, Modeling with Hybrid Density Functional Theory the Electronic Band Alignment at the Zinc Oxide-Anatase Interface, *J. Phys. Chem. C*, **116** (35) 18884 (2012).
- [123] P. W. Tasker, The stability of ionic crystal surfaces, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **12** 4977 (1979).
- [124] S. Dalgic, S. Guler, The Atomic Structure of Lattice-Mismatched Si/Ge Bulk Heterostructures by Using the Density Functional Theory, *EPJ Web of Conferences*, **15** 03001 (2011).
- [125] H. Asai, K. Oe, Energy band-gap shift with elastic strain in Ga_xIn_{1-x}P epitaxial layers on (001) GaAs substrates, *J. Appl. Phys.*, **54** 2052 (1983).
- [126] C. P. Kuo, S. K. Vong, R. M. Cohen, G. B. Stringfellow, Effect of mismatch strain on band gap in III-V semiconductors, *J. Appl. Phys.*, **57** 5428 (1985).
- [127] N. Bouarissa, Electron and Positron Energy Levels and Deformation Potentials in Group-III Nitrides, *Phys. Stat. Solidi (b)*, **231** 391 (2002).
- [128] R. L. Anderson, Experiments on Ge-GaAs heterojunctions, *Solid-State Electronics*, **5** 341 (1962).

- [129] S. Chichibu, Y. Harada, M. Sugiyama, H. Nakanishi, Metalorganic vapor phase epitaxy of $\text{Cu}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$ chalcopyrite semiconductors and their band offsets, *J. Phys. Chem. Solids*, **64** 1481 (2003).
- [130] P. Singh, R. Gautam, S. Sharma, S. Kumari, A. S. Verma, Computational study of copper-gallium disulphide-based solar cell devices by using CdS and ZnSe buffer layers, *Sci., Measur. Technol., IET*, **8** 294 (2014).
- [131] F. T. Vasko, A. V. Kuznetsov, *Electronic states and optical transitions in semiconductors heterostructures*, Springer, New York (2014).
- [132] C. G. Van de Walle, R. Martin, Theoretical study of band offsets at semiconductors interfaces, *Phys. Rev. B*, **35** 8154 (1987).
- [133] J. Junquera, M. Zimmer, P. Ordejón, P. Ghosez, First-principles calculations of the band offsets at $\text{BaO}/\text{BaTiO}_3$ and $\text{SrO}/\text{SrTiO}_3$ interfaces, *Phys. Rev. B*, **67** 155327 (2003).
- [134] F. Bruneval, N. Vast, L. Reining, Effect of self-consistency on quasiparticles in solids, *Phys. Rev. B*, **74** 045102 (2006).
- [135] M. Sugiyama, R. Nakai, H. Nakanishi, S. Chichibu, Interface Fermi level pinning in a $\text{Cu}/\text{p-CuGaS}_2$ Schottky diode, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **64** 1787 (2003).
- [136] C. Tengstedt, W. Osikowicz, W. R. Salaneck, I. D. Parker, Che-H. Hsu, M. Fahlman, Fermi-level pinning at conjugated polymer interfaces, *Appl. Phys. Lett.*, **88** 053502 (2006).
- [137] B. Marsen S. Klemz, T. Unold, H. W. Schock, Investigation of the Sub-Bandgap Photoresponse in $\text{CuGaS}_2\text{:Fe}$ for Intermediate Band Solar Cells, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, **20** 625 (2012).
- [138] J. E. Castellanos Águila, P. Palacios, J. C. Conesa, J. Arriaga, P. Wahnón, Electronic band alignment at CuGaS_2 chalcopyrite interfaces, *Comp. Mat. Sci.*, **121** 79 (2016).
- [139] J. C. Slater, G. F. Koster, Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem, *Phys. Rev.*, **94** 1498 (1954).

-
- [140] J. A. Rodríguez, Hamiltonianos tight binding para calcopiritas tipo $A^I B^{III} C^{VI}$, *Rev. Mex. Fis.*, **45** 584 (1999).
- [141] W. A. Harrison, *Electronic structure and the Properties of Solids*, Dover Publications, Inc. New York, USA (1989).
- [142] J. E. Jaffe, A. Zunger, Theory of the band-gap anomaly in ABC_2 chalcopyrite semiconductors, *Phys. Rev. B*, **29** 1882 (1984).
- [143] C. Tunkay, M. Tomak, Empirical Tight-Binding Band Structure of Wurtzite Semiconductors SiC, ZnSe, and ZnTe, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **127** 543 (1985).
- [144] D. J. Chadi, M. L. Cohen, Tight-binding calculations of the valence bands of diamond and zinc-blende crystals, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **68** 405 (1975).
- [145] P. Vogl, H. P. Hjalmarson, J. D. Dow, A Semi-empirical tight-binding theory of the electronic structure of semiconductors, *J. Phys. Chem. Solids*, **44** 365 (1983).
- [146] J. M. Baranowski, J. W. Allen, G. L. Pearson, Crystal-Field Spectra of $3d_n$ Impurities in II-VI and III-V Compound Semiconductors, *Phys. Rev.*, **160** 627 (1967).
- [147] M. D. Jaffe, J. Singh, Inclusion of spin-orbit coupling into tight binding band structure calculations for bulk and superlattice semiconductors, *Solid State Communications*, **62** 399 (1987).
- [148] M. Cardona, N. E. Christensen, G. Fasol, Relativistic band structure and spin-orbit splitting of zinc-blende-type semiconductors, *Phys. Rev. B*, **38** 1806 (1988).
- [149] G. Mattney Cole Jr., B. B. Garrett, Atomic and molecular spin-orbit coupling constants for 3d transition metal ions, *Inorganic Chemistry*, **9** 1898 (1970).