

Hamiltonianos tight binding para calcopiritas tipo $A^I B^{III} C_2^{VI}$

J.A. Rodríguez

Depto. de Física, Universidad Nacional

Santafé de Bogotá, Colombia

Departamento de Física, Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional
Apartado postal 14-740, 07300 México, D.F., Mexico.

Recibido el 30 de enero de 1998; aceptado el 18 de marzo de 1999

Se construye la matriz hamiltoniana en la aproximación de amarre fuerte (*tight-binding*) para calcopiritas $A^I B^{III} C_2^{VI}$, usando una base compuesta de orbitales (s, p^3) para los metales del grupo III (B) y el anión del grupo VI (C) y de orbitales (s, p^3, d^5) para el metal del grupo I (A). El hamiltoniano presentado servirá en un futuro como punto de partida para cálculos en superficies, interfaces, pozos cuánticos y superredes. Adicionalmente, se dan nuevos parámetros de amarre fuerte para el cobre y el selenio que ajustan la brecha óptica experimental del $CuInSe_2$. Como una aplicación, se han evaluado estados electrónicos en el volumen y en la superficie (112).

Keywords: Amarre fuerte; calcopiritas; compuestos semiconductores; estados de superficie; estructura de bandas

Tight binding hamiltonian matrix for $A^I B^{III} C_2^{VI}$ Chalcopyrites has been constructed using (s, p^3) basis for metal B and anion C and (s, p^3, d^5) for metal A. This hamiltonian can be used for calculations in surfaces, interfaces, quantum wells and superlattices. New tight-binding parameters for Cu and Se have been obtained in order to adjust the optical gap of the $CuInSe_2$. As an application, electronic states for the bulk and the surface (112) of this material have been evaluated.

Descriptores: Tight-binding; chalcopyrites; semiconductor compounds; surface states; band structures

PACS: 71.20.Nr; 73.20.At

1. Introducción

En la actualidad, materiales como el $CuInSe_2$, el $CuGaSe_2$, $Cu(In,Ga)Se_2$, el $CuInS_2$ y algunos otros, han despertado especial interés por sus propiedades opto-eléctricas que los hacen llamativos para la construcción de detectores infrarrojos y celdas solares basadas en películas delgadas de alta eficiencia y bajo costo [1-6]. Para ayudar a la comprensión de los fenómenos físicos involucrados en esas heterojunturas es necesario estudiar la estructura electrónica de las calcopiritas que las componen. Un buen camino para estos estudios son los hamiltonianos de amarre fuerte (*tight-binding*) [7] que usados en conjunción con otros métodos como el *Surface Green Function Matching* (SGFM), permiten el estudio detallado de superficies, interfaces y pozos cuánticos [8-16]. Adicionalmente, estos hamiltonianos se pueden usar en compañía del formalismo de Keldysh [17, 18] para calcular propiedades de transporte eléctrico.

Anteriormente Blom dio a conocer un hamiltoniano de amarre fuerte usando sólo orbitales s y p [19], con el cual no se reproducen de manera satisfactoria las propiedades electrónicas de las calcopiritas. Con el presente hamiltoniano se mejoran muchas de las fallas del obtenido por Blom. En el Apéndice se dan todos los detalles y los elementos de la matriz hamiltoniana. Ésta es la primera vez que se presenta un hamiltoniano de amarre fuerte donde se incluyen orbitales d para el material del grupo I de las calcopiritas del tipo I y que reproduce con bastante exactitud las estructuras de bandas electrónicas calculadas anteriormente desde primeros principios para estos materiales [20, 21]; además condu-

ce al valor correcto de la brecha de energía prohibida para el interesante material $CuInSe_2$, que es análogo isoelectrónico a los compuestos binarios semiconductores del grupo II-VI, en donde se han encontrado bandas electrónicas no dispersivas [22-25], confirmadas experimentalmente. Es posible que también en estas calcopiritas se puedan encontrar estados no dispersivos similares.

El acoplamiento espín-órbita no se ha considerado en esta primera aproximación debido a que puede tener poca influencia sobre el comportamiento general de las bandas, aunque con su inclusión se pueden mejorar detalles particulares de la misma, como los desdoblamientos por campo cristalino (*crystal field splitting*). El efecto del acoplamiento espín-órbita ha sido tenido en cuenta en el trabajo que sobre calcopiritas de tipo II (II-IV-V₂) realizaron C.V. de Álvarez y M.L. Cohen [26]. Sobre este desdoblamiento afectan principalmente tres factores: la presencia de dos cationes diferentes (en el caso del $CuInSe_2$) el Cu y el In, el desplazamiento del anión (Se) de su punto ideal en el centro del tetraedro (ver explicación de la Fig. 1 en la sección siguiente), anomalía conocida como desplazamiento aniónico y por último la distorsión tetragonal consistente en que la altura de la celda no exactamente el doble de la constante de red de la base a . Cada uno de los efectos de estos tres factores son analizados por Rodríguez [27-31].

2. Hamiltoniano de volumen

La estructura cristalina de las calcopiritas (grupo espacial $I\bar{4}2d$) y la primera zona de Brillouin (PZB) [32] se muestran

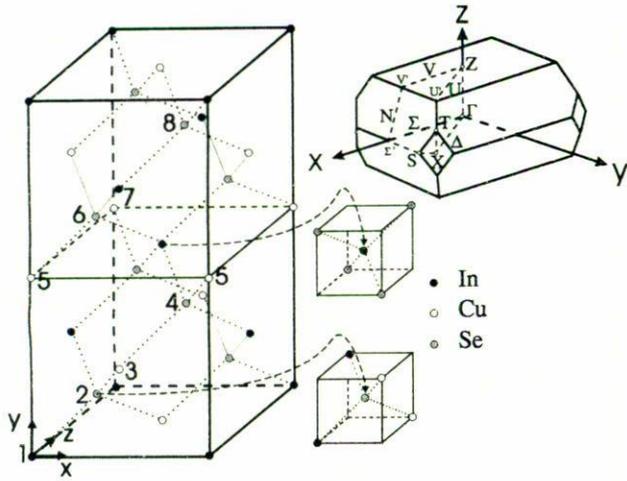


FIGURA 1. Celda unitaria de las calcopiritas. Nótese la coordinación aproximadamente tetrahédrica resaltada en los cubos al lado de la celda. En la parte superior derecha se nota la primera zona de Brillouin (PZB) y su zona irreducible se señala en líneas punteadas.

en la Fig. 1. Obsérvese la coordinación tetrahédrica de los enlaces de anión o de cualesquier catión. En la Tabla I, se dan las posiciones de los átomos en la celda. Las funciones de Bloch usadas son de la forma

$$\phi_{\nu}^{\mu}(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{r}'} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{d}_{\mu})} \Psi_{\nu}^{\mu}[\vec{r}' - (\vec{r} + \vec{d}_{\mu})] \quad (1)$$

donde \vec{k} es un vector de onda de la PZB; \vec{d}_{μ} es la posición del μ -ésimo átomo en la celda \vec{r} ; ν se refiere a los diferentes orbitales, y la suma se realiza sobre N celdas en un volumen considerado. Para el metal del grupo III y el anión, se consideran orbitales s y p mientras que para el metal del grupo I se usan orbitales sp^3d^5 . Los elementos matriciales del hamiltoniano son

$$\int \phi_{\nu}^{\mu}(\vec{k}, \vec{r}) \hat{H} \phi_{\nu'}^{\mu'}(\vec{k}', \vec{r}') d^3r = \delta_{\vec{k}, \vec{k}'} \sum_{\vec{d}_{\mu\mu'}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_{\mu\mu'}} \langle \nu | \nu' \rangle_{\vec{d}_{\mu\mu'}} \quad (2)$$

donde

$$\langle \nu | \nu' \rangle_{\vec{d}_{\mu\mu'}} = \int \Psi_{\nu}^{\mu}(\vec{r}) \hat{H} \Psi_{\nu'}^{\mu'}(\vec{r} - \vec{d}_{\mu\mu'}) d^3r, \quad (3)$$

siendo $\vec{d}_{\mu\mu'}$ la posición del átomo μ' respecto al μ . Únicamente se consideran interacciones con primeros vecinos. En la Tabla II se dan los elementos matriciales no diagonales de la Ec. (3), usando la regla de Harrison [33]. Las cantidades $V(ij\alpha)$ de esta Tabla II que dan la interacción entre los orbitales s y p se calculan mediante

$$V(ij\alpha) = \eta(ij\alpha) \frac{\hbar^2}{md_{\mu\mu'}^2} \quad (4)$$

y los parámetros $\eta(ij\alpha)$ se dan en la Tabla III [33]. Las cantidades $V(ldm)$ para las interacciones entre orbitales s y p con

TABLA I. Posiciones de los átomos en la celda unitaria de las calcopiritas.

Identificación	átomo	coordenadas
1	In	(0, 0, 0)
2	Se	($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$)
3	Cu	($\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{4}$)
4	Se	($\frac{3}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{3}{8}$)
5	Cu	(0, 0, $\frac{1}{2}$)
6	Se	($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{5}{8}$)
7	In	($\frac{1}{2}$, 0, $\frac{3}{4}$)
8	Se	($\frac{3}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{7}{8}$)

TABLA II. Elementos no diagonales del hamiltoniano. Los otros elementos se calculan a partir de estos usando las simetrías

ν	ν'	$V_{\nu\nu'}^{\mu\mu'} = \langle \nu \nu' \rangle_{\mu\mu'}$
s	s	$V(ss\sigma)$
s	x	$lV(sp\sigma)$
x	x	$l^2V(pp\sigma) + (1 - l^2)V(pp\pi)$
x	y	$lm[V(pp\sigma) - V(pp\pi)]$
x	z	$ln[V(pp\sigma) - V(pp\pi)]$
s	xy	$\sqrt{3}lmV(sd\sigma)$
s	$x^2 - y^2$	$\frac{1}{2}\sqrt{3}(l^2 - m^2)V(sd\sigma)$
s	$3z^2 - r^2$	$[n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2)]V(sd\sigma)$
x	xy	$\sqrt{3}l^2mV(pd\sigma) + m(1 - 2l^2)V(pd\pi)$
x	yz	$\sqrt{3}lmnV(pd\sigma) - 2lmnV(pd\pi)$
x	zx	$\sqrt{3}l^2nV(pd\sigma) + n(1 - 2l^2)V(pd\pi)$
x	$x^2 - y^2$	$\frac{1}{2}\sqrt{3}l(l^2 - m^2)V(pd\sigma) + l(1 - l^2 + m^2)V(pd\pi)$
y	$x^2 - y^2$	$\frac{1}{2}\sqrt{3}m(l^2 - m^2)V(pd\sigma) - m(1 + l^2 - m^2)V(pd\pi)$
z	$x^2 - y^2$	$\frac{1}{2}\sqrt{3}n(l^2 - m^2)V(pd\sigma) - n(l^2 - m^2)V(pd\pi)$
x	$3z^2 - r^2$	$l[n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2)]V(pd\sigma) - \sqrt{3}ln^2V(pd\pi)$
y	$3z^2 - r^2$	$m[u^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2)]V(pd\sigma) - \sqrt{3}mn^2V(pd\pi)$
z	$3z^2 - r^2$	$n[n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2)]V(pd\sigma) + \sqrt{3}n(l^2 + m^2)V(pd\pi)$

orbitales d se determinan mediante:

$$V(ldm) = \eta(ldm) \frac{\hbar^2 r_d^{3/2}}{md_{\mu\mu'}^{7/2}} \quad (5)$$

Los factores $\eta(ldm)$ se dan en la Tabla IV [33]. Los valores propios de la energía de la matriz Hamiltoniana 42×42 resultante se encuentran rápidamente para cualquier \vec{k} de la PZB mediante cualquiera de los algoritmos conocidos.

TABLA III. Coeficientes que determinan los elementos del hamiltoniano de la Ec. (4).

$\eta(ij\alpha)$	valor	valor ajustado
$\eta(ss\sigma)$	$-\frac{9\pi^2}{64}$	-1.40
$\eta(sp\sigma)$	$\frac{9\pi^2}{32}\left(1 - \frac{16}{3\pi^2}\right)^{\frac{1}{2}}$	1.84
$\eta(pp\sigma)$	$\frac{21}{64}\pi^2$	3.24
$\eta(pp\pi)$	$-\frac{3}{32}\pi^2$	-0.81

TABLA IV. Coeficientes del hamiltoniano definidos según la Ec. (5)

$\eta(ldm)$	valor ajustado
$\eta(pd\sigma)$	-3.16
$\eta(pd\sigma)$	-2.95
$\eta(pd\pi)$	1.36

3. Resultados

3.1. Volumen

Los parámetros de amarre fuerte para el hamiltoniano no eran conocidos; como punto de partida se usaron los dados por Harrison [33], pero los resultados fueron inadmisibles; por ejemplo, para el CuInSe₂ se obtuvo una brecha de 4.55 eV, siendo el correcto 1.04 eV. Por lo tanto se buscaron nuevos parámetros de amarre fuerte. Para ello se escogió la serie de calcopiritas basadas en Cu: CuAlTe₂, CuAlS₂, CuAlSe₂, CuGaTe₂, CuGaS₂, CuGaSe₂, CuInTe₂, CuInS₂, CuInSe₂ y buscamos nuevos parámetros para el Cu. Se realizó un ajuste de los parámetros *on-site* del Cu porque: *i*) el parámetro *on-site* de los orbitales *s* del Cu es quien mayormente contribuye a fijar el borde inferior de la banda de conducción y por ello influye en el valor de la brecha de energía prohibida; *ii*) Jaffe and Zunger [20, 21] y Yooder *et al.* [34] demostraron que los orbitales *d* del Cu influyen en forma significativa en el valor de la brecha óptica en las calcopiritas, ya que tales orbitales y los *p* del Se se repelen y provocan una elevación del borde superior de la banda de valencia, lo cual también contribuye a disminuir el valor de la brecha. Esto se tiene en cuenta ajustando el parámetro *on-site* de los orbitales *d* de cobre.

Para la serie escogida de calcopiritas basadas en Cu se conocen los valores experimentales de las brechas ópticas y los parámetros del Cu se escogen como aquellos que minimizan la función:

$$\sigma = \sum [E_g^T - E_g^E]^2. \quad (6)$$

Los valores experimentales de las brechas E_g^E se muestran en la Tabla V [20, 21]; los valores de las brechas calculados usando el hamiltoniano propuesto son E_g^T y la suma se

TABLA V. Brechas ópticas de toda la serie de calcopiritas basadas en Cu.

Material	E_g^E (eV)
CuAlS ₂	3.49
CuAlSe ₂	2.67
CuAlTe ₂	2.06
CuGaS ₂	2.43
CuGaSe ₂	1.68
CuGaTe ₂	1.23
CuInS ₂	1.53
CuInSe ₂	1.04
CuInTe ₂	1.02

TABLA VI. *On-sites* del Cu según Harrison, este trabajo y Papaconstantoupoulos.

Parámetro	Harrison	este trabajo	Papaconstantoupoulos
$\langle s s \rangle$ (eV)	-6.92	-14.55	10.81
$\langle p p \rangle$ (eV)	-1.83	-2.22	18.41
$\langle d d \rangle$ (eV)	-20.14	-16.97	5.06
r_d (Å)	0.67	1.15	-

TABLA VII. *On sites* según Harrison y los nuevos dados en este trabajo para el Se.

	Harrison	este trabajo
$\langle s s \rangle$ (eV)	-20.32	-20.32
$\langle p p \rangle$ (eV)	-9.53	-8.789

realiza sobre los nueve materiales mencionados. En la Tabla VI se muestran los nuevos parámetros obtenidos para el cobre así como los de Harrison [33] y los de Papaconstantoupoulos [35] para efectos de comparación. El valor de la brecha prohibida para el material CuInSe₂ con este nuevo conjunto de parámetros del Cu fue 1.55 eV que fue mucho mejor que el obtenido con los de Harrison. Ahora, correspondería encontrar parámetros para los demás elementos como: In, Al, Ga, Se, S, Te que aparecen en la serie de calcopiritas. Por el momento se examina sólo el CuInSe₂ que es muy interesante desde el punto de vista tecnológico. Para ello, se ajustaron los parámetros del Se de tal forma que se obtuviera la brecha prohibida exactamente. El valor de los parámetros obtenidos se da en la Tabla VII, junto con los de Harrison.

En la Fig. 2 aparecen las bandas electrónicas obtenidas para el CuInSe₂ usando el nuevo conjunto de parámetros de amarre fuerte tanto para el cobre como para el selenio. La brecha aparece sombreada; de dicha figura se concluye que se trata de un semiconductor directo en Γ con una brecha de energías prohibidas de 1.04 eV; la banda de valencia está compuesta de tres sub-bandas; el borde superior de la banda

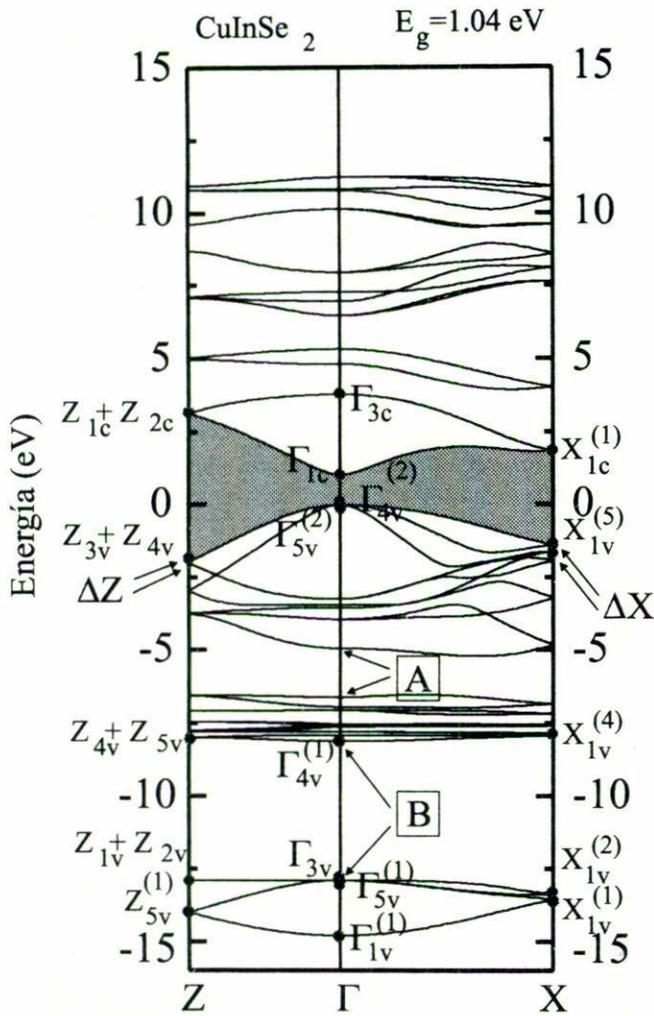


FIGURA 2. Bandas electrónicas obtenidas para el CuInSe₂ usando los nuevos parámetros y el hamiltoniano definido en el Apéndice.

de valencia es no degenerada y está separada de un doblete por 0.02 eV; este valor en inglés recibe el nombre de *crystal field splitting (CFS)* y corresponde a un desdoblamiento (o rompimiento de la degeneración) por campo cristalino (DCC). En los isoelectrónicos análogos del grupo II-VI con estructura zinc-blenda, en ese sitio se encuentra un triplete. El rompimiento de este degeneramiento se debe a la presencia de dos cationes diferentes (en comparación con las zinc-blendas). Se ha demostrado [30] que las deformaciones tetragonal y aniónica influyen sobre este DCC. Otro DCC ocurre con Γ_{3v} (singlete) y $\Gamma_{5v}^{(1)}$ (doblete) ($\Gamma_{5v}^{(1)} - \Gamma_{3v} = -0.01$ eV) que en zinc-blendas corresponde a un triplete; otros DCC se encuentran en $\Delta Z = 0.11$ eV y $\Delta X = 0.26$ eV. La primera sub-banda de la banda de valencia se compone de diez bandas y está comprendida entre 0 ~ -5 eV aproximadamente. La segunda sub-banda tiene 12 bandas (diez de ellas de orbitales *d* del Cu), y está separada de la primera sub-banda por la brecha interna A. La última sub-banda se compone de cuatro bandas asociadas a orbitales

Composición de Orbitales en Volumen del CuInSe₂

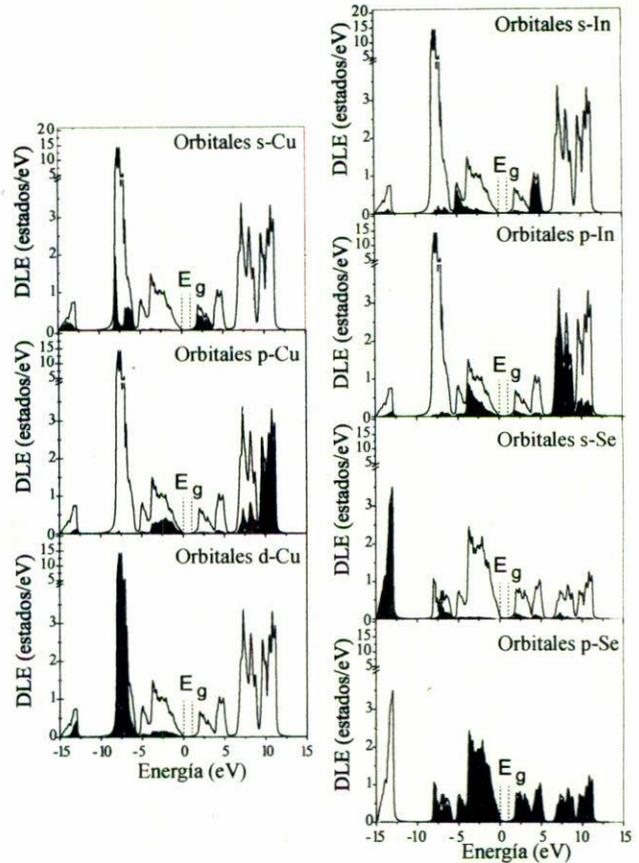


FIGURA 3. Densidades de estados totales (DLE) proyectadas en el volumen para el CuInSe₂. Se ha hecho discriminación por orbitales: en línea rellena se muestra la DLE de los orbitales particulares señalados en la parte superior derecha de cada gráfico y en línea sin relleno se muestra la DLE total.

s del Se y está separada de la segunda sub-banda por la brecha B. Este diagrama de bandas está muy de acuerdo con el diagrama publicado por Jaffe and Zunger [20].

En la Fig. 3, se observan las densidades locales de estados (DLE) proyectadas en el volumen desde la superficie (112), discriminadas por orbitales; este cálculo se realizó con el método SGFM [8-16], y la integral sobre \vec{k} se realizó con el método de Cunningham [36]. De ellas se observa que el borde superior de la banda de valencia está dominada por orbitales *p* de Se, Cu e In; también se advierte la presencia de los orbitales *d* del Cu. Entre 0 y -5 eV, las DLE correspondientes a estos orbitales tienen un máximo ~ -7.5 eV por debajo del borde superior de la banda de valencia; tiene una estructura de doble pico como la que se presenta en las DLE de los metales nobles. Las bandas más profundas ~ -13.5 eV se deben a los orbitales *s* del Se.

La banda de conducción tiene dos sub-bandas. El borde inferior de la banda de conducción es no degenerada y está

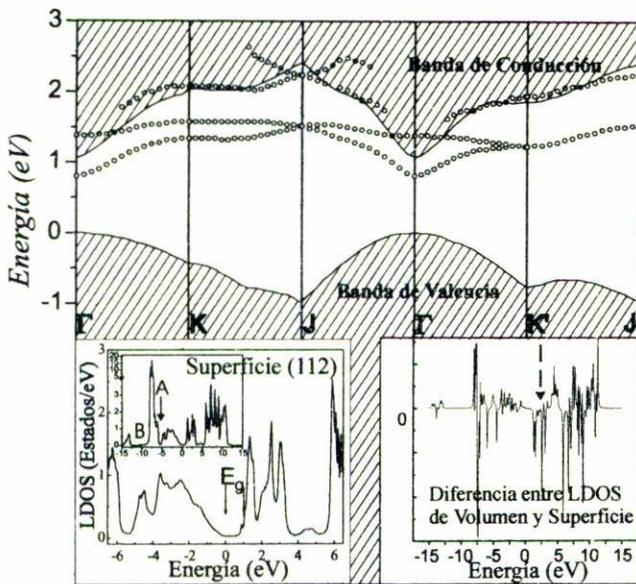


FIGURA 4. Energía contra \vec{k} en caminos de alta simetría de la PZB bidimensional de la superficie (112) del CuInSe_2

compuesta principalmente de orbitales p de Se y s de Cu. Los orbitales p tanto de Cu como de In ocupan la parte superior de esta banda.

Ahora, con este hamiltoniano encontrado y los parámetros introducidos se mostrará la superficie ideal (112) del CuInSe_2 ; esta superficie es muy importante tecnológicamente ya que en las celdas solares ésta hace interface con el CdS. Con ello se muestra el potencial investigativo que encierra un hamiltoniano de amarre fuerte (*tight-binding*) como el construido en el presente trabajo.

3.2. Superficie

En esta sección se trabaja el hamiltoniano en conjunción con el método SGFM [8–15] para estudiar la superficie ideal (112) del CuInSe_2 , terminada en cationes; cada uno de ellos queda con un enlace libre. El uso de los parámetros de volumen no es una aproximación porque el método en sí mismo, incluye todos los efectos de la creación de la superficie [8]. La función de Green de la superficie y de sus capas adyacentes, así como los métodos para determinar las matrices $T(w, k)$, o $S(w, k)$ ya han sido dados [9, 10, 13–16]:

$$\mathbf{G}_s^{-1}(w, \vec{k}) = w\mathbf{I} - \mathbf{H}_{00}(\vec{k}) - \mathbf{H}_{01}(\vec{k})\mathbf{T}(w, \vec{k}), \quad (7)$$

donde \mathbf{H}_{00} y \mathbf{H}_{01} son las proyecciones del hamiltoniano en las capas principales, \mathbf{I} la matriz unidad y $\mathbf{T}(w, \vec{k})$ la matriz de transferencia. Los estados de superficie se obtienen de los polos de la parte real de $\mathbf{G}_s(w, \vec{k})$. Las densidades de estados locales se encuentran de la parte imaginaria de $\mathbf{G}_s(w)$ que es la integral de $\mathbf{G}_s(w, \vec{k})$ sobre todos los \vec{k} de la PZB bidimensional. Para esta integración se usó el conocido método de Cunningham [36].

En las Figs. 4 y 5 se ven los resultados de los cálculos. En la Fig. 4, se muestra la relación de dispersión en las cercanías de la brecha óptica principal; se observan en circulitos las energías como función del \vec{k} a lo largo de caminos de alta simetría en la PZB bidimensional. La línea llena corresponde a los bordes inferior y superior de la banda de conducción y de valencia en el volumen respectivamente. Se observa la aparición de estados dentro de la brecha de energías prohibidas correspondiente al volumen. Estos estados aparecen muy cerca del borde inferior de la banda de conducción y están presentes en todos los \vec{k} de los caminos dibujados. En el recuadro inferior izquierdo se muestra la DLE para la superficie en todo el rango de energía y en la región cercana a la brecha; allí pueden observarse las DLE correspondientes a los estados que aparecen en la brecha por efecto de la superficie. En el recuadro inferior derecho aparece graficada la diferencia entre la DLE de volumen y la DLE de superficie en función de la energía para un $\vec{k} = [(3\pi/4a\sqrt{2}), 0]$ fijo. En el sitio señalado con una flecha (2.4 eV) se obtiene que la integral de esta función es cero; esta posición está por encima de la energía de los estados de superficie; por tanto se concluye que, estos estados provienen de la banda de valencia; su composición es principalmente p -Se y una pequeña parte de orbitales s -In. Aunque no se muestra, parece que existen algunos estados *no dispersivos* dentro de la banda de valencia ~ -3.4 eV, ~ -3.9 eV, como los mencionados en los semiconductores II-VI [24, 25], en el camino ΓK de la PZB bidimensional que coincide con el camino ΓX de la PZB tridimensional y además la longitud de uno es exactamente el doble de la del otro. También aparecen estados determinados por el doblamiento o “*folding*” de las bandas electrónicas del volumen que se dan por la reflexión las ondas de Bloch en la superficie hacia el interior del sólido [30] y como consecuencia de la conservación del número total de estados. Estos resultados están siendo investigados en la actualidad y serán reportados en un trabajo futuro.

En la Fig. 5, se observan las DLE para la superficie (112) y para las capas adyacentes segunda, tercera y cuarta; la posición de la brecha en volumen y los bordes de las bandas de conducción y valencia se indican claramente mediante flechas. Adicionalmente se muestran las proyecciones en láminas del volumen correspondientes a cationes y aniones. En la DLE de la superficie (112) se confirma la existencia de estados dentro de la brecha de energías prohibidas del volumen, muy cerca del borde inferior de la banda de conducción. En la banda de valencia se observa la existencia de tres sub-bandas como ocurre en el volumen. Se aprecia que la estructura de doble pico asociada a los orbitales d del Cu se mantiene, aunque la altura y la definición son menores que las observadas en la capa de cationes del volumen, en la parte inferior de la misma figura. En la banda de conducción se observa la aparición de resonancias; en general toda la estructura de la DLE de la banda de conducción observada en la capa de cationes de volumen se ve bastante alterada por la presencia de la superficie.

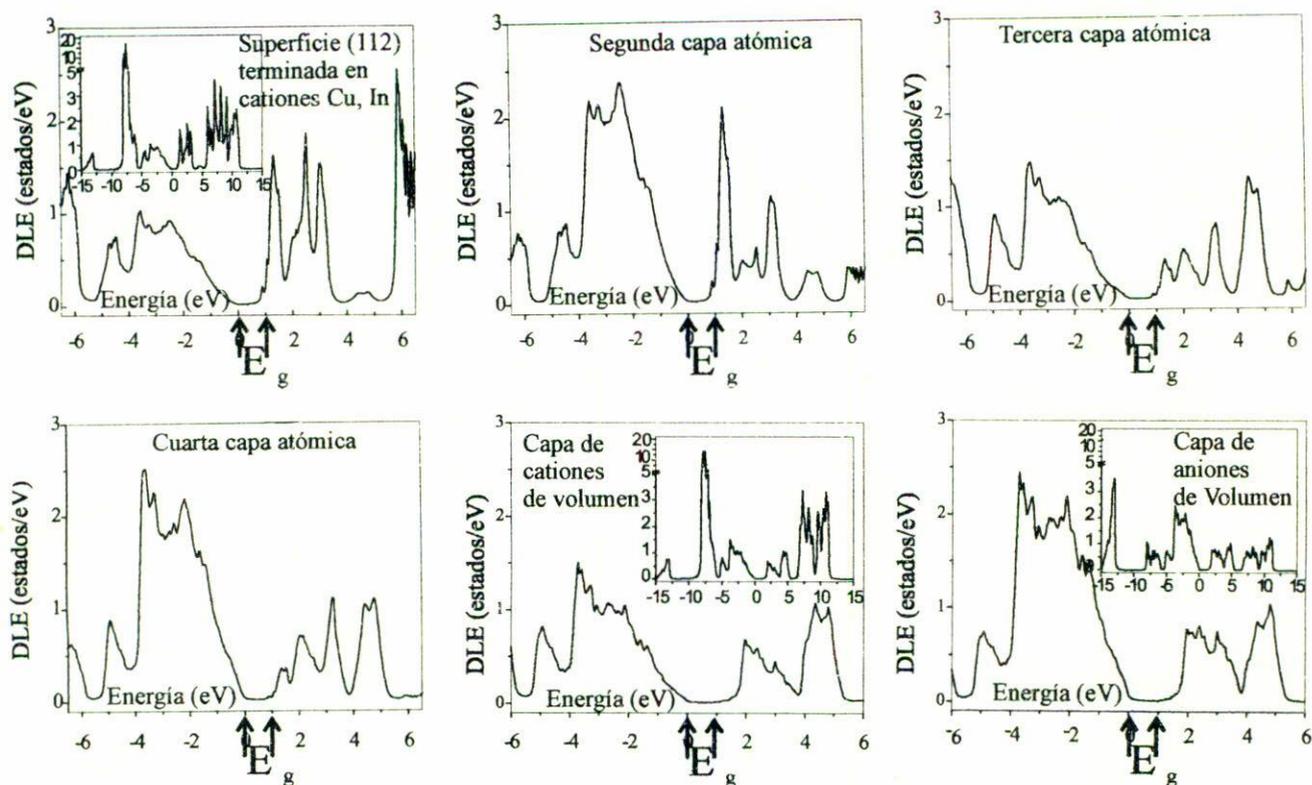


FIGURA 5. DLE totales proyectadas en la superficie (112) del $CuInSe_2$, capas adyacentes segunda, tercera y cuarta y capas de volumen de cationes y de aniones.

La presencia de estados dentro de la brecha de energías prohibidas se mantiene durante las capas siguientes, incluso hasta la cuarta donde apenas se nota su presencia. Se observa su decaimiento progresivo a medida que se penetra en el volumen del sólido. En la capa de aniones (Se) en el volumen esos estados desaparecen por completo. Comparando las DLE de la capa 2 y la de volumen vemos que una vez más la banda de conducción se ve fuertemente afectada por la presencia de la superficie. La aparición de estados de resonancia es muy clara. La existencia de estos estados dentro de la brecha prohibida puede ser muy interesante e influir en el transporte por tunelamiento resonante y en las características corriente-voltaje de pozos cuánticos basados en $CuInSe_2$.

4. Conclusiones

Se ha construido un hamiltoniano de amarre fuerte para calcopiritas que incluye los orbitales d del Cu y un nuevo conjunto de parámetros tanto para el Cu como para el Se. Se ha visto que este hamiltoniano reproduce muy bien todas las características generales de las calcopiritas ya encontradas usando métodos *ab-initio* por Jaffe y Zunger [20, 21]; adicionalmente, se ha encontrado la composición (en orbitales) de esas bandas.

Estos nuevos aportes muestran hechos muy interesantes tanto en el volumen como en la superficie (112), que merecen

ser estudiados con este nuevo hamiltoniano. En particular, en la superficie se han encontrado posibles estados no dispersivos y la existencia de estados debido a la reflexión de las ondas de Bloch.

El nuevo hamiltoniano servirá para emprender trabajos en superficies, interfaces, pozos cuánticos y superredes usando el formalismo SGFM. Igualmente, mediante la formulación de Keldysh se puede estudiar propiedades de transporte en estos materiales.

También se puede aportar a la controversia que sobre la interface han emprendido Nelson *et al.* [37], Zunger [38] y otros [39, 40] ya que calculando las heterojunturas para toda la serie de calcopiritas basadas en Cu es posible calcular los *band offsets* y compararlos con los obtenidos mediante otros cálculos de primeros principios o medidos experimentalmente.

Agradecimientos

El trabajo de investigación fue financiado por el IPPS of Sweden y Programas Curriculares del Depto. de Física. Agradezco y estaré en deuda por siempre con el Dr. Rafael Baquero, del Depto. de Física del CINVESTAV, por toda su ayuda desinteresada, consejos y revisión del manuscrito. Reconocimiento y agradecimientos especiales a Dr. Jairo Giraldo Gallo, Sección Estado Sólido, UNAL, y al Dr. Enrique Forero,

Decano de la Facultad de Ciencias, UNAL, por su apoyo, y al Dr. G. Gordillo, Laboratorio de Celdas Solares, de la UNAL.

5. Apéndice

En esta sección se detalla la construcción del hamiltoniano para las calcopiritas. Cada elemento se nota como $\langle \nu/\nu' \rangle_{\mu\mu'}$, siendo ν and ν' los orbitales de tipo s, p or d

y μ, μ' el tipo de átomo, usando la notación de la Tabla I; por ejemplo, $\langle s/xy \rangle_{36}$ determina la interacción entre el orbital s del Cu (número 3) con el orbital xy del Se número 6. Los *on-site* se notan con $E_{\mu\nu}$. Se consideran sólo interacciones a primeros vecinos y para el metal del grupo I se consideran orbitales s, p y d . Para el otro metal y para el anión consideramos orbitales s y p únicamente. La matriz hamiltoniana resultante es 42×42 :

$$H = \begin{pmatrix} H_{11} & 0 & 0 & 0 & H_{12}f_1 & H_{14}f_2 & H_{16}f_3 & H_{18}f_4 \\ 0 & H_{33} & 0 & 0 & H_{23}^+f_4 & H_{34}f_1 & H_{36}f_2 & H_{38}f_3 \\ 0 & 0 & H_{55} & 0 & H_{25}^+f_3 & H_{45}^+f_4 & H_{56}f_1 & H_{58}f_2 \\ 0 & 0 & 0 & H_{77} & H_{27}^+f_2 & H_{47}^+f_3 & H_{67}^+f_4 & H_{78}f_1 \\ H_{12}^+f_1^* & H_{23}f_4^* & H_{25}f_3^* & H_{27}f_2^* & H_{22} & 0 & 0 & 0 \\ H_{14}^+f_2^* & H_{34}^+f_1^* & H_{45}f_4^* & H_{47}f_3^* & 0 & H_{44} & 0 & 0 \\ H_{16}^+f_3^* & H_{36}^+f_2^* & H_{56}^+f_1^* & H_{67}f_4^* & 0 & 0 & H_{66} & 0 \\ H_{18}^+f_4^* & H_{38}^+f_3^* & H_{58}^+f_2^* & H_{78}^+f_1^* & 0 & 0 & 0 & H_{88} \end{pmatrix}$$

donde H_{ij} es la matriz de la interacción entre átomos i, j y f_m son los factores:

$$f_1 = e^{i(\xi+\eta+\zeta)/4} \tag{A1}$$

$$f_2 = e^{i(\xi-\eta-\zeta)/4} \tag{A2}$$

$$f_3 = e^{i(-\xi-\eta+\zeta)/4} \tag{A3}$$

$$f_4 = e^{i(-\xi+\eta-\zeta)/4} \tag{A4}$$

siendo $(\pm\xi \pm \eta \pm \zeta) = \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}$ donde \mathbf{k} es un vector en la PZB y \mathbf{R} es la posición relativa del vecino

$$H_{11} = H_{77} = \begin{pmatrix} E_{1s} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_{1x} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_{1x} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_{1x} \end{pmatrix} \tag{A5}$$

$$H_{22} = H_{44} = H_{66} = H_{88} = \begin{pmatrix} E_{2s} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_{2x} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_{2x} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_{2x} \end{pmatrix} \tag{A6}$$

$$H_{33} = H_{55} = \begin{pmatrix} E_{3s} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_{3x} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_{3x} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_{3x} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & E_{3d} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_{3d} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_{3d} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_{3d} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_{3d} \end{pmatrix} \tag{A7}$$

Con argumentos de simetría (grupo $I\bar{4}2d$) se demuestra la ortogonalidad de los orbitales *on-site* entre ellos.

$$H_{12} = H_{78} = \begin{pmatrix} V_{ss} & V_{sx} & V_{sx} & V_{sx} \\ -V_{sx} & V_{xx} & V_{xy} & V_{xy} \\ -V_{sx} & V_{xy} & V_{xx} & V_{xy} \\ -V_{sx} & V_{xy} & V_{xy} & V_{xx} \end{pmatrix} \tag{A8}$$

$$H_{14} = \begin{pmatrix} V_{ss} & V_{sx} & -V_{sx} & -V_{sx} \\ -V_{sx} & V_{xx} & -V_{xy} & -V_{xy} \\ V_{sx} & -V_{xy} & V_{xx} & V_{xy} \\ V_{sx} & -V_{xy} & V_{xy} & V_{xx} \end{pmatrix} \tag{A9}$$

$$H_{16} = \begin{pmatrix} V_{ss} & -V_{sx} & -V_{sx} & V_{sx} \\ V_{sx} & V_{xx} & V_{xy} & -V_{xy} \\ V_{sx} & V_{xy} & V_{xx} & -V_{xy} \\ -V_{sx} & -V_{xy} & -V_{xy} & V_{xx} \end{pmatrix} \tag{A10}$$

$$H_{18} = \begin{pmatrix} V_{ss} & -V_{sx} & V_{sx} & -V_{sx} \\ V_{sx} & V_{xx} & -V_{xy} & V_{xy} \\ -V_{sx} & -V_{xy} & V_{xx} & -V_{xy} \\ V_{sx} & V_{xy} & -V_{xy} & V_{xx} \end{pmatrix} \tag{A11}$$

$$H_{27} = \begin{pmatrix} V_{ss} & -V_{sx} & V_{sx} & V_{sx} \\ V_{sx} & V_{xx} & -V_{xy} & -V_{xy} \\ -V_{sx} & -V_{xy} & V_{xx} & V_{xy} \\ -V_{sx} & -V_{xy} & V_{xy} & V_{xx} \end{pmatrix} \quad (A12)$$

$$H_{47} = \begin{pmatrix} V_{ss} & V_{sx} & V_{sx} & -V_{sx} \\ -V_{sx} & V_{xx} & V_{xy} & -V_{xy} \\ -V_{sx} & V_{xy} & V_{xx} & -V_{xy} \\ V_{sx} & -V_{xy} & -V_{xy} & V_{xx} \end{pmatrix} \quad (A13)$$

$$H_{67} = \begin{pmatrix} V_{ss} & V_{sx} & -V_{sx} & V_{sx} \\ -V_{sx} & V_{xx} & -V_{xy} & V_{xy} \\ V_{sx} & -V_{xy} & V_{xx} & -V_{xy} \\ -V_{sx} & V_{xy} & -V_{xy} & V_{xx} \end{pmatrix} \quad (A14)$$

$$H_{23} = \begin{pmatrix} V_{ss} & V_{sx} & -V_{sx} & V_{sx} & V_{sxy} & -V_{sxy} & V_{sxy} & 0 & 0 \\ -V_{sx} & V_{xx} & -V_{xy} & V_{xy} & V_{xxy} & -V_{xxy} & V_{xyz} & V_{xd1} & V_{xd2} \\ V_{sx} & -V_{xy} & V_{xx} & -V_{xy} & -V_{xxy} & V_{yxz} & -V_{xxy} & V_{xd1} & -V_{xd2} \\ -V_{sx} & V_{xy} & -V_{xy} & V_{xx} & V_{xyz} & -V_{xxy} & V_{xxy} & 0 & V_{zd2} \end{pmatrix} \quad (A15)$$

$$H_{25} = \begin{pmatrix} V_{ss} & V_{sx} & V_{sx} & -V_{sx} & -V_{sxy} & V_{sxy} & V_{sxy} & 0 & 0 \\ -V_{sx} & V_{xx} & V_{xy} & -V_{xy} & -V_{xxy} & V_{xxy} & V_{xyz} & V_{xd1} & V_{xd2} \\ -V_{sx} & V_{xy} & V_{xx} & -V_{xy} & -V_{xxy} & V_{yxz} & V_{xxy} & -V_{xd1} & V_{xd2} \\ V_{sx} & -V_{xy} & -V_{xy} & V_{xx} & V_{xyz} & -V_{xxy} & -V_{xxy} & 0 & -V_{zd2} \end{pmatrix} \quad (A16)$$

$$H_{34}^+ = \begin{pmatrix} V_{ss} & -V_{sx} & -V_{sx} & -V_{sx} & -V_{sxy} & -V_{sxy} & -V_{sxy} & 0 & 0 \\ V_{sx} & V_{xx} & V_{xy} & V_{xy} & V_{xxy} & V_{xxy} & V_{yxz} & -V_{xd1} & -V_{xd2} \\ V_{sx} & V_{xy} & V_{xx} & V_{xy} & V_{xxy} & V_{xyz} & V_{xxy} & V_{xd1} & -V_{xd2} \\ V_{sx} & V_{xy} & V_{xy} & V_{xx} & V_{xyz} & V_{xxy} & V_{xxy} & 0 & -V_{zd2} \end{pmatrix} \quad (A17)$$

$$H_{38}^+ = \begin{pmatrix} V_{ss} & V_{sx} & V_{sx} & -V_{sx} & -V_{sxy} & V_{sxy} & V_{sxy} & 0 & 0 \\ -V_{sx} & V_{xx} & V_{xy} & -V_{xy} & -V_{xxy} & V_{xxy} & V_{yxz} & V_{xd1} & V_{xd2} \\ -V_{sx} & V_{xy} & V_{xx} & -V_{xy} & -V_{xxy} & V_{xyz} & V_{xxy} & -V_{xd1} & V_{xd2} \\ V_{sx} & -V_{xy} & -V_{xy} & V_{xx} & V_{xyz} & -V_{xxy} & -V_{xxy} & 0 & -V_{zd2} \end{pmatrix} \quad (A18)$$

$$H_{45} = \begin{pmatrix} V_{ss} & V_{sx} & -V_{sx} & V_{sx} & V_{sxy} & -V_{sxy} & V_{sxy} & 0 & 0 \\ -V_{sx} & V_{xx} & -V_{xy} & V_{xy} & V_{xxy} & -V_{xxy} & V_{yxz} & V_{xd1} & V_{xd2} \\ V_{sx} & -V_{xy} & V_{xx} & -V_{xy} & -V_{xxy} & V_{xyz} & -V_{xxy} & V_{xd1} & -V_{xd2} \\ -V_{sx} & V_{xy} & -V_{xy} & V_{xx} & V_{xyz} & -V_{xxy} & V_{xxy} & 0 & V_{zd2} \end{pmatrix} \quad (A19)$$

$$H_{56}^+ = \begin{pmatrix} V_{ss} & -V_{sx} & V_{sx} & -V_{sx} & -V_{sxy} & -V_{sxy} & -V_{sxy} & 0 & 0 \\ V_{sx} & V_{xx} & V_{xy} & V_{xy} & V_{xxy} & V_{xxy} & V_{yxz} & -V_{xd1} & -V_{xd2} \\ -V_{sx} & V_{xy} & V_{xx} & V_{xy} & V_{xxy} & V_{yxz} & V_{xxy} & V_{xd1} & -V_{xd2} \\ V_{sx} & V_{xy} & V_{xy} & V_{xx} & V_{xyz} & V_{xxy} & V_{xxy} & 0 & -V_{zd2} \end{pmatrix} \quad (A20)$$

$$H_{36}^+ = \begin{pmatrix} V_{ss} & -V_{sx} & V_{sx} & V_{sx} & V_{sxy} & V_{sxy} & -V_{sxy} & 0 & 0 \\ V_{sx} & V_{xx} & -V_{xy} & V_{xy} & -V_{xxy} & -V_{xxy} & -V_{yxz} & -V_{xd1} & -V_{xd2} \\ -V_{sx} & -V_{xy} & V_{xx} & V_{xy} & V_{xxy} & V_{yxz} & -V_{xxy} & -V_{xd1} & V_{xd2} \\ -V_{sx} & V_{xy} & V_{xy} & V_{xx} & V_{xyz} & V_{xxy} & -V_{xxy} & 0 & V_{zd2} \end{pmatrix} \quad (A21)$$

$$H_{58}^+ = \begin{pmatrix} V_{ss} & -V_{sx} & V_{sx} & V_{sx} & V_{sxy} & V_{sxy} & -V_{sxy} & 0 & 0 \\ V_{sx} & V_{xx} & -V_{xy} & -V_{xy} & -V_{xxy} & -V_{xxy} & V_{yxz} & -V_{xd1} & -V_{xd2} \\ -V_{sx} & -V_{xy} & V_{xx} & V_{xy} & V_{xxy} & V_{xyz} & -V_{xxy} & -V_{xd1} & V_{xd2} \\ -V_{sx} & -V_{xy} & V_{xy} & V_{xx} & V_{xyz} & V_{xxy} & -V_{xxy} & 0 & V_{zd2} \end{pmatrix} \quad (A22)$$

Nota: tres subíndices en los parámetros de interacción V se interpretan así: el primero se refiere a orbitales s o p y los dos últimos a orbitales d ; d_1 y d_2 denotan los orbitales $|x^2 - y^2\rangle$ y $|3z^2 - r^2\rangle$ respectivamente.

La interacción está determinada por los parámetros:

$$V_{ss} = \langle s|s\rangle_{12} = S\eta(ss\sigma) \quad (\text{A23})$$

$$V_{sx} = \langle s|x\rangle_{12} = S\eta(sp\sigma) \quad (\text{A24})$$

$$V_{xx} = \langle x|x\rangle_{12} = S\left[\frac{1}{3}\eta(pp\sigma) + \frac{2}{3}\eta(pp\pi)\right] \quad (\text{A25})$$

$$V_{xy} = \langle x|y\rangle_{12} = \frac{1}{3}S\left[\eta(pp\sigma) - \eta(pp\pi)\right] \quad (\text{A26})$$

$$V_{sxy} = \langle s|xy\rangle_{23} = -\frac{S'}{\sqrt{3}}\eta(sd\sigma) \quad (\text{A27})$$

$$V_{xxy} = \langle x|xy\rangle_{23} = -S'\left[\frac{1}{3}\eta(pd\sigma) + \frac{1}{3\sqrt{3}}\eta(pd\pi)\right] \quad (\text{A28})$$

$$V_{xyz} = \langle x|yz\rangle_{23} = S'\left[-\frac{1}{3}\eta(pd\sigma) + \frac{2}{3\sqrt{3}}\eta(pd\pi)\right] \quad (\text{A29})$$

$$V_{xd1} = \langle x|x^2 - y^2\rangle_{23} = \frac{1}{\sqrt{3}}S'\eta(pd\pi) \quad (\text{A30})$$

$$V_{xd2} = \langle x|3z^2 - r^2\rangle_{23} = -\frac{1}{3}S'\eta(pd\pi) \quad (\text{A31})$$

$$V_{zd2} = \langle z|3z^2 - r^2\rangle_{23} = \frac{2}{3}S'\eta(pd\pi) \quad (\text{A32})$$

$$S = \frac{\hbar^2}{md_{12}^2} \quad (\text{A33})$$

$$S' = S\left(\frac{r_d}{d_{12}}\right)^{3/2} \quad (\text{A34})$$

m = masa del electrón, $d_{12} = a\sqrt{3}/4$ = separación entre los átomos 1 y 2, r_d = radio efectivo de orbitales d del Cu. Los valores de $\eta(l'l'n)$ se encuentran en las Tablas III y IV.

1. G. Razzi and L. Peraldo Bicelli, *Solar Cells* **32** (1991) 283.
2. D. Haneman, *CRC Critical Reviews in Solid State and Materials Science* **14** (1988) 377.
3. A. Rockett and R.W. Birkmire, *J. Appl. Phys.* **70** (1991) R81.
4. W.H. Bloss, F. Pfisterer, and H.P. Hertlein, *Photovoltaics: Solar Electricity*, (World Solar Summit-Unesco, Paris, 1993).
5. J. Hedstrom *et al.*, *Proc. 23rd IEEE Photovoltaic Specialist Conference*, (Louisville, KY, IEEE, 1993) 364.
6. M.A. Contreras *et al.*, *Progress in Photovoltaic Research and Applications* **2** (1994) 287.
7. J.C. Slater and G.F. Koster, *Physical Review* **94** (1954) 1498.
8. F. García-Moliner and R. Velasco, *Physica Scripta* **34** (1986) 257.
9. C. Quintanar, R. Baquero, V. Velasco, and F. García-Moliner, *Rev. Mex. Fís.* **37** (1991) 503.
10. R. Baquero y A. Noguera, *Rev. Méx. Fís.* **35** (1989) 638.
11. D.H. Lee and J.D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* **23** (1981) 4997.
12. M.P. López-Sancho, J.M. López-Sancho, and J. Rubio, *J. Phys. F* **14** (1984) 1205.
13. M.P. López-Sancho and J.M. López-Sancho, *J. Phys. F* **15** (1985) 855.
14. R. Baquero, *ICTP-Preprint IC/88/185*. (Unpublished).
15. R. Baquero, L. Quiroga, and A. Camacho, *Can. J. Phys.* **67** (1989) 841.
16. R. Baquero, A. Noguera, A. Camacho, and L. Quiroga, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 7006.
17. L. Keldysh, *Sov. Phys. JETP* **20** (1965) 1018.
18. A. Camacho, D. Olguín, and R. Baquero, *Rev. Col. Fís.* **27** (1995) 611.
19. F.A.P. Blom, *Phys. Rev. B* **32** (1985) 2334.
20. J.E. Jaffe and Alex Zunger, *Phys. Rev. B* **28** (1983) 5822.
21. J.E. Jaffe and Alex Zunger, *Phys. Rev. B* **29** (1984) 1882.
22. D. Niles and H. Höchst, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 1492.
23. K.U. Gawlik *et al.*, *Acta. Phys. Pol. A* **82** (1992) 355.
24. D. Olguín and R. Baquero, *Phys. Rev. B.* **50** (1994) 1980.
25. D. Olguín and R. Baquero, *Phys. Rev. B.* **51** (1995) 1689.
26. C.V. de Álvarez and M.L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **30** (1973) 979.
27. J.A. Rodríguez, L. Quiroga, A. Camacho y R. Baquero, *Rev. Col. Fís.* **26** (1994) 33.
28. J.A. Rodríguez, L. Quiroga, A. Camacho y R. Baquero, *Rev. Col. Fís.* **27** (1995) 491.
29. J.A. Rodríguez, L. Quiroga, A. Camacho, and R. Baquero, *Brazilian J. Phys.* **26** (1996) 274.
30. J.A. Rodríguez, L. Quiroga, A. Camacho, and R. Baquero, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 1555.
31. J.A. Rodríguez, Tesis Doctoral, Depto. de Física, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, (1999)
32. G.L. Bir and G. E. Pikus, *Symmetry and Strain-Induced effects in Semiconductors*, Translated from Russian by P. Shelmitz. (John Wiley and Sons, New York, USA, 1974).
33. W.A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids*, (Dover Publications, Inc., New York, 1989).
34. K. Yoodee, J.C. Woolley, and V. Sa-Yakanit, *Phys. Rev. B* **30** (1984) 5904.
35. D.A. Papaconstantopoulos *Handbook of the Band Structure of Elemental Solids*, (Plenum Press, New York, 1986).
36. S.L. Cunningham, *Phys. Rev.* **10** (1974) 4988.
37. Nelson *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **62** (1993) 2557.
38. S. Wei and A. Zunger, *Appl. Phys. Lett.* **63** (1993) 2549.
39. A. Niemegeers, M. Burgelman, and A. De Vos, *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995) 843.
40. Y. Hashimoto, K. Takeuchi, and K. Ito, *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995) 980.