



CARTA DE AUTORIZACIÓN

CÓDIGO

AP-BIB-FO-06

VERSIÓN

1

VIGENCIA

2014

PÁGINA

1 de 1

Neiva, 06 de abril de 2018

Señores

CENTRO DE INFORMACIÓN Y DOCUMENTACIÓN  
UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA  
Ciudad

El suscrito:

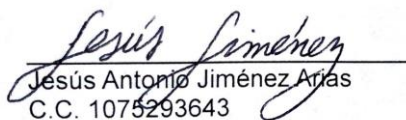
Jesús Antonio Jiménez Arias, con C.C. No. 1075293643, autor de la tesis y/o trabajo de grado titulado **Estudio de propiedades electrónicas de la calcopirita  $CuIn_{1-x}Al_xTe_2$**  presentado y aprobado en el año 2018 como requisito para optar al título de Físico;

Autorizo al CENTRO DE INFORMACIÓN Y DOCUMENTACIÓN de la Universidad Surcolombiana para que con fines académicos, muestre al país y el exterior la producción intelectual de la Universidad Surcolombiana, a través de la visibilidad de su contenido de la siguiente manera:

- Los usuarios puedan consultar el contenido de este trabajo de grado en los sitios web que administra la Universidad, en bases de datos, repositorio digital, catálogos y en otros sitios web, redes y sistemas de información nacionales e internacionales “open access” y en las redes de información con las cuales tenga convenio la Institución.
- Permita la consulta, la reproducción y préstamo a los usuarios interesados en el contenido de este trabajo, para todos los usos que tengan finalidad académica, ya sea en formato Cd-Rom o digital desde internet, intranet, etc., y en general para cualquier formato conocido o por conocer, dentro de los términos establecidos en la Ley 23 de 1982, Ley 44 de 1993, Decisión Andina 351 de 1993, Decreto 460 de 1995 y demás normas generales sobre la materia.
- Continúo conservando los correspondientes derechos sin modificación o restricción alguna; puesto que de acuerdo con la legislación colombiana aplicable, el presente es un acuerdo jurídico que en ningún caso conlleva la enajenación del derecho de autor y sus conexos.

De conformidad con lo establecido en el artículo 30 de la Ley 23 de 1982 y el artículo 11 de la Decisión Andina 351 de 1993, “Los derechos morales sobre el trabajo son propiedad de los autores” , los cuales son irrenunciables, imprescriptibles, inembargables e inalienables.

EL AUTOR/ESTUDIANTE:

  
Jesús Antonio Jiménez Arias  
C.C. 1075293643

Vigilada Mineducación



TÍTULO COMPLETO DEL TRABAJO: Estudio de propiedades electrónicas de la calcopirita  
 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Te}_2$

AUTOR O AUTORES:

Primero y Segundo Apellido	Primero y Segundo Nombre
Jesús Antonio	Jiménez Arias

DIRECTOR Y CODIRECTOR TESIS:

Primero y Segundo Apellido	Primero y Segundo Nombre
Diego Alejandro	Rasero Causil

PARA OPTAR AL TÍTULO DE: Físico

FACULTAD: Ciencias Exactas y Naturales

PROGRAMA O POSGRADO: Física

CIUDAD: Neiva

AÑO DE PRESENTACIÓN: 2018

NÚMERO DE PÁGINAS: 69

TIPO DE ILUSTRACIONES (Marcar con una X):

Diagramas\_\_\_ Fotografías\_\_\_ Grabaciones en discos\_\_\_ Ilustraciones en general X Grabados\_\_\_  
Láminas\_\_\_ Litografías\_\_\_ Mapas\_\_\_ Música impresa\_\_\_ Planos\_\_\_ Retratos\_\_\_ Sin ilustraciones\_\_\_ Tablas  
o Cuadros X

SOFTWARE requerido y/o especializado para la lectura del documento:

No se hace necesario un software especializado

MATERIAL ANEXO:

Ninguno

PREMIO O DISTINCIÓN (En caso de ser LAUREADAS o Meritoria):

No Aplica



PALABRAS CLAVES EN ESPAÑOL E INGLÉS:

<u>Español</u>	<u>Inglés</u>
1. <u>Calcopiritas</u>	<u>Chalcopyrite</u>
2. <u>Tight-Binding</u>	<u>Tight-Binding</u>
3. <u>Virtual Crystal Aproximation</u>	<u>Virtual Crystal Aproximation</u>
4. <u>Estructura de banda electrónica</u>	<u>Electronic band structure</u>
5. <u>Densidad de Estados</u>	<u>Density of States</u>
6. <u>CuIn<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>Te<sub>2</sub></u>	<u>CuIn<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>Te<sub>2</sub></u>

RESUMEN DEL CONTENIDO: (Máximo 250 palabras)

El bajo índice  $v = \text{Eficiencia/Costo}$  de producción de las celdas solares ha incentivado la investigación de nuevos materiales que las constituyen. Un ejemplo de ello, son las celdas solares formadas por la mezcla de los materiales orgánicos P3HT y PCBM que al introducirle la calcopirita  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ , presenta mejoras en sus propiedades Físicas. Estos resultados motivan a preguntarse si otras calcopiritas presentarán el mismo comportamiento. En este Trabajo de Grado reportamos un estudio de las propiedades electrónicas de la calcopirita  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Te}_2$  mediante el método Tight-Binding (TB), la Virtual Crystal Aproximation (VCA) y la función de Green para diferentes valores de la concentración  $x$ , considerando el caso ideal y con distorsiones. Se determinaron los parámetros TB y VCA, que permiten el mejor ajuste de los resultados teóricos a la curva experimental  $E_g$  como función de  $x$ . A continuación, calculamos la estructura de bandas de energía para cada caso obteniendo que este material es un semiconductor directo en  $\Gamma$ , para todas las concentraciones. La densidad de estados totales, reafirma el comportamiento presentado en la estructura de bandas haciendo coherente los resultados obtenidos. También, se llevaron a cabo las discriminaciones de orbitales en las bandas y en las densidades de estados, hallándose orbitales  $s - \text{Cu}$ ,  $s - (\text{In}, \text{Al})$ ,  $s - \text{Te}$  y  $p - \text{Te}$ , en la parte inferior de la banda de conducción, indicando la formación de un enlace entre los cationes y el anión que explicaría la estabilidad química del compuesto a iluminaciones fuertes y temperaturas altas convirtiéndolo un material útil para implementarse en paneles solares.

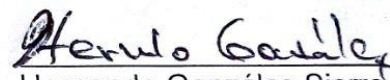



**ABSTRACT:** (Máximo 250 palabras)

The low index  $v = \text{Efficiency} / \text{Cost of production}$  of the solar cells has stimulated the investigation of new materials that constitute them. An example of this is the solar cells formed by the mixture of the organic materials P3HT and PCBM that when introducing the chalcopyrite  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ , presents improvements in its physical properties. These results motivate us to ask ourselves if other chalcopyrites will exhibit the same behavior. In this Degree Work we report a study of the electronic properties of the chalcopyrite  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Te}_2$  using the Tight-Binding (TB) method, the Virtual Crystal Approximation (VCA) and the Green function for different values of the concentration  $x$ , considering the ideal case and with distortions. The TB and VCA parameters were determined, which allow the best adjustment of the theoretical results to the experimental curve  $E_g$  as a function of  $x$ . Next, we calculate the structure of energy bands for each case, obtaining that this material is a direct semiconductor in  $\Gamma$ , for all concentrations. The density of total states, reaffirms the behavior presented in the band structure making the obtained results coherent. Also, discriminations of orbitals in the bands and in the densities of states were carried out, finding  $s - \text{Cu}$ ,  $s - (\text{In}, \text{Al})$ ,  $s - \text{Te}$  y  $p - \text{Te}$  orbitals in the lower part of the band conduction, indicating the formation of a bond between the cations and the anion that would explain the chemical stability of the compound to strong illuminations and high temperatures, making it a useful material to be implemented in solar panels.

APROBACION DE LA TESIS

  
Carlos Eduardo Cuellar Santanilla  
Jurado

  
Hernando González Sierra  
Jurado

  
Ana Lilia Bernal Esteban  
Presidente Jurado

Vigilada mieducación





**Universidad Surcolombiana**  
Departamento de Ciencias Naturales  
*Sede Neiva*

Estudio de Propiedades Electrónicas de la  
Calcopirita  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Te}_2$

Jesús Antonio Jiménez Arias

**Universidad Surcolombiana**  
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales  
Departamento de Ciencias Naturales  
Sede Neiva

Estudio de Propiedades Electrónicas de la  
Calcopirita  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Te}_2$

**Trabajo de Grado**

Requisito parcial para optar al título de Físico

Presentado por el estudiante  
**Jesús Antonio Jiménez Arias**

Código: 20121109164

Director  
M.Sc. Diego Alejandro Rasero Causil

29 de marzo de 2018

Página de aceptación  
Este Trabajo de Grado cumple con los requisitos exigidos por la  
Universidad Surcolombiana  
para otorgar el título de  
FÍSICO

## **Director**

---

**M.Sc. Diego Alejandro Rasero Causil**  
Departamento de Ciencias Naturales, Universidad Surcolombiana

## **Jurados**

---

**M.Sc. Carlos Eduardo Cuellar Santanilla**  
Departamento de Ciencias Naturales, Universidad Surcolombiana

---

**Ph.D. Hernando González Sierra**  
Departamento de Ciencias Naturales, Universidad Surcolombiana

Dedico este Trabajo de Grado a mis padres, abuelos,  
familia y amigos que sin su apoyo, no hubiera  
podido alcanzar cada logro en mi formación  
como profesional.

## Agradecimientos

*Quiero agradecer primero a Dios por darme salud, sabiduría y disciplina al querer convertir un simple deseo en realidad.*

*A mis abuelos María Alvina Barreiro (Q.E.P.D.), Gabriel Arias (Q.E.P.D.) y Alicia Ninco por enseñarme la importancia del aprendizaje para alcanzar mis metas y ser alguien en la vida.*

*A mi madre Miriam Arias Barreiro por inculcarme el valor de la disciplina durante mi formación como persona, apoyarme en cada momento que la necesite y ser un modelo a seguir.*

*A mi padre Jesús Antonio Jiménez Ninco por apoyarme en cada decisión que tome durante mis estudios.*

*Al docente M.Sc. Diego Alejandro Rasero Causil por su dedicación en el transcurso de la realización de este Trabajo de Grado.*

*A mi familia y amigos que colocaron su granito de arena en el transcurso de estos años y que hicieron posible este Trabajo de Grado en Física.*

*A los docentes del Programa de Física de la Universidad Surcolombiana por su labor realizada al formarme como profesional.*

*A la Universidad Surcolombiana por la Financiación de este proyecto mediante la Vicerrectoría de Investigación y Proyección Social.*

# Índice General

<b>1. Introducción</b> .....	12
<b>2. Estado Actual y Antecedentes</b> .....	17
2.1 El $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Te}_2$ .....	20
<b>3. Teoría</b> .....	22
3.1 Modelo <i>Tight-Binding</i> para calcopiritas .....	22
3.2 Aproximación VCA .....	23
3.3 Comportamiento de la constante de red, $u$ y $\eta$ con $x$ .....	25
3.4 Función de Green y Densidad de Estados .....	28
<b>4. Resultados y Análisis</b> .....	29
4.1 Los parámetros de la aproximación VCA .....	29
4.2 Relaciones de dispersión .....	31
4.3 Estructuras de Bandas Discriminandas .....	35
4.4 Densidades de Estados .....	37
4.5 Densidades de Estados Discriminada .....	39
<b>5. Recapitulación y Conclusiones</b> .....	42
<b>Apéndice</b> .....	44
I Relación de Dispersión Ideal .....	45
II Evolución de la Relación de Dispersión Discriminada con $x$ .....	46
III Densidad de Estados .....	62
IV Evolución de la Densidad de Estados Discriminada con $x$ .....	64
<b>Referencias</b> .....	66



# Índice de Tablas

1.1 Posiciones de átomos en la celda unitaria . . . . .	14
1.2 Coordenadas de puntos de alta simetría de la Primera Zona de Brillouin (PZB) de las calcopiritas . . . . .	15
1.3 Valores de las distorsiones ( $u, \eta$ ) para los materiales $\text{CuInTe}_2$ y $\text{CuAlTe}_2$ . . . . .	16
4.1 Comparación de nuestros valores de $E_g$ (en $eV$ ) del compuesto $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Te}_2$ con otros reportes teóricos. . . . .	35

# Índice de Figuras

1.1	Gráfica de la Estructura Cristalina del $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Te}_2$ . . . . .	14
1.2	Primera Zona de Brillouin (PZB) del compuesto $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Te}_2$ . . . . .	15
2.1	Relación de dispersión del material $\text{CuInTe}_2$ para el volumen ideal . . . . .	18
2.2	Relación de dispersión del material $\text{CuAlTe}_2$ para el volumen ideal . . . . .	19
2.3	Gap de energías del $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Te}_2$ en función de $x$ . . . . .	21
3.1	Variación de la constante de red $a$ en función de $x$ . . . . .	26
3.2	Variación de las distorsiones $u$ y $\eta$ en función de $x$ . . . . .	27
3.3	Variación de los enlaces catión-anión en función de $x$ . . . . .	27
4.1	Resultados del Gap en función de la concentración $x$ . . . . .	30
4.2	Relación de dispersión por caminos de alta simetría de la PZB del compuesto $\text{CuAlTe}_2$	31
4.3	Bandas de energía a lo largo del camino Z- $\Gamma$ -X de la PZB para el caso ideal y con distorsiones . . . . .	33
4.4	Dependencia del ancho de banda de algunas franjas de energía con la concentración $x$ .	34
4.5	Discriminación de las bandas de energías según los orbitales usados en la base . . . . .	36
4.6	Comparación entre las DOS totales para el caso ideal . . . . .	38
4.7	Efecto de las distorsiones ( $\eta, u$ ) sobre las DOS totales para $x = 0.6$ . . . . .	39
4.8	Densidad de estados discriminada para $x = 0.6$ teniendo en cuenta las distorsiones en el material $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Te}_2$ . . . . .	40
A.1	Bandas de energía a lo largo del camino Z- $\Gamma$ -X de la PZB para el caso ideal . . . . .	45
A.2	Evolución de las bandas discriminadas de los orbitales $s$ -Cu con $x$ para el caso ideal .	46
A.3	Evolución de las bandas discriminadas de los orbitales $s$ -Cu con $x$ para el caso con distorsiones . . . . .	47
A.4	Evolución de las bandas discriminadas de los orbitales $p$ -Cu con $x$ para el caso ideal .	48
A.5	Evolución de las bandas discriminadas de los orbitales $p$ -Cu con $x$ para el caso con distorsiones . . . . .	49
A.6	Evolución de las bandas discriminadas de los orbitales $t$ -Cu con $x$ para el caso ideal .	50
A.7	Evolución de las bandas discriminadas de los orbitales $t$ -Cu con $x$ para el caso con distorsiones . . . . .	51
A.8	Evolución de las bandas discriminadas de los orbitales $e$ -Cu con $x$ para el caso ideal .	52
A.9	Evolución de las bandas discriminadas de los orbitales $e$ -Cu con $x$ para el caso con distorsiones . . . . .	53
A.10	Evolución de las bandas discriminadas de los orbitales $s$ -(In, Al) con $x$ para el caso ideal	54
A.11	Evolución de las bandas discriminadas de los orbitales $s$ -(In, Al) con $x$ para el caso con distorsiones . . . . .	55

---

A.12 Evolución de las bandas discriminadas de los orbitales $p$ -(In, Al) con $x$ para el caso ideal . . . . .	56
A.13 Evolución de las bandas discriminadas de los orbitales $p$ -(In, Al) con $x$ para el caso con distorsiones . . . . .	57
A.14 Evolución de las bandas discriminadas de los orbitales $s$ -Te con $x$ para el caso ideal . .	58
A.15 Evolución de las bandas discriminadas de los orbitales $s$ -Te con $x$ para el caso con distorsiones . . . . .	59
A.16 Evolución de las bandas discriminadas de los orbitales $p$ -Te con $x$ para el caso ideal .	60
A.17 Evolución de las bandas discriminadas de los orbitales $p$ -Te con $x$ para el caso con distorsiones . . . . .	61
A.18 Densidad de estados totales en función de la energía para diferentes concentraciones $x$ para el caso ideal . . . . .	62
A.19 Efecto de las distorsiones sobre la DOS total para diferentes concentraciones de Al . .	63
A.20 Discriminación de la densidad de estados para diferentes concentraciones $x$ para el caso idea . . . . .	64
A.21 Discriminación de la densidad de estados para diferentes concentraciones $x$ para el caso con distorsiones . . . . .	65

# Resumen

Los paneles que se están comercializando tienen el problema de que su índice  $v = \text{eficiencia}/\text{costo de producción}$  es bajo, una solución a ello se ha estado investigando en la ciencia de los materiales a través de estudios teóricos y experimentales combinando materiales orgánicos (polímeros de fullerenos) y no orgánicos (CdS, CdSe y  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ) [1] obteniendo altos valores de  $v$ . Estos resultados motivan a preguntarse si otras calcopiritas presentaran el mismo comportamiento.

En este Trabajo de Grado se hace un estudio de las propiedades electrónicas de la calcopirita  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Te}_2$ , lo que nos permite indagar si es un compuesto adecuado para la fabricación de paneles solares. Primero, se tomó los resultados experimentales que relacionan la brecha de energía con la concentración  $x$  reportados por Álvarez García [2] para realizar un ajuste de los parámetros de la teoría *Virtual Crystal Approximation* (VCA) que nos permitiera hallar la curva teoría de la brecha de energía prohibida en función de la concentración en el marco de la teoría *Tight-Binding* (TB)[3]. Después, usando estos parámetros, elaboramos las gráficas de las relaciones de dispersión (energía contra vector de onda  $\vec{k}$ ) para las diferentes concentraciones de  $x$ , comparamos nuestros resultados para  $x = 0.0$  y  $x = 1.0$  con los reportados por Jaffe [4] y Honeyman [5]. Para las concentraciones  $x = 0.2 - 0.8$  no existen resultados teóricos reportados y nuestro trabajo aporta un nuevo conocimiento científico. A continuación, se determinaron los caracteres de las bandas y las densidades de estados (DOS) totales y parciales de acuerdo a los orbitales usados en la base en la que se construyó la matriz Hamiltoniana.

Del estudio de la relación de dispersión se infiere el rango de energías que un electrón puede tener dentro del sólido. El comportamiento de las bandas depende fuertemente de la concentración de Al en  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Te}_2$ . El compuesto es un semiconductor directo en  $\Gamma$  para todos los valores de la concentración, tanto para el caso ideal como cuando se considera las distorsiones. La consideración del caso ideal y con distorsiones, permite diferenciar los efectos de  $\eta$  y  $u$  sobre las propiedades electrónicas del material.

Del estudio de las densidades de estados (DOS) discriminadas se examina principalmente los orbitales que contribuyen de forma mayoritaria a la DOS total en las diferentes regiones de energías. En la franja comprendida entre  $\sim -12$  eV y  $\sim -9$  eV hay presencia de forma dominante por orbitales  $s\text{-Te}$ ; en la franja entre  $\sim -9$  eV y  $\sim -5$  eV por orbitales  $d\text{-Cu}$ ; en la franja entre  $\sim -5$  eV y  $\sim 4$  eV por orbitales  $p\text{-Te}$ ; en la franja entre  $\sim 4$  eV y  $\sim 6$  eV, de casi igual manera, por orbitales  $s\text{-(In, Al)}$  y  $p\text{-Te}$ ; en la franja entre  $\sim 6$  eV y  $\sim 9$  eV por orbitales  $p\text{-(In, Al)}$  y en la franja entre  $\sim 9$  eV y  $\sim 12$  eV por los orbitales  $p\text{-Cu}$ . Los orbitales  $s\text{-Cu}$ , aunque no se presentan de igual manera en las distintas franjas como lo hacen los demás orbitales, si contribuyen en la creación los posibles enlaces entre los cationes (Cu y (In, Al)) y los aniones (Te).

Los resultados obtenidos del estudio electrónico de la calcopirita  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Te}_2$  son novedosos y proporcionan avances en el conocimiento de este material de interés tecnológico en el campo de la conversión fotovoltaica de energía.

## Capítulo 1

# Introducción

En la actualidad, tras muchos años de uso de métodos de obtención de energía eléctrica poco amigables con los ecosistemas del planeta, se ha hecho necesaria la búsqueda de una forma de producción de electricidad sin tener un gran impacto en el medio ambiente; las fuentes de energías tradicionales, mayormente de origen fósil (carbón, petróleo, gas natural, etc.), están dejando residuos de gases de efecto invernadero en la atmósfera produciendo una elevación en la temperatura del planeta, este fenómeno se conoce como Calentamiento Global (CG); el CG es un tema tan serio que involucró en el año 2015 la firma de un acuerdo de los países asistentes a la vigésima primera conferencia internacional sobre cambio climático en donde se comprometieron en invertir parte de su presupuesto para el estudio de economías bajas en carbono y así poder mitigar el CG. Lo anterior ha incentivado la investigación de energías renovables (la energía eólica, la energía mareo-motriz, la energía termo solar, la energía fotovoltaica, etc.), las cuales son fuente más amigable con el medio ambiente que las de origen fósil.

La energía renovable que está en gran auge por tener una fuente ilimitada de poder, ser de libre acceso, producir bajos niveles de contaminación al medio ambiente y que puede ser hallada en casi cualquier sitio del planeta durante gran parte del año es la fotovoltaica. El generador de ella son celdas compuestas de diodos hechos por contacto de dos materiales diferentes entre sí o por diodos de un sólo material denominadas celdas solares. Un problema de las celdas solares es su bajo índice  $v = \text{eficiencia}/\text{costo de producción}$  lo que afecta la comercialización de ellas para el uso cotidiano. Algunos ejemplos de éllo son las celdas basadas en silicio monocristalino, policristalino y amorfos. Las celdas monocristalinas presentan una eficiencia de  $\approx 23.5\%$  con un alto costo de fabricación [6], las celdas policristalina una eficiencia de  $\approx 15\%$  con un bajo costo de fabricación [7] y las celdas amorfas una eficiencia de  $\approx 2.4\%$  con un bajo costo de fabricación [8]. Esto afecta de forma negativa a  $v$ , creando la necesidad de investigar nuevas celdas con una alta eficiencia y un bajo costo de producción.

Se han estado estudiando compuestos inorgánicas como el  $\text{CuInS}_2$  dando una eficiencia entre el  $27\%$  y el  $32\%$  [9], el  $\text{InAs}$  [10] y el  $\text{CuInSe}_2$  [11] que presentan BandGap más angosto y una alta movilidad de portadores de carga comparada con silicio amorfo, que en el mejor de los casos, logra un BandGap de  $1.12 \text{ eV}$  [12] y, de forma más reciente, materiales orgánicos basados en la mezcla del polímero poli-(3-hexiltiofeno) (P3HT) y del fullereno metil éster del ácido fenil- $\text{C}_{61}$ -butírico (PCBM) [13] que presentan bajos costos de producción y una mayor flexibilidad y ligereza comparada con los compuestos inorganicos .



Para el caso de compuestos orgánicos, el P3HT mezclado con PCBM da un polímero conjugado absorbente utilizado comúnmente en células solares de polímero-fullereno BHJ con una banda prohibida de aproximadamente 2.1 eV y una absorción para longitudes de onda no mayores a 590nm. Además, la movilidad del portador de P3HT es del orden de  $10^{-3} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ , lo que conducirá a numerosas recombinaciones de portadores en la capa activa del P3HT:PCBM. Para mejorar las propiedades del P3HT:PCBM, un compuesto inorgánico como el  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  fue introducido en él al poseer una buena conductividad que depende de su estequiometría y puede variarse fácilmente en los procesos de síntesis de acuerdo con el diseño de la celda solar[14].

La calcopirita cuaternaria  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ , además de los estudios reportados por Haneman *et al.* [15], por Nadenau [16], por Rasero *et al.* [17], por Suárez [18] y los efectos sobre la unión P3HT:PCBM, ha mostrado un incremento en el índice  $n$  al ser combinada con compuestos inorgánicos [1, 19, 20] y un considerablemente alto coeficiente de absorción cuando  $x = 0.0$  ( $\text{CuInSe}_2$ )[21], que es incluso mas alto que el del  $\text{CuInS}_2$  [22], dando una idea de las posibles ventajas de estudiar otros compuestos tipo calcopirita para su futura implementación en el área de energía fotovoltaica.

Un compuesto prometedor con la necesidad de realizar un estudio teórico sobre sus propiedades electrónicas es la calcopirita cuaternaria  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Te}_2$ . Se han reportado resultados del cálculo de las estructuras electrónicas y densidades de estados en el volumen del  $\text{CuInTe}_2$  ( $x = 0.0$ ) y del  $\text{CuAlTe}_2$  ( $x = 1.0$ ) usando el método FP-LAPW dentro de la teoría DFT [23, 24, 25]. Un método para empezar a reportar en la literatura resultados para valores intermedios de concentración de aluminio con una aproximación aceptable de los estados electrónicos es mediante *Tight-Binding*. En este Trabajo de Grado se va a realizar tal estudio para aportar nuevo conocimiento acerca de las bandas de este material.

El  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Te}_2$  (CIAT) es un material que tiene un gran potencial tecnológico para implementación de fotodetectores y el cual lleva más de 40 años estudiándose sus propiedades eléctricas y térmicas para las concentración de  $x = 0.0$  ( $\text{CuInTe}_2$ ) [26, 27, 28] y  $x = 1.0$  ( $\text{CuAlTe}_2$ ) [29, 30, 31]. Se propuso estudiar de forma teórica sus propiedades eléctricas para los valores intermedios  $x = 0.2, 0.4, 0.6$  y  $0.8$  junto con sus valores extremos  $x = 0.0$  y  $x = 1.0$  de concentración para proporcionar nuevos estudios.

Las aleaciones  $\text{CuInTe}_2$ ,  $\text{CuAlTe}_2$  y  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Te}_2$  cristalizan en la estructura que se muestra en la Figura 1.1(a). La red de Bravais es la red tetragonal centrada en el cuerpo. En el caso del  $\text{CuInTe}_2$  las constantes de red son  $a = 6.167 \text{Å}$  y  $c = 12.340 \text{Å}$  [4] y para el  $\text{CuAlTe}_2$  son  $a = 5.964 \text{Å}$  y  $c = 11.780 \text{Å}$  [4].

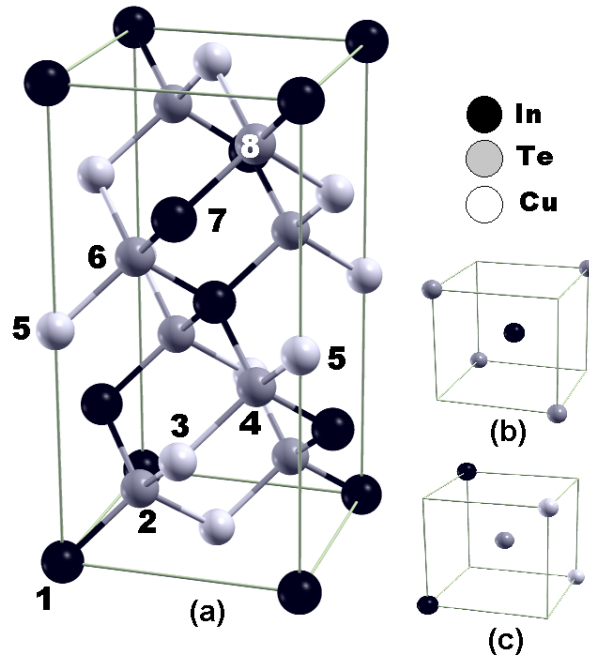


Figura 1.1 (a) Estructura cristalina de la calcopirita. En (b) y (c) se resalta la coordinación tetraédrica de los cationes y aniones al estar limitado por cuatro átomos de la clase contraria.

No.	Átomo	Posición
1	(In, Al)	$(0,0,0)a$
2	Te	$\left(\frac{1}{2}-u, \frac{1}{4}, \frac{\eta}{4}\right)a$
3	Cu	$\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{\eta}{2}\right)a$
4	Te	$\left(\frac{3}{4}, u, \frac{3\eta}{4}\right)a$
5	Cu	$(0,0,\eta)a$
6	Te	$\left(u, \frac{1}{4}, \frac{5\eta}{4}\right)a$
7	(In, Al)	$\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{3\eta}{2}\right)a$
8	Te	$\left(\frac{3}{4}, \frac{1}{2}-u, \frac{7\eta}{4}\right)a$

Tabla 1.1 Posición de los átomos de  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Te}_2$  en la celda unitaria.  $u$  es la distorsión aniónica o desplazamiento aniónico y  $\eta$  es la distorsión tetragonal.

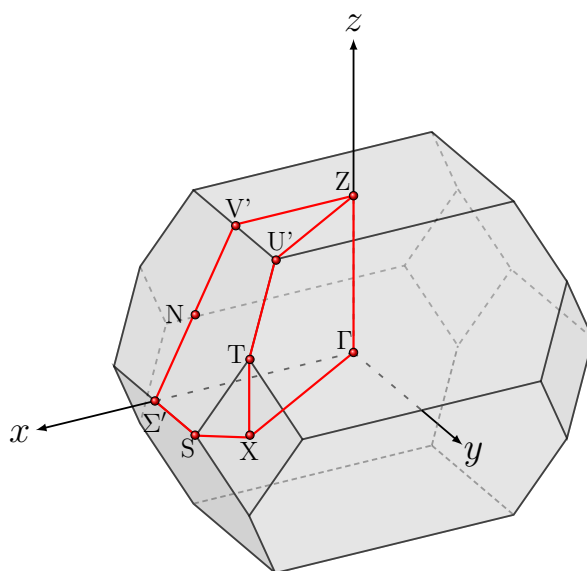


Figura 1.2 Primera Zona de Brillouin (PZB) del compuesto  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Te}_2$

Punto	Coordenadas en unidad $\frac{\pi}{a}$
$\Gamma$	$(0, 0, 0)$
X	$(1, 1, 0)$
Z	$\left(0, 0, \frac{1}{\eta}\right)$
N	$\left(1, 0, \frac{1}{2\eta}\right)$
$V'$	$\left(\frac{3}{4}, 0, \frac{1}{\eta}\right)$
$\Sigma'$	$\left(\frac{5}{4}, 0, 0\right)$
S	$\left(\frac{5}{4}, \frac{3}{4}, 0\right)$
$U'$	$\left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{\eta}\right)$
T	$\left(1, 1, \frac{1}{2\eta}\right)$

Tabla 1.2 Coordenadas de puntos de alta simetría de la Primera Zona de Brillouin (PZB) de las calcopiritas

<b>Material</b>	$u$	$\eta$
CuInTe <sub>2</sub>	0.225	1.000
CuAlTe <sub>2</sub>	0.250	0.987

Tabla 1.3 Valores de las distorsiones ( $u, \eta$ ) para los materiales CuInTe<sub>2</sub> y CuAlTe<sub>2</sub>

Para el caso ideal, esta estructura calcopirita satisface que cada anión (Te) está en el centro de un tetraedro enlazado con 2 átomos de cada catión (Cu y(In, Al)) y a su vez, cada catión está en coordinación tetraédrica con cuatro aniones como se observa en las figuras 1.1(b) y 1.1(c), junto con la condición  $c = 2a$ , indicando que la constante de red  $c$  es dos veces la constante de red  $a$ .

Para el caso más real, se cumple la misma distribución de la Figura 1.1(a) pero con la modificación en la posición de los cationes y los aniones al estar ligeramente desplazados del centro del tetraedro formado por cuatro átomos de la clase contraria, creando una diferencia entre la longitud del enlace Cobre-Teluro y la longitud del enlace Indio-Teluro . Además, la altura  $c$  deja de ser exactamente el doble del lado del cuadrado de la base  $a$  de la estructura. Estos efectos se conocen como distorsión aniónica o desplazamiento aniónico ( $u$ ) y distorsión tetragonal ( $\eta$ ) respectivamente. La definición de  $\eta$  es:

$$\eta = \frac{c}{2a} \quad (1.1)$$

Las posiciones de los átomos en la calcopirita se dan en la Tabla 1.1, donde se han usado los números de la Figura 1.1(a) para identificar a los átomos. Los valores de  $u$  y  $\eta$  para el CuInTe<sub>2</sub> y CuAlTe<sub>2</sub> reportados por Jaffe y Zunger [4] se disponen en la Tabla 1.3. En la Figura 1.2 se observa la Primera Zona de Brillouin (PZB) de la red tetragonal centrada en el cuerpo con algunos de sus caminos de alta simetría marcados en rojo. Las coordenadas de sus puntos especiales se dan en la Tabla 1.2.

El informe del Trabajo de Grado se organizó de la siguiente manera, en el Capítulo 2, se da a conocer el estado actual de investigaciones similares. A continuación, en el Capítulo 3, se da la descripción teórica del problema que se enfrentará en el presente trabajo y que consta fundamentalmente en calcular la estructura de bandas y la densidad de estados para la aleación CuIn<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>Te<sub>2</sub> para las concentraciones  $x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$  y  $1.0$  usando el método *Tight-Binding* en combinación con la aproximación de cristal virtual (VCA). En el Capítulo 4, se exponen los resultados de la estructura de bandas junto con la densidad de estados con su correspondiente discriminación de orbitales de la basa en cada banda y con el análisis de las mismas. Para finalmente, en Capítulo 5, presentar las conclusiones del estudio.

## Capítulo 2

# Estado Actual y Antecedentes

Los resultados obtenidos hasta el momento en la estructura de bandas se muestran en la Figura 2.1 según la construcción del Hamiltoniano de Rodríguez [3, 32]. En dicha figura aparecen las bandas electrónicas que se dibujan en el camino  $Z-\Gamma-X$  de la PZB (Figura 1.2). El método TB permite escoger orbitales atómicos de las capas más externas; en este caso se escogió una base de 42 elementos que corresponden a los ocho átomos de la celda unitaria. En esta base se trabajarán los orbitales  $s$ ,  $p$  y  $d$  para el Cu y orbitales  $s$  y  $p$  para los átomos de (In, Al) y Te. En particular, los estados que se incluirán son:

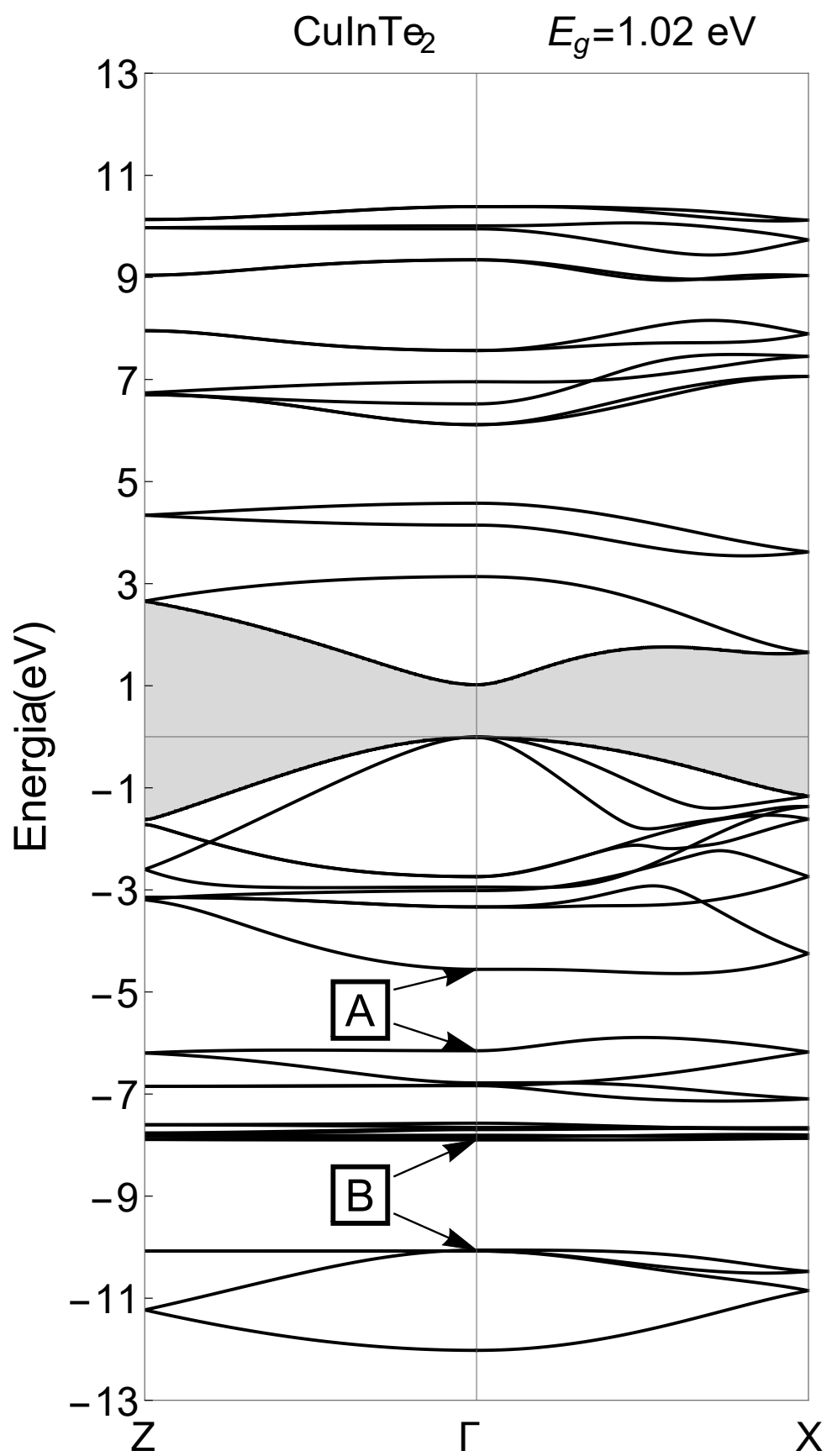
- Cu :  $3d^5, 4s^1, 3p^3$  (presente dos veces en la celda unitaria)
- (In, Al) :  $5s^1, 5p^3$  (presente dos veces en la celda unitaria)
- Te :  $4s^1, 4p^3$  (presente cuatro veces en la celda unitaria)

lo cual es: cinco estados  $d$ -Cu, un estado  $s$ -Cu, y tres estados  $p$ -Cu; un estado  $s$ -(In, Al) y tres estados  $p$ -(In, Al) y algo similar para el Te. Sumando esto nos da la dimensión de la base, que son 42:

$$\underbrace{(\overbrace{5 \times 2}^{d\text{-Cu}} + \overbrace{1 \times 2}^{s\text{-Cu}} + \overbrace{3 \times 2}^{p\text{-Cu}})}_{18 \text{ estados}} + \underbrace{(\overbrace{1 \times 2}^{s\text{-(In,Al)}} + \overbrace{3 \times 2}^{p\text{-(In,Al)}})}_{8 \text{ estados}} + \underbrace{(\overbrace{1 \times 4}^{s\text{-Te}} + \overbrace{3 \times 4}^{p\text{-Te}})}_{16 \text{ estados}} \quad (2.1)$$

Por tanto, la dimensión del Hamiltoniano será de  $42 \times 42$ . La notación (In, Al) denota un pseudoátomo, que será explicado en el Sección 3.2. Estos orbitales para la base del Hamiltoniano se escogieron teniendo en cuenta los estados base para los átomos:

- Cu : [Ar],  $3d^{10}, 4s^1$
- In: [Kr],  $4d^{10}, 5s^2, 5p^1$
- Te : [Kr],  $4d^{10}, 5s^2, 5p^4$

Figura 2.1 Relación de dispersión  $E$  vs  $\vec{k}$  del material  $\text{CuInTe}_2$  para el volumen ideal





En la Figura 2.1, las primeras 26 bandas (desde abajo hacia arriba) corresponden a la banda de valencia (BV). Esto porque el In tiene tres electrones de valencia, el Cu uno y cada Te tiene dos; también hay que considerar que como se incluyen orbitales  $d$ -Cu se deben sumar cinco electrones más, y adicionalmente se debe considerar que la molécula  $\text{CuInTe}_2$  está presente dos veces en la celda unitaria. Luego, tenemos:  $[3 + 1 + (2 \times 2) + 5] \times 2 = 26$  electrones que ocuparán las primeras 26 bandas y que conformarán la BV. Para la banda de conducción quedan  $42 - 26 = 16$  bandas; (el 42 proviene de la dimensión de la matriz Hamiltoniana considerada). En esta primera aproximación no se incluye la interacción spin-órbita ya que su efecto es pequeño para estos materiales.

De la Figura 2.1, se concluye que se trata de un semiconductor directo en  $\Gamma$  con una brecha de energías prohibidas de 1.02 eV. El Gap de energías prohibidas se marca con sombra.

En la Figura 2.2 se tienen las bandas del material  $\text{CuAlTe}_2$  con brecha de energías prohibidas de 2.06eV. Se ve que las bandas para los dos materiales  $\text{CuInTe}_2$  y  $\text{CuAlTe}_2$ , que se obtienen de la aleación  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Te}_2$  para  $x = 0.0$  y  $x = 1.0$ , se conocen sus parámetros *Tight-Binding*. Uno de los objetivos de la presente investigación es ajustar los parámetros *Tight-Binding* de un pseudo-átomo llamado (In, Al) (en el material  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Te}_2$ , esto es el fundamento de la aproximación VCA) y encontrar las estructuras electrónicas o bandas y las densidades de estados para la aleación  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Te}_2$  para varias concentraciones  $x$ , considerando la estructura cristalina ideal y con distorsiones.

## 2.1 El $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Te}_2$

El valor de la brecha de energía para varias concentraciones  $x$  de este material ha sido estudiado experimentalmente por Álvarez [2] y la cual es representada en la Figura 2.3. En dicha figura, la dependencia del valor del Gap es lineal con la composición química  $x$ . Este comportamiento es inusual, ya que al ser el compuesto  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Te}_2$  una calcopirita, se esperaría una dependencia cuadrática del Gap con  $x$  como la presente en la calcopirita  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  [17, 18]. En la sección 4.1, se observará que los resultados de la curva teórica del Gap (obtenido mediante la teoría TB) partiendo de esta dependencia lineal, darán una buena aproximación a la curva experimental reportada por Álvarez. La brecha de energías prohibidas puede hallarse en función de  $x$  como:

$$E_g(x) = 1.08846 + 0.96339x \quad (2.2)$$

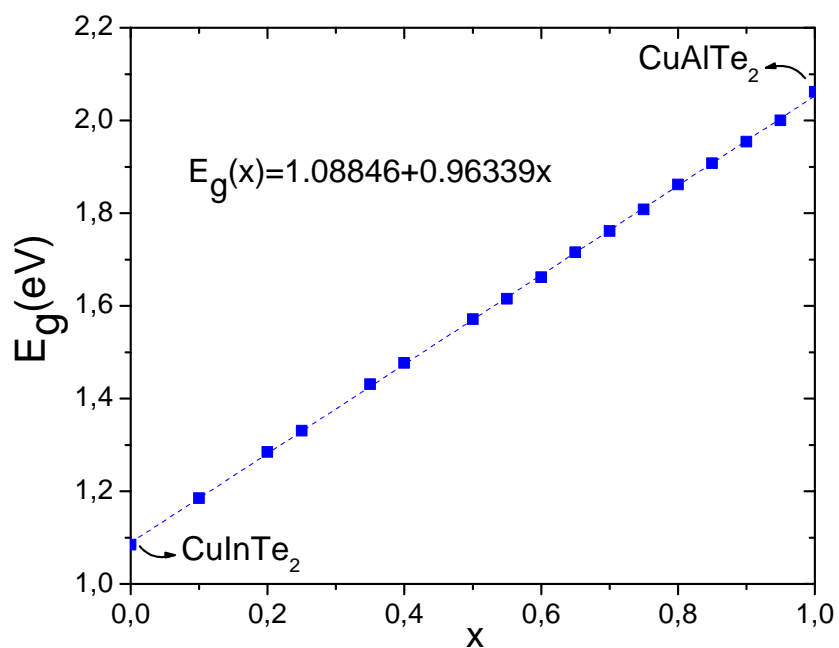


Figura 2.3 Gap de energías del  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Te}_2$  en función de  $x$ . Los cuadros son los resultados tomados de J. Álvarez [2] y la línea punteada es la línea tendencia con ecuación tipo lineal.

Este ajuste es completamente empírico y basado en los datos de mediciones experimentales.

En el presente trabajo vamos a basarnos en dicha gráfica experimental para determinar los parámetros VCA que reproduzcan esta dependencia. Con base en dichos parámetros se determinará la estructura de bandas del compuesto  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Te}_2$  para varias concentraciones  $x$

## Capítulo 3

# Teoría

El método empleado para el estudio de la calcopirita  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Te}_2$  fue el *Tight-Binding* de la investigación de Rodríguez [3] en combinación con la aproximación *Virtual Crystal Approximation*(VCA) modificada por Olgúin [33, 34]. La ventaja de estos métodos es que para realizar los cálculos se emplea poca memoria RAM. El principal cálculo computacional consiste en la determinación de los parámetros *Tight-Binding* del pseudo-átomo (In, Al) que permitan el mejor ajuste de los resultados teóricos  $E_g^{\text{TB}}$  de Álvarez [2] presentada en la Figura 2.3 . Para realizar el ajuste, se usó el método de minimización de Powell[35]. Usando los parámetros TB, se hallaron los valores propios del Hamiltoniano de la teoría *Tight-Binding* en función de  $\vec{k}$  para diferentes valores de la concentración de Al. El cálculo de los valores propios (valores de la energía) se realizó usando el método de Householder [36]. En lo concerniente al cálculo de las densidades de estados(DOS), se empleó la parte imaginaria de la función de Green [37] con el método de integración de Monte Carlo[38] .

### 3.1 Modelo *Tight-Binding* para calcopiritas

El Hamiltoniano del cristal perfecto se construye de acuerdo a la adecuación del modelo TB de Slater and Koster [39] para las calcopiritas hechas por Blom *et al.*[40], en el cual se emplea una base de funciones de Bloch  $\phi_{\rho}^{\xi}(\vec{k}, \vec{r})$  con:

$$\phi_{\rho}^{\xi}(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{\tau}} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{\tau} + \vec{d}_{\xi})} \Psi_{\rho}^{\xi}(\vec{r} - (\vec{\tau} + \vec{d}_{\xi})) \quad (3.1)$$

Donde  $\rho$  numera los orbitales cuánticos,  $\xi$  los átomos de la celda unitaria,  $\vec{d}_{\xi}$  es la posición del átomo  $\xi$  en la celda,  $\Psi_{\rho}^{\xi}$  son orbitales atómicos localizados y  $\vec{k}$  es un vector de onda tridimensional. La suma es sobre todos los  $N$  vectores de red  $\vec{\tau}$  dentro del volumen considerado. Se toman orbitales  $s$  y  $p$  tanto para el Indio y Aluminio como para el Telurio y  $s$ ,  $p$  y  $d$  para el Cobre; no se considera la interacción spin-órbita dado que ésta sólo es apreciable en átomos pesados, que no es el caso del material del presente trabajo. Los elementos matriciales del Hamiltoniano se construyen de la siguiente forma:

$$\int \phi_{\rho}^{\xi}(\vec{k}, \vec{r}) \hat{H} \phi_{\rho'}^{\xi'}(\vec{k}', \vec{r}') d^3 r = \delta_{\vec{k}, \vec{k}'} \sum_{\vec{d}_{\xi\xi'}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_{\xi\xi'}} \langle \rho | \rho' \rangle_{\vec{d}_{\xi\xi'}} = \mathcal{H}_{\rho\rho'}^{\xi\xi'} \quad (3.2)$$

Siendo  $\hat{H}$  el hamiltoniano, sus elementos matriciales son  $\mathcal{H}_{\rho\rho'}^{\xi\xi'}$  y

$$\langle \rho | \rho' \rangle_{\vec{d}_{\xi\xi'}} = \int \Psi_{\rho'}^{\xi'}(\vec{r}) \hat{H} \Psi_{\rho}^{\xi}(\vec{r} - \vec{d}_{\xi\xi'}) d^3 r = E_{\rho\rho'}^{\xi\xi'} \quad (3.3)$$

La suma en la expresión 3.2 se realiza exclusivamente sobre los átomos que son primeros vecinos.

La expresión 3.3 para el caso  $\xi' = \xi$  y  $\rho' = \rho$  se conoce como el parámetro *Tight-Binding* del átomo  $\xi$  (por ejemplo, el parámetro *Tight-Binding* del Cu sería  $\langle s|s \rangle_{55} = E_s^{\text{Cu}}$ , conocido como parámetro  $s$  del Cu). Los elementos no diagonales se calculan de acuerdo con la regla de Harrison [41] que involucra el escalamiento con el inverso del cuadrado de la distancia entre átomos, y el parámetro  $r_d$  que determina el radio efectivo de la distribución electrónica en un átomo aislado. La matriz Hamiltoniana que resulta de calcular sus elementos según 3.2, tiene dimensión  $42 \times 42$  y se diagonaliza numéricamente, a lo largo de algunas direcciones de alta simetría en el espacio recíproco para determinar la relación de dispersión  $E(\vec{k})$ .

## 3.2 Aproximación VCA

La aproximación de cristal virtual (*Virtual Crystal Aproximation-VCA*) es una aproximación que considera a una aleación desordenada como una estructura periódica ordenada cuyos potenciales atómicos son el promedio de los potenciales de los materiales que lo constituyen debidamente sopesados según la concentración  $x$ . Esto sugiere que al producirse el cambio entre dos tipos de átomos lo que se modifica es un pseudo-átomo mas no una aleación debido a que únicamente se considera el desorden sustitucional y no el desorden posicional. Es decir, un átomo de Al reemplaza en su sitio a uno de In , al variar la concentración  $x$ . Como la aproximación VCA deja inalterada la estructura cristalina del compuesto, podemos utilizar el HamiltonianoTB del trabajo de Rodríguez [3, 32] empleado para el cálculo de la estructura de bandas de los compuestos constituyentes (CuInTe<sub>2</sub> y CuAlTe<sub>2</sub> ) y así presentar cálculos entre  $x = 0.0$  y  $x = 1.0$  de la calcopirita CuIn<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>Te<sub>2</sub> .

En esta investigación, la descripción de Hill [42] es tomada para explicar que el desorden de corto alcance no juega un papel importante en la dependencia de la banda de energía prohibida con la concentración. Los parámetros TB en esta aproximación son los promedios de los parámetros TB de los compuestos ternarios apropiadamente pesados según la concentración  $x$  de Al en el compuesto CuIn<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>Te<sub>2</sub> . Olgún [33] propone corregir el parámetro intra-atómico  $s$  del ion substituido con un parámetro empírico de curvatura; sustitución catiónica en nuestro caso según:

$$\overline{E_s^{(\text{In,Al})}}(x) = (1-x)E_s^{\text{In}} + xE_s^{\text{Al}} + x(1-x)\Omega_c. \quad (3.4)$$

donde

$$\Omega_c = K_c \frac{|E_s^{\text{In}} - E_s^{\text{Al}}|^\lambda}{|V_{ss}^{(\text{In-Te})} - V_{ss}^{(\text{Al-Te})}|} \quad (3.5)$$

En esta ecuación,  $\overline{E_s^{(\text{In,Al})}}$  es el parámetro promediado intra-atómico  $s$  del pseudo-átomo (In, Al) del compuesto  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Te}_2$ ;  $\overline{E_s^{\text{In}}}$  es el parámetro TB  $s$ -In en el material  $\text{CuInTe}_2$ , y  $\overline{E_s^{\text{Al}}}$  es el parámetro TB  $s$ -Al en el material  $\text{CuAlTe}_2$ ;  $V_{ss}^{(\text{In-Te})}$  y  $V_{ss}^{(\text{Al-Te})}$  son los parámetros de interacción entre los orbitales  $s-s$  a primeros vecinos de los átomos In y Te en el  $\text{CuInTe}_2$  y de los átomos Al y Te en el  $\text{CuAlTe}_2$  respectivamente. Por último,  $\Omega_c$  es el *Bowing Parameter* (BP) o parámetro VCA de curvatura, el cual se encontraría por medio de los parámetros TB y dos constantes adicionales  $K_c$  y  $\lambda$ , (ver ecuación (3.5)). Esta relación se aplicó exclusivamente para los parámetros  $s$  del pseudo-átomo (In, Al), ya que los orbitales  $s$  son los que están presentes de manera mayoritaria en el borde inferior de la BC de estos materiales tipo calcopirita[3]. Para los parámetros  $p$  del pseudo-átomo (In, Al) se usó una relación lineal con  $x$  así:

$$\overline{E_p^{(\text{In,Al})}}(x) = (1-x)E_p^{\text{In}} + xE_p^{\text{Al}} \quad (3.6)$$

donde  $\overline{E_p^{(\text{In,Al})}}$ ,  $E_p^{\text{In}}$  y  $E_p^{\text{Al}}$  tienen significados análogos a los mencionados para el caso de los orbitales  $s$ . Para la variación del parámetro de red  $a$  con la concentración  $x$ , se usó la ley empírica de Vegard[43], que dice que la variación es lineal:

$$\overline{a^{\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Te}_2}}(x) = (1-x)a^{\text{CuInTe}_2} + xa^{\text{CuAlTe}_2} \quad (3.7)$$

$K_c$  y  $\lambda$  son aquellos que minimizan la función:

$$\sigma(K_c, \lambda) = \sum_i (E_g^{\text{exp}}(x_i) - E_g^{\text{TB}}(x_i))^2 \quad (3.8)$$

donde  $E_g^{\text{exp}}(x_i)$  es el valor de la brecha prohibida hallada experimentalmente para la concentración  $x_i$ , y  $E_g^{\text{TB}}(x_i)$  es el valor de la brecha prohibida hallada usando la aproximación *Tight-Binding* y VCA para la concentración  $x_i$ . Se halló un mínimo local para los valores:

$$K_c = 6.554 \text{ eV}, \quad \lambda = 1.000 \quad (3.9)$$

con los cuales,

$$\Omega_c = 0.633 \text{ eV} \quad (3.10)$$



Cuando se consideran las distorsiones, tanto tetragonal ( $\eta$ ) como aniónica ( $u$ ), se considera que estas distorsiones, obedecen una variación lineal:

$$\overline{u^{\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Te}_2}}(x) = (1-x)u^{\text{CuInTe}_2} + xu^{\text{CuAlTe}_2} \quad (3.11)$$

$$\overline{\eta^{\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Te}_2}}(x) = (1-x)\eta^{\text{CuInTe}_2} + x\eta^{\text{CuAlTe}_2} \quad (3.12)$$

Como las distorsiones ( $\eta$  y  $n$ ) alteran la distancia entre átomos, cambiarán necesariamente los parámetros de interacción TB (parámetros  $V_{ss}^{(\text{In-Te})}$  y  $V_{ss}^{(\text{In-Te})}$  en la ecuación (3.5)). Para el caso con distorsiones se obtiene:

$$K_c = 6.387 \text{ eV}, \quad \lambda = 1.000 \quad (3.13)$$

con los cuales,

$$\Omega_c = 0.297 \text{ eV} \quad (3.14)$$

En conclusión, en la aproximación VCA, los nuevos parámetros varían con la composición química. En el presente trabajo se obtuvo que el parámetro  $\Omega_c = 0.633 \text{ eV}$  es un buen *Bowing Parameter* para describir las bandas del compuesto  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Te}_2$  en función de la concentración  $x$  cuando no se consideran las distorsiones. Cuando se consideran las distorsiones, se obtiene el valor  $\Omega_c = 0.297 \text{ eV}$ . Hasta donde se sabe, este tipo de ajustes no se habían hecho con anterioridad, lo que proporciona nuevos e importantes resultados para el estudio de la dependencia de las bandas electrónicas con respecto a la concentración de Al en el  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Te}_2$ . Acerca de la aleación  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Te}_2$ , no se han reportado cálculos teóricos de sus bandas para  $x = 0.2, 0.4, 0.6$  y  $0.8$ .

### 3.3 Comportamiento de la constante de red, $u$ y $\eta$ con $x$

En la Figura 3.1 se grafica la variación de  $a$  contra  $x$ , según la ley de Vegard dada en la ecuación (3.7), que muestra la dependencia lineal de  $a$  con  $x$ . Esta ley empírica se basa en que el reemplazo del átomo original por el átomo sustituyente equivale a reemplazar una bola rígida por otra de radio distinto en una estructura cristalina. Por ser una ley empírica puede presentar fallas en su formulación teórica, por ejemplo, cuando  $a$  es muy pequeño, la integral de interacción entre dos átomos no varía de manera lineal con la separación produciendo el error de dicha ley.

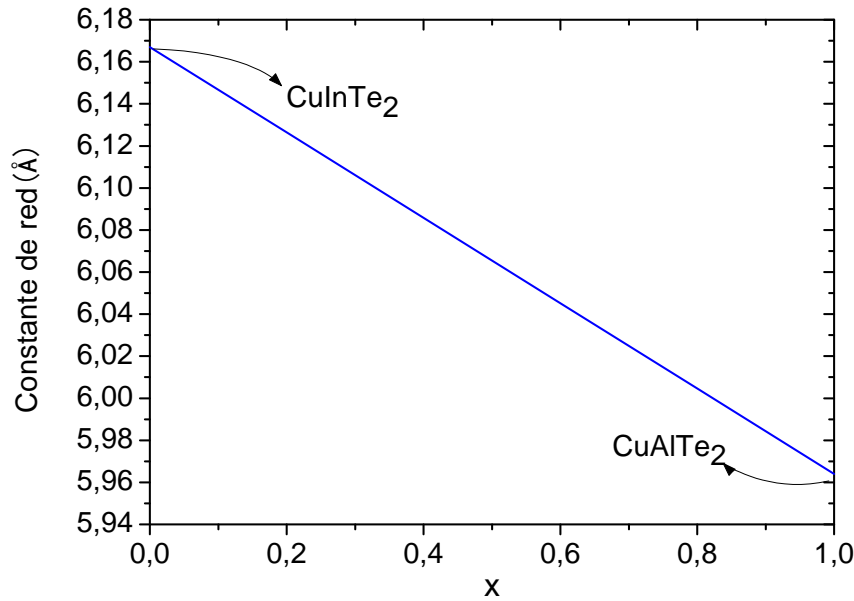


Figura 3.1 Variación de la constante de red  $a$  en función de  $x$ , la concentración de Al en el compuesto  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Te}_2$

En la Figura 3.2, respecto al desplazamiento aniónico  $u$ , se observa que al aumentar la concentración  $x$ , esta distorsión aumenta, afectando la separación en la coordenada  $x$  (o coordenada  $y$ ) entre un átomo de (In, Al) y uno de Te (o equivalentemente entre un átomo de Cu y uno de Te) que sean primeros vecinos entre sí; respecto a la distorsión tetragonal  $\eta$ , se observa una disminución de esta distorsión al aumentar la concentración  $x$ , afectando la separación de los átomos en la coordenada  $z$ . La separación entre los átomos Te y (In, Al) es:

$$R_{(\text{In,Al})-\text{Te}} = a \sqrt{\left(\frac{1}{2} - u\right)^2 + \frac{1 + \eta^2}{16}} \quad (3.15)$$

y la separación entre los átomos de Te y Cu es:

$$R_{\text{Cu}-\text{Te}} = a \sqrt{u^2 + \frac{1 + \eta^2}{16}} \quad (3.16)$$

Las ecuaciones (3.15) y (3.16) son reportadas por Jaffe *et al.*[4]. Si se reemplaza la dependencia de  $a$ ,  $u$  y  $\eta$  con  $x$ , se obtiene que la separación entre los átomos (In, Al) -Te y los átomos Cu -Te queda respectivamente:

$$R_{(\text{In,Al})-\text{Te}} = \left( (1-x)a^{\text{CuInTe}_2} + xa^{\text{CuAlTe}_2} \right) \times \sqrt{\left( \frac{1}{2} - (1-x)u^{\text{CuInTe}_2} - xu^{\text{CuAlTe}_2} \right)^2 + \frac{1 + \left( (1-x)\eta^{\text{CuInTe}_2} + x\eta^{\text{CuAlTe}_2} \right)^2}{16}} \quad (3.17)$$

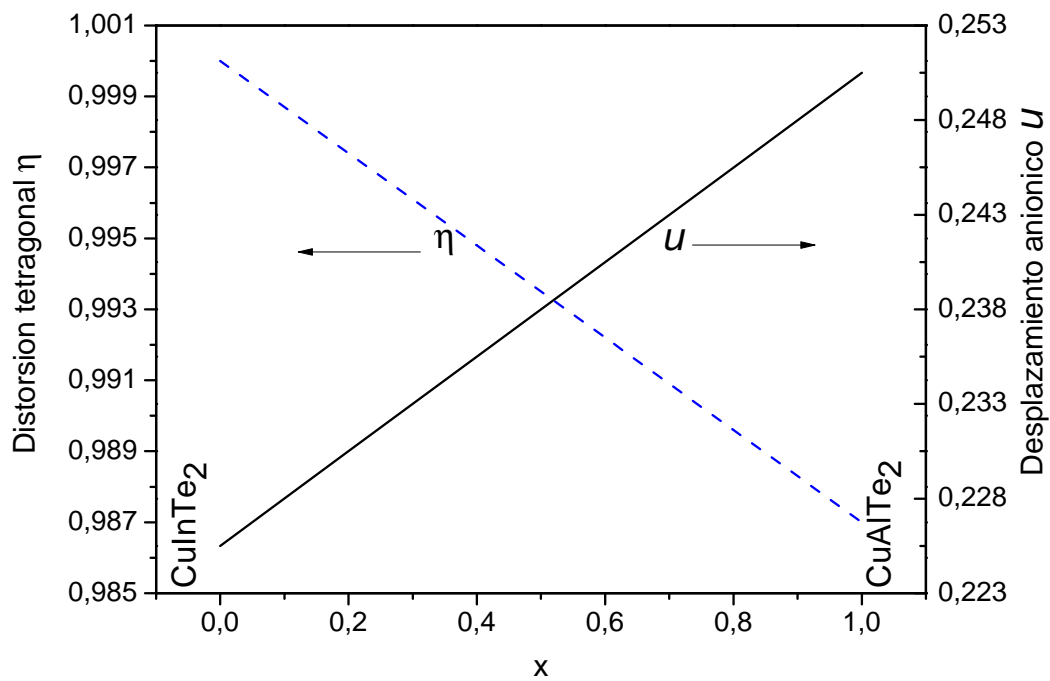


Figura 3.2 Variación de las distorsiones  $u$  y  $\eta$  en función de  $x$  en el  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Te}_2$

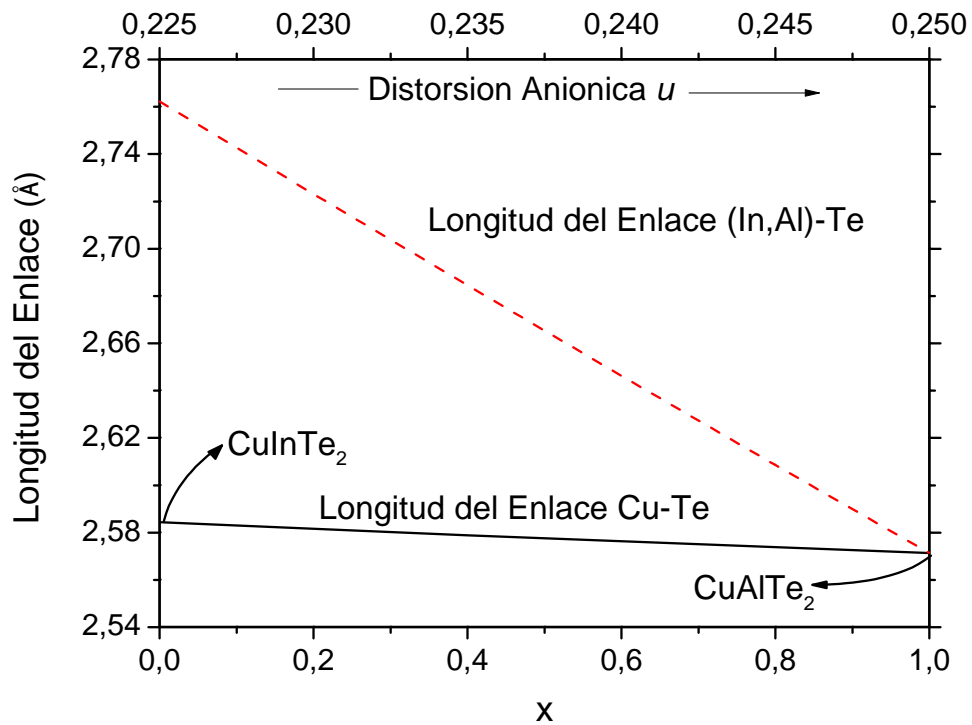


Figura 3.3 Variación de los enlaces catión-anión en función de  $x$  para el  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Te}_2$

$$R_{\text{Cu-Te}} = \left( (1-x)a^{\text{CuInTe}_2} + xa^{\text{CuAlTe}_2} \right) \times \sqrt{\left( (1-x)u^{\text{CuInTe}_2} + xu^{\text{CuAlTe}_2} \right)^2 + \frac{1 + \left( (1-x)\eta^{\text{CuInTe}_2} + x\eta^{\text{CuAlTe}_2} \right)^2}{16}} \quad (3.18)$$

Para examinar de una mejor forma cómo afectaría la variación de la concentración  $x$  en las distancias entre átomos, y por consiguiente, a la interacción entre ellos, se realizaron las Figuras 3.1, 3.2 y 3.3; en las Figuras 3.1 y 3.2, la dependencia de  $a$ ,  $u$  y  $\eta$  con  $x$  explicaría la reducción de tamaño de la celda unitaria contribuyendo al acercamiento entre los átomos; en la Figura 3.3, la distancia  $R_{\text{Cu-Te}}$  no cambia apreciablemente al aumentar la concentración de Al en el compuesto, que se puede considerar constante comparada con la distancia  $R_{(\text{In,Al})-\text{Te}}$  que lo hace de manera pronunciada, esto nos indica que la interacción que mayor afecta al compuesto es la del pseudoátomo (In, Al) con el Te, lo cual se verá reflejado con las estructuras electrónicas del compuesto que se explica con más detenimiento en posteriores secciones.

### 3.4 Función de Green y Densidad de Estados

La función de Green  $\mathcal{G}$  [37] se determina a través de:

$$(\Omega I - H)\mathcal{G} = 1 \quad (3.19)$$

donde  $\Omega = E + i\delta$ ,  $I$  es la matriz unidad y  $H$  es el Hamiltoniano. Usando la función de Green se puede calcular la densidad de estados (DOS)  $\mathcal{D}(E)$ :

$$\mathcal{D}(E) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \int_{\vec{k} \in \text{PZB}} \mathcal{I}m \left( \mathcal{T}r \mathcal{G}(\vec{k}, \Omega) \right) \quad (3.20)$$

Donde  $\mathcal{G}(\vec{k}, \Omega)$  es continua con respecto a  $\vec{k}$  y  $\Omega$ , la derivada con respecto a  $\vec{k}$  es discontinua y cumple la condición de simetría  $\mathcal{G}(\vec{k}, \Omega) = \mathcal{G}(\Omega, \vec{k})$ . La integral sobre los  $\vec{k}$  que se encuentran en la PZB, se calcula usando el método Monte Carlo [38]. Se prefirió este método frente a la integración por el método de los tetraedros o por el método de dividir la PZB en cubos y usar alguna subrutina de integración como Simpson o Gauss ya que el método de Monte Carlo nos permitió un tiempo de cálculo mucho menor que el demorado por cualquiera de estos otros métodos.

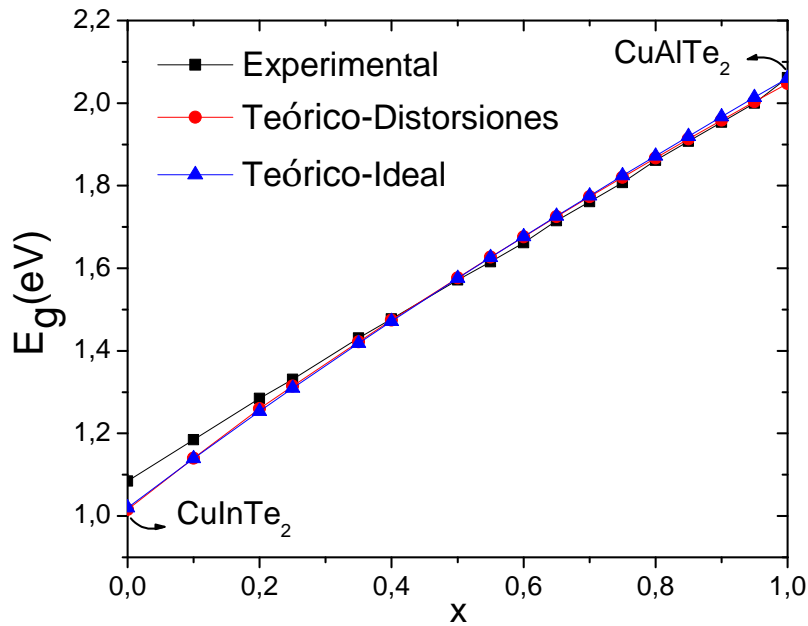
## Capítulo 4

# Resultados y Análisis

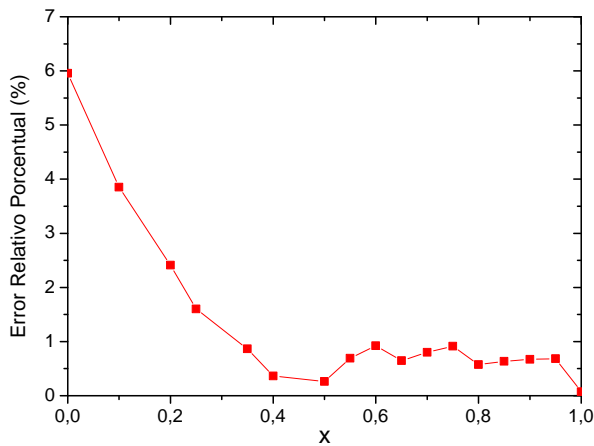
En este capítulo del trabajo, se profundiza en los resultados obtenidos tras el estudio de las propiedades electrónicas del compuesto  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Te}_2$  examinando las relaciones de dispersión y las densidades de estados volumétricas para las diferentes concentraciones de Al. También, se analizan las relaciones de dispersión con los caracteres de orbitales resaltados o relaciones de dispersión discriminadas y las densidades de estado volumétricas con discriminación por orbitales.

### 4.1 Los parámetros de la aproximación VCA

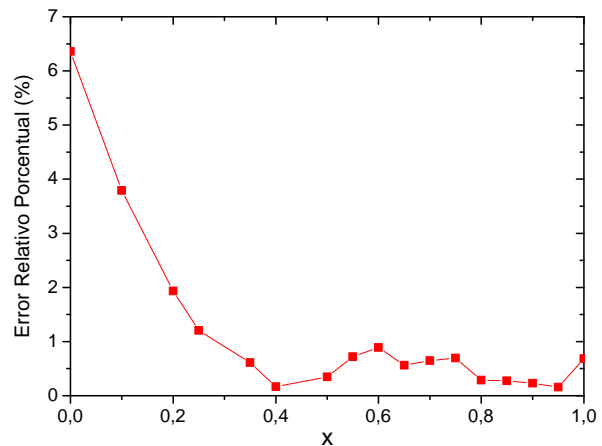
En el Capítulo 3 se hallaron los parámetros necesarios para aplicar la aproximación VCA en el compuesto  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Te}_2$ , tanto para el caso ideal como para el caso con distorsiones. Los valores de  $K_c$  y  $\lambda$  son dados en las expresiones (3.9) y (3.13) y los valores del parámetro de curvatura  $\Omega_c$  son expresados en las expresiones (3.10) y (3.14). Estos parámetros afectan directamente a las curvas teóricas del Gap  $E_g^{\text{TB}}$  (ideal y con distorsiones). Estas curvas son obtenidas mediante la aplicación de la teoría *Tight-Binding* y la aproximación VCA y presentadas en la Figura 4.1(a) junto a la curva experimental proporcionada por Álvarez[2]. Los valores de la concentración  $x_i$  para los cuales se hallaron el Gap teórico  $E_g^{\text{TB}}$ , son los mismos valores de concentración en los cuales se midió el Gap experimental  $E_g^{\text{exp}}$  y para los cuales se realizaron las tres graficas presentadas en la figura mencionada. Para tener una certeza de los valores  $K_c$  y  $\lambda$  y de la Figura 4.1(a), en la Figura 4.1(b) y Figura 4.1(c) se observar que el error relativo porcentual, en cada caso, no supera el 6.5%, indicando que nuestros resultados son bastantes buenos. Se obtiene en la Figura 4.1(a), que los valores entre  $x = 0.35$  y  $x = 1.00$  concuerdan bastante bien con los datos experimentales y los valores entre  $x = 0.00$  y  $x = 0.35$ , aunque no concuerden tan bien, se puede tomar como valores favorables para la investigación.



(a)



(b) Caso Ideal



(c) Caso con distorsiones

Figura 4.1 Resultados del Gap en función de la concentración  $x$ . En la figura (a), los cuadrados son los resultados experimentales [2], los círculos y triángulos son los resultados de la teoría  $TB$  para el caso con distorsiones e ideal, respectivamente; las figura (b) y (c), son los errores relativos porcentuales de los datos experimentales y la teoría  $TB$ .

## 4.2 Relaciones de dispersión

En la Figura 4.2 se muestra la relación de dispersión para el caso ideal del compuesto  $\text{CuAlTe}_2$  a lo largo de algunos caminos de alta simetría de la PZB. En esta figura, la banda de valencia (BV) se ubica en los valores negativos de energías (con valor máximo en cero) y la banda de conducción (BC) en las valores positivos de energías. Aquellas bandas son divididas por la banda prohibida de energías (franja gris) o también llamada BandGap. El BandGap principal esta dado por la diferencia entre el punto máximo de la BV y el punto mínimo de la BC, que para el caso de la Figura 4.2, coinciden en el punto  $\Gamma$ . Este resultado nos dice que el compuesto  $\text{CuAlTe}_2$  es un semiconductor directo en  $\Gamma$ , lo que hará que el estudios de la relación de dispersión se reduzca al camino  $Z-\Gamma-X$ .

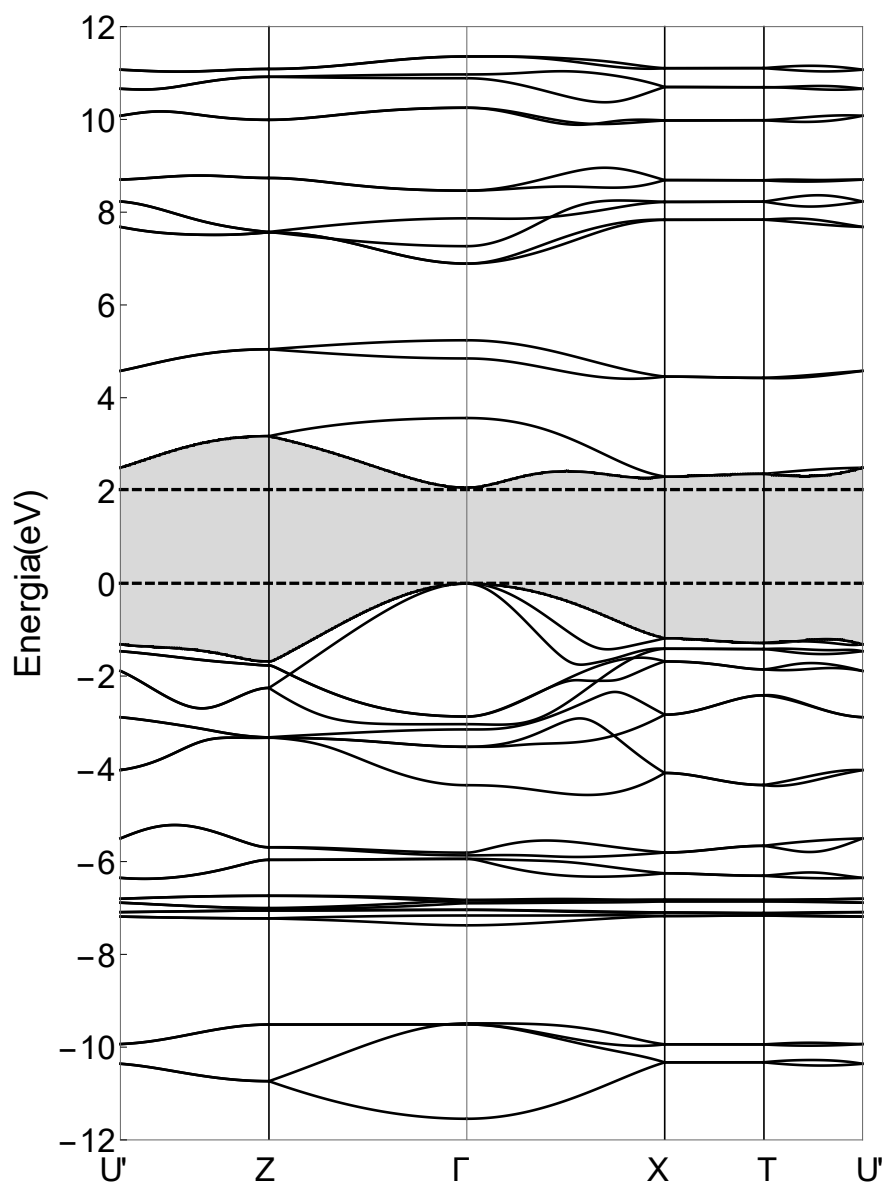


Figura 4.2 Relación de dispersión por caminos de alta simetría de la PZB del compuesto  $\text{CuAlTe}_2$  para el volumen ideal

En la Figura 4.3 se muestran las estructuras de bandas del  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Te}_2$  a lo largo de algunos caminos de alta simetría de la PZB. Las bandas del caso ideal se presentan en línea continua y las del caso con distorsiones en línea discontinua. La figura de únicamente las bandas del caso ideal se puede ver en la sección I del Apéndice.

El cero de la escala de energías se ha colocado en el máximo de la banda de valencia (BV). Las primeras 26 regiones energéticas (energías negativas) corresponden a la BV, y las 16 restantes (energías positivas), a la banda de conducción (BC).

Nuestros resultados indican que el  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Te}_2$  es un semiconductor directo en  $\Gamma$  para todas las concentraciones de Al, tanto para el caso ideal como incluyendo distorsiones.

Por otro lado, en ambos casos, se observa que a medida que se aumenta la concentración de Al el borde inferior de la BC se desplaza hacia valores de energías mayores, aumentando el valor del Gap como se mostraba en la Figura 4.1 .

Desde el punto de vista cualitativo, la forma de la parte superior de la BV cerca al punto  $\Gamma$  es aproximadamente parabólica para cada concentración y no varía de un caso a otro, indicando que la masa efectiva de los portadores de carga no cambia significativamente.

En el caso ideal el ancho de la BC es mayor que el de distorsiones, ésta diferencia disminuye al incrementa  $x$ , y para  $x = 1.0$  los anchos solo difieren por  $\sim 1.1 \times 10^{-2}$  eV (ver Figura 4.4(a)).

En la BV, para energías comprendidas entre  $\sim -4$  eV y 0 eV y concentraciones menores a  $\sim 0.72$  las distorsiones hacen que el ancho de esta región sea menor que en el caso ideal. Para  $x$  mayores, el comportamiento se invierte como muestra la Figura 4.4(b).

Entre  $\sim -8$  eV y  $\sim -6$  eV el ancho de banda del caso ideal es menor que el de distorsiones (Figura 4.4(c)). En la región de bandas más profundas, ubicadas entre  $\sim -12$  eV y  $\sim -10$  eV, el efecto de las distorsiones es pequeño y como muestra la Figura 4.4(d) las diferencias no superan los  $1.5 \times 10^{-2}$  eV, además, a medida que aumenta  $x$ , estas banda suben, permaneciendo invariantes en forma.

Se observa además, en las Figuras 4.3 , 4.4(c) y 4.4(d), que tanto en el caso ideal como con distorsiones, las regiones comprendidas entre  $\sim -12$  eV hasta  $\sim -9$  eV, y  $\sim -7$  eV hasta  $\sim -5$  eV son las más angostas indicando que la dispersión en esas bandas es pequeña y por tanto se tendrán electrones fuertemente localizados en dichas regiones.

En la Tabla 4.1 se comparan nuestros resultados con otros reportes teóricos disponibles. No existen valores reportados para  $x = 0.2 - 0.8$ . Se nota que, tanto en el caso ideal como con distorsiones, el valor del Gap obtenido en nuestro trabajo se encuentra en el rango de valores reportado en las referencias [4, 15]. Las diferencias no superan el  $\sim 0.5\%$ .



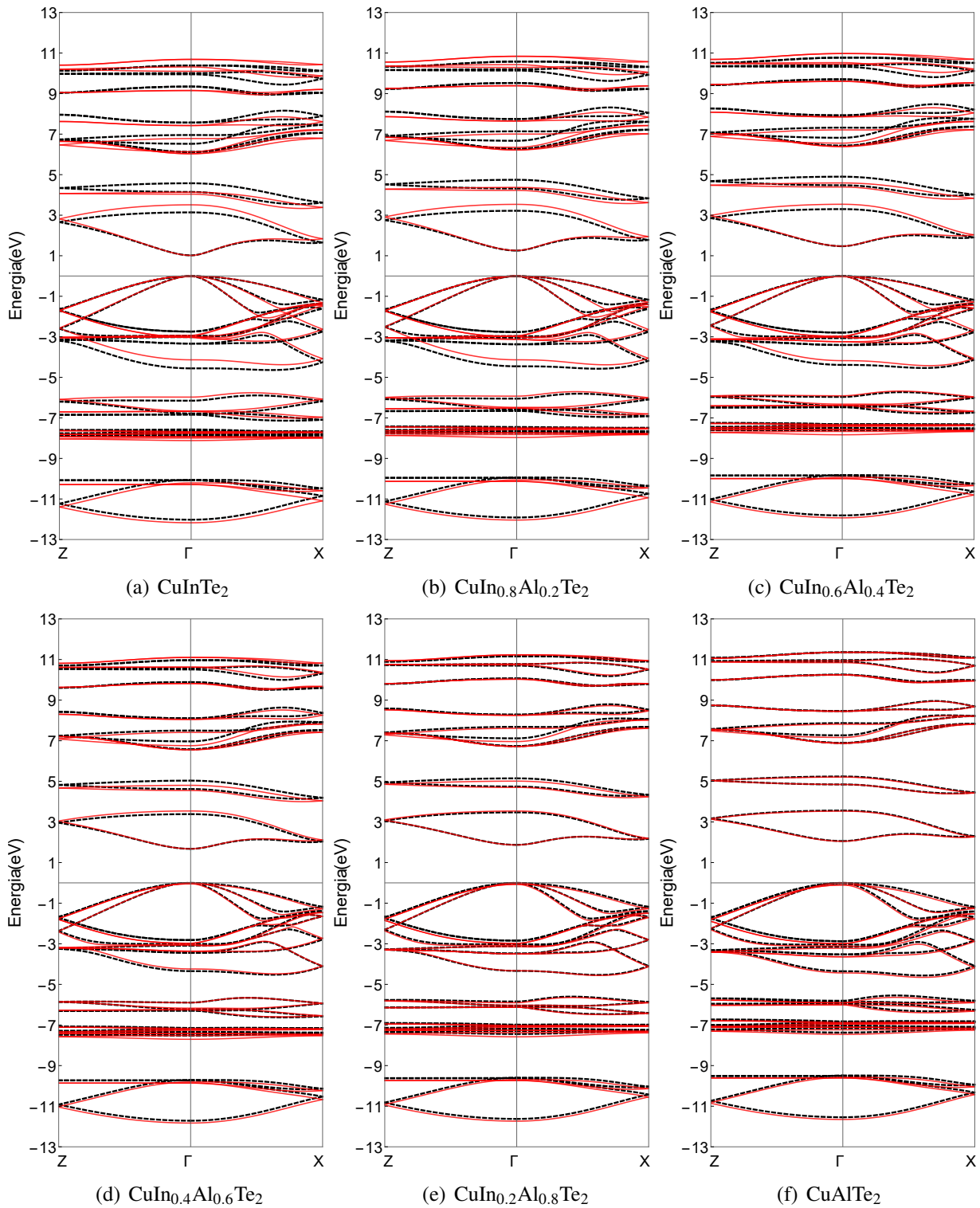
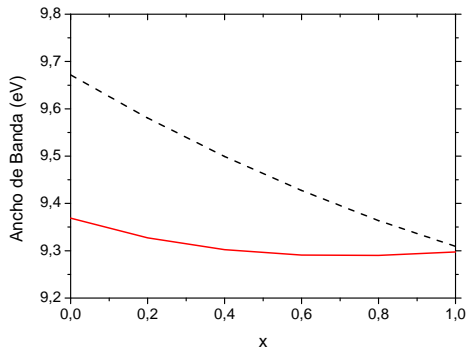
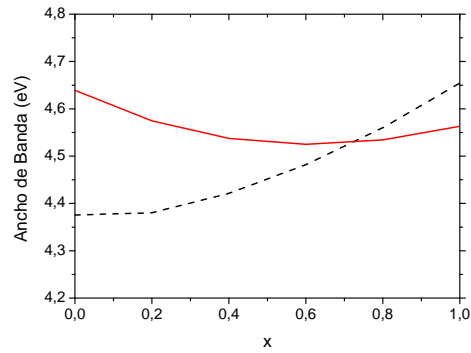


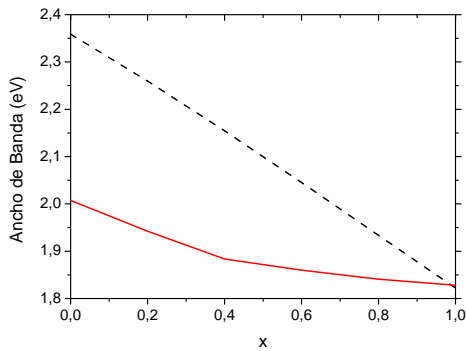
Figura 4.3 Bandas de energía a lo largo del camino Z- $\Gamma$ -X de la PZB para el caso ideal (línea punteada) y con distorsiones (línea continua).



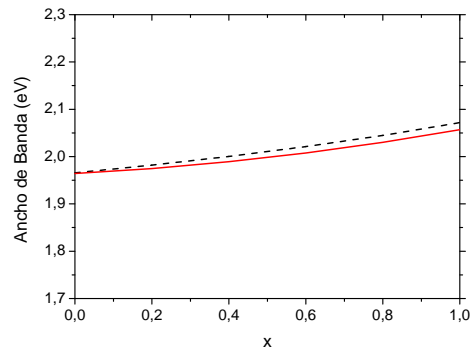
(a) Región comprendida entre 0 eV y 12 eV.



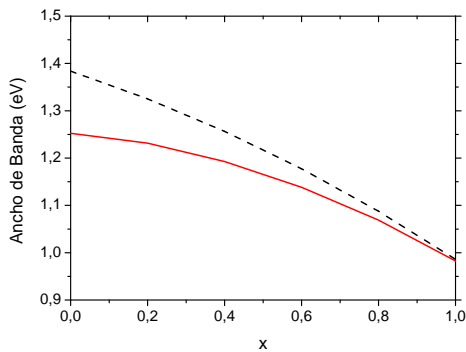
(b) Región comprendida entre 0 eV y -4 eV.



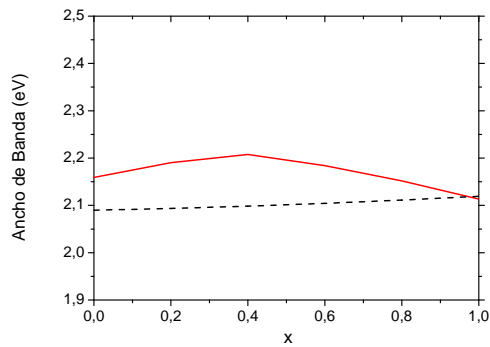
(c) Región comprendida entre -6 eV y -8 eV.



(d) Región comprendida entre -10 eV y -12 eV.



(e) Gap A



(f) Gap B

Figura 4.4 Dependencia del ancho de banda de algunas franjas de energía con la concentración  $x$ . La Figura (a) pertenece a la BC y las Figuras (b), (c), (d), (e) y (f) pertenecen a la BV. En línea continua se presentan las bandas del caso ideal, y en línea discontinua, las bandas con distorsiones

Material	Ref. [4]	Ref. [15]	Dist	Ideal
CuInTe <sub>2</sub>	0.96 – 1.06	0.95 – 1.04	1.02	1.02
CuIn <sub>0.8</sub> Al <sub>0.2</sub> Te <sub>2</sub>	-	-	1.26	1.25
CuIn <sub>0.6</sub> Al <sub>0.4</sub> Te <sub>2</sub>	-	-	1.47	1.47
CuIn <sub>0.4</sub> Al <sub>0.6</sub> Te <sub>2</sub>	-	-	1.68	1.68
CuIn <sub>0.2</sub> Al <sub>0.8</sub> Te <sub>2</sub>	-	-	1.87	1.87
CuAlTe <sub>2</sub>	2.06	2.06	2.05	2.06

Tabla 4.1 Comparación de nuestros valores de  $E_g$  (en eV) del compuesto  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Te}_2$  con otros reportes teóricos.

### 4.3 Estructuras de Bandas Discriminandas

En esta sección examinamos cómo los orbitales usados para construir las sumas de la ecuación (3.1) determinan los caracteres de las bandas, es decir, determinamos cuál o cuáles orbitales son los que conforman mayoritariamente cada región energética en la estructura de bandas.

El análisis se hace para la concentración  $x = 0.6$  y con distorsiones como se muestra en la Figura 4.5. En línea continua se presentan las bandas y con círculos se indica la contribución de cada uno de los orbitales considerados en la base. El diámetro de cada circunferencia es directamente proporcional a la probabilidad de encontrar dicho orbital en esa región. En aquella figura, se da la suficiente información de la distribución de los orbitales en las distintas franjas de energías para las demás concentraciones del caso con distorsiones y para el caso ideal al no presentar gran diferencia. Las figuras de dichos casos se pueden observar en la sección II del Apéndice.

En la Figura 4.5, la discriminación de los orbitales  $p$  corresponde a la suma de las densidades de probabilidad correspondientes a  $p_x$ ,  $p_y$  y  $p_z$  de cada átomo señalado. La discriminación de orbitales  $d$  del Cu, se divide en  $t$ -Cu (suma de densidades  $xy$ ,  $xz$  y  $zy$ ) y  $e$ -Cu (suma de densidades  $x^2 - y^2$  y  $3z^2 - r^2$ ).

Se observa que los orbitales  $s$ -Cu se encuentran situados en la zona media y en la parte más profunda de la BV, y en la zona inferior de la BC (Figura 4.5(a)). Los orbitales  $p$ -Cu se encuentran localizados en el borde superior de la BV y predominantemente en la parte más alta de la BC (Figura 4.5(b)). Los orbitales  $t$ -Cu se localizan en la parte más profunda y media de la BV (Figura 4.5(c)). Los orbitales  $e$ -Cu se localiza en la parte media de la BV (Figura 4.5(d)). Los orbitales  $s$ -(In, Al) se localizan en las regiones energéticas situadas desde  $\sim -6$  eV hasta  $\sim -3$  eV en la BV, y en la región de energías cercanas a  $\sim 5$  eV. también tienen una pequeña contribución en el borde inferior de la BC (Figura 4.5(e)). Los orbitales  $p$ -(In, Al) se localizan, en la BV, entre  $\sim -3$  eV y  $\sim 0$  eV y en la BC entre  $\sim 6$  eV y  $\sim 11$  eV (Figura 4.5(f)).

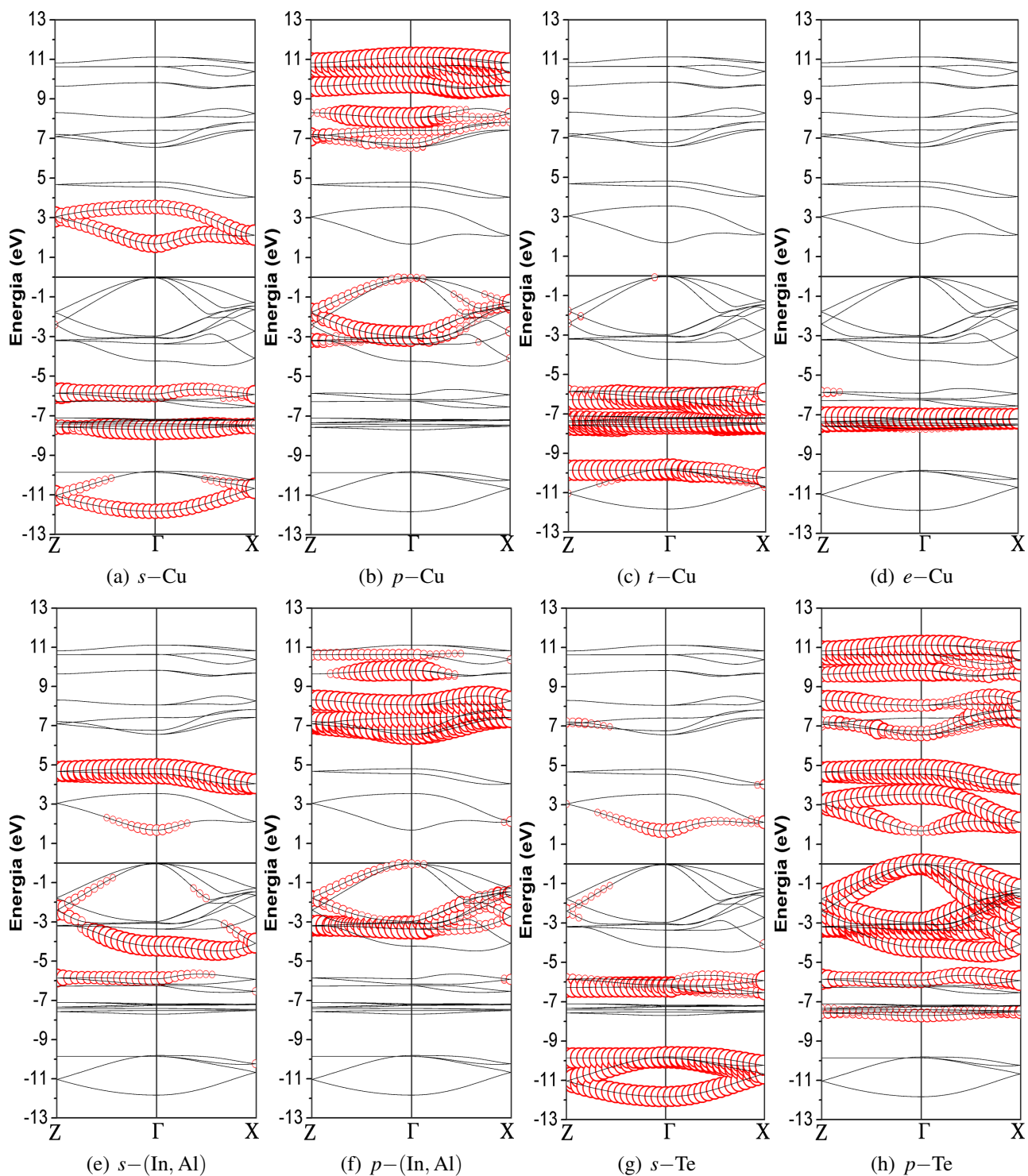


Figura 4.5 Discriminación de las bandas de energías según los orbitales usados en la base. En línea continua se observan la relación de dispersión para el caso con distorsiones y con circunferencias se resaltan los sitios donde hay mayoritariamente orbitales de algún elemento de la base y que se señala en la parte inferior de cada relación de dispersión.

Los orbitales  $s$ -Te se localizan principalmente en la parte más profundo y media de la BV, con un pequeño aporte en la región inferior de la BC (Figura 4.5(g)). Los orbitales  $p$ -Te, se sitúan en un rango de energías bastantes amplios, ocupando desde la parte media de la BV hasta la parte más alta de la BC (Figura 4.5(h)).

Las discriminaciones de la Figura 4.5 indican la existencia de algunos enlaces, que se crean por hibridación, entre los distintos átomos que constituyen el material.

Por ejemplo, se presentan enlaces entre Cu y Te debido a la interacción entre orbitales  $s$ -Cu y  $t$ -Cu con orbitales  $s$ -Te en la parte mas baja de la BV. Entre orbitales  $d$ -Cu y  $p$ -Te en la zona media de la BV; entre orbitales  $p$ -Cu y orbitales  $p$ -Te en la parte alta de BV.

Entre el pseudo-átomo (In, Al) y el átomo Te también se presentan enlaces debido a interacciones  $s$ -(In, Al) y  $p$ -(In, Al) con  $p$ -Te en la banda superior de la BV. En la BC, existen contribuciones de orbitales  $s$  de los cationes y  $p$  y  $s$  del anión en las regiones de más bajas de energía; esto sugiere la posible formación de un enlace del tipo metálico entre los cationes y el anión cuando un electrón pase de la BV a la BC y explicaría la gran estabilidad química del compuesto  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Te}_2$  al no degradarse en presencia de iluminaciones fuertes y temperaturas altas.

## 4.4 Densidades de Estados

Las relaciones de dispersión discriminadas a lo largo de los caminos  $Z-\Gamma$  y  $\Gamma-X$  de la zona reducida de la PZB, proporcionan resultados particulares de los enlaces creados en el compuesto  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Te}_2$ . Falta por analizar los demás caminos e incluso todo el volumen de espacio recíproco ocupada por la PZB. Esto suministra otros resultados que adicionarían información a la investigación. La combinación de estos puntos es infinita, por lo que la solución a este problema es considerar los posibles números de estados electrónicos que se originarían en el volumen de la PZB mediante las densidades de estados (DOS), creando una visión general de las propiedades electrónicas para el compuesto estudiado.

En la Figura 4.6 se realiza la gráfica de las densidades de estados para el caso ideal ( $\eta = 1.000$  y  $u = 0.250$ ) de los compuestos  $\text{CuInTe}_2$  y  $\text{CuIn}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{Te}_2$  comprendidos entre valores de energía de  $-12$  eV y  $12$  eV. Solo se comparan los resultados entre  $x = 0.0$  y  $x = 0.6$  ya que con ellos basta para observar el comportamiento de la DOS a medida que se varia la concentración  $x$ . En esa misma figura, se identifica el Gap principal de los compuestos que es la región comprendida desde el borde superior de la BV (el cero de la energía) hasta la borde inferior de la BC, también se detalla los Gaps internos A y B los cuales son los responsables de la división de la BV en tres sub-bandas (Figura 2.1).

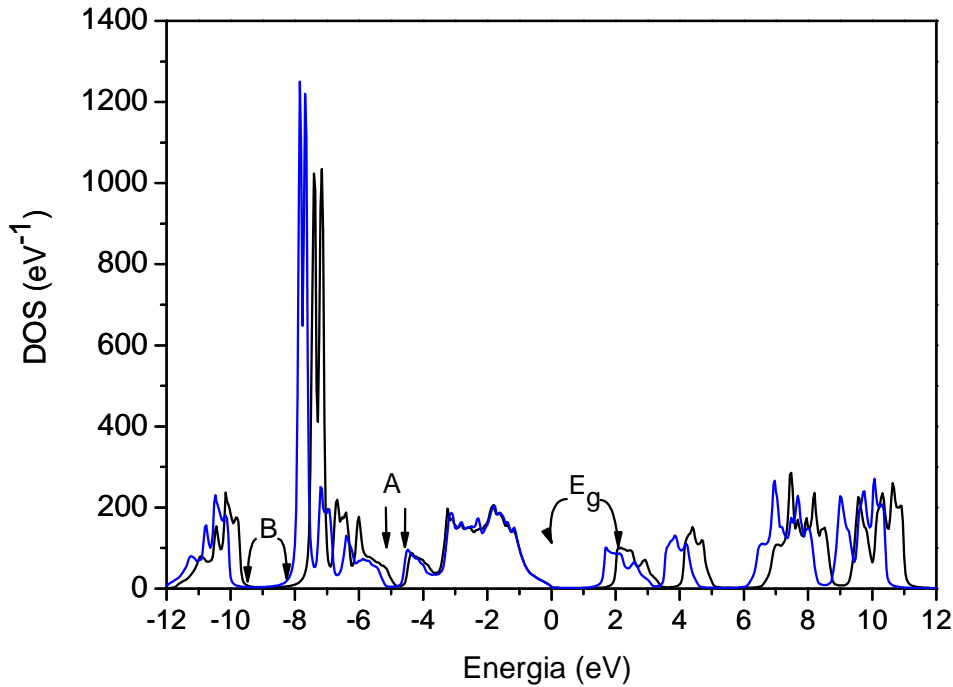


Figura 4.6 Comparación entre las DOS totales para el caso ideal. En línea azul para  $x = 0.0$  y en línea negra  $x = 0.6$ .

En la Figura 4.6, los picos ubicados en  $\sim -7.5$  eV son más altos en  $x = 0.0$  que para  $x = 0.6$ , lo que se resumiría en una mayor densidad de estados electrónicos. Además, se observa un desplazamiento más pronunciado de los picos ubicados en la sub-banda entre  $\sim -12$  eV y  $\sim -9$  eV, en la sub-banda entre  $\sim -9$  eV y  $\sim -5$  eV de la BV y de los picos ubicada en los valores de energía entre 0 eV y  $\sim 12$  eV en la BC hacia energías mayores, dejando casi invariante el Gap B cuando  $x$  aumenta (Figura 4.4(f)).

Para la sub-banda comprendida entre  $\sim -5$  eV y 0 eV (parte superior de la BV), es casi nulo el corrimiento hacia mayores energías, provocando la disminución del Gap A al variar la concentración de Al. Esto puede verse en la Figura 4.4(e).

Con el corrimiento de la BC hacia valores mayores de la energía y la casi invariante parte superior de la BV al aumentar  $x$ , da paso al aumento del Gap principal  $E_g$  como se muestra en la Figura 4.1 (a) para el caso ideal.

En la Figura 4.7 se puede observar el efecto de las distorsiones  $(\eta, u)$  sobre las DOS para  $x = 0.6$ . Para la sub-banda inferior de la BV ( $\sim -12$  eV hasta  $\sim -9$  eV) las distorsiones provocan un leve desplazamiento de la DOS hacia energías menores sin alterar su forma. Se produce una reducción de la altura y un ensanchamiento de los picos en la franja entre  $\sim -9$  eV y  $\sim -7$  eV. En la franja entre  $\sim -7$  eV y  $\sim -5$  eV y la sub-banda superior de la BV ( $\sim -5$  eV hasta 0 eV), es prácticamente nula la variación entre un caso y el otro.

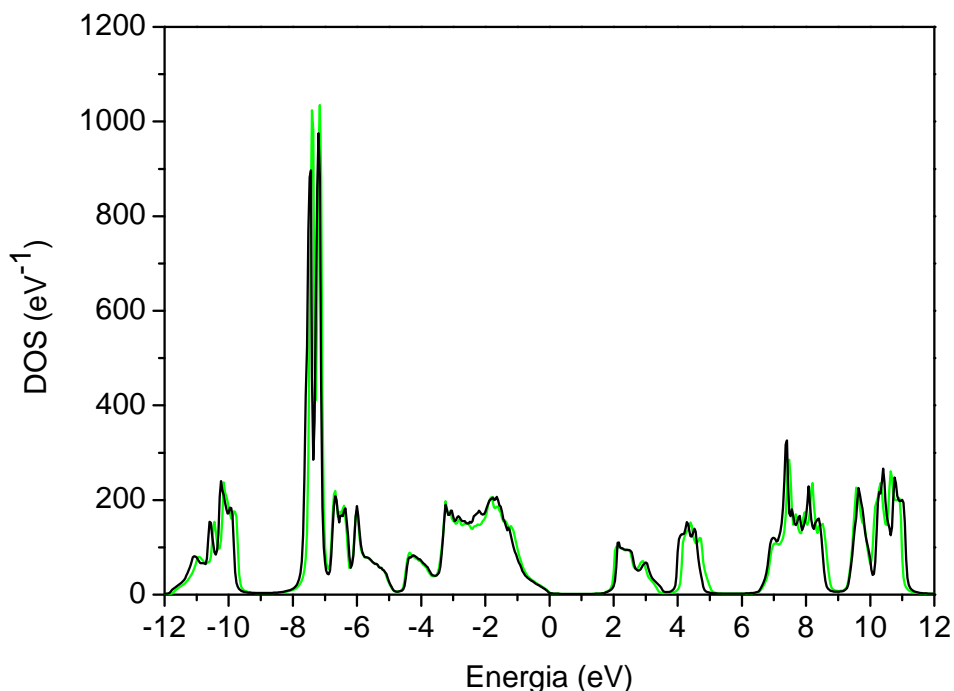


Figura 4.7 Efecto de las distorsiones ( $\eta, u$ ) sobre las DOS totales para  $x = 0.6$ . En línea negra se observa cuando se consideran las distorsiones y en línea verde el caso ideal.

Las franjas entre 0 eV y  $\sim 4$  eV y entre  $\sim 9$  eV y  $\sim 12$  eV presentan una leve ensanchamiento de aquellas franjas. La franja entre  $\sim 4$  eV y  $\sim 9$  eV se desplaza hacia menores energías. De forma general, la BC no presenta una gran variación de la altura de la DOS

El comportamiento de las DOS es similar al de las bandas, como era de esperarse. El análisis desarrollado sobre las figuras 4.6 y 4.7 se puede realizar de igual manera sobre las DOS de las figuras A.18 y A.19 de la sección III del Apéndice.

## 4.5 Densidades de Estados Discriminada

En la Figura 4.8 se puede observar la DOS total (línea negra) y la DOS discriminada de los distintos orbitales atómicos (relleno rojo) señalados en la parte superior derecha para la concentración  $x = 0.6$  considerando las distorsiones. En ella, se puede diferenciar qué orbitales contribuyen de forma mayoritaria. En la franja comprendida entre  $\sim -12$  eV y  $\sim -9$  eV hay presencia de forma dominante por orbitales  $s$ -Te; en la franja entre  $\sim -9$  eV y  $\sim -5$  eV por orbitales  $d$ -Cu; en la franja entre  $\sim -5$  eV y  $\sim 4$  eV por orbitales  $p$ -Te; en la franja entre  $\sim 4$  eV y  $\sim 6$  eV, de casi igual manera, por orbitales  $s$ -(In, Al) y  $p$ -Te; en la franja entre  $\sim 6$  eV y  $\sim 9$  eV por orbitales  $p$ -(In, Al) y en la franja entre  $\sim 9$  eV y  $\sim 12$  eV por los orbitales  $p$ -Cu. Los orbitales  $s$ -Cu, aunque no se presentan de igual manera en las distintas franjas como lo hacen los demás orbitales, tiene presencia en la sub-banda inferior y media de la BV e inferior de la BC.

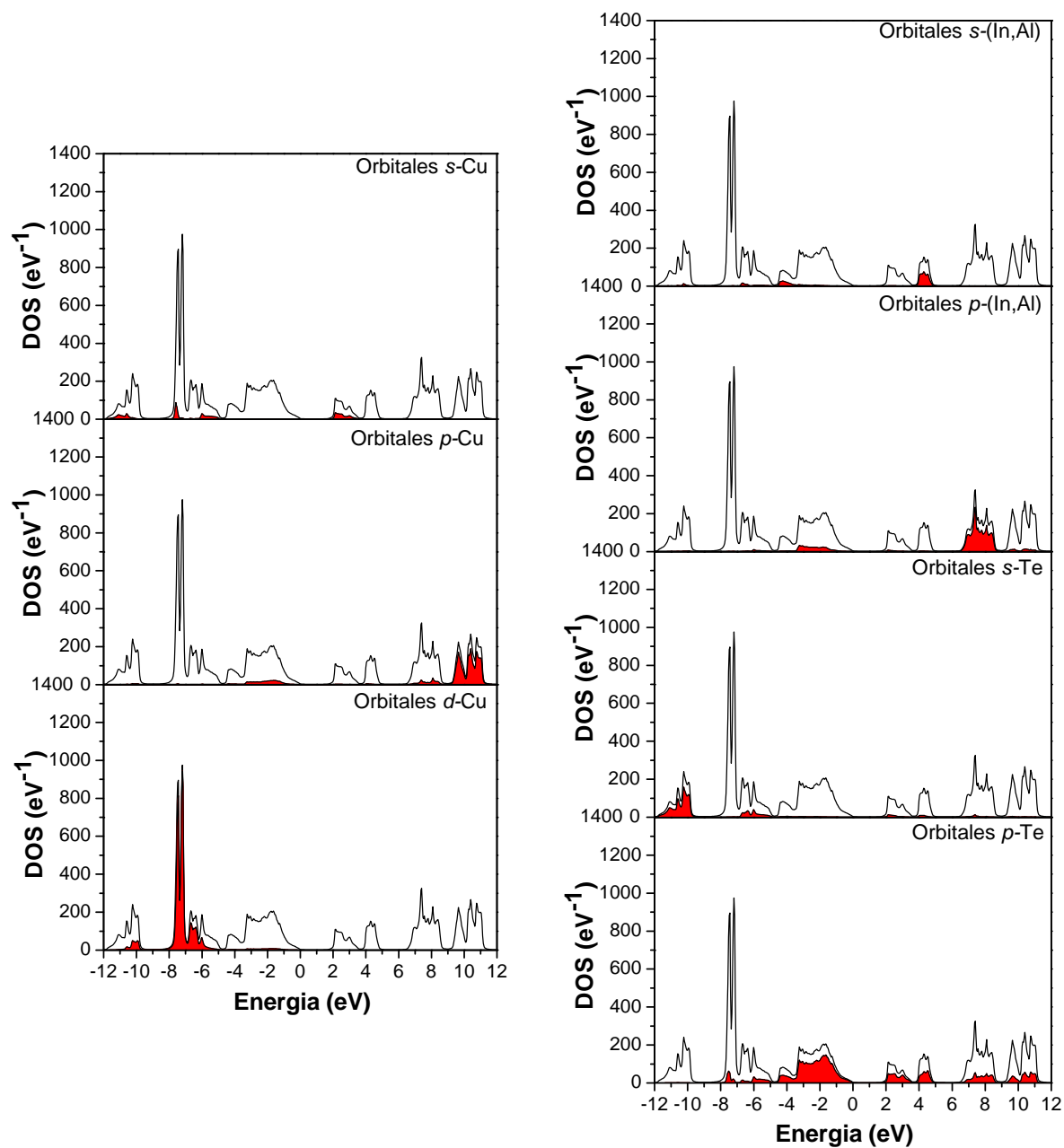


Figura 4.8 Densidad de estados discriminada para  $x = 0.6$  teniendo en cuenta las distorsiones en el material  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Te}_2$ .



---

El resultado mas interesante se observa en la sub-banda inferior de la BC al coexistir la DOS de los orbitales  $s$ -Cu,  $s$ -(In, Al),  $s$ -Te y  $p$ -Te. Ello sugiere la formación de un posible enlace entre los cationes y el anión cuando un electrón pase de la BV a la BC. Este resultado refleja el mismo comportamiento que en las estructuras de bandas.

En la sección IV del Apéndice se muestra la evolución de la DOS de los orbitales con  $x$  para el caso ideal y con distorsiones.

## Capítulo 5

# Recapitulación y Conclusiones

En la presente investigación se examinaron las relaciones de dispersión y las densidades de estados de la calcopirita  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Te}_2$  para las concentraciones  $x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$  y  $1.0$  considerando el caso ideal y con distorsiones. Se determinaron los parámetros *Tight-Binding* del pseudo-átomo (In, Al) modelando una estructura desordena como una estructura ordenada periódica a través de la teoría *Virtual Crystal Aproximation*.

$$\overline{E_s^{(\text{In,Al})}}(x) = (1-x)E_s^{\text{In}} + xE_s^{\text{Al}} + x(1-x)\Omega_c. \quad (5.1)$$

donde

$$\Omega_c = K_c \frac{|E_s^{\text{In}} - E_s^{\text{Al}}|^\lambda}{|\mathbf{V}_{ss}^{(\text{In-Te})} - \mathbf{V}_{ss}^{(\text{Al-Te})}|} \quad (5.2)$$

Para  $E_p$ , la constante de red y las distorsiones ( $\eta, u$ ) se asume una variación lineal con  $x$ . Para hallar  $K_c$  y  $\lambda$ , ideal y con distorsiones, se usó el ajuste de mínimos cuadrados de los resultados teóricos a los datos experimentales reportados. El método numérico implementado fue el de minimización multidimensional de Powell [35] proporcionando para el caso ideal los valores  $K_c = 6.554$  eV y  $\lambda = 1.000$  con  $\Omega_c = 0.633$  eV y para el caso con distorsiones  $K_c = 6.387$  eV y  $\lambda = 1.000$  con  $\Omega_c = 0.297$  eV.

Un resultado importante es que, para todas las concentraciones, el  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Te}_2$  es un semiconductor directo en  $\Gamma$ , tanto para el caso ideal como para el caso con distorsiones.

En las relaciones de dispersión, la comparación del caso ideal y con distorsiones, indican que el ancho de banda difiere, el Gap varia y la tasa de cambio del ancho de las bandas con respecto a la concentración es diferente para los dos casos, lo cual se debe a la interacción de los átomos de Te con el pseudo-átomo(In, Al). Además, en ellas se observa una forma general de las curvas que solamente es alterada, aunque de una forma mínima, con el corrimiento hacia mayores o menores energías de las diferentes bandas con la variación de  $x$ .

La forma de la parte superior de la BV y de la inferior de la BC, cerca del punto  $\Gamma$ , es parabólica independiente de la concentración, indicando que la masa efectiva de los portadores de carga no cambia.

---

En las estructuras de banda y densidades de estados discriminadas, se establecieron los posibles enlaces entre átomos que se formarían en el material. El resultado más interesante se encuentra en las dos curvas de energía del borde inferior, éstas hacen que sea un material con gran estabilidad química al momento de ser usado en paneles que trabajan con concentradores de luz solar donde la intensidad lumínica y la temperatura pueden llegar a ser varias veces superiores a las normales.

En resumen, el compuesto  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Te}_2$  es una aleación de gran importancia en la implementación de paneles solares al tener la posibilidad de contar con una alta cantidad de electrones excitados pasando de la BV a la BC sin presentar un deterioro importante indicando lo fuerte y estable que son los enlaces formados por los aniones y cationes.

# **Apéndice**

Se expondrán algunas figuras adicionales con el fin de dar un estudio mas completo de las propiedades electrónicas del  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Te}_2$ . Estas figuras no son indispensables para entender e interpretar los resultados obtenidos en este Trabajo de Grado .

### I Relación de Dispersión Ideal

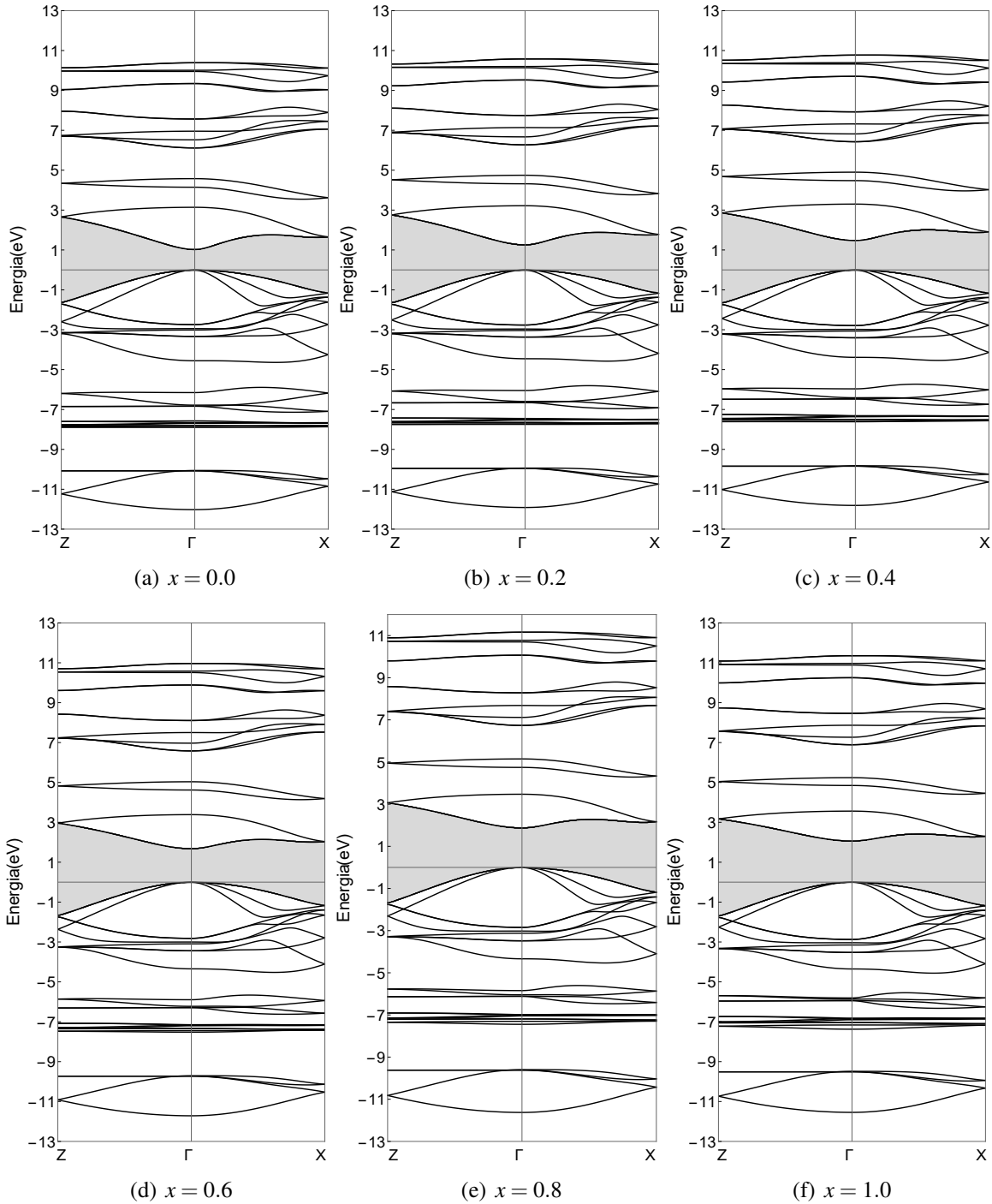


Figura A.1 Bandas a lo largo de algunas líneas de alta simetría de la PZB para el caso ideal considerando varias concentraciones de Al en el material  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Te}_2$ .

## II Evolución de la Relación de Dispersión Discriminada con $x$

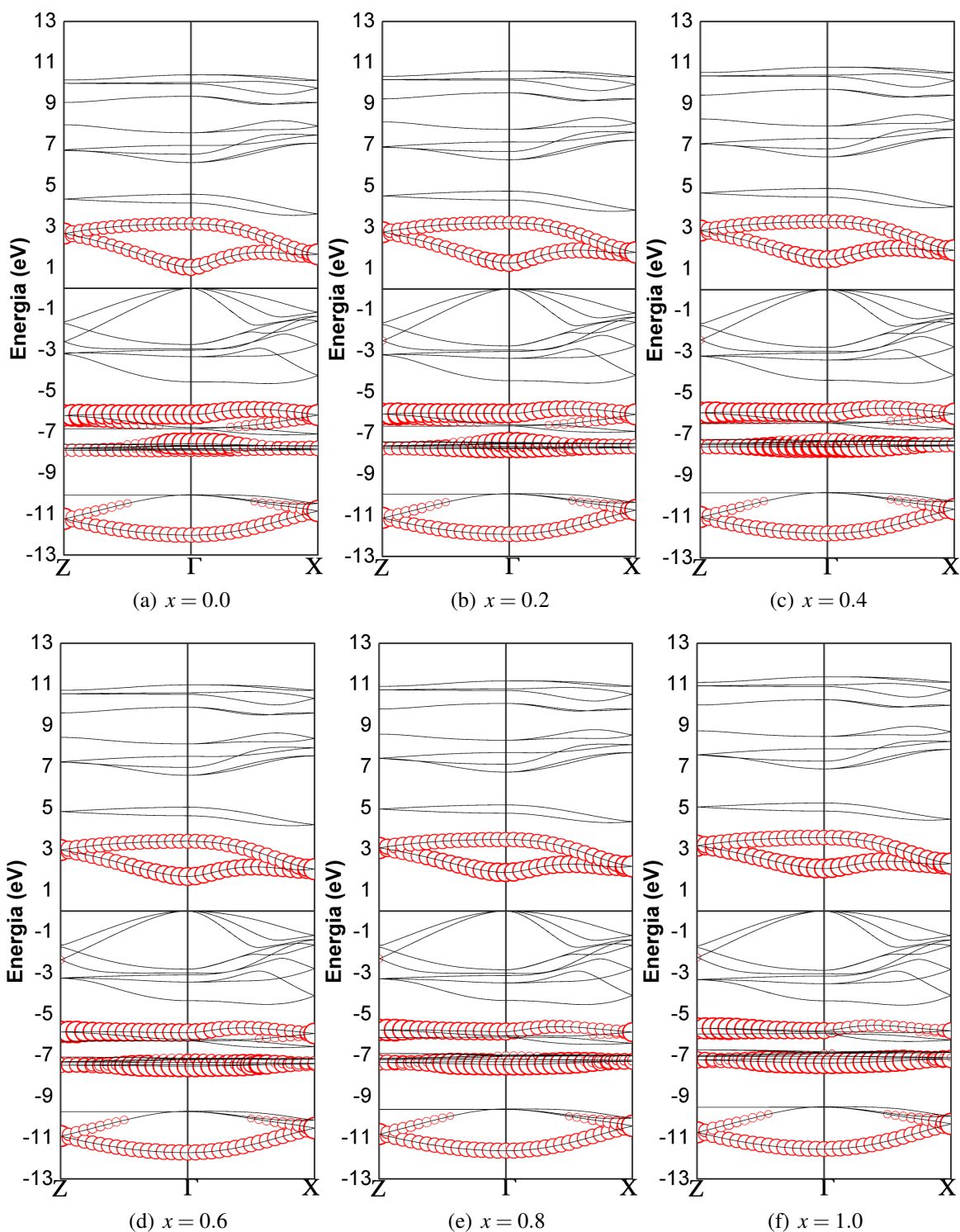


Figura A.2 Evolución de las bandas discriminadas de los orbitales  $s$ -Cu con  $x$  para el caso ideal

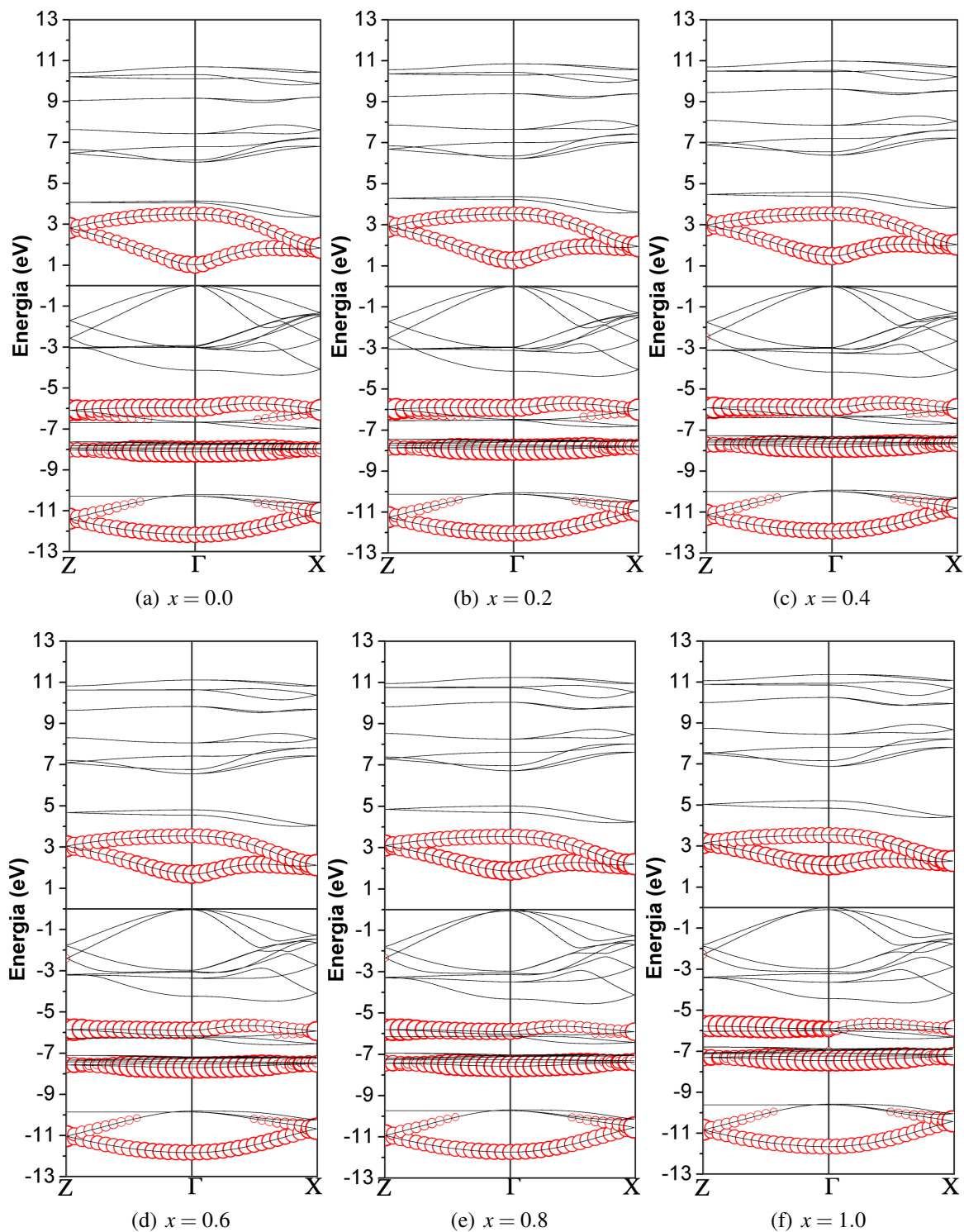


Figura A.3 Evolución de las bandas discriminadas de los orbitales  $s$ -Cu con  $x$  para el caso con distorsiones

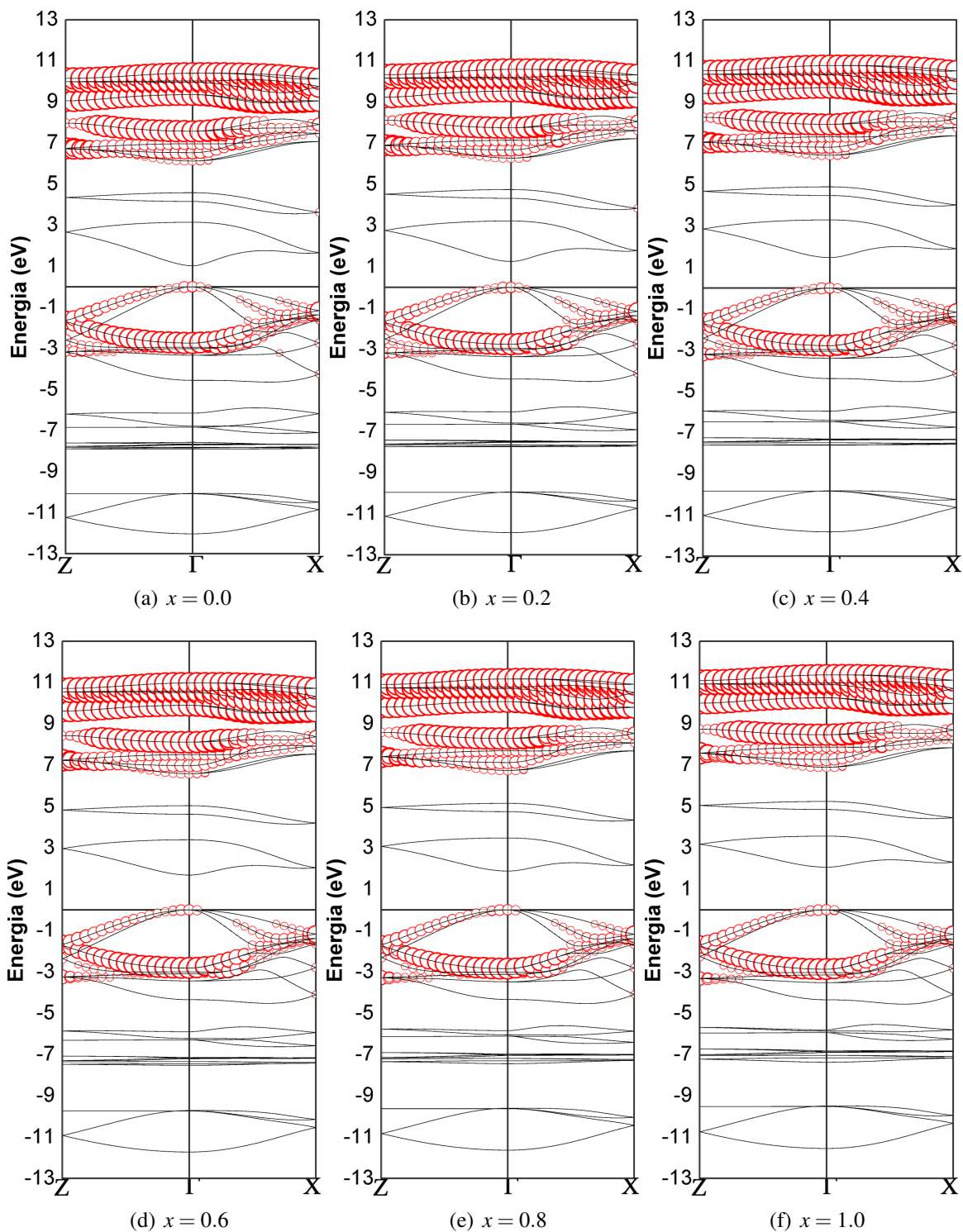


Figura A.4 Evolución de las bandas discriminadas de los orbitales  $p$ -Cu con  $x$  para el caso ideal



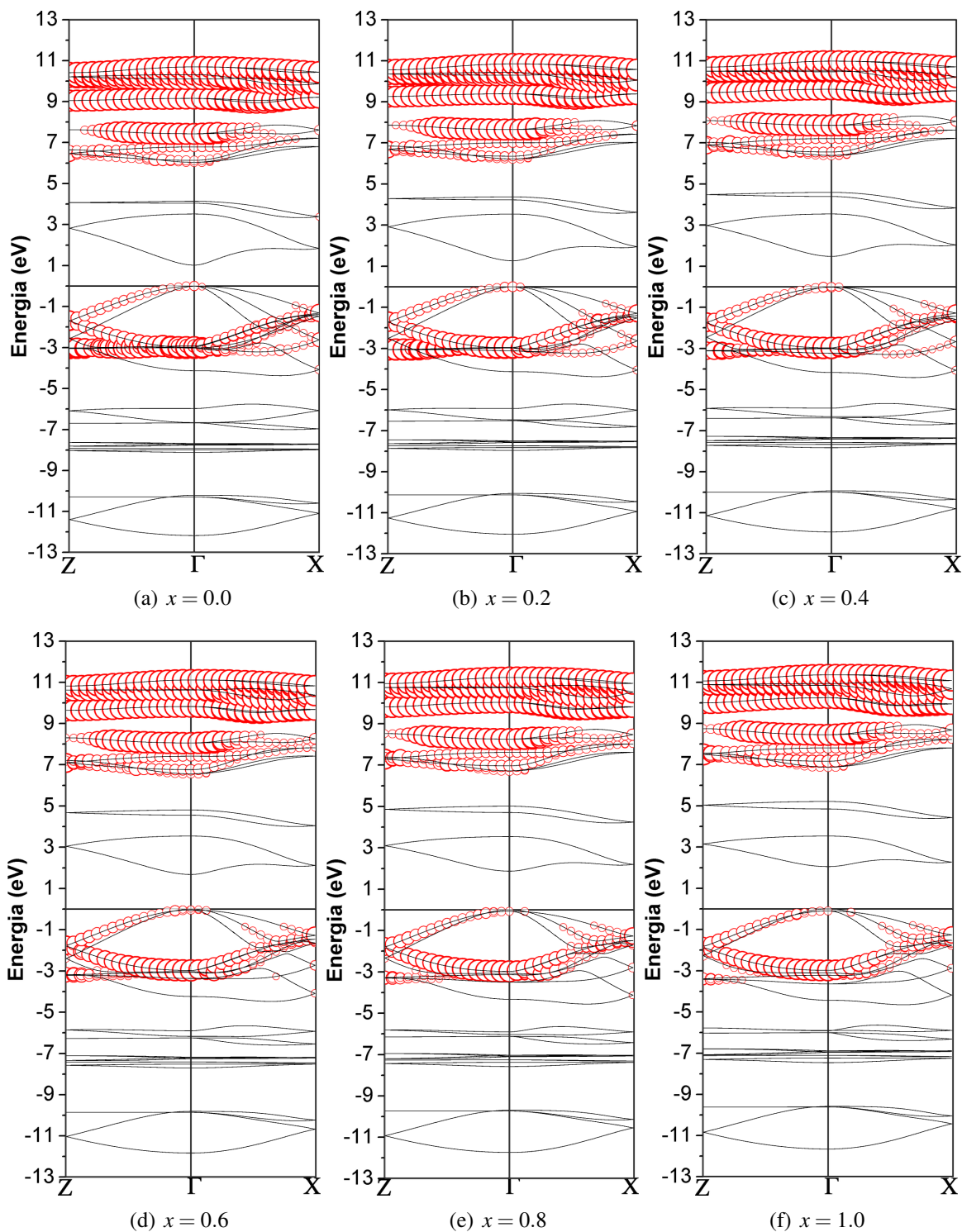


Figura A.5 Evolución de las bandas discriminadas de los orbitales  $p$ -Cu con  $x$  para el caso con distorsiones

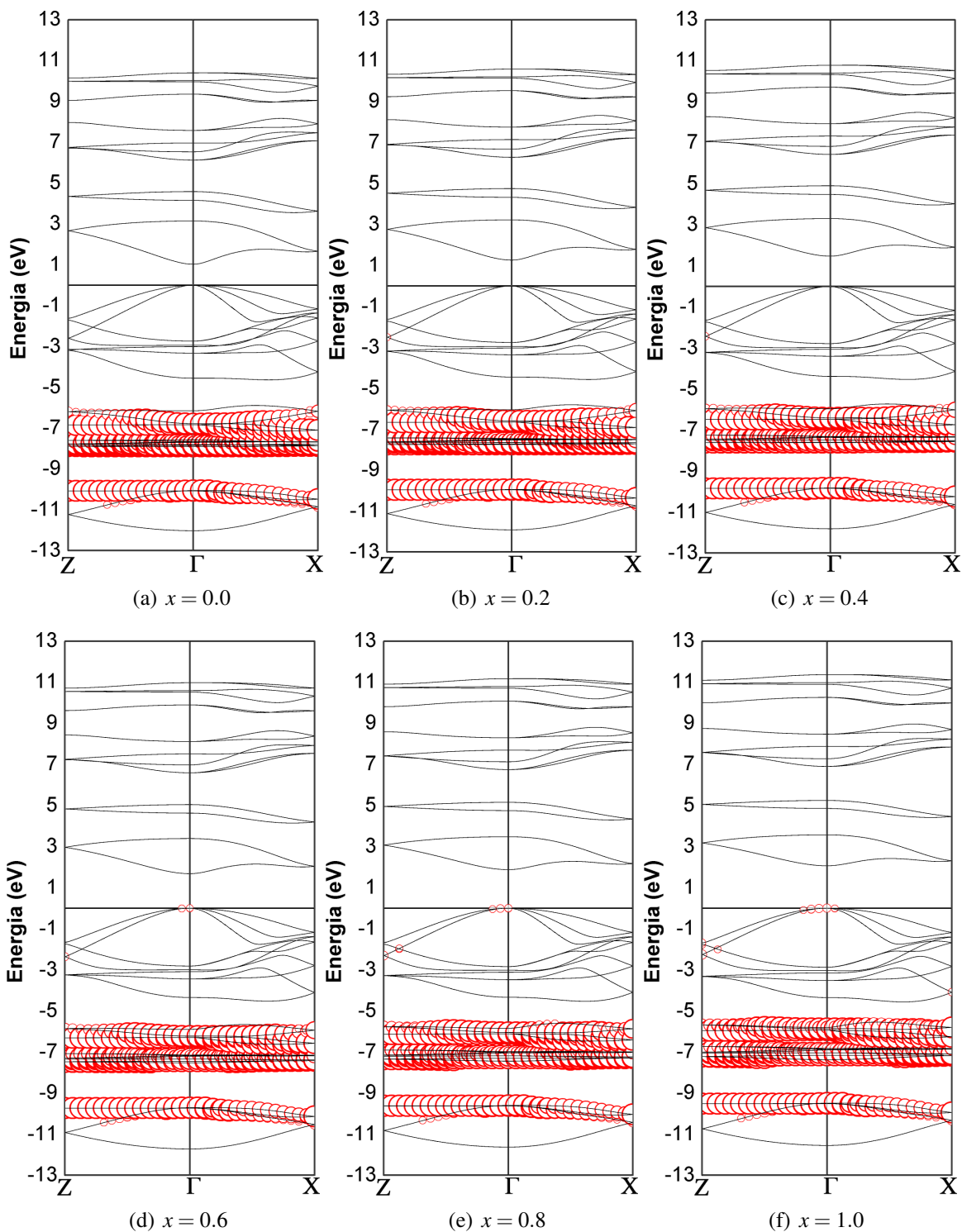


Figura A.6 Evolución de las bandas discriminadas de los orbitales  $t$ -Cu con  $x$  para el caso ideal

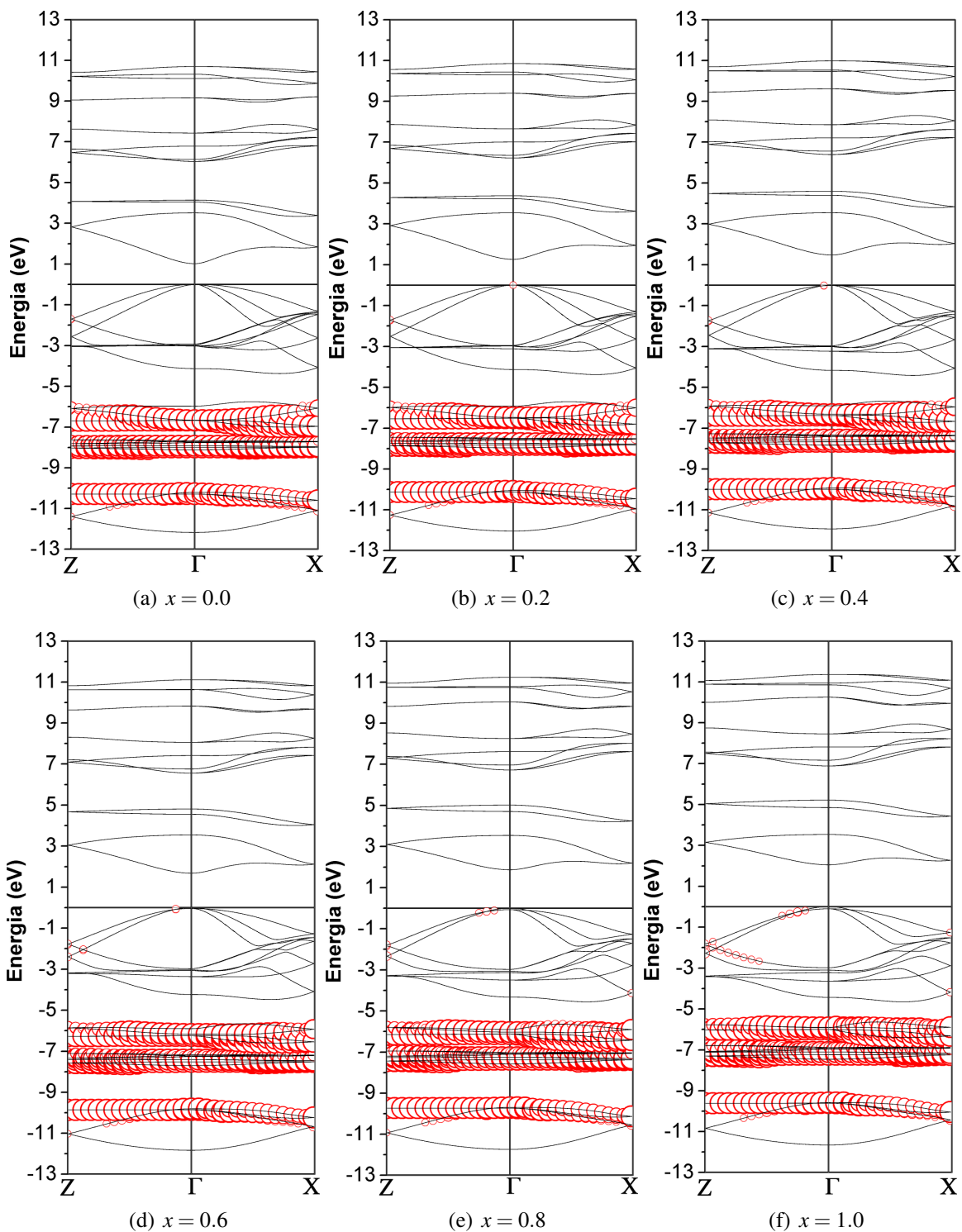


Figura A.7 Evolución de las bandas discriminadas de los orbitales  $t$ -Cu con  $x$  para el caso con distorsiones

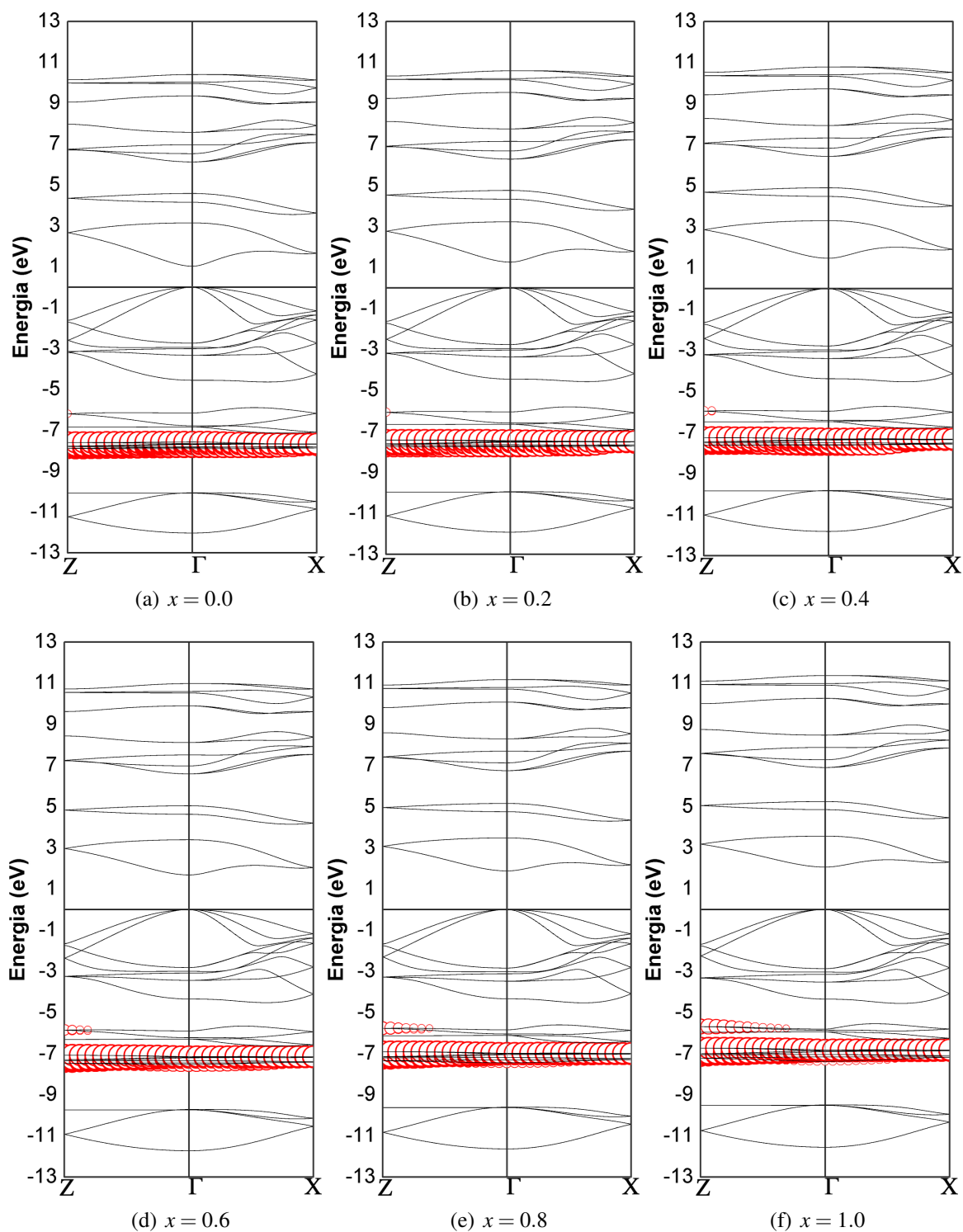


Figura A.8 Evolución de las bandas discriminadas de los orbitales  $e$ -Cu con  $x$  para el caso ideal

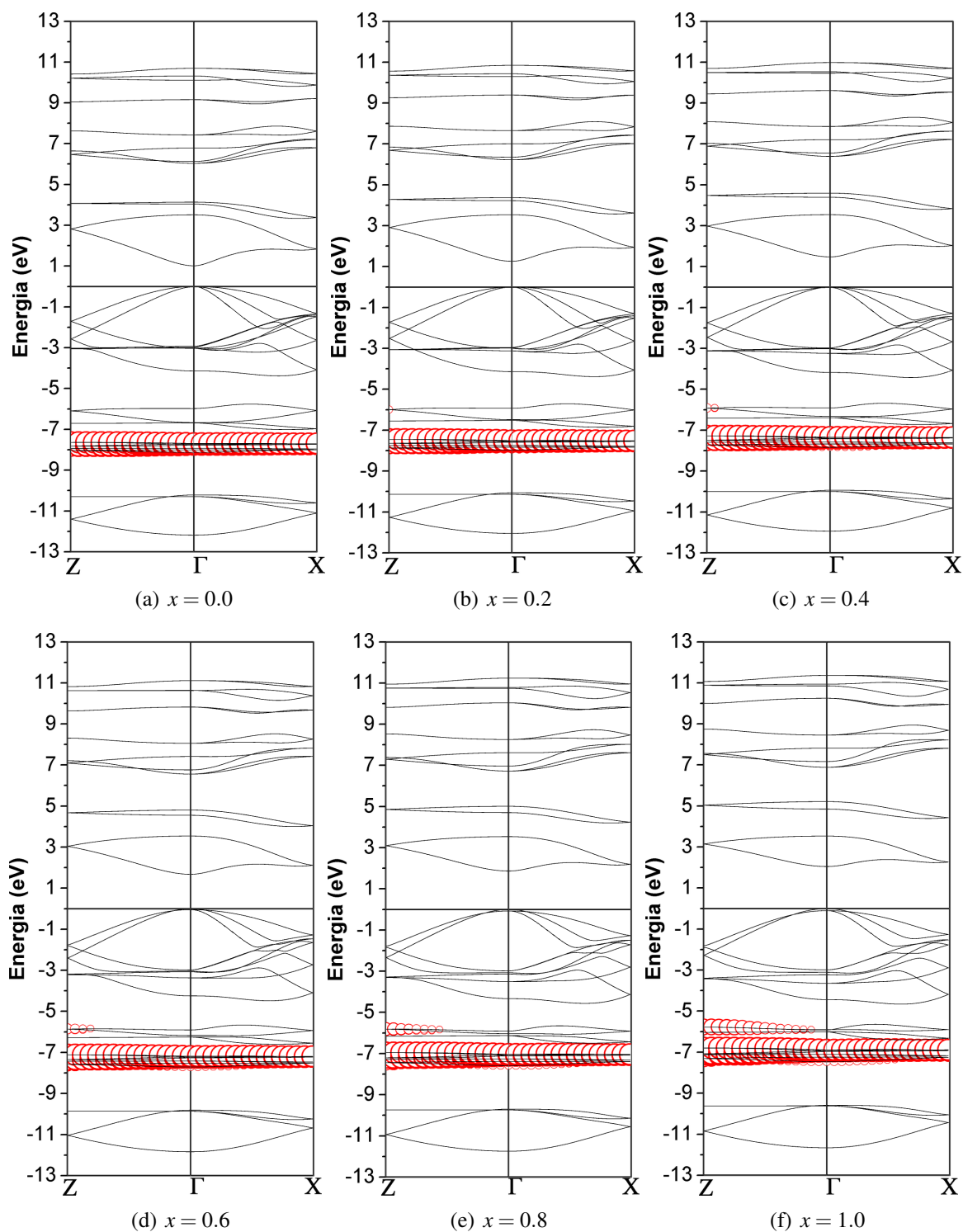


Figura A.9 Evolución de las bandas discriminadas de los orbitales  $e$ -Cu con  $x$  para el caso con distorsiones

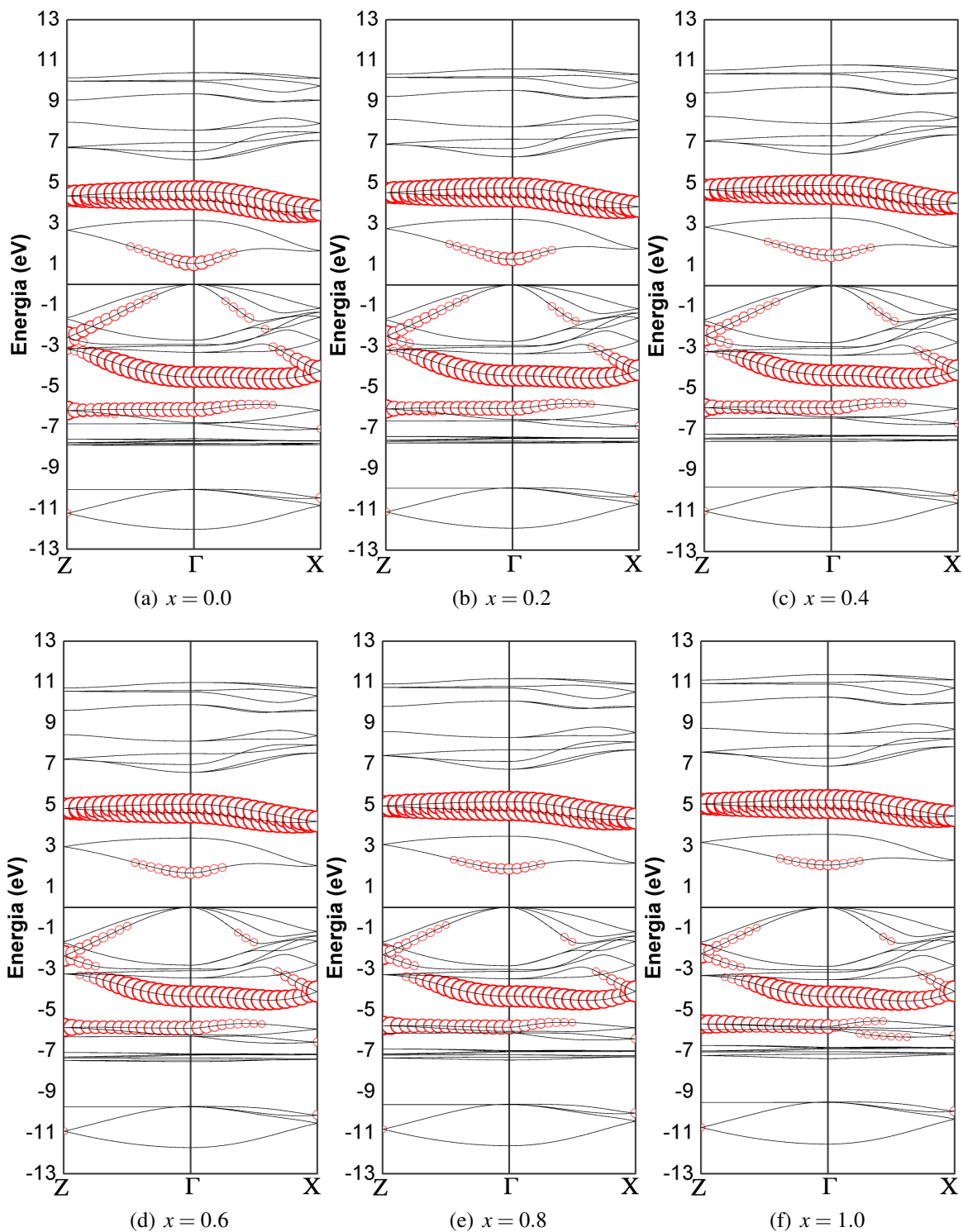


Figura A.10 Evolución de las bandas discriminadas de los orbitales  $s$ —(In, Al) con  $x$  para el caso ideal



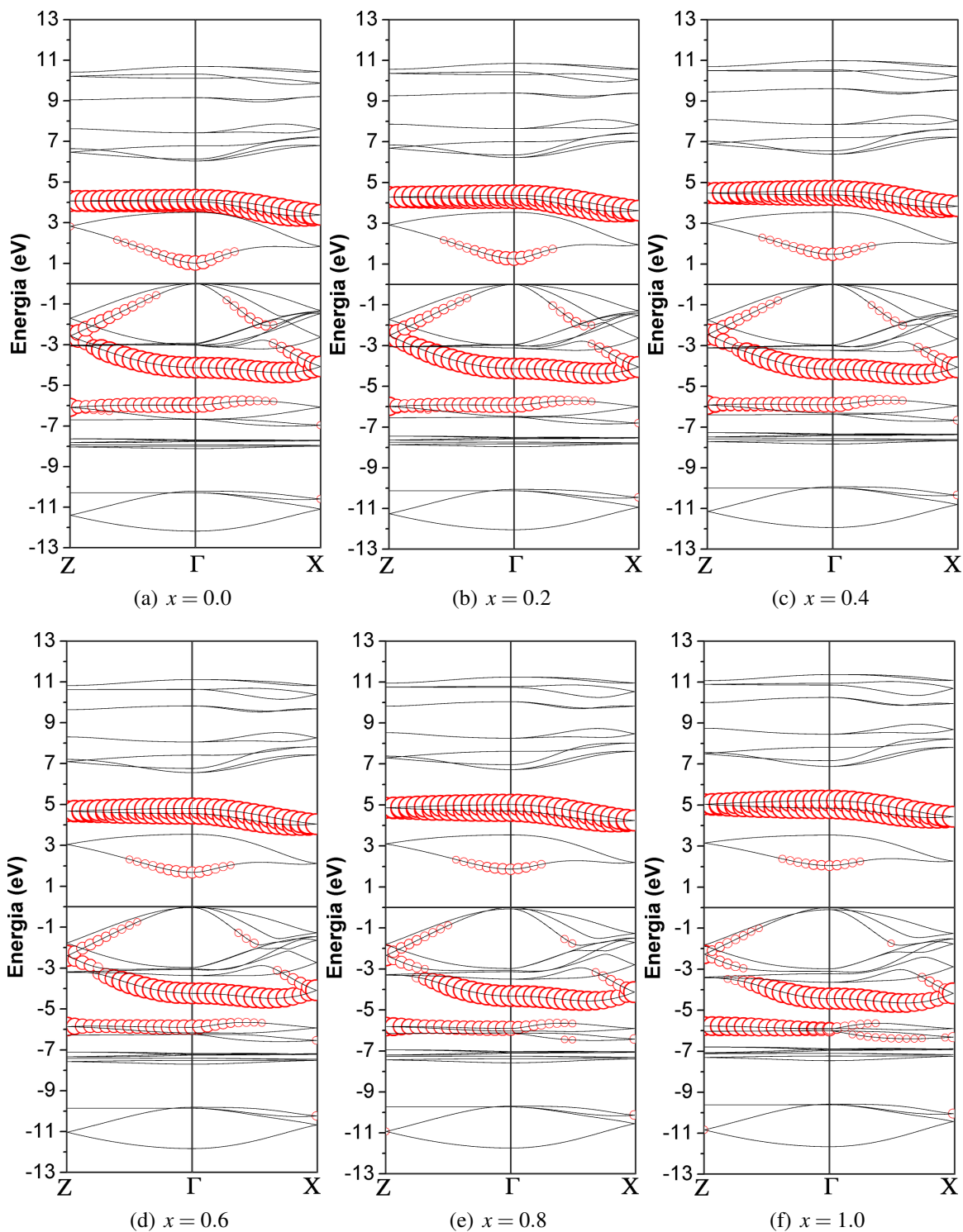


Figura A.11 Evolución de las bandas discriminadas de los orbitales  $s$ —(In, Al) con  $x$  para el caso con distorsiones

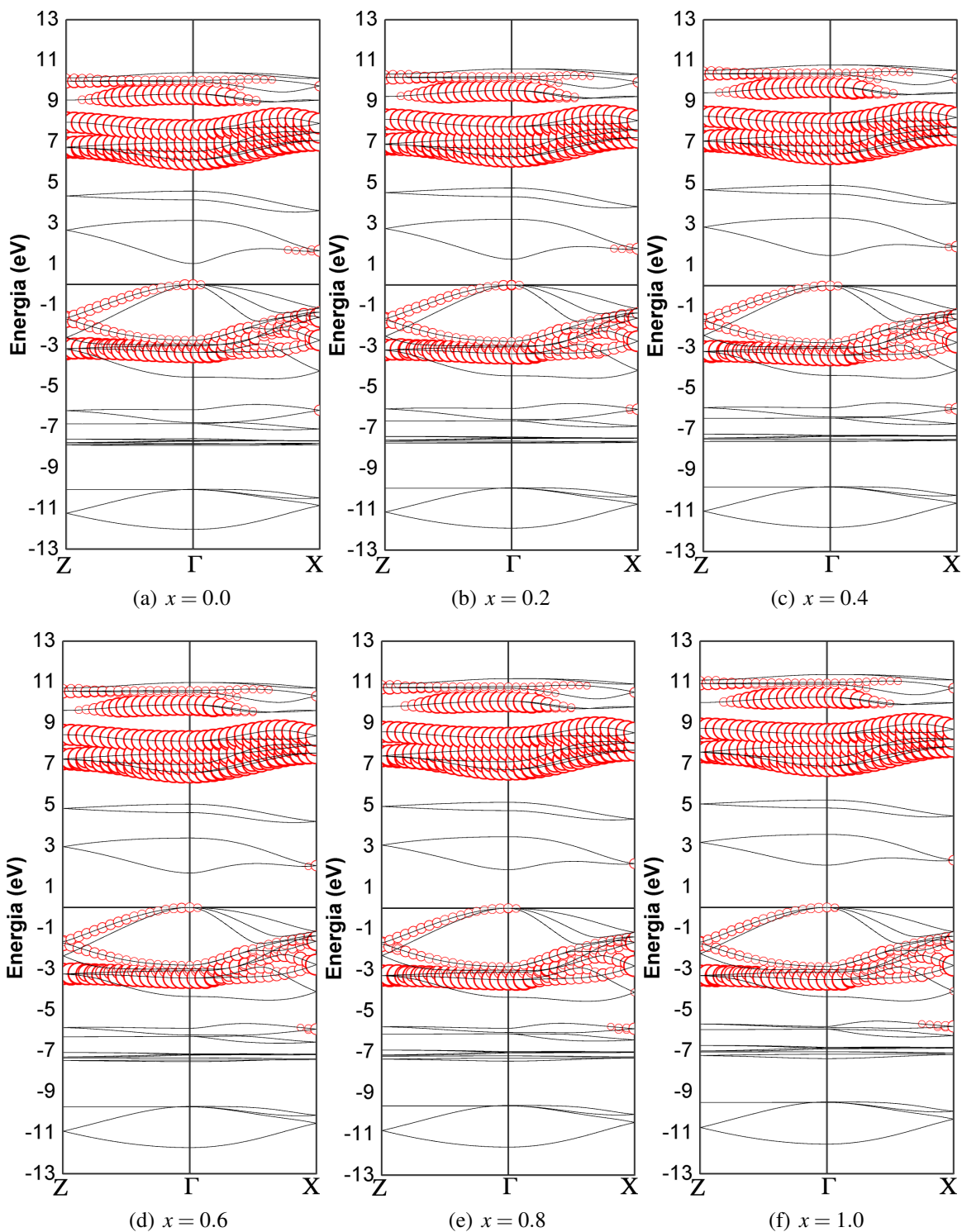


Figura A.12 Evolución de las bandas discriminadas de los orbitales  $p$ —(In, Al) con  $x$  para el caso ideal



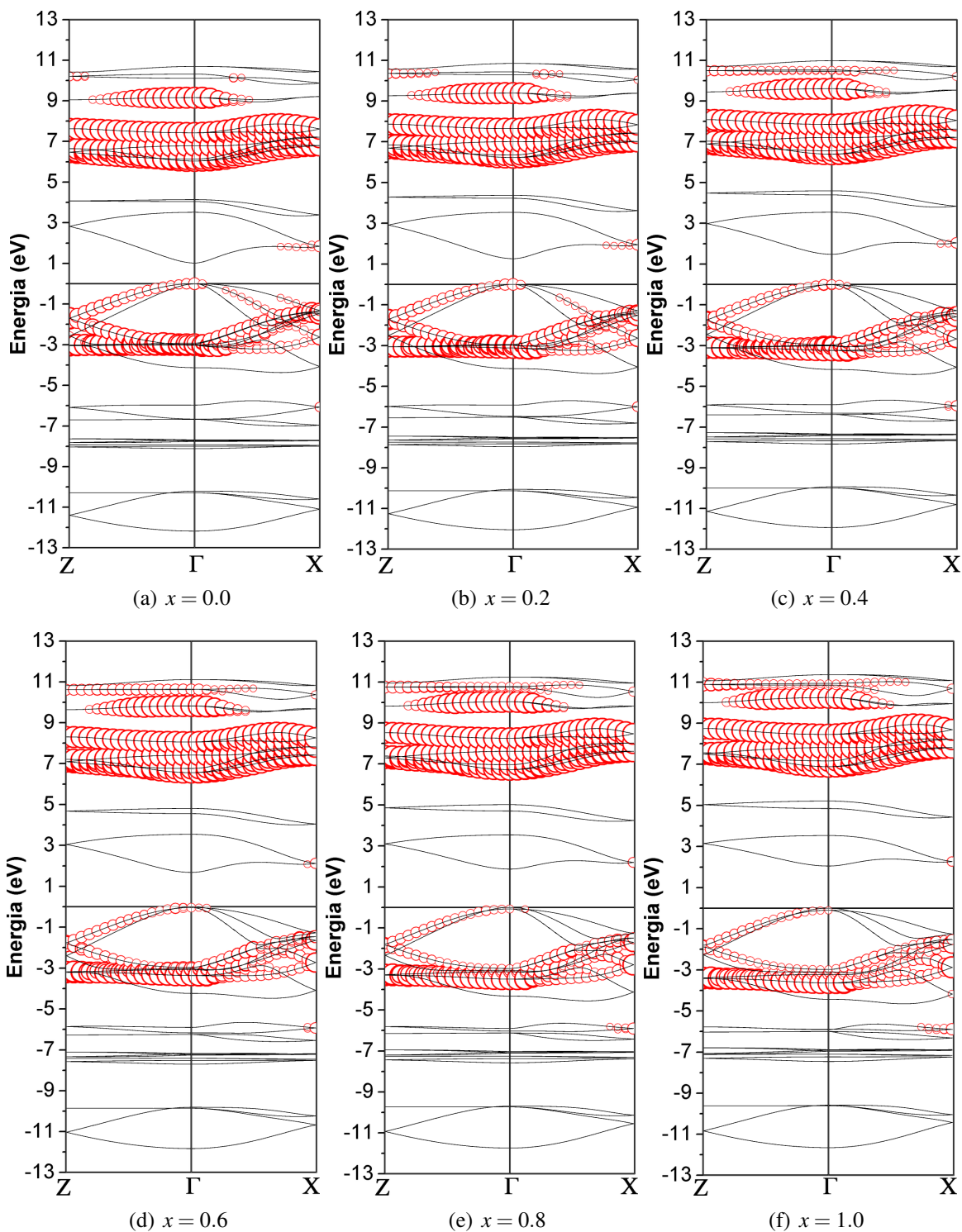


Figura A.13 Evolución de las bandas discriminadas de los orbitales  $p$ -(In, Al) con  $x$  para el caso con distorsiones

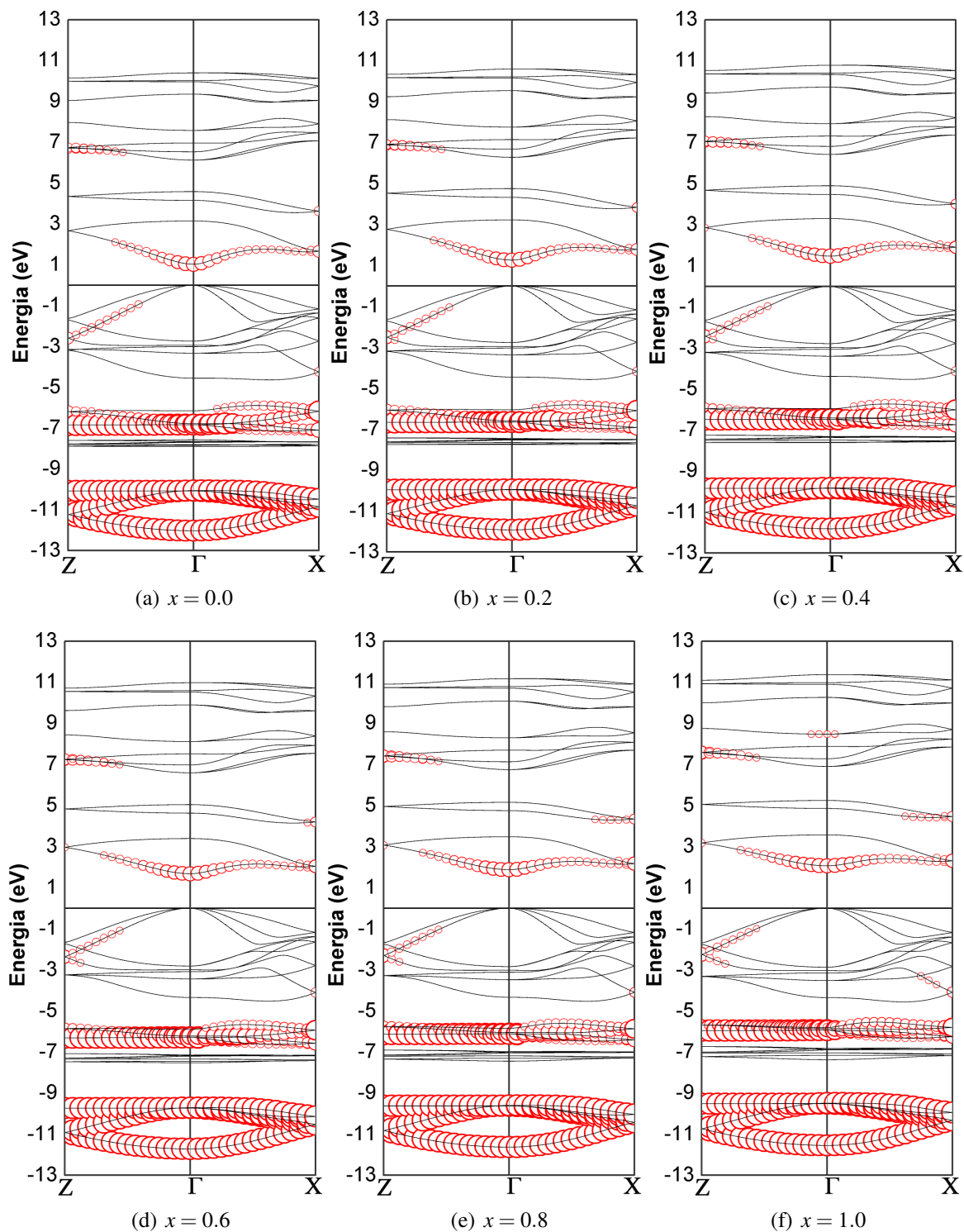


Figura A.14 Evolución de las bandas discriminadas de los orbitales  $s$ -Te con  $x$  para el caso ideal

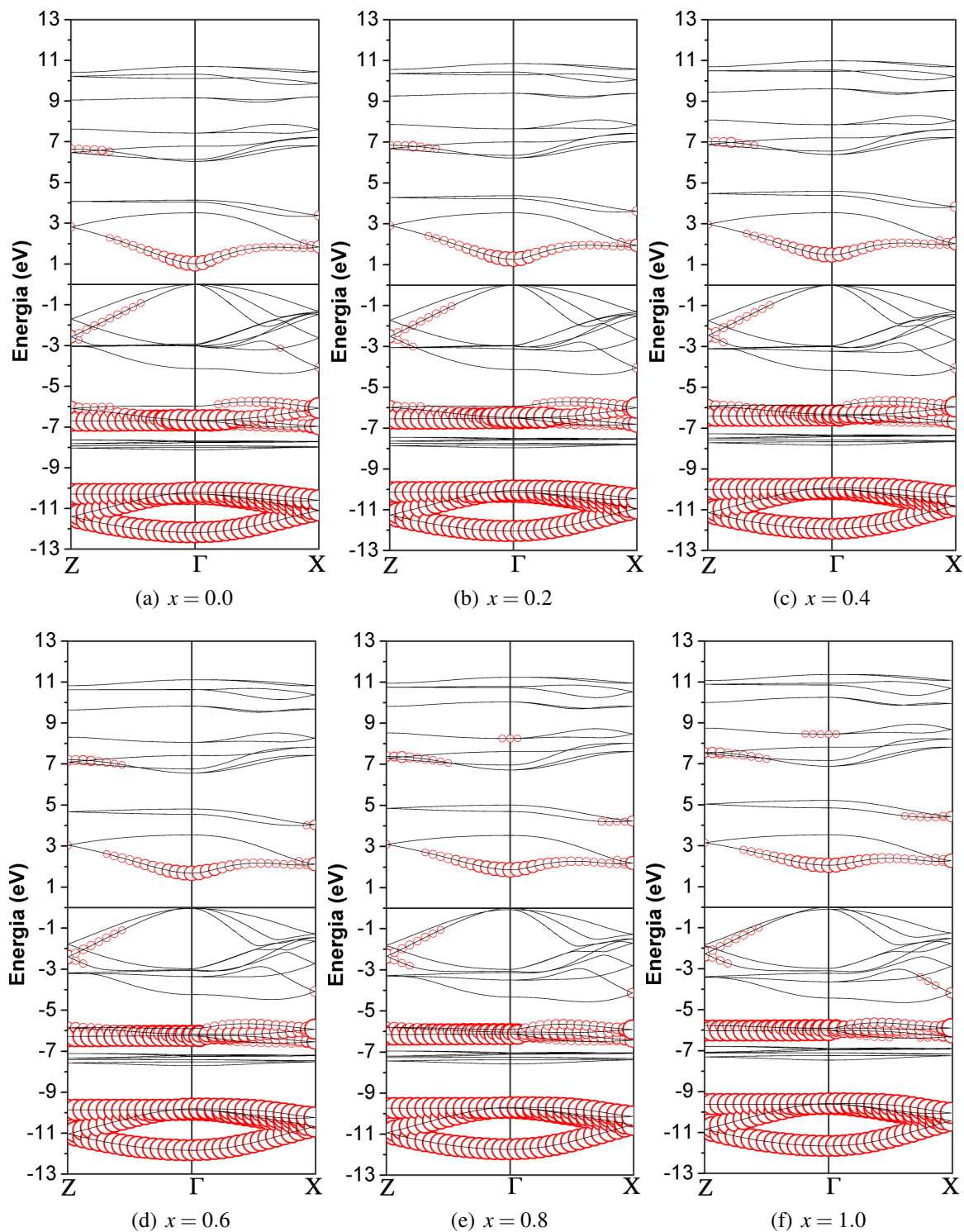


Figura A.15 Evolución de las bandas discriminadas de los orbitales  $s$ -Te con  $x$  para el caso con distorsiones

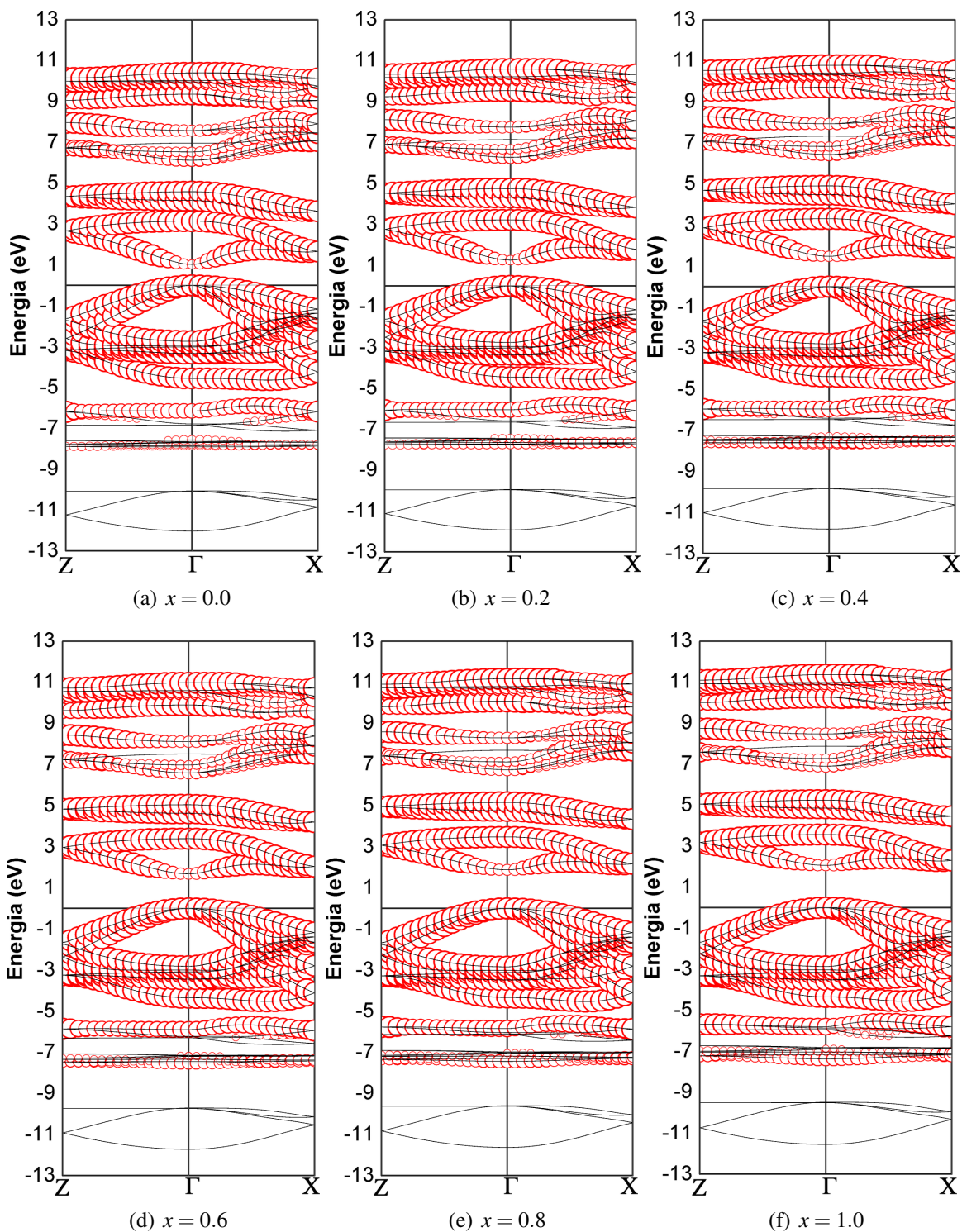


Figura A.16 Evolución de las bandas discriminadas de los orbitales  $p$ -Te con  $x$  para el caso ideal



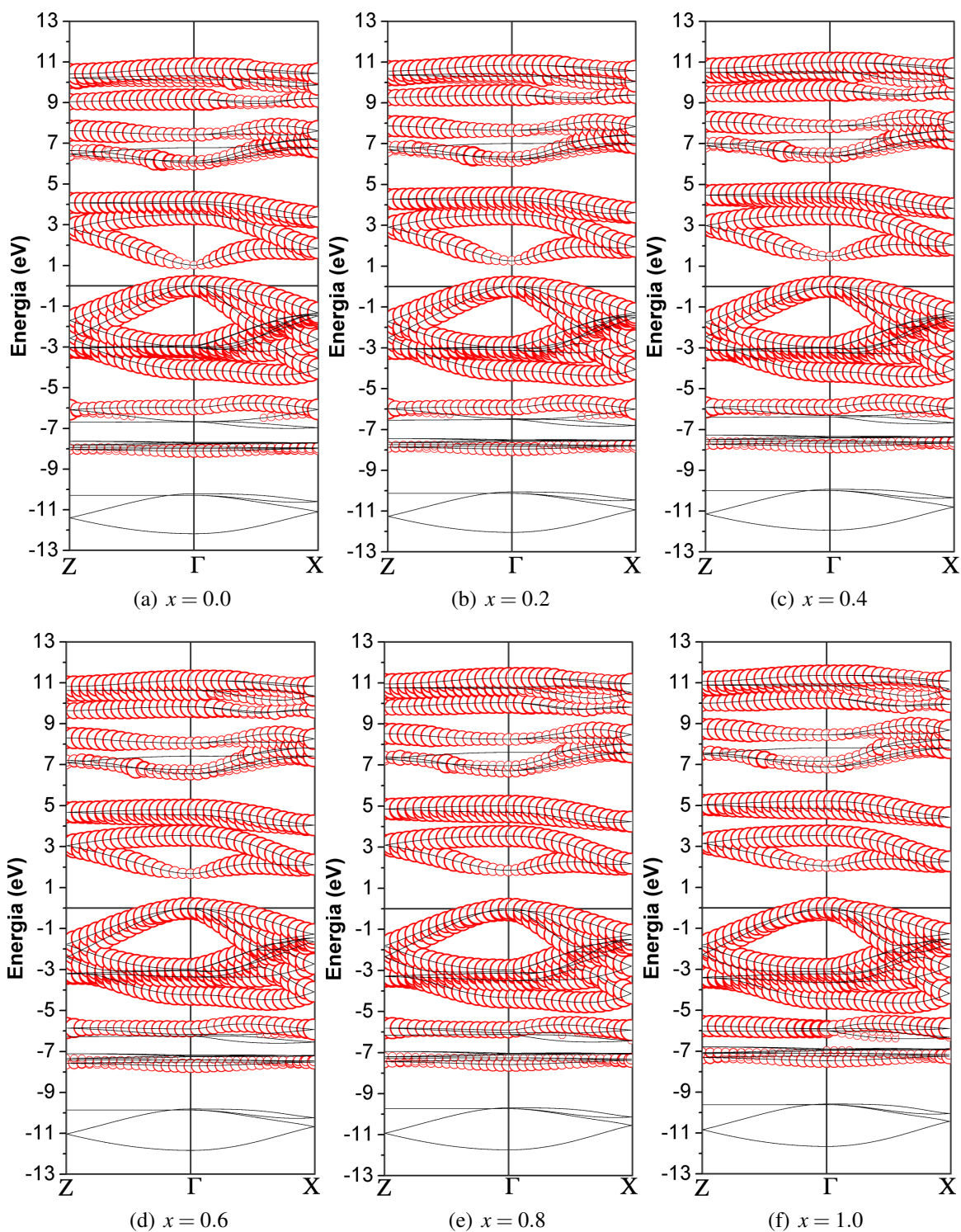


Figura A.17 Evolución de las bandas discriminadas de los orbitales  $p$ -Te con  $x$  para el caso con distorsiones

### III Densidad de Estados

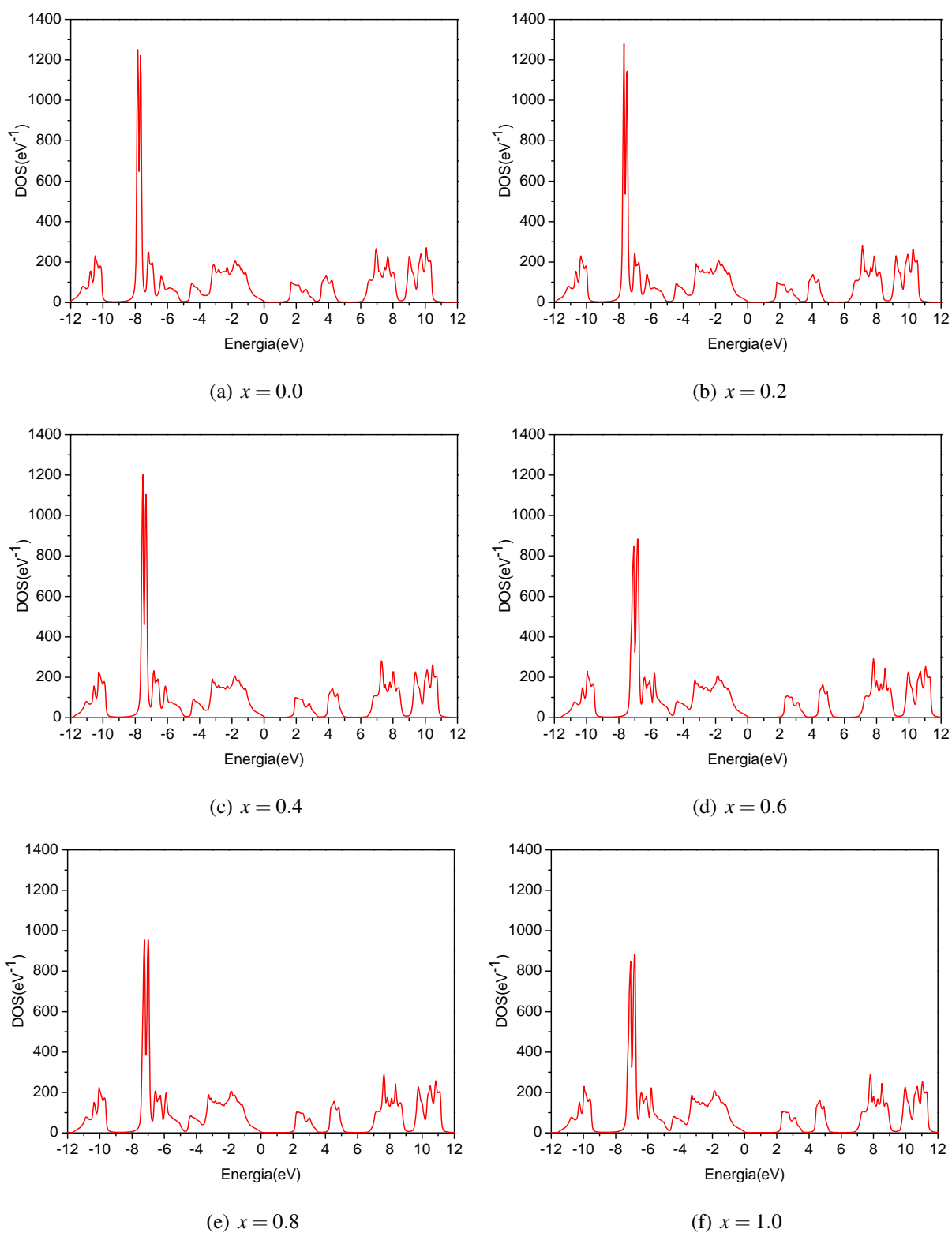


Figura A.18 Densidad de estados totales en función de la energía para diferentes concentraciones  $x$  para el caso ideal en el compuesto  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Te}_2$

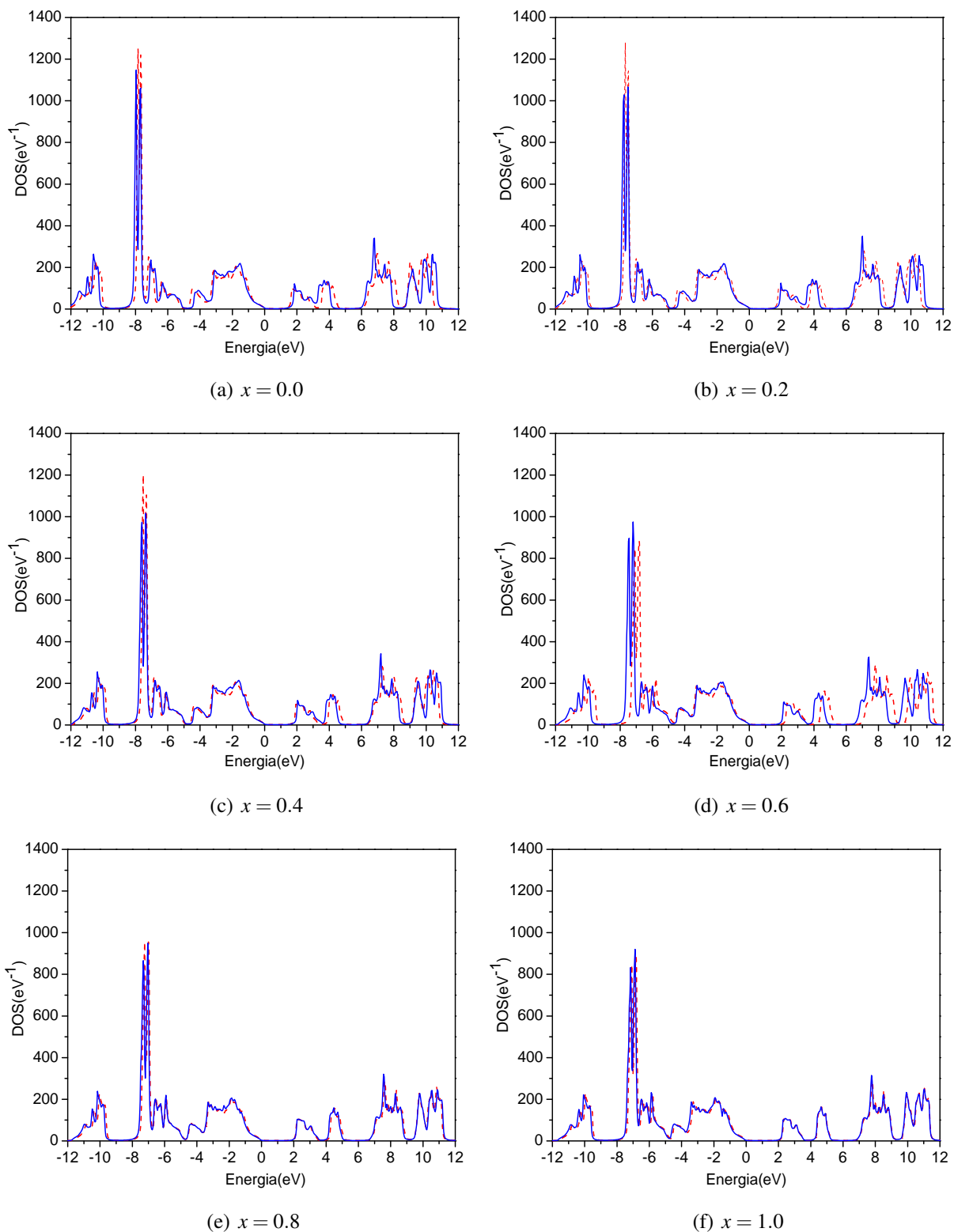


Figura A.19 Efecto de las distorsiones sobre la DOS total para diferentes concentraciones de Al en el compuesto  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Te}_2$ . En línea continua se presentan la DOS para el caso con distorsiones, y en línea discontinua, la DOS para el caso ideal

#### IV Evolución de la Densidad de Estados Discriminada con $x$

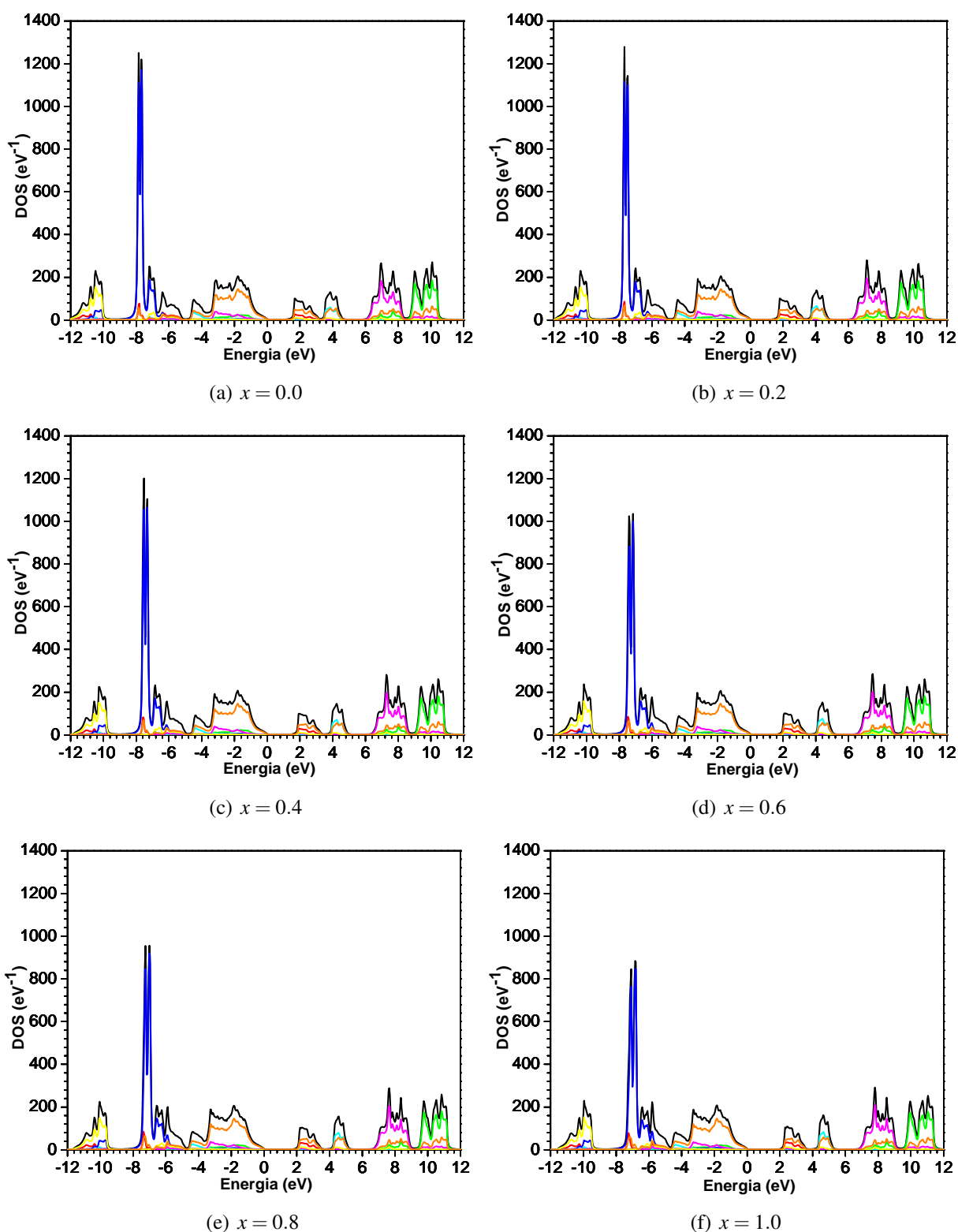


Figura A.20 Discriminación de la densidad de estados para diferentes concentraciones  $x$  para el caso ideal. Se observa la DOS total (línea negra) y la DOS discriminada para los orbitales  $s$ -Cu (línea roja),  $p$ -Cu (línea verde),  $d$ -Cu (línea azul),  $s$ -(In, Al) (línea cian),  $p$ -(In, Al) (línea magenta),  $s$ -Te (línea amarilla) y  $p$ -Te (línea naranja).



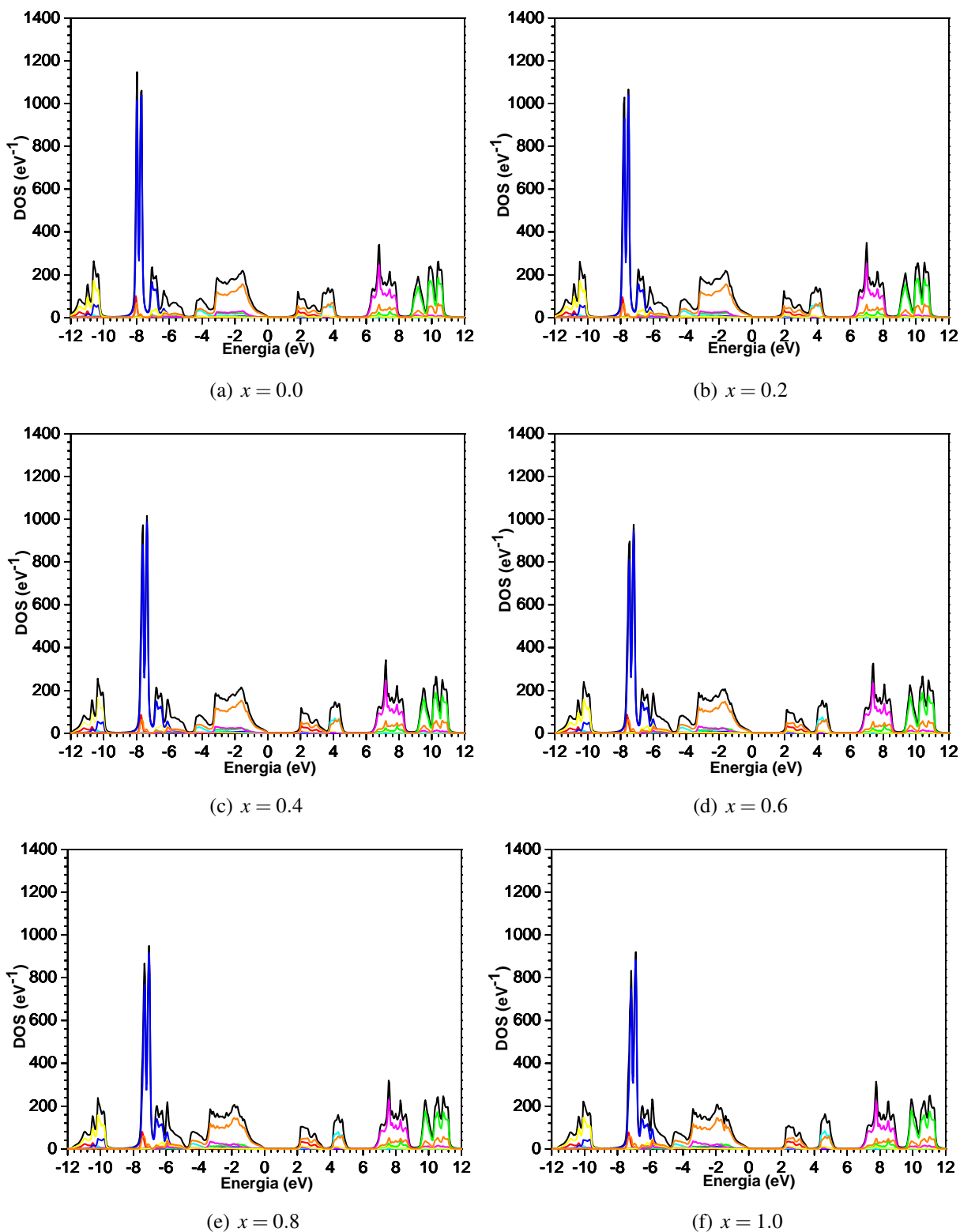


Figura A.21 Discriminación de la densidad de estados para diferentes concentraciones  $x$  para el caso con distorsiones. Se observa la DOS total (línea negra) y la DOS discriminada para los orbitales  $s$ -Cu (línea roja),  $p$ -Cu (línea verde),  $d$ -Cu (línea azul),  $s$ -(In, Al) (línea cian),  $p$ -(In, Al) (línea magenta),  $s$ -Te (línea amarilla) y  $p$ -Te (línea naranja).

## Referencias

- [1] J. Hedstrom, H. Ohlsen, M. Bodegård, A. Kylner, L. Stolt, D. Hariskos, M. Ruckh, y H Schock. ZnO/CdS/Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells with improved performance. In *Photovoltaic Specialists Conference, 1993, Conference Record of the Twenty Third IEEE*, pages 364–371. IEEE, 1993.
- [2] Jacobo Alvarez. *Characterisation of CuInS<sub>2</sub> films for solar cell applications by Raman Spectroscopy*. Universitat de Barcelona, 2002.
- [3] J. Rodríguez. Hamiltonianos tight binding para calcopiritas tipo A<sup>I</sup>B<sup>III</sup>C<sub>2</sub><sup>VI</sup>. *Revista Mexicana de Física*, 45(6):584–592, 1999.
- [4] J. Jaffe y A. Zunger. Theory of the band-gap anomaly in ABC<sub>2</sub> chalcopyrite semiconductors. *Physical Review B*, 29(4):1882–1906, 1984.
- [5] W. Honeyman y K. Wilkinson. Growth and properties of single crystals of group I–III–VI<sub>2</sub> ternary semiconductors. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 4(8):1182–1185, 1971.
- [6] J. Zhao, A. Wang, y M. Green. Accelerated publication 23.5% efficient silicon solar cell. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2(3):227–230, 1994.
- [7] W. Schubert, D. King, T. Hund, y J. Gee. 15%-Efficient multicrystalline-silicon photovoltaic modules: cell processing and characterization. *Solar energy materials and solar cells*, 41:137–158, 1996.
- [8] D. Carlson y C. Wronski. Amorphous silicon solar cell. *Applied Physics Letters*, 28(11):671–673, 1976.
- [9] S. Connor, Ch. Hsu, B. Weil, S. Aloni, y Y. Cui. Phase transformation of biphasic Cu<sub>2</sub>S-CuInS<sub>2</sub> to monophasic CuInS<sub>2</sub> nanorods. *Journal of the American Chemical Society*, 131(13):4962–4966, 2009.
- [10] D. Gupta y S. Kulshrestha. Effect of high pressure on polymorphic phase transition and electronic structure of XAs (X= Al, Ga, In). *Phase Transitions*, 82(12):850–865, 2009.
- [11] M. Yakushev, A. Mudryi, V. Gremenok, V. Zaleski, P. Romanov, Y. Feofanov, R. Martin, y R. Tomlinson. Optical properties and band gap energy of CuInSe<sub>2</sub> thin films prepared by two-stage selenization process. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64(9-10):2005–2009, 2003.

- [12] A. Shah, J. Meier, E. Vallat-Sauvain, N. Wyrsch, U. Kroll, C. Droz, y U. Graf. Material and solar cell research in microcrystalline silicon. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 78(1-4):469–491, 2003.
- [13] G. del Pozo Melero, B. Romero, B. Arreondon, y A. Gutiérrez-Llorente. Células solares orgánicas basadas en P3HT/PCBM. *Optica pura y aplicada*, 45(2):79–86, 2012.
- [14] Y. Zhao, H. Li, X. Liu, L. Guan, Y. Li, J. Sun, Z. Ying, J. Wu, y N. Xu. Enhancing the light absorbance of polymer solar cells by introducing pulsed laser-deposited  $\text{CuIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Se}_2$  nanoparticles. *Nanoscale research letters*, 9(1):308, 2014.
- [15] D. Haneman. Properties and applications of copper indium diselenide. *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences*, 14(4):377–413, 1988.
- [16] V. Nadenau, U. Rau, A. Jasenek, y H. Schock. Electronic properties of  $\text{CuGaSe}_2$ -based heterojunction solar cells. Part I. Transport analysis. *Journal of Applied Physics*, 87(1):584–593, 2000.
- [17] A. Rasero, A. Portacio, y J. Rodríguez. Efecto de la concentración de Ga sobre las propiedades electrónicas del  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ . *Ciencia en Desarrollo*, 7(1):9–14, 2016.
- [18] Suárez T. Estudio de los Estados Electrónicos en el Material  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  mediante *Tight-Binding*. Tesis de Maestría, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 2003.
- [19] M. Contreras, B. Egaas, K. Ramanathan, J. Hiltner, A. Swartzlander, F. Hasoon, y R. Noufi. Progress toward 20% efficiency in  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$  polycrystalline thin-film solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and applications*, 7(4):311–316, 1999.
- [20] M. Contreras, A. Gabor, A. Tennant, S. Asher, J. Tuttle, y R. Noufi. Accelerated publication 16.4% total-area conversion efficiency thin-film polycrystalline  $\text{MgF}_2/\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2/\text{Mo}$  solar cell. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2(4):287–292, 1994.
- [21] W. Hörig, H. Neumann, H. Sobotta, B. Schumann, y G. Kühn. The optical properties of  $\text{CuInSe}_2$  thin films. *Thin Solid Films*, 48(1):67–72, 1978.
- [22] S. Levchenko, N. Syrbu, V. Tezlevan, E. Arushanov, S. Doka-Yamigno, Th. Schedel-Niedrig, y M. Lux-Steiner. Optical spectra and energy band structure of single crystalline  $\text{CuGaS}_2$  and  $\text{CuInS}_2$ . *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(45):456222 (13pp), 2007.
- [23] A. Reshak y S. Auluck. Electronic structure, linear, nonlinear optical susceptibilities and birefringence of  $\text{CuInX}_2$  ( $\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) chalcopyrite-structure compounds. *PMC Physics B*, 1(1):12, 2008.

- [24] A. Shankar, R. Thapa, y P. Mandal. Electronic and optical properties of  $\text{CuInTe}_2$ . In *Journal of Physics: Conference Series*, volume 765, page 012008. IOP Publishing, 2016.
- [25] A. Reshak y S. Auluck. Electronic properties of chalcopyrite  $\text{CuAlX}_2$  ( $X=\text{S, Se, Te}$ ) compounds. *Solid State Communications*, 145(11-12):571–576, 2008.
- [26] R. Liu, L. Xi, H. Liu, X. Shi, W. Zhang, y L. Chen. Ternary compound  $\text{CuInTe}_2$ : a promising thermoelectric material with diamond-like structure. *Chemical Communications*, 48(32):3818–3820, 2012.
- [27] H. Chen, C. Yang, H. Liu, G. Zhang, D. Wan, y F. Huang. Thermoelectric properties of  $\text{CuInTe}_2$ /graphene composites. *CrystEngComm*, 15(34):6648–6651, 2013.
- [28] L. Kazmerski y Y. Juang. Vacuum-deposited  $\text{CuInTe}_2$  thin films: Growth, structural, and electrical properties. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 14(3):769–776, 1977.
- [29] N. Orlova y I. Bodnar. Thermal expansion in  $\text{CuAlTe}_2$  compound. *Crystal Research and Technology*, 22(11):1409–1414, 1987.
- [30] B. Korzun, A. Fadzeyeva, A. Mudryi, y S. Schorr. Optical absorption and photoluminescence of  $\text{CuAlTe}_2$ . *physica status solidi (c)*, 3(8):2626–2629, 2006.
- [31] H. Zhou, H. Chen, D. Chen, Y. Li, K. Ding, X. Huang, y Y. Zhang. Electronic structures and optical properties of  $\text{CuAlX}_2$  ( $X = \text{S, Se, Te}$ ) semiconductors with a chalcopyrite structure. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 27(12):2805–2813, 2011.
- [32] J. Rodríguez. *Estructura de Bandas de las Calcopiritas basadas en Cobre*. Tesis doctoral, Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Ciudad Universitaria, Bogotá, D, 1999.
- [33] D. Olguín, R. Baquero, y R. de Coss. The band gap of II–VI ternary alloys in a *Tight-Binding* description. *Revista Mexicana de Física*, 47(1):43–49, 2001.
- [34] D. Olguín. Local density of states of II–VI ternary alloys in bulk and surfaces: an application to  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ . *Revista Mexicana de Física*, 45(3):271–275, 1999.
- [35] W. Press, S. Flanner, B. ando Teukolsky, y W. Vetterling. Direction Set (Powell’s) Methods in Multidimensions. In *Numerical Recipes in FORTRAN*, volume 1, chapter 10, pages 406–412. Cambridge University Press, 2 edition, 1992.
- [36] W. Press, S. Flanner, B. ando Teukolsky, y W. Vetterling. Eigensystems. In *Numerical Recipes in FORTRAN*, volume 1, chapter 11, pages 449–489. Cambridge University Press, 2 edition, 1992.

- 
- [37] Eleftherios Economou. *Green's Functions in Quantum Physics*, volume 7. Springer, 2006.
- [38] W. Press, S. Flanner, B. ando Teukolsky, y W. Vetterling. Adaptive and Recursive Monte Carlo Methods. In *Numerical Recipes in FORTRAN*, volume 1, chapter 7, pages 306–319. Cambridge University Press, 2 edition, 1992.
- [39] J. Slater y G. Koster. Simplified LCAO method for the periodic potential problem. *Physical Review*, 94(6):1498, 1954.
- [40] F. Blom, H. Nachtgaele, y J. Devreese. Determination of the fermi surface in CdSnAs<sub>2</sub> using a *Tight-Binding* model for chalcopyrites. *Physical Review B*, 32(4):2334, 1985.
- [41] Walter A. Harrison. *Electronic structure and the properties of solids: the physics of the chemical bond*. Courier Corporation, 2012.
- [42] R. Hill. Energy-gap variations in semiconductor alloys. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 7(3):521, 1974.
- [43] L. Vegard. Die konstitution der mischkristalle und die raumfüllung der atome. *Zeitschrift für Physik*, 5(1):17–26, 1921.