

Notas de clase
de
Física de Superficies

Guillermo Zampieri

Centro Atómico Bariloche e Instituto Balseiro

Bariloche, Argentina

Requerimientos Experimentales

Recién a fines de la década del '60 comienzos de la del '70 desarrollos independientes en las áreas de tecnología del vacío y de espectroscopía de electrones permitieron realizar experimentos confiables de física de superficies.

Los dos requerimientos básicos para realizar un experimento son: 1) poder mantener la superficie en estudio “incontaminada” durante un tiempo suficientemente largo como para que se realicen mediciones sobre ella, y 2) tener técnicas de análisis sensibles a los cambios que presenta el sólido en la zona de la superficie.

Las primeras técnicas de análisis de superficies que se desarrollaron fueron espectroscopías de electrones en el rango de energía de algunos eV's hasta 1000-2000 eV. Todas estas espectroscopías (AES¹, XPS², EELS³, LEED⁴, etc.) tienen en común que observan electrones (emitidos o reflejados) cuyo camino libre medio en el sólido es muy corto, típicamente entre 5 y 20-30 Å, por lo que tienen alta sensibilidad a lo que ocurre en la superficie. Otras técnicas que se fueron sumando con el tiempo son espectroscopía de iones reflejados (ISS⁵), que basa su sensibilidad a la superficie en la alta probabilidad de neutralización de los proyectiles que se reflejan habiendo penetrado en el sólido, difracción de haces térmicos de *He* (HAS o LEAD⁶), que debido a un potencial de interacción altamente repulsivo no penetran en el sólido, microscopías de efecto túnel y de fuerza atómica (STM y AFM⁷), en las que una punta de prueba es desplazada lateralmente sobre la superficie manteniendo constante la corriente entre la muestra y la punta o la fuerza ejercida sobre la punta, y varias otras basadas en la detección de electrones, de iones o de átomos. Nótese que las espectroscopías de luz (visible, UV o rayos X) y de neutrones, tan útiles para estudiar sólidos, son altamente ineficientes para estudiar superficies debido a la débil interacción de estas partículas con los grados de libertad del sólido.

El problema de mantener una superficie “incontaminada” durante un cierto tiempo refiere al problema de la velocidad con que se adsorben moléculas

¹Auger Electron Spectroscopy.

²X-ray Photoelectron Spectroscopy.

³Electron Energy Loss Spectroscopy.

⁴Low-Energy Electron Diffraction.

⁵Ion Scattering Spectroscopy.

⁶Helium Atom Scattering o Low-Energy Atom Diffraction.

⁷Scanning Tunneling Microscopy y Atomic Force Microscopy.

del gas ambiente sobre la misma. Una estimación de la velocidad con que se produce la contaminación se puede obtener fácilmente usando la teoría cinética de los gases. Supongamos una superficie en un recipiente con moléculas de masa M a la presión P y temperatura T , como se muestra en la figura 1.

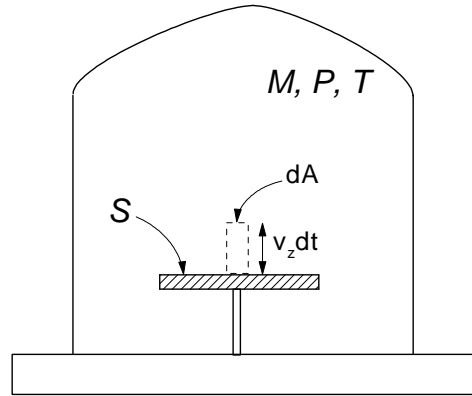


Figure 1: Superficie en un recipiente de vacío.

Todas las moléculas con velocidad $\vec{v} = (v_x, v_y, -v_z)$ contenidas en el cilindro de base dA y altura $v_z dt$ alcanzarán la superficie en el tiempo dt . Este número es:

$$dN = n (dA v_z dt) p(v_x, v_y, v_z) d^3v$$

donde n es el número de moléculas por unidad de volumen y $p(v_x, v_y, v_z) d^3v$ es la probabilidad de que una molécula tenga velocidad \vec{v} . De manera que el el número de moléculas con velocidad \vec{v} que llegan a la superficie por unidad de tiempo y de área es:

$$\frac{dN}{dA dt} = n v_z p(v_x, v_y, v_z) d^3v$$

y el número *total* de moléculas que llegan a la superficie por unidad de tiempo y de área es:

$$R = n \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^0 v_z p(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$$

Usando la distribución de velocidades de Maxwell-Boltzman:

$$p(v_x, v_y, v_z) \propto \exp\left(-\frac{1}{2}Mv^2/kT\right)$$

resulta:

$$R = n \left(\frac{kT}{2\pi M} \right)^{1/2}$$

y usando que $n = P/kT$, se obtiene finalmente:

$$R = \frac{P}{kT} \left(\frac{kT}{2\pi M} \right)^{1/2} = \frac{P}{(2\pi M kT)^{1/2}}$$

Donde se ve que:

1) al aumentar la presión (a T constante) aumenta el número de moléculas en el recipiente y por lo tanto aumenta R ;

2) al aumentar la temperatura (a P constante) por un lado baja el número de moléculas en el recipiente y por el otro aumenta su velocidad. Como la disminución del número de moléculas es mayor que el aumento de la velocidad, R disminuye con la temperatura.

Del total de moléculas que llegan a la superficie algunas rebotan *elásticamente*, otras rebotan *inelásticamente* (excitando fonones y/o pares e-h en el sólido) y otras se *adsorben*. El cociente entre el número de moléculas adsorbidas y el número de moléculas incidentes se llama “coeficiente de pegado” (*sticking coefficient*). Este “coeficiente de pegado”, representado generalmente como S , depende de las características de la superficie, de las de la molécula y de la temperatura.

De manera que el número de moléculas adsorbidas por unidad de tiempo y de área a la presión P y temperatura T es:

$$R S = \frac{P}{(2\pi M kT)^{1/2}} S$$

y el tiempo necesario para que se adsorban una cantidad de moléculas del orden de 10^{15} mol/cm^2 (densidad similar a la de un plano atómico) resulta ser:

$$\tau = \frac{10^{15} \text{ mol/cm}^2}{R S} = 10^{15} \text{ mol/cm}^2 \frac{(2\pi M kT)^{1/2}}{P} \frac{1}{S}$$

En la siguiente tabla se consignan los tiempos τ calculados a tres presiones características para un gas de moléculas de N_2 a temperatura ambiente y considerando $S = 1$:

P	τ
1 atm	3.4×10^{-9} sec
10^{-6} Torr	2.6 sec
10^{-10} Torr	7.22 hs

de donde surge claramente el requerimiento de realizar los experimentos en un ambiente de *ultra alto vacío* (rango de presiones por debajo de 10^{-9} Torr).⁸

⁸En experimentos de adsorción, en los que la superficie es expuesta a un gas, se utiliza una magnitud llamada "exposición" que se define como el producto de la presión del gas por el tiempo: $E \equiv P \times t$. Luego, el número de moléculas adsorbidas por unidad de área durante el tiempo de exposición será (si el coeficiente de pegado se mantiene constante):

$$\delta = \frac{S \times E}{(2\pi M kT)^{1/2}}$$

y expresando la exposición en Langmuirs ($1 L = 10^{-6}$ Torr \times sec), la masa en *amu* y la temperatura en *K*, resulta:

$$\delta = \frac{S \times E(L)}{[M(\text{amu}) T(K)]^{1/2}} \times 3.5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$$

Cristalografía

Así como en el estudio de las propiedades de volúmen se usa la idealización de un cristal infinito en las tres dimensiones, en el estudio de las propiedades de superficie se usa la idealización de un cristal infinito en las direcciones x e y , y finito o semi-infinito en la dirección z .

En la mayoría de los materiales la zona de la superficie tiene una estructura cristalina diferente de la del interior del cristal. Las diferencias pueden ser de dos tipos: con o sin cambio de simetría de traslación paralela a la superficie; en el primer caso se habla de "reconstrucción" y en el segundo de "relajación". La figura 1 muestra esquemáticamente estos dos casos junto con el de una superficie no modificada.

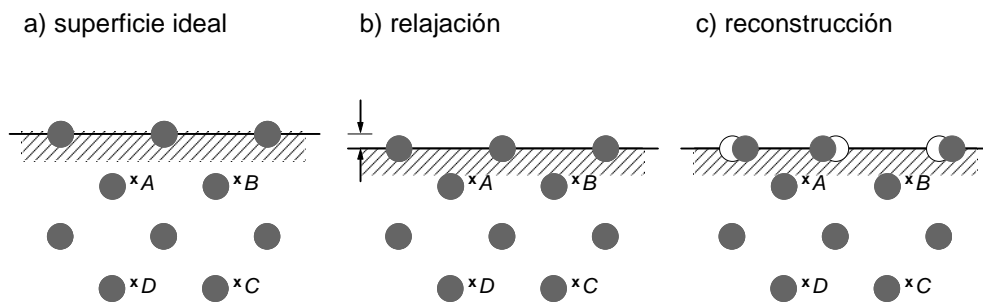


Figure 2: a) superficie ideal, b) superficie con relajación y c) superficie con reconstrucción.

La figura 2 a) corresponde a una superficie ideal, que es la que se obtendría si al cortar el cristal todos los átomos permanecieran exactamente en las posiciones que ocupaban. En el cristal infinito los puntos A , B , C y D serían equivalentes, pero al cortarlo para formar la superficie se pierde la periodicidad en la dirección perpendicular a ésta y los puntos A y B ya no son equivalentes a los puntos C y D . La periodicidad paralela a la superficie sí se conserva y el punto A sigue siendo equivalente al B y lo mismo sucede con el C y el D .

La figura 2 b) corresponde a una superficie con relajación; en este tipo de modificación todos los átomos de una o más capas se desplazan en bloque (rígidamente) buscando nuevas posiciones de equilibrio. En la figura la primera capa se ha desplazado hacia el interior del sólido, que es el caso más frecuente, pero también puede hacerlo hacia el vacío o lateralmente (ej.:

caras con altos índices de Miller). Nótese que la periodicidad paralela a la superficie se ha conservado: el punto A sigue siendo equivalente al punto B y lo mismo sucede con el C y el D .

Finalmente, La figura 2 c) corresponde a una superficie con reconstrucción; en este caso los átomos de una o más capas buscan individualmente nuevas posiciones de equilibrio. En la reconstrucción de la figura dos átomos de la primera capa se han juntado formando pares y como consecuencia se ha producido un cambio de la periodicidad paralela a la superficie: el punto A (C) ya no es más equivalente al punto B (D).

Para describir las posiciones de los átomos en la superficie de un cristal se usan las mismas herramientas de cristlografía en $3d$: red de Bravais, celda unidad, base, celda de Wigner-Seitz, etc. Una red de Bravais bidimensional se genera con cualquier par de vectores no colineales. Además de la simetría de traslación las redes de Bravais $2d$ pueden tener simetrías de reflexión y de rotación en planos y ejes perpendiculares a la red. Agrupando las redes por sus simetrías se obtienen los cinco tipos de redes de Bravais $2d$ que se muestran en la figura 3.⁹

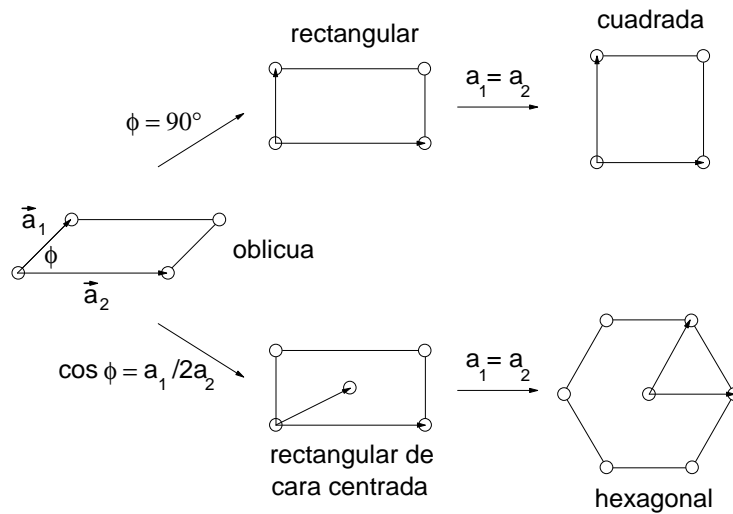


Figure 3: Los cinco tipos de redes de Bravais $2d$.

Comenzando por la red oblicua que es la menos simétrica, si se hace $\phi = 90^\circ$ se obtiene la red rectangular, y si se hace $a_1 = a_2$ se obtiene la red cuadrada.

⁹En $3d$ existen 14 tipos diferentes de redes de Bravais.

Por otro lado, si ϕ es tal que la proyección de \vec{a}_1 sobre \vec{a}_2 es la mitad de este vector se obtiene la red rectangular de cara centrada y, finalmente, si $a_1 = a_2$ se obtiene la red hexagonal.¹⁰

Como en $3d$, se define como celda unidad a cualquier volumen tal que trasladado en todos los vectores de la red de Bravais llena todo el espacio sin solapamientos y sin dejar lugares vacíos. Es claro que en un sistema puramente bidimensional la celda unidad será también bidimensional; pero en sistemas tridimensionales, como lo es la superficie de un cristal, la celda unidad debe ser también tridimensional. Hay diversas formas de definir la celda unidad, una particular es la celda de Wigner-Seitz que se define como la región del espacio alrededor de un punto de la red de Bravais que está más cerca de ese punto que de ningún otro.

Finalmente, para describir la estructura cristalina de la superficie es necesario agregar a la celda unidad un conjunto de átomos que recibe el nombre de base. Así llegamos a la idea de que un cristal, o más exactamente una red cristalina, es el resultado de trasladar una base en todos los vectores de la red de Bravais; o, en otras palabras, que un cristal es la réplica infinitas veces de un mismo "motivo". Para clasificar las redes cristalinas por las operaciones de simetría (otras que las de traslación) que llevan a la red a coincidir consigo misma interesan tanto las simetrías de la red de Bravais como las de la base. El resultado es que en $2d$ existen 17 tipos diferentes de redes cristalinas, contra los 230 tipos diferentes que existen en $3d$.

Con la red de Bravais y la base la posición de cualquier átomo (relativa a la de otro átomo tomado como origen) se puede escribir como:

$$\vec{R}_{n,j} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + \vec{d}_j$$

donde el vector $n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2$ da la posición de la celda unidad que contiene al átomo, y \vec{d}_j la posición del átomo dentro de la celda unidad. Por ejemplo, la figura 4 muestra el caso de una superficie con una capa de adsorbatos; en línea más fuerte se ha destacado una celda unidad; la base se compone de

¹⁰A primera vista puede parecer que la red rectangular de cara centrada es del mismo tipo que la rectangular ya que ambas tienen las mismas simetrías de reflexión (en los planos que contienen las aristas del rectángulo y en los planos que bisectan las aristas) y de rotación (alrededor de los ejes normales al plano que pasan por un vértice o por el centro del rectángulo). La diferencia entre ambas redes radica precisamente en la simetría de traslación: en el caso de la red rectangular el módulo del vector de traslación mínimo en la dirección de la diagonal es *mayor* que la mayor de las dos aristas, en tanto que en la rectangular de cara centrada es *menor*.

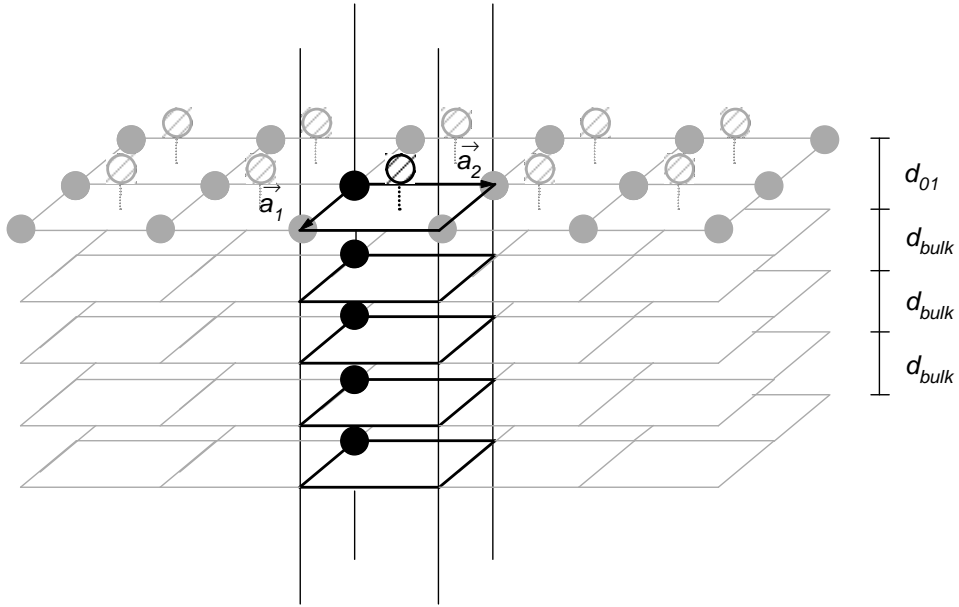


Figure 4: Ejemplo de una superficie con una capa de adsorbatos; la celda unidad y los átomos de la base están resaltados en línea más oscura.

un adsorbato más los átomos de los distintos planos del cristal (nótese que la primera distancia interplanar en el cristal se ha dibujado distinta de las demás). Las posiciones \vec{d}_j serían:

$$\begin{aligned}\vec{d}_a &= d_a \hat{z} + (\vec{a}_1 + \vec{a}_2)/2 \\ \vec{d}_0 &= \vec{0} \\ \vec{d}_{j \geq 1} &= -[d_{01} + (j-1)d_{bulk}] \hat{z}\end{aligned}$$

En los casos en que las últimas capas del sólido tienen una simetría $2d$ diferente de la de las capas internas, por ejemplo cuando existe reconstrucción y en muchos casos de adsorción, estas capas suelen ser consideradas separadamente y son referidas como superestructuras. Los vectores primitivos de la red de Bravais que describe la periodicidad de la superestructura se dan en términos de los los vectores primitivos de la red de Bravais de la parte no modificada; la expresión más general es:

$$\begin{pmatrix} \vec{a}_{1s} \\ \vec{a}_{2s} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \end{pmatrix}$$

Si los elementos $M_{i,j}$ son enteros se dice que la superestructura es congruente, sin son racionales se dice que es coincidente y si son irracionales se dice que es incommensurada. En el primer caso cada punto de la superestructura coincide con uno de la red del substrato, en el segundo cada tantos puntos de la superestructura hay una coincidencia con un punto del substrato y en el tercero simplemente no hay coincidencia.

Cuando la matriz es suficientemente sencilla la superestructura recibe nombres específicos (notación de Woods). Así, por ejemplo, si M es del tipo $\begin{pmatrix} m & 0 \\ 0 & n \end{pmatrix}$ la superestructura se refiere como $(m \times n)$, queriendo significar que su red de Bravais es similar a la del substrato con los vectores primitivos m y n veces más grandes, respectivamente. Si \vec{a}_1 y \vec{a}_2 son ortogonales y de igual módulo, esto es si la red es cuadrada, y M es del tipo $\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}$ la superestructura es llamada $\sqrt{2} \times \sqrt{2}R45^\circ$, queriendo significar que los vectores primitivos son $\sqrt{2}$ veces más grandes que los del substrato y que se encuentran rotados 45° respecto de ellos.¹¹ En el caso particular de una capa de adsorbatos que tiene la misma periodicidad del substrato, M es simplemente la matriz unidad, y la superestructura es llamada "primitiva" o $p(1 \times 1)$.

Por último, puesto que para el estudio de la estructura cristalina de superficies se utiliza el fenómeno de difracción, es conveniente definir la red recíproca $2d$ como el conjunto de vectores:¹²

$$\vec{g}_{hl} = h\vec{b}_1 + l\vec{b}_2$$

donde \vec{b}_1 y \vec{b}_2 son los vectores primitivos definidos a partir de \vec{a}_1 y \vec{a}_2 mediante la relación:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$$

¹¹Esta superestructura es también referida frecuentemente como $c(2 \times 2)$, que indica una celda unidad cuadrada como la del substrato pero con lados 2 veces más grandes y con un punto en el centro; esto es similar al caso de una red bcc, que se suele expresar más como una red cúbica simple con un punto en el centro del cubo que como una red de Bravais con vectores primitivos relativamente complejos

¹²Es evidente que cualquier onda plana con vector de onda cuya proyección en el plano sea un vector de la red recíproca, $\vec{k} = (\vec{g}_{hl}, k_z)$, ha de tener la periodicidad de la red de Bravais. La exigencia de que se verifique la igualdad: $\exp[i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{s})] = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$ para cualquier \vec{s} de la red de Bravais es en realidad otra forma de definir los vectores de la red recíproca.

En $2d$ los vectores primitivos de la red recíproca tienen una relación sencilla con los de la red real: \vec{b}_1 es perpendicular a \vec{a}_2 y su módulo está determinado por $\vec{a}_1 \cdot \vec{b}_1 = 2\pi$, y lo inverso sucede con \vec{b}_2 . Resulta entonces muy sencillo construir la red recíproca $2d$ a partir de la red real; en particular la red recíproca de una red cuadrada es también cuadrada, la recíproca de una rectangular es también rectangular pero rotada 90° , y la recíproca de una hexagonal es también hexagonal pero rotada 30° .

La figura 5 muestra las redes recíprocas de las principales redes de Bravais, con indicación de las zonas de Brillouin correspondientes y de la notación que se usa para referirse a los puntos de mayor simetría.¹³

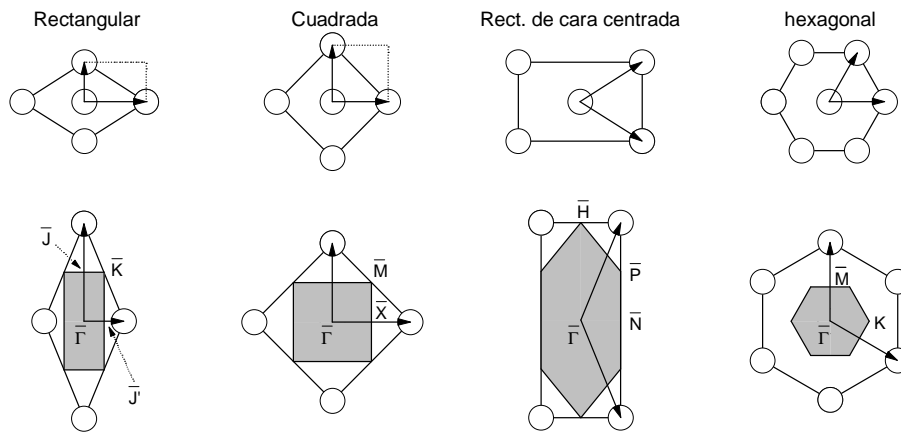


Figure 5: Panel superior: redes de Bravais; panel inferior: redes recíprocas (la parte sombreada indica la primera zona de Brillouin).

¹³Esta notación no es absolutamente universal, por lo que a veces los puntos pueden recibir otra denominación

Difracción

El fenómeno de difracción es una herramienta muy poderosa para estudiar la estructura de sistemas periódicos. El fenómeno consiste en que al iluminar el sistema con radiación monocromática de longitud de onda comparable con las distancias entre elementos, aparece radiación dispersada sólo en ciertas direcciones y sólo con ciertas longitudes de onda. El análisis de estas direcciones y de estas longitudes de onda permite determinar en forma inmediata la red de Bravais correspondiente al arreglo periódico, y con un poco más esfuerzo también el contenido de la celda unidad.

En un sólido cristalino las distancias interatómicas son del orden del Å, por lo que las fuentes de radiación que pueden usarse para estudiar su estructura son:

Partícula	Energía	Información
rayos X	$\sim 10^4$ eV	volumen
electrones	~ 100 eV	superficie
átomos de He	~ 20 meV	superficie
neutrones	~ 20 meV	volumen

Los rayos X y los neutrones, que tienen una interacción muy débil con los grados de libertad del sólido (excitaciones electrónicas y vibracionales), tienen asociados caminos libre medio muy largos y, en consecuencia, la difracción está dominada por efectos de volumen. Por el contrario, los electrones y los átomos de He , que tienen una interacción muy fuerte con los electrones del sólido, tienen asociados caminos libre medio muy cortos y son los que pueden proveer información específica de la superficie.

Analizaremos primero el fenómeno de difracción en un cristal, luego en un plano de átomos y finalmente en una superficie.

Hay dos formulaciones del problema de la difracción en un cristal. La más antigua es la formulación de Bragg, en la que se considera al cristal como un conjunto de planos en los cuales la radiación incidente se refleja especularmente; a ciertas frecuencias de la radiación las diferencias de caminos ópticos son múltiplos de la longitud de onda y se producen máximos de difracción. La formulación más moderna es la de Von Laue, en la que se considera al cristal como un conjunto de objetos microscópicos idénticos (puede tratarse de un solo átomo o de un conjunto de átomos), dispuestos regularmente, que

reirradian la radiación incidente en todas las direcciones. Si analizamos las ondas dispersadas por dos átomos equivalentes, es decir dos átomos separados por un vector de la red de Bravais \vec{R} , es fácil ver que lejos de los mismos las dos ondas son idénticas a menos de un factor de fase $e^{-i(\vec{k}_{out}-\vec{k}_{in})\cdot\vec{R}}$, donde \vec{k}_{in} y \vec{k}_{out} son los vectores de onda de la radiación incidente y saliente, respectivamente. Luego, si la diferencia entre los vectores de onda es un vector de la red recíproca, \vec{G}_{hlm} , todas las ondas dispersadas estarán en fase, ya que $e^{-i(\vec{k}_{out}-\vec{k}_{in})\cdot\vec{R}} = 1$ para cualquier \vec{R} , y existirá un máximo de difracción. Por lo tanto, agregando la condición de dispersión elástica, las ecuaciones que se deben satisfacer son:

$$\vec{k}_{out} - \vec{k}_{in} = \vec{G}_{hlm} \quad (1)$$

$$k_{out} = k_{in} \quad (2)$$

El vector \vec{k}_{in} contiene toda la información sobre la radiación incidente y los \vec{G} 's toda la información sobre la red que difracta. Las ecuaciones (1) y (2) componen un sistema de cuatro ecuaciones con sólo tres incógnitas (las tres componentes de \vec{k}_{out}). Este sistema "sobrecondicionado" no tendrá solución excepto en casos especiales; estos casos especiales se pueden ver gráficamente con la construcción geométrica que se muestra en la figura 6, llamada esfera de Ewald.

Red recíproca 3d

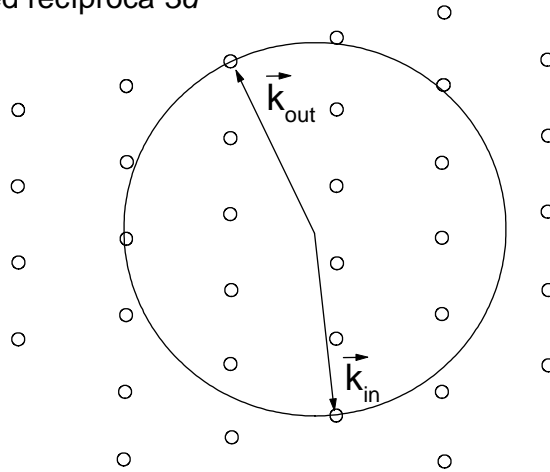


Figure 6: Esfera de Ewald en 3d.

Se dibuja el vector de onda de la radiación incidente de manera que termine en un punto de la red recíproca del cristal y se construye una esfera tal que \vec{k}_{in} sea uno de sus radios. Si la esfera contiene algún punto de la red recíproca entonces ese punto indica un vector \vec{k}_{out} para el que se satisfacen simultáneamente las cuatro condiciones expresadas por las ecuaciones (1) y (2). Se ve entonces que en general la esfera no contendrá puntos de la red recíproca y que por lo tanto no habrá difracción. Es por ello que para ver máximos de difracción es necesario hacer un barrido θ en longitudes de onda λ en la dirección del haz incidente.

Consideremos ahora como ocurre la difracción en un plano de átomos. Siendo ahora \vec{R} un vector en el plano, la condición $e^{-i(\vec{k}_{out}-\vec{k}_{in})\cdot\vec{R}} = 1$ para cualquier \vec{R} involucra sólo la componente paralela a la superficie de la diferencia de los vectores de onda: $(\vec{k}_{out} - \vec{k}_{in})_{\parallel} = \vec{g}_{hl}$, siendo \vec{g}_{hl} es un vector de la red recíproca $2d$. Luego, al bajar en 1 la dimensión de la red el número de condiciones se redujo de 4 a 3. En este caso siempre es posible encontrar una solución y, en consecuencia, para una red bidimensional *siempre* se encuentra algún máximo de difracción.

La esfera de Ewald sigue siendo útil para identificar en qué direcciones habrá difracción.

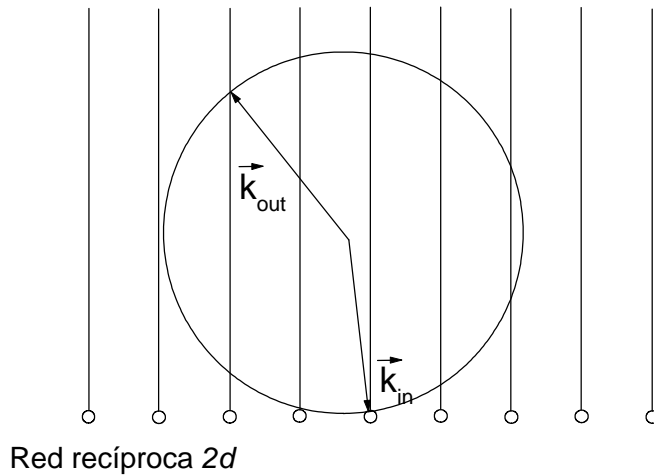


Figure 7: Esfera de Ewald en $2d$.

Como se muestra en la figura 7, nuevamente se dibuja el vector de onda

\vec{k}_{in} de manera que termine en un punto de la red recíproca y se construye una esfera tal que \vec{k}_{in} sea uno de sus radios. Trazando en cada punto de la red recíproca una normal al plano, las intersecciones de las normales con la esfera indican los vectores \vec{k}_{out} para los que se satisfacen las condiciones de difracción: cualquier vector que vaya del centro a la superficie satisface la condición $k_{out} = k_{in}$, y si además va a una de las intersecciones su componente paralela a la red $2d$ difiere de la de \vec{k}_{in} en un vector de la red recíproca.

Las direcciones de los haces difractados son identificadas con los índices del vector de la red recíproca que interviene en la ecuación correspondiente a la condición de interferencia constructiva; así al haz difractado para el que $\vec{k}_{out\parallel} - \vec{k}_{in\parallel} = \vec{g}_{hl}$ se lo llama haz difractado (hl) . El haz (00) es llamado haz “especular”, ya que para él se cumple que $\vec{k}_{out\parallel} = \vec{k}_{in\parallel}$.

Finalmente llegamos al caso de difracción en la superficie de un cristal. Este caso, intermedio entre los de difracción en $3d$ y en $2d$, ocurre cuando la radiación incidente es absorbida fuertemente dentro del sólido haciendo que sólo unas pocas capas contribuyan de manera efectiva a la onda total dispersada (ver figura 8).

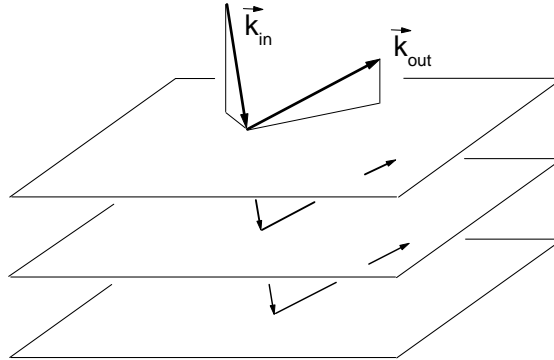


Figure 8: Difracción en la superficie de un cristal.

Lo más sencillo para encontrar la onda total dispersada es sumar las ondas dispersadas por los átomos de la primera capa, luego las ondas dispersadas por los átomos de la segunda capa, tercera capa, y así sucesivamente. Puesto que las capas son idénticas, todas dan lugar a máximos de difracción en las mismas direcciones. Sólo falta saber si la onda total dispersada por los átomos de una capa está en fase o en antifase con la onda total dispersada por los átomos de la capa siguiente; en el primer caso las ondas se sumarán

constructivamente dando un máximo de intensidad y en el segundo destructivamente dando un mínimo de intensidad. Lo que sucederá es que a ciertas longitudes de onda las ondas estarán en fase, sumándose constructivamente, y a otras estarán en antifase, sumándose destructivamente. De manera que al graficar la intensidad de un dado haz difractado en función de la longitud de onda de la radiación incidente (o equivalentemente de su energía) se observará una sucesión de máximos y mínimos.

La figura 9 muestra esquemáticamente como sería la dependencia con la energía de la intensidad de los haces difractados (curvas $I - E$) en los casos de difracción por una red bidimensional, una superficie y una red tridimensional. En el primer caso no hay interferencia entre ondas de distintas capas y consecuentemente la curva $I - E$ varía suavemente con la energía; esta variación refleja esencialmente la dependencia con la energía de la sección eficaz de scattering. En los otros dos casos la interferencia entre ondas de distintas capas produce una sucesión de máximos y mínimos en la curva $I - E$. La diferencia entre las dos últimas curvas es que en el caso de una superficie los máximos se mantienen finitos, reflejando que contribuye sólo un número limitado de capas, mientras que en caso de una red $3d$ la intensidad en los máximos en principio diverge, reflejando que contribuye un número infinito de capas. Estos tres casos pueden representar en forma simplificada los casos de difracción de átomos de He, de electrones lentos y de rayos X, respectivamente.

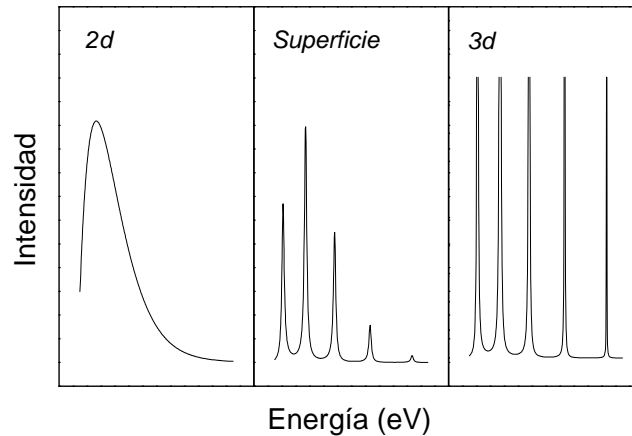


Figure 9: Curvas $I - E$ para una red $2d$, una superficie y una red $3d$.

LEED

Un electrón moviéndose en un sólido con energía en el rango de 50 a 500 eV tiene un camino libre medio inelástico del orden de 10-20 Å y tiene asociada una longitud de onda del orden de las distancias entre átomos. Ambas características se conjugan para hacer de la dispersión elástica de electrones lentos una técnica altamente sensible al orden cristalino en superficies.

En un experimento standard de LEED (Low-Energy Electron Diffraction) se hace incidir normal a la superficie un haz monoenergético de electrones y se observa sobre una pantalla fosforescente la luminosidad producida por los electrones reflejados elásticamente.

Si la superficie está ordenada y si los electrones que han perdido energía han sido filtrados eficientemente por el sistema de grillas, se observará que la pantalla permanece oscura con excepción de un conjunto de puntos luminosos que aparecen dispuestos con alguna simetría respecto del centro (ver figura 10). Veremos más adelante que cada punto corresponde a un haz difractado y que el conjunto de los mismos, llamado patrón de difracción, constituye una réplica a escala de la red recíproca de la superficie.

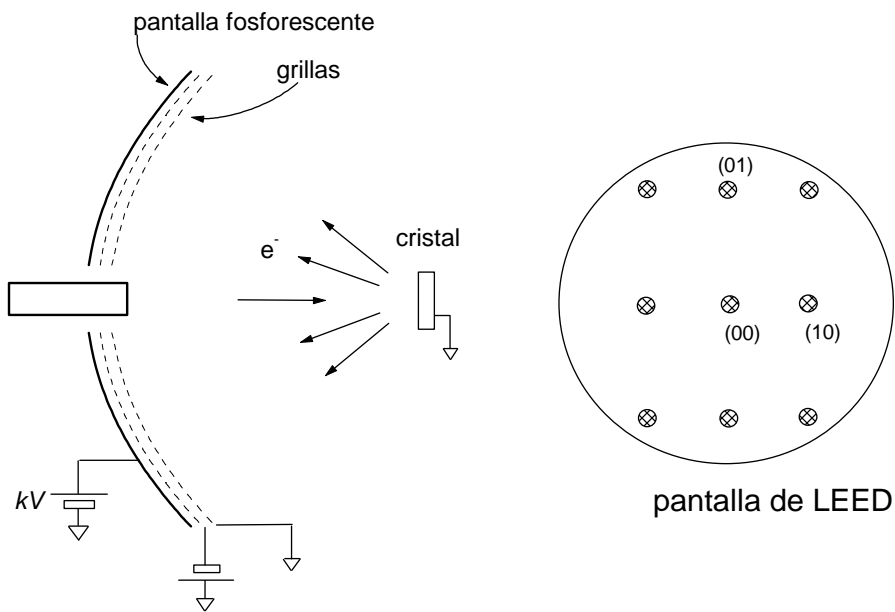


Figure 10: Esquema de un experimento de LEED.

Teoría

El problema consiste en encontrar las soluciones de la ecuación de Schrödinger:

$$(T + V) |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle$$

tales que lejos de la superficie se comporten como una onda plana incidente y una onda de scattering. Como V es el potencial del sólido semi-infinito, satisface las siguientes dos propiedades: 1) tiene la periodicidad 2d del cristal semi-infinito, y 2) $V \rightarrow 0$ lejos de la superficie (ver figura 11).

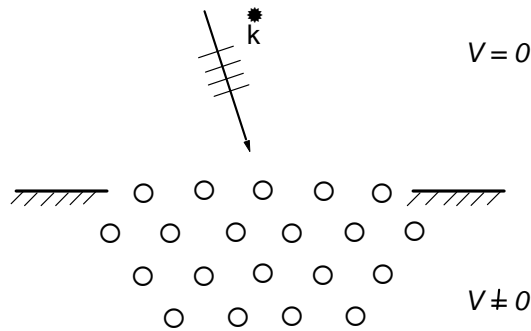


Figure 11: Esquema del problema de LEED.

Escribiendo:

$$|\Psi\rangle = |\vec{k}\rangle + |\phi\rangle$$

donde $|\vec{k}\rangle$ es la onda plana incidente, es fácil ver que la única incógnita del problema, $|\phi\rangle$, satisface la siguiente ecuación:

$$(T + V - E) |\phi\rangle = -V |\vec{k}\rangle$$

donde se ha usado que

$$(T - E) |\vec{k}\rangle = 0$$

Usando el operador de Green correspondiente al hamiltoniano de la superficie:

$$G(E)(T + V - E) = -I$$

resulta:

$$|\phi\rangle = G(E) V |\vec{k}\rangle \quad (3)$$

que es una solución formal del problema. $|\phi\rangle$ se puede expandir en serie de Born usando la siguiente identidad:

$$G(E) = G_0(E) + G_0(E) V G(E) \quad (4)$$

donde $G_0(E)$ el operador de Green correspondiente al hamiltoniano del electrón libre:

$$G_0(E)(T - E) = -I$$

Luego, usando (4) en (3) resulta:

$$|\phi\rangle = \{G_0(E)V + G_0(E)VG_0(E)V + \dots\} |\vec{k}\rangle$$

o pasando a coordenadas espaciales:

$$\begin{aligned} \langle \vec{r} | \phi \rangle &= \phi(\vec{r}) = \int d^3r' G_o(\vec{r}, \vec{r}'; E) V(\vec{r}') \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}') \\ &+ \int d^3r' G_o(\vec{r}, \vec{r}'; E) V(\vec{r}') \int d^3r'' G_o(\vec{r}', \vec{r}''; E) V(\vec{r}'') \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}'') + \dots \end{aligned} \quad (5)$$

donde

$$G_o(\vec{r}, \vec{r}'; E) = \langle \vec{r}' | G_o(E) | \vec{r} \rangle = \frac{m}{2\pi\hbar^2} \frac{\exp(ik|\vec{r} - \vec{r}'|)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (6)$$

es la función de Green de partícula libre.

Esta expresión de $\phi(\vec{r})$ permite demostrar fácilmente un teorema de Bloch en 2d. En efecto, si \vec{S} es un vector de la red de Bravais que describe la simetría de traslación paralela a la superficie, se verificará que:

$$V(\vec{r} + \vec{S}) = V(\vec{r})$$

entonces de la ecuación (5) surge que:

$$\phi(\vec{r} + \vec{S}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{S}) \phi(\vec{r})$$

donde \vec{k} en la exponencial puede reemplazarse por su componente paralela a la superficie $\vec{k}_{//}$, ya que \vec{S} no tiene componente normal a la superficie. Sin pérdida de generalidad se puede escribir $\phi(\vec{r})$ de la siguiente manera:

$$\phi(\vec{r}) = \exp\left(i\vec{k}_{//} \cdot \vec{r}_{//}\right) \chi(\vec{r})$$

en donde la función χ debe tener la periodicidad de la superficie para que ϕ satisfaga la condición de Bloch:

$$\chi(\vec{r} + \vec{S}) = \chi(\vec{r})$$

Luego, χ se puede escribir como un desarrollo de Fourier:

$$\chi(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} c_{\vec{g}}(z) \exp\left(i\vec{g} \cdot \vec{r}_{//}\right)$$

donde la suma corre sobre todos los vectores de la red recíproca de la superficie, y finalmente ϕ se puede escribir como:

$$\phi(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} c_{\vec{g}}(z) \exp\left[i\left(\vec{k}_{//} + \vec{g}\right) \cdot \vec{r}_{//}\right] \quad (7)$$

Lejos de la superficie, donde $V = 0$, ϕ satisface la ecuación:

$$(T - E) \phi(\vec{r}) = 0$$

que en base al desarrollo (7) se puede poner como:

$$\sum_{\vec{g}} \left[c_{\vec{g}}(z) \frac{\hbar^2}{2m} \left| \vec{k}_{//} + \vec{g} \right|^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} c_{\vec{g}}(z) - c_{\vec{g}}(z) E \right] \exp\left[i\left(\vec{k}_{//} + \vec{g}\right) \cdot \vec{r}_{//}\right] = 0$$

Puesto que esta igualdad se debe satisfacer para cualquier $\vec{r}_{//}$, es necesario que se anulen cada uno de los “coeficientes” de las ondas planas, con lo que se obtienen la ecuaciones que definen las funciones $c_{\vec{g}}(z)$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} c_{\vec{g}}(z) = \left(E - \frac{\hbar^2}{2m} \left| \vec{k}_{//} + \vec{g} \right|^2 \right) c_{\vec{g}}(z)$$

cuya solución es:

$$c_{\vec{g}}(z) = c_{\vec{g}} \exp\left(-ik_{\vec{g}}^{\perp} z\right) \quad (8)$$

con

$$k_{\vec{g}}^{\perp} = \left(\frac{2m}{\hbar^2} E - |\vec{k}_{//} + \vec{g}|^2 \right)^{1/2}$$

Finalmente, usando (8) en (7), se tiene que lejos de la superficie, donde $V = 0$, la onda dispersada es:

$$\phi(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} c_{\vec{g}} \exp \left[i \left(\vec{k}_{//} + \vec{g} \right) \cdot \vec{r}_{//} - i k_{\vec{g}}^{\perp} z \right]$$

Vemos entonces que en la zona de la superficie la solución puede ser muy complicada, pero que lejos de ésta $\phi(\vec{r})$ tiene una expresión muy sencilla: es un conjunto de ondas planas salientes del sólido con vectores de onda tales que conservan la energía y tienen componente paralela a la superficie igual a la correspondiente a la onda plana incidente a menos de un vector de la red recíproca, tal como se ilustra en la figura 12.

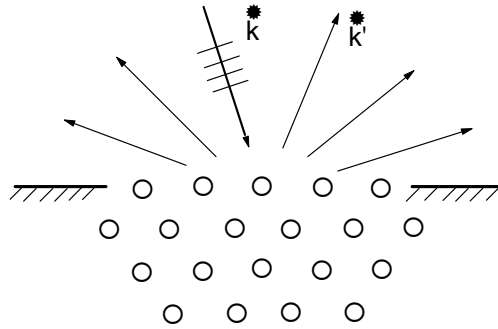


Figure 12: Esquema de la solución lejos de la superficie.

Cada onda plana saliente del sólido, que se dice representa un “haz difractado”, producirá un spot en la pantalla de LEED de intensidad proporcional a $|c_{\vec{g}}|^2$. Como hay un haz difractado por cada vector \vec{g} , el patrón de difracción permite determinar los vectores de la red recíproca y a partir de estos los de la red de Bravais que definen la periodicidad $2d$ de la superficie en el espacio real.

La figura 13 muestra patrones de difracción correspondientes a tres caras de Cu, Au y Si. Al “invertir” los vectores primitivos del patrón de difracción mostrado en la figura 13 (a) para pasar al espacio real es fácil ver que se obtiene una red idéntica a la de la superficie Cu(001) no reconstruída. Por

lo tanto el patrón de difracción de la figura 13 (a) indica que esta cara del Cu no se reconstruye.

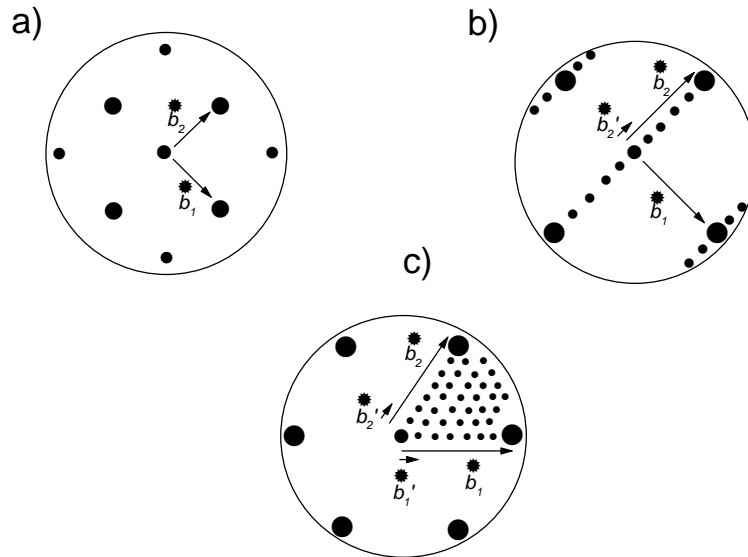


Figure 13: Patrones de difracción de a) Cu(001), b) Au(001) y c) Si(111).

La figura 13 (b) muestra el patrón de difracción de Au(001). Se puede ver que a los vectores primitivos \vec{b}_1 y \vec{b}_2 que describen la sub-red de puntos más grandes corresponde una red en el espacio real con la periodicidad de la superficie Au(001) sin reconstruir; por lo tanto, el patrón de difracción de la figura, describible con vectores primitivos $\vec{b}'_1 = \vec{b}_1$ y $\vec{b}'_2 = \vec{b}_2/5$, indica que esta cara del Au tiene una reconstrucción (1x5).

En el caso de la superficie Si(111), que se muestra en la figura 13 (c), se puede ver también que a los vectores primitivos que describen la sub-red de puntos más grandes corresponde una red en el espacio real idéntica a la de la superficie sin reconstruir; por lo tanto el patrón de difracción, describible con vectores primitivos $\vec{b}'_1 = \vec{b}_1/7$ y $\vec{b}'_2 = \vec{b}_2/7$, indica que la superficie tiene una reconstrucción (7x7). Debe notarse, sin embargo, que las periodicidades (1x5) en el caso del Au y (7x7) en el caso del Si no corresponden a un átomo cada 5 o cada 7 constantes de red, sino a un átomo (o en general un punto) *equivalente* cada 5 o cada 7 constantes de red. En ambos casos la celda

unidad de la superficie reconstruída contiene un gran número de átomos no-equivalentes.

Modelo Cinemático

El modelo cinemático, o de scattering simple, surge de considerar sólo el primer término en el desarrollo (5)

$$\phi(\vec{r}) = \int d^3r' G_o(\vec{r}, \vec{r}'; E) V(\vec{r}') \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}')$$

Como sólo la interacción con los carozos iónicos del sólido produce dispersión elástica del electrón incidente (la interacción con los electrones del sólido da lugar a procesos inelásticos que serán tenidos en cuenta más adelante a través de caminos libre-medio), consideraremos $V(\vec{r})$ como una suma de potenciales "atómicos":

$$V(\vec{r}) = \sum_n V_{at}(|\vec{r} - \vec{R}_n|)$$

Usando la expresión (6) de $G_o(\vec{r}, \vec{r}'; E)$ y teniendo en cuenta que lejos de la superficie podemos escribir (ver figura 14):

$$|\vec{r} - \vec{r}'| \approx r - \hat{r} \cdot \vec{r}'$$

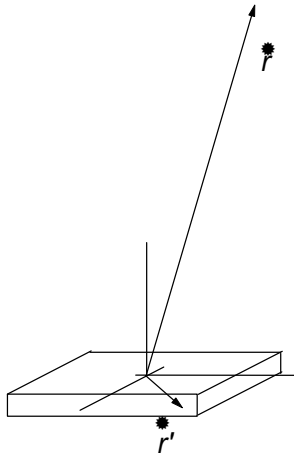


Figure 14: Coordenadas del problema de scattering.

Definiendo $\vec{k}' = k\hat{r}$, resulta:

$$\phi(\vec{r}) = \frac{m}{2\pi\hbar^2} \frac{\exp(ikr)}{r} \sum_n \int d^3r' \exp(i\vec{k}' \cdot \vec{r}') V_{at}(|\vec{r}' - \vec{R}_n|) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}')$$

que se puede poner como:

$$\phi(\vec{r}) = \frac{\exp(ikr)}{r} f(\theta) \sum_n \exp[-i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{R}_n]$$

donde $f(\theta)$ es la amplitud de scattering "atómico" y θ el ángulo entre \vec{k} y \vec{k}' . Esta expresión de $\phi(\vec{r})$ es exactamente la misma que se obtiene simplemente sumando las ondas de scattering emergentes de cada sitio de la red. El factor $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}_n)$ corresponde a la fase de la onda plana incidente en el sitio \vec{R}_n , y el factor $\exp(-i\vec{k}' \cdot \vec{R}_n)$ corresponde al cambio de fase de la onda de scattering emergente de ese sitio cuando es descrita desde otro origen.

La corriente de probabilidad correspondiente a $\phi(\vec{r})$ es:

$$\vec{j} = \frac{\hbar k}{m} |f(\theta)|^2 \left| \sum_n \exp[-i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{R}_n] \right|^2 \hat{r}$$

El primer módulo cuadrado en esta expresión se debe al proceso de dispersión por el potencial "atómico", y el segundo a la interferencia entre las ondas de scattering emergentes de los sitios de la red. De manera que en el modelo de single scattering se separan los efectos del potencial y los del arreglo geométrico de los átomos, razón por la cual se lo llama modelo cinemático.

Como los experimentos se realizan a una temperatura diferente de cero, se hace necesario incorporar las vibraciones térmicas de los átomos. Esto se lleva a cabo reemplazando en la ecuación anterior \vec{R}_n por $\vec{R}_n^0 + \vec{u}_n$, donde \vec{u}_n es el desplazamiento del n -ésimo átomo de su posición de equilibrio \vec{R}_n^0 , y promediando sobre todos los posibles desplazamientos. Esta operación, descrita en el apéndice, da como resultado:

$$\begin{aligned} \vec{j} &= \frac{\hbar k}{m} |f(\theta)|^2 \exp\left(-|\Delta\vec{k}|^2 \sigma^2\right) \left| \sum_n \exp(-i\Delta\vec{k} \cdot \vec{R}_n^0) \right|^2 \hat{r} \\ &+ \frac{\hbar k}{m} |f(\theta)|^2 \left[1 - \exp\left(-|\Delta\vec{k}|^2 \sigma^2\right)\right] N \hat{r} \end{aligned}$$

donde $\Delta\vec{k} = \vec{k}' - \vec{k}$, σ^2 es el desplazamiento cuadrático medio de los átomos (dependiente de la temperatura) y N es el número de átomos del

crystal. El primer término en el lado derecho de la ecuación, que veremos tiene máximos proporcionales a N^2 cada vez que se satisfacen condiciones de interferencia constructiva entre las ondas dispersadas, es llamado término de scattering *coherente*. En tanto que el segundo término, que tiene una dependencia suave con la dirección final del electrón y que es proporcional al número de dispersores, es llamado término de scattering *incoherente*. El término coherente, que domina a energías y/o temperaturas bajas, es el que contiene importante información de la estructura cristalina y es el único que consideraremos en adelante.

A la ecuación anterior le falta todavía incorporar el efecto de los eventos de scattering inelástico, responsables de que las contribuciones de los átomos en capas muy profundas sean despreciables. Esto lo hacemos pesando la fase $\exp(-i\Delta\vec{k}\cdot\vec{R}_n^0)$ con un factor de atenuación $\exp(-L_n/2\lambda)$, donde λ es el camino libre medio inelástico y L_n es la distancia desde la superficie hasta el átomo en el sitio \vec{R}_n a lo largo de la dirección \hat{k} , y desde éste hasta la superficie a lo largo de la dirección \hat{k}' .

Finalmente, para explotar la simetría 2d del problema escribimos \vec{R}_n^0 como:

$$\vec{R}_n^0 = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + \vec{d}_j$$

donde $n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2$ indica la posición de la celda unidad que contiene al átomo en cuestión y \vec{d}_j es la posición de dicho átomo dentro de la celda. Resulta entonces:

$$\vec{j} = \frac{\hbar k}{m} |f(\theta)|^2 \exp\left(-|\Delta\vec{k}|^2 \sigma^2\right) \times \left| \sum_j \exp(-i\Delta\vec{k}\cdot\vec{d}_j) \exp(-L_j/2\lambda) \right|^2 \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}N_1\Delta\vec{k}\cdot\vec{a}_1\right) \sin^2\left(\frac{1}{2}N_2\Delta\vec{k}\cdot\vec{a}_2\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2}\Delta\vec{k}\cdot\vec{a}_1\right) \sin^2\left(\frac{1}{2}\Delta\vec{k}\cdot\vec{a}_2\right)} \hat{r}$$

donde hemos usado que L_n depende sólo de la posición del átomo dentro de la celda unidad, hemos supuesto que el cristal es finito con N_1 átomos en la dirección \vec{a}_1 y N_2 átomos en la dirección \vec{a}_2 , y donde hemos usado la identidad:

$$\sum_{n=0}^{N-1} x^n = \frac{1-x^N}{1-x}$$

Los cocientes de los senos “explotan” como N_i^2 cada vez que se anula el argumento del denominador, y son prácticamente cero en cualquier otra circunstancia. La corriente de electrones dispersados está entonces concentrada alrededor de direcciones definidas por:

$$\Delta\vec{k}\cdot\vec{a}_1 = h2\pi \pm \mathcal{O}\left(\frac{2\pi}{N_1}\right) \quad \Delta\vec{k}\cdot\vec{a}_2 = l2\pi \pm \mathcal{O}\left(\frac{2\pi}{N_2}\right)$$

que constituyen las direcciones de los haces difractados. Cuando N_1 y $N_2 \rightarrow \infty$ estas ecuaciones pueden escribirse en forma más sintética como:

$$\Delta\vec{k}_{//} = \vec{g}_{hl}$$

en tanto que para N_1 y N_2 finitos puede verse que los haces difractados tienen un ancho angular del orden de $1/N_1N_2$. Esto último permite determinar el orden en la superficie: a terrazas grandes y bien ordenadas corresponden spots en la pantalla de LEED muy pequeños y brillantes, en tanto que a terrazas pequeñas y/o desordenadas corresponden spots más grandes y difusos.

Además de la dirección podemos conocer también la intensidad de los haces difractados, la cual según la ecuación (9) viene dada por:

$$I_{hl} \propto |f(\theta_{hl})|^2 \exp\left(-|\Delta\vec{k}_{hl}|^2 \sigma^2\right) \left| \sum_j \exp\left(-i\Delta\vec{k}_{hl}\cdot\vec{d}_j\right) \exp\left(-L_j/2\lambda\right) \right|^2 \quad (9)$$

donde hemos usado la convención de identificar los haces difractados con los subíndices del vector de la red recíproca que interviene en definir la dirección. El primer factor en la ecuación (9) da cuenta del scattering atómico en el ángulo θ_{hl} , el segundo, llamado factor de Debye-Waller (DW), da cuenta del efecto de la agitación térmica de los átomos, y el tercero, llamado función de interferencia, da cuenta de la interferencia entre las ondas de scattering originadas en los distintos átomos de la base.

Para mostrar qué tipo de información está contenida en I_{hl} consideraremos un ejemplo sencillo: la intensidad del haz I_{00} en un experimento de LEED sobre una cara (100) de una red fcc con parámetro de red d . En este caso se tiene, poniendo el origen de coordenadas en un átomo de la primera capa y el eje z a lo largo de la normal: $\Delta\vec{k} = 2k\hat{z}$, $L_n = nd$, y

$$\begin{aligned} \vec{d}_j &= -\frac{1}{2}jd\hat{z} & j = 0, 2, 4, \dots \\ &= -\frac{1}{2}jd\hat{z} - \frac{1}{2}(\vec{a}_1 + \vec{a}_2) & j = 1, 3, 5, \dots \end{aligned}$$

por lo que

$$I_{00} \propto |f(\pi)|^2 \exp(-4k^2\sigma^2) \frac{1}{|1 - \exp(ikd) \exp(-d/2\lambda)|^2} \quad (10)$$

que resulta máxima cada vez que

$$kd = m2\pi \quad \implies \quad k = m \left(\frac{2\pi}{d} \right)$$

Es decir que la curva I_{00} vs. k , en este modelo de scattering simple, tiene máximos de intensidad equiespaciados en $2\pi/d$, lo que suele ser referido como tercera condición de Laue en LEED.

La figura 15 muestra la dependencia con la energía de los tres factores que aparecen en la ecuación (10). Los cálculos han sido realizados con los siguientes parámetros: $d = 3.6 \text{ \AA}$, $\sigma^2 = 0.0090 \text{ \AA}^2$ y $\lambda = 0.39 (E/1eV)^{1/2} \text{ \AA}$, los que corresponden aproximadamente a la superficie Cu(001).

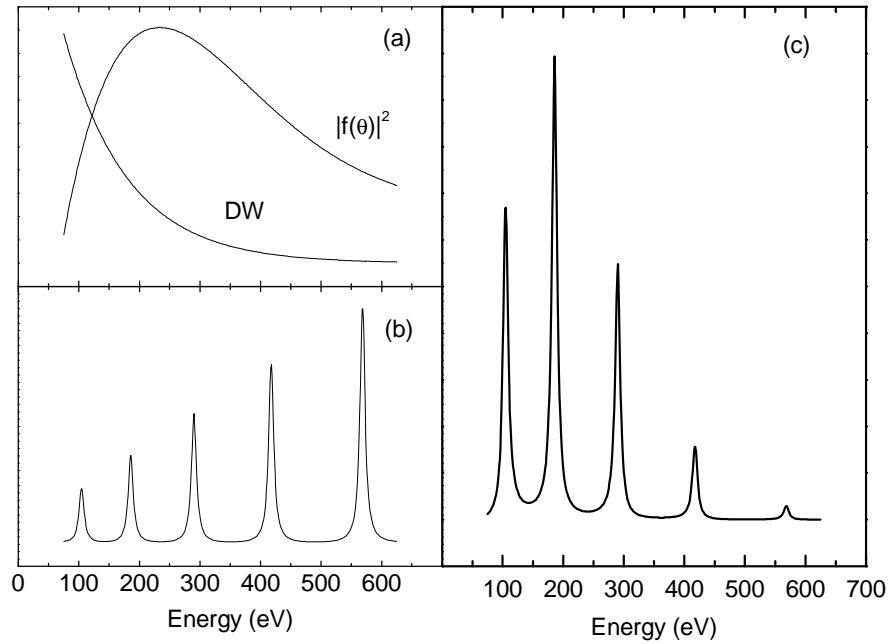


Figure 15: Dependencia con la energía de a) factor de Debye-Waller y amplitud de scattering elástico en 180° , b) función de interferencia y c) intensidad del haz difractado I_{00} .

El aumento de los máximos de la función de interferencia con la energía se deben a que aumenta el camino libre medio y con ello el número efectivo de capas que contribuyen. Sin embargo, este crecimiento es superado por la caída del factor de DW, que determina finalmente que la intensidad del haz difractado caiga con la energía hasta prácticamente desaparecer alrededor de 500 eV. La curva (c) de la figura coincide razonablemente bien con la curva experimental sólo a energías mayores que ~ 300 eV. A bajas energías el desacuerdo es casi total debido a que en ese rango el múltiple scattering del electrón se vuelve muy importante.

A pesar que el modelo cinemático es insuficiente para lograr buen acuerdo numérico con los resultados experimentales, el mismo contiene todos los ingredientes esenciales del problema y permite asociar correctamente:

- i) las direcciones de los haces difractados con la simetría 2d de la superficie,
- ii) el ancho de los haces difractados con el grado de orden en la superficie,
- iii) la sucesión de máximos y mínimos en las curvas de intensidad versus energía con la distancia entre planos, o más generalmente con las posiciones relativas de los átomos de distintas capas, y
- iv) el decaimiento general de la intensidad con la energía con la agitación térmica de los átomos.

El modelo cinemático de LEED no puede reproducir correctamente las curvas de intensidad versus energía (llamadas comunmente curvas I-E) porque no incluye ningún efecto de múltiple scattering, que resulta ser muy importante a las energías utilizadas en LEED. La onda de scattering emergente del átomo en la posición \vec{R}_n , además de contribuir a la onda total que se propaga en la dirección final del electrón (tal como hemos considerado hasta ahora), produce también ondas secundarias al ser dispersada por los átomos vecinos; estas ondas secundarias a su vez producen ondas terciarias al ser dispersadas por otros átomos y así siguiendo. En el rango de energía en el que las curvas I-E son más estructuradas (hasta $\sim 200-300$ eV), las contribuciones a la onda total de las ondas secundarias, terciarias, etc. son muy importantes y deben ser tenidas en cuenta. La inclusión del múltiple scattering obviamente no afecta la dirección de los haces difractados, ya que como se vio más arriba ésta depende directamente de la simetría 2d de la superficie, pero sí es determinante para lograr buen acuerdo con las curvas I-E experimentales. Los modelos o cálculos que incluyen múltiple scattering son llamados modelos dinámicos de LEED.

Modelos dinámicos

Una extensión relativamente sencilla del modelo cinemático es incorporar la contribución de las ondas de doble scattering, pero esto en general no produce ningun cambio significativo sobre el resultado de single scattering. De manera que para obtener buenas curvas I-E, y esto es muy importante para tener confiabilidad en la determinación de los parámetros de la superficie, es necesario incluir muchos órdenes de múltiple scattering, sino todos.

Los modelos dinámicos más eficientes usan el esquema de calcular primero el scattering de una onda plana por un átomo aislado, luego el scattering de una onda plana por un plano de átomos incluyendo todo el múltiple scattering *dentro del plano*, y finalmente el múltiple scattering *entre planos*.

Puesto que una onda plana incidente sobre un plano de átomos es reflejada y transmitida en un conjunto de ondas planas con vectores de onda $\vec{k}_{\vec{g}}^{\pm}$ tales que $\vec{k}_{\vec{g}/\parallel}^{\pm} = \vec{k}_{i/\parallel} + \vec{g}$, donde \vec{g} un vector de la red recíproca y donde el signo + indica que la onda se propaga hacia el interior del cristal (del que ese plano forma parte) y el signo - indica que se propaga hacia el vacío, el scattering por el plano se puede representar por los coeficientes (matrices) de reflexión y transmisión $R_{\vec{g}}^{+-}$ y $T_{\vec{g}}^{++}$. Generalizando, en el caso de una onda plana incidente con vector de onda $\vec{k}_{\vec{g}}^{\pm}$, el plano se puede representar por sus coeficientes $R_{\vec{g}\vec{g}'}^{\pm\mp}$ y $T_{\vec{g}\vec{g}'}^{\pm\pm}$.

El múltiple scattering entre planos es tratado de varias maneras. Dos de las más usadas son el método RFS (por *Renormalized Forward Scattering*) y el método de doblado de capas.

RFS

El método RFS es un desarrollo perturbativo del coeficiente de reflexión de la superficie en términos del número de reflexiones en los planos del cristal. La idea central es distinguir entre scattering hacia adelante, considerado siempre importante, y scattering hacia atrás, considerado débil. El cálculo se realiza según el diagrama de la figura 16. Para el primer orden se siguen todas las ondas planas generadas por la onda plana incidente a medida que se van transmitiendo en los planos del cristal hasta que se extinguen por la atenuación debida a los efectos inelásticos. Luego, comenzando desde el plano más profundo, se transmiten hacia el vacío las ondas reflejadas en cada plano y se las suma. Las ondas planas emergentes constituyen el resultado de primer orden. El siguiente orden se construye considerando tres reflexiones: una hacia el vacío, una hacia el interior del cristal y finalmente otra hacia el vacío. Comenzando con las ondas reflejadas hacia el interior en el

primer plano del cristal, se procede a transmitir las hacia adelante como en el cálculo de primer orden, pero colectando en cada plano ondas adicionales provenientes de las reflexiones hacia el interior; la atenuación por los efectos inelásticos limitará la penetración en este caso a una profundidad menor que en el cálculo de primer orden. Luego se procede nuevamente a transmitir hacia el vacío las ondas reflejadas en cada plano y se las suma para obtener el segundo orden. Repitiendo este procedimiento se agregan los órdenes correspondientes a 5, 7, ... reflexiones hasta alcanzar convergencia. En general se usan del orden de 12-15 capas y 3 o 4 iteraciones.

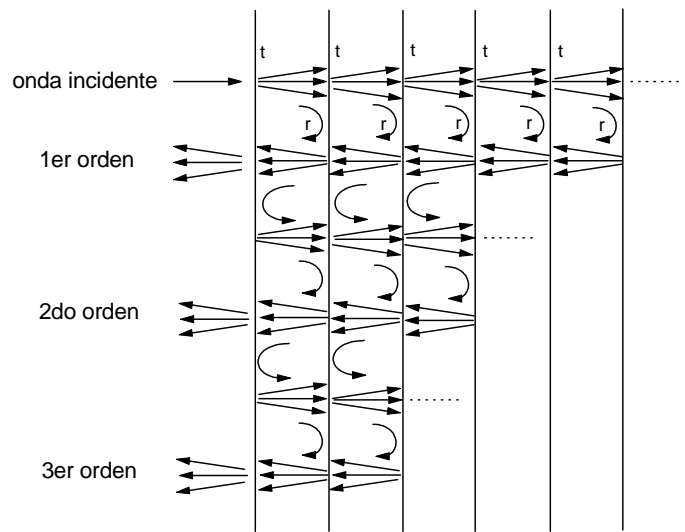


Figure 16: Diagrama de cálculo en el método RFS.

Doblado de capas

El método de doblado de capas se basa en que el conocimiento de los coeficientes de reflexión y transmisión de dos planos de átomos permite calcular los coeficientes correspondientes a la “bi-capas” formada por los dos planos. Si nos restringimos a un caso unidimensional en el que las ondas se reflejan y transmiten únicamente a lo largo de la normal, es fácil ver de la figura 17 que los coeficientes de reflexión y transmisión de un par de planos separados por d son:

$$R^{+-} = r_1^{+-} + t_1^{++} \frac{e^{ikd} r_2^{+-} e^{ikd}}{1 - r_1^{-+} e^{ikd} r_2^{+-} e^{ikd}} t_1^{--}$$

$$T^{++} = t_1^{++} \frac{e^{ikd}}{1 - r_2^{+-} e^{ikd} r_1^{-+} e^{ikd}} t_2^{++}$$

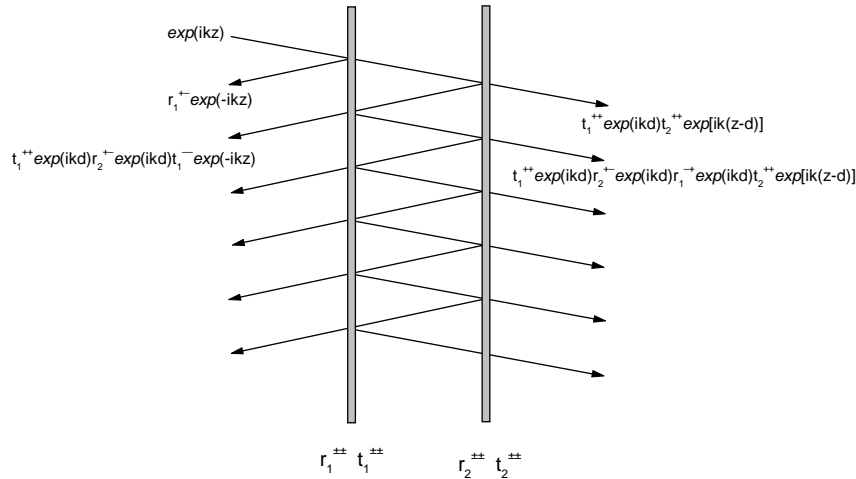


Figure 17: Diagrama del cálculo de los coeficientes de reflexión y transmisión de un par de planos.

Este método es particularmente útil para calcular el coeficiente de reflexión de una sucesión de planos idénticos como los que se encuentran en el interior del cristal. Usando las ecuaciones anteriores, generalizadas al caso tridimensional, se calculan los coeficientes de reflexión y transmisión de un par de planos, luego de un par de pares de planos, es decir cuatro planos, luego de ocho planos, y así sucesivamente. Si se incorpora la atenuación por los efectos inelásticos el coeficiente de transmisión converge rápidamente a cero y el de reflexión a un valor asintótico. En la práctica 8 capas o a lo sumo 16 son suficientes para alcanzar una buena convergencia, lo que equivale a sólo 3 o 4 iteraciones. Si existen otros planos diferentes en la superficie, éstos se pueden agregar y repetir el cálculo. Una ventaja importante de este método es que la reflexión por los planos del interior del cristal, que interviene en todas las configuraciones de prueba, se realiza una sola vez, lo que acelera enormemente la búsqueda de la estructura óptima.

Existen actualmente varios códigos de cálculo basados en diversos modelos dinámicos del problema de LEED. Todos los códigos necesitan que se defina un modelo de la superficie, en el que típicamente se dejan libres algunos

parámetros para ajustar con el experimento. De manera que el uso de LEED como herramienta cristalográfica se basa en las siguientes cuatro operaciones:

- i) determinar la simetría de la superficie en estudio a través del patrón de difracción;
- ii) medir curvas I-E para varios haces difractados;
- iii) calcular curvas I-E para esos haces difractados con algún modelo dinámico de LEED sobre la base de un modelo de la superficie;
- iv) encontrar los parámetros óptimos del modelo a través de la comparación de las curvas I-E experimentales y teóricas.

Apéndice: Promedio Térmico de la Función de Interferencia

Para describir experimentos de difracción realizados a temperatura distinta de cero se debe reemplazar la función de interferencia por su promedio térmico:

$$|\sum_n \exp[-i(\Delta\vec{k} \cdot \vec{R}_n)]|^2 \rightarrow \langle\langle |\sum_n \exp[-i(\Delta\vec{k} \cdot (\vec{R}_n^0 + \vec{u}_n))]|^2 \rangle\rangle$$

donde el símbolo $\langle\langle \rangle\rangle$ indica que se debe sumar el argumento sobre todas las configuraciones $\{\vec{u}_n\}$ pesadas con la probabilidad $\exp[-E(\{\vec{u}_n\})/k_B T]$, siendo $E(\{\vec{u}_n\})$ la energía del sistema y k_B la constante de Boltzman.

Escribiendo el módulo cuadrado como producto del argumento por su complejo conjugado y usando que el promedio de una suma es igual a la suma de los promedios se obtiene:

$$\begin{aligned} \langle\langle |\sum_n \exp[-i(\Delta\vec{k} \cdot (\vec{R}_n^0 + \vec{u}_n))]|^2 \rangle\rangle &= \sum_n \sum_{n'} \exp[-i\Delta\vec{k} \cdot (\vec{R}_n^0 - \vec{R}_{n'}^0)] \\ &\quad \times \langle\langle \exp[-i\Delta\vec{k} \cdot (\vec{u}_n - \vec{u}_{n'})] \rangle\rangle \end{aligned}$$

El promedio que aparece en la ecuación anterior resulta ser (fórmula de Glauber, ver por ejemplo el apéndice N del libro de Ashcroft & Mermin):

$$\langle\langle e^{-i\Delta\vec{k} \cdot (\vec{u}_n - \vec{u}_{n'})} \rangle\rangle = e^{-1/2 \langle\langle [\Delta\vec{k} \cdot (\vec{u}_n - \vec{u}_{n'})]^2 \rangle\rangle}$$

Desarrollando el cuadrado dentro del promedio se llega a que:

$$\begin{aligned} \langle \langle | \sum_n \exp [-i(\Delta \vec{k} \cdot (\vec{R}_n^0 + \vec{u}_n))] |^2 \rangle \rangle &= \sum_n \sum_{n'} \exp [-i\Delta \vec{k} \cdot (\vec{R}_n^0 - \vec{R}_{n'}^0)] \\ &\times e^{-\langle (\Delta \vec{k} \cdot \vec{u}_n)^2 \rangle} e^{\langle (\Delta \vec{k} \cdot \vec{u}_n)(\Delta \vec{k} \cdot \vec{u}_{n'}) \rangle} \end{aligned}$$

En un modelo isotrópico de las vibraciones $\langle \langle (\Delta \vec{k} \cdot \vec{u}_n)^2 \rangle \rangle$ no depende de la dirección de $\Delta \vec{k}$ y resulta:

$$\langle \langle (\Delta \vec{k} \cdot \vec{u}_n)^2 \rangle \rangle = |\Delta \vec{k}|^2 \langle \langle u_z^2 \rangle \rangle = |\Delta \vec{k}|^2 \sigma^2(T)$$

donde $\sigma^2(T)$ es el desplazamiento cuadrático medio de los átomos de sus posiciones de equilibrio. Similarmente se encuentra que:

$$\langle \langle (\Delta \vec{k} \cdot \vec{u}_n)(\Delta \vec{k} \cdot \vec{u}_{n'}) \rangle \rangle = |\Delta \vec{k}|^2 \langle \langle u_{nz} u_{n'z} \rangle \rangle = |\Delta \vec{k}|^2 \sigma^2(T) \delta_{n,n'}$$

Por lo que en definitiva resulta:

$$\begin{aligned} \langle \langle | \sum_n \exp [-i(\Delta \vec{k} \cdot (\vec{R}_n^0 + \vec{u}_n))] |^2 \rangle \rangle &= e^{-|\Delta \vec{k}|^2 \sigma^2(T)} | \sum_n \exp [-i\Delta \vec{k} \cdot \vec{R}_n^0] |^2 \\ &+ (1 - e^{-|\Delta \vec{k}|^2 \sigma^2(T)}) N \end{aligned}$$

donde N es el número de átomos sobre los que se suma.

Aproximación Adiabática y Separación de Born-Oppenheimer

Para entender porque el sólido adopta una determinada estructura cristalina y no otra es necesario analizar la interacción entre núcleos y electrones. El estudio de los cambios de la estructura cristalina en la superficie revela un rico interjuego entre distintas contribuciones a la energía total que suele pasar inadvertido al estudiar el caso idealizado de un sólido sin superficies. Antes de analizar los casos específicos de relajación y de reconstrucción presentaremos el planteamiento general del problema. El punto de partida para este análisis es el hamiltoniano del sistema completo:

$$H(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\}) = T_N + V_{NN}(\{\vec{R}\}) + T_e + V_{ee}(\{\vec{r}\}) + V_{eN}(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\})$$

donde $\{\vec{R}\}$ y $\{\vec{r}\}$ denotan el conjunto de coordenadas de los núcleos y de los electrones, respectivamente, T_N y T_e los operadores de energía cinética de los núcleos y de los electrones:

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_i^{n\acute{u}cleos} \nabla_{\vec{R}_i}^2 \quad T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^{elect} \nabla_{\vec{r}_i}^2$$

y V_{NN} , V_{ee} y V_{eN} los potenciales de interacción entre núcleos, entre electrones, y entre electrones y núcleos, respectivamente,

$$V_{NN}(\{\vec{R}\}) = \sum_{i < j}^{n\acute{u}cleos} \frac{(Ze)^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}$$

$$V_{ee}(\{\vec{r}\}) = \sum_{i < j}^{elect} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

$$V_{eN}(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\}) = - \sum_i^{elect} \sum_j^{n\acute{u}cleos} \frac{Ze^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|}$$

El objetivo sería encontrar las soluciones de la ecuación de Schrödinger

$$H \Psi_n(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\}) = E_n \Psi_n(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\})$$

Para ello comenzamos por determinar las soluciones del problema electrónico con los núcleos fijos:

$$[T_e + V_{ee} + V_{eN}] \chi_\alpha (\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\}) = \varepsilon_\alpha (\{\vec{R}\}) \chi_\alpha (\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\}) \quad (11)$$

donde las posiciones $\{\vec{R}\}$ son parámetros externos del hamiltoniano y por lo tanto las autofunciones χ_α y los autovalores ε_α dependen paramétricamente de las mismas.

Puesto que las autofunciones $\chi_\alpha (\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\})$ forman una base completa de funciones de $\{\vec{r}\}$, podemos expandir $\Psi_n (\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\})$ de la siguiente manera:

$$\Psi_n (\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\}) = \sum_\alpha A_{n\alpha} (\{\vec{R}\}) \chi_\alpha (\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\})$$

Reemplazando esta expresión de Ψ_n en la ecuación de Schrödinger del sistema completo resulta:

$$\begin{aligned} & [T_N + V_{NN} (\{\vec{R}\}) + \varepsilon_{\alpha'} (\{\vec{R}\}) - E_n] A_{n\alpha'} (\{\vec{R}\}) = \\ & \frac{\hbar^2}{M} \sum_\alpha \sum_i^{\text{núcleos}} \vec{\nabla}_{\vec{R}_i} A_{n\alpha} (\{\vec{R}\}) \cdot \int d^3r \chi_{\alpha'}^* (\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\}) \vec{\nabla}_{\vec{R}_i} \chi_\alpha (\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\}) + \\ & \frac{\hbar^2}{2M} \sum_\alpha \sum_i^{\text{núcleos}} A_{n\alpha} (\{\vec{R}\}) \int d^3r \chi_{\alpha'}^* (\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\}) \vec{\nabla}_{\vec{R}_i}^2 \chi_\alpha (\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\}) \end{aligned}$$

donde hemos usado la condición de ortogonalidad respecto de las coordenadas $\{\vec{r}\}$ satisfecha por las funciones χ_α . El segundo miembro de esta igualdad contiene los términos de acoplamiento de los estados electrónicos producidos por el movimiento de los núcleos.

En el espíritu de la aproximación adiabática, supondremos que los núcleos se mueven mucho más lentamente que los electrones y que estos se adaptan “instantáneamente” a los cambios de posición de aquellos, manteniéndose siempre en el estado fundamental. Matemáticamente esto se expresa despreciando en el desarrollo de $\Psi_n (\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\})$ la contribución de los estados electrónicos excitados y despreciando en las ecuaciones de las funciones $A_{n\alpha} (\{\vec{R}\})$ los términos de acoplamiento entre estados electrónicos; resulta entonces:

$$\Psi_n (\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\}) = A_{n0} (\{\vec{R}\}) \chi_0 (\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\})$$

con $A_{n0} (\{\vec{R}\})$ solución de:

$$\left[T_N + V_{NN}(\{\vec{R}\}) + \varepsilon_0(\{\vec{R}\}) \right] A_{n0}(\{\vec{R}\}) = E_n A_{n0}(\{\vec{R}\})$$

que nos dice que los autovalores de energía del sistema completo, E_n , surgen de resolver una ecuación de Schrödinger para los núcleos moviéndose en el potencial $V_{NN}(\{\vec{R}\}) + \varepsilon_0(\{\vec{R}\})$. Nótese que, como hemos despreciado las excitaciones del gas de electrones, los estados excitados corresponden a estados excitados sólo del movimiento de los núcleos.

En el caso de un sólido (a diferencia de lo que sucede en un líquido o un gas) el potencial $V_{NN}(\{\vec{R}\}) + \varepsilon_0(\{\vec{R}\})$ presenta mínimos respecto de cada coordenada nuclear, y los núcleos permanecen localizados (vibrando) alrededor de dichas posiciones. El problema de determinar la estructura cristalina del sólido es el problema de determinar las posiciones de esos mínimos, es decir las posiciones para las que:

$$\frac{\partial V_{NN}}{\partial R_{ns}} + \frac{\partial \varepsilon_0}{\partial R_{ns}} = 0 \quad s = x, y, z$$

Si cambiamos el signo de las derivadas en el lado izquierdo de esta expresión el primer término tiene una interpretación simple:

$$-\frac{\partial V_{NN}}{\partial R_{ns}} = \sum_{j \neq n}^{\text{núcleos}} (Ze)^2 \frac{R_{ns} - R_{js}}{|\vec{R}_n - \vec{R}_j|^3}$$

es la fuerza Coulombiana que sobre el núcleo en la posición \vec{R}_n ejercen los demás núcleos.

El segundo término también tiene una interpretación simple, ya que en virtud del teorema de Hellmann-Feynman la derivada de ε_0 respecto de una coordenada nuclear se puede escribir como:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varepsilon_0}{\partial R_{ns}} &= \frac{\partial}{\partial R_{ns}} \int d^3r_1 d^3r_2 \dots \chi_0^*(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\}) H_{el} \chi_0(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\}) \\ &= \int d^3r_1 d^3r_2 \dots \chi_0^*(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\}) \frac{\partial H_{el}}{\partial R_{ns}} \chi_0(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\}) \end{aligned}$$

donde H_{el} es el hamiltoniano de los electrones con los núcleos fijos. Luego, puesto que:

$$\frac{\partial H_{el}}{\partial R_{ns}} = \sum_i^{\text{elect}} Ze^2 \frac{R_{ns} - r_{is}}{|\vec{R}_n - \vec{r}_i|^3}$$

resulta:

$$-\frac{\partial \varepsilon_0}{\partial R_{ns}} = -Ze^2 \sum_i^{elect} \int d^3 r_i \frac{R_{ns} - r_{is}}{|\vec{R}_n - \vec{r}_i|^3} \int \dots d^3 r_{l \neq i} \dots \chi_0^* (\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\}) \chi_0 (\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\})$$

En la segunda integral de esta expresión aparece la probabilidad de encontrar los electrones en determinadas posiciones integrada sobre todas las posiciones excepto \vec{r}_i , y es por lo tanto la probabilidad de encontrar un electrón en el elemento de volumen $d^3 r_i$ alrededor de \vec{r}_i con independencia de donde están los otros. Como esa probabilidad es igual para cualquiera de los electrones, multiplicando y dividiendo por el número de electrones, N_{elect} , aparecerá el número medio de electrones en \vec{r}_i , que no es otra cosa que la densidad de electrones en esa posición, y se llega a la expresión:

$$\begin{aligned} -\frac{\partial \varepsilon_0}{\partial R_{ns}} &= -Ze^2 \sum_{i=1}^{N_{elect}} \frac{1}{N_{elect}} \int d^3 r \frac{R_{ns} - r_s}{|\vec{R}_n - \vec{r}|^3} n(\vec{r}; \{\vec{R}\}) \\ &= -Ze^2 \int d^3 r \frac{R_{ns} - r_s}{|\vec{R}_n - \vec{r}|^3} n(\vec{r}; \{\vec{R}\}) \end{aligned}$$

donde $n(\vec{r}; \{\vec{R}\})$ es la densidad electrónica correspondiente al estado fundamental del gas de electrones cuando los núcleos están fijos en las posiciones $\{\vec{R}\}$.¹⁴ Luego, la segunda derivada tiene también la forma de una fuerza Coulombiana sobre el núcleo en la posición \vec{R}_n , la que ejerce una densidad de carga negativa igual a la que adopta el gas de electrones en el estado fundamental. Por lo tanto puede decirse que la posición de equilibrio de un núcleo es aquella en la que se anulan todas las fuerzas Coulombianas que actúan sobre el mismo.

Del análisis anterior surge que las posiciones de equilibrio de los iones resultan del interjuego entre las energías electrónica, $\varepsilon_0(\{\vec{R}\})$, y de repulsión entre núcleos, $V_{NN}(\{\vec{R}\})$. En el caso específico de la estructura cristalina en la región de la superficie, los cambios respecto de la estructura en el interior se suelen pensar como resultado de un proceso de dos pasos: i) la

¹⁴Es curioso que si bien $\varepsilon_0(\{\vec{R}\})$ no admite ninguna expresión sencilla, su derivada sí tiene una expresión sencilla; nótese, sin embargo, que el conocimiento de $n(\vec{r}; \{\vec{R}\})$ implica en la práctica haber resuelto la ecuación de Schrödinger del gas de electrones con los núcleos fijos.

interrupción del sólido produce un reacondamamiento de los electrones; ii) los núcleos cambian sus posiciones adaptándose a la nueva densidad electrónica. Por ello en general se interpreta que la estructura cristalina resultante es la que permite la mayor reducción de energía electrónica con el menor costo en $V_{NN}(\{\vec{R}\})$.

Una vez determinadas las posiciones de equilibrio de los núcleos se puede pasar a estudiar el movimiento de los mismos alrededor de dichas posiciones lo que constituye el problema de las propiedades dinámicas de la red.

Por su parte, el estudio de las soluciones de la ecuación (1) con los núcleos fijos, típicamente en las posiciones de equilibrio, es lo que se conoce como el problema de la estructura electrónica.

La aproximación adiabática produce entonces una virtual separación de los movimientos de los electrones y de los núcleos, que pasan a tratarse casi como dos problemas independientes. Esto se conoce como la separación de Born-Oppenheimer. Para los electrones el movimiento de los núcleos es tan lento que se lo termina ignorando completamente. Para los núcleos, en cambio, el movimiento de los electrones es tan rápido que sólo alcanzan a percibir un promedio del mismo, el que aparece en las ecuaciones de movimiento a través del término $\varepsilon_0(\{\vec{R}\})$.

Relajación

Por relajación se entiende cualquier cambio de la estructura cristalina en la zona de la superficie que preserve la simetría de traslación paralela a la misma.

Los resultados de los primeros experimentos de LEED que comenzaban a aparecer a principios de la década del '70 concluían de manera casi unánime que la primera capa de átomos en la superficie relajaba *hacia el interior del sólido*, y que la relajación era mayor en las caras más abiertas (caras con menor densidad de átomos). Estos resultados eran opuestos a la conclusión de los análisis teóricos de la época, los que utilizando potenciales entre pares de átomos determinaban que la primera capa de átomos debía relajar *hacia el vacío*. Este tipo de análisis se puede ilustrar con un modelo sencillo de una cadena semi-infinita de átomos con un potencial de interacción entre pares tipo Lennard-Jones como el que se muestra en la figura 18.

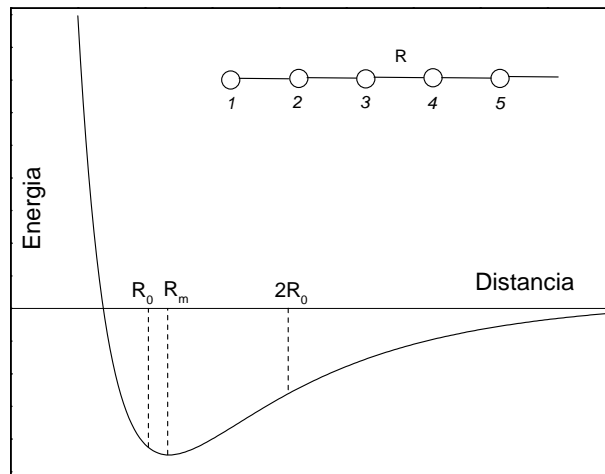


Figure 18: Cadena semi-infinita de átomos y potencial tipo Lennard-Jones.

Consideremos primero la energía potencial de la cadena con todos los átomos equiespaciados a una distancia R . Si sólo tomamos interacciones entre primeros vecinos es claro que la distancia interatómica óptima será R_m , la distancia a la cual el potencial entre pares de átomos tiene un mínimo. Si incorporamos interacciones hasta segundos vecinos, la energía potencial de la cadena será:

$$U(R) = [V(R) + V(2R)] + [V(R) + V(2R)] + \dots$$

donde el primer corchete contiene las interacciones del primer átomo con los átomos segundo y tercero, el segundo corchete contiene las interacciones del segundo átomo con los átomos tercero y cuarto, y así sucesivamente, y donde $V(R)$ representa el potencial tipo Lennard-Jones. La distancia interatómica óptima será aquella que minimiza la cantidad entre corchetes:

$$\frac{dV}{dR}(R) + 2\frac{dV}{dR}(2R) = 0 \quad (12)$$

Si evaluamos el primer miembro de esta igualdad en $R = R_m$, obtenemos que el primer término se anula y el segundo es positivo, por lo que es necesario ir hacia $R < R_m$ para que el primer término tome valores negativos y compense al segundo. La causa física de que la energía potencial sea mínima para $R < R_m$ es que la interacción entre segundos vecinos es siempre atractiva y más fuerte cuanto menor la distancia. Debido a ello, si bien al acortar la distancia R (respecto de R_m) la interacción entre primeros vecinos aumenta la energía, la interacción entre segundos vecinos la reduce, y el sistema alcanza su energía mínima en algún $R < R_m$. Siguiendo este razonamiento es claro que la incorporación de interacciones entre terceros y cuartos vecinos, etc., que son todas atractivas, solo conducirá a una mayor reducción de la distancia interatómica óptima.

Consideremos ahora la energía potencial de la cadena con todos los átomos equiespaciados a la distancia óptima R_0 (determinada con la ecuación (12)), excepto el primer átomo que lo colocamos a una distancia R del segundo. La energía potencial será ahora:

$$U(R) = [V(R) + V(R + R_0)] + [V(R_0) + V(2R_0)] + \dots$$

y para encontrar el mínimo de energía debemos resolver:

$$\frac{dU}{dR} = \frac{dV}{dR}(R) + \frac{dV}{dR}(R + R_0) = 0$$

Evaluando la derivada en $R = R_0$ obtenemos:

$$\frac{dU}{dR}(R_0) = -\frac{dV}{dR}(2R_0) < 0$$

donde hemos usado la ecuación (12); y evaluándola en $R = R_m$ obtenemos:

$$\frac{dU}{dR}(R_m) = \frac{dV}{dR}(R_0 + R_m) > 0$$

por lo que se debe concluir que la distancia óptima entre el átomo de la “superficie” y el átomo “sub-superficial” será mayor que R_0 y menor que R_m , o, lo que es lo mismo, que la relajación será *hacia el vacío*.

Finis y Heine (J. Phys. F **4**, L37 (1974)) fueron los primeros en poner el problema en la perspectiva correcta. Ellos abandonaron el uso de potenciales de pares y se concentraron en el efecto que sobre la posición de los iones de la primera capa tendría la redistribución de los electrones en la superficie.

La posición de equilibrio de un ión es el punto en el que se anulan las fuerzas que sobre él ejercen los demás iones y el gas de electrones en su conjunto. Sabemos por el teorema de Hellmann-Feynman que esta fuerza tiene la misma expresión que en la electrostática clásica, por lo que la fuerza sobre el n -ésimo ión es:

$$\vec{F}_n = \sum_{i \neq n}^{iones} (Ze)^2 \frac{\vec{R}_n - \vec{R}_i}{|\vec{R}_n - \vec{R}_i|^3} + Ze \int \rho(\vec{r}) \frac{\vec{r} - \vec{R}_n}{|\vec{r} - \vec{R}_n|^3} d^3r$$

donde Z es la carga de los carozos iónicos y $\rho(\vec{r})$ es la densidad electrónica correspondiente al estado fundamental del gas de electrones.

Para realizar esta suma conviene pensar el cristal dividido en sus celdas de Wigner-Seitz (WS), como se indica en la figura 19.

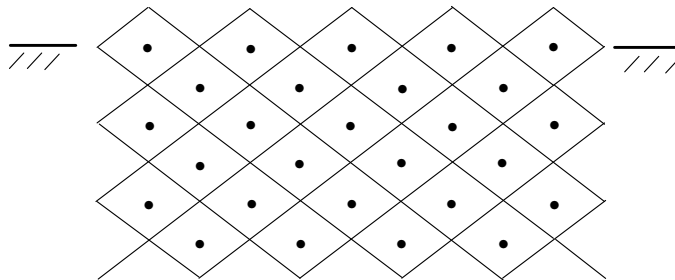


Figure 19: Esquema de la superficie de un sólido con sus celdas de Wigner-Seitz.

Puesto que cada celda de WS es un objeto eléctricamente neutro (al menos lejos de la superficie), ésta no ejerce ninguna fuerza *coulombiana* sobre un ión

situado fuera de ella, y sólo puede ejercer fuerza a través de sus momentos multipolares. Pero como la simetría de la celda hace que se anulen varios momentos multipolares (por ejemplo, si la celda tiene simetría de inversión se anula el momento dipolar) y como estas fuerzas caen muy rápidamente con la distancia, se puede decir que, en orden cero, la fuerza más importante sobre un ión es la ejercida por los electrones dentro de su misma celda de WS. En el interior del sólido esto lleva a la conclusión que la posición de equilibrio del ión es el centro de la celda de WS.

En la superficie debemos considerar la redistribución de los electrones hacia el vacío ("spill out") y hacia los costados ("smooth out"), lo que hace que las celdas de WS en la primera capa del sólido de la figura 19 no sean objetos eléctricamente neutros. FH consideraron un problema simple que retiene sólo lo más grueso de la redistribución electrónica. Se preguntaron cuál sería la fuerza sobre los iones de la primera capa en un sólido con densidad electrónica uniforme y celdas de WS en la superficie como las de la figura 20.

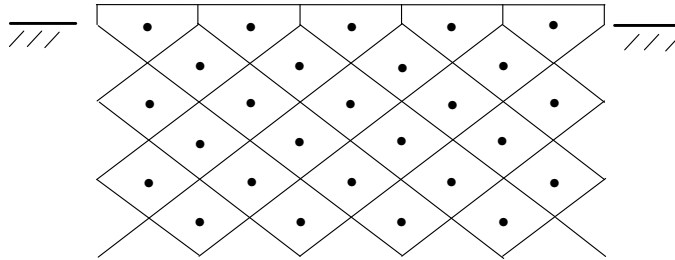


Figure 20: Esquema del problema considerado por Finnis y Heine.

Este modelo simple de la superficie, aplicable a un material tipo electrón libre, permite encontrar la respuesta correcta a la pregunta de hacia donde se moverán los iones. Nótese que en el planteamiento del problema se ha minimizado el efecto del "spill out" y se ha enfatizado el efecto del "smooth out".

Es fácil ver con el esquema de la figura 21 que la fuerza neta que los electrones dentro de la celda de WS ejercen sobre el ión (situado en la posición inicial) está dirigida hacia el interior del sólido: por razones de simetría se cancelan las fuerzas ejercidas por la carga electrónica en las regiones *A*, *B*, *C* y *D*, y de las restantes regiones queda una fuerza neta hacia el sólido.

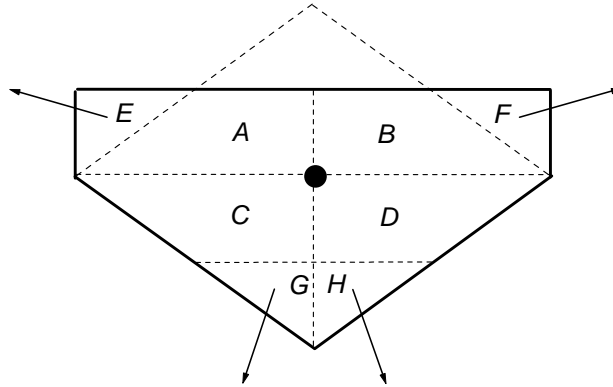


Figure 21: Esquema de las fuerzas actuantes dentro de la celda de Wigner-Seitz.

De manera que la nueva posición de equilibrio, ésta es aquella en que se anula la fuerza de los electrones sobre el ión:

$$\rho_0 \int \frac{\vec{r} - \vec{R}_{eq}}{|\vec{r} - \vec{R}_{eq}|^3} d^3r = 0$$

estará más hacia el interior del sólido. Este cálculo de la nueva posición de equilibrio se puede hacer fácilmente para cualquier red cristalina, y para una red fcc da los siguientes resultados:

cara	$\Delta d/d$
fcc(111)	-1.6 %
fcc(100)	-4.6 %
fcc(110)	-16 %

que está en excelente acuerdo cualitativo con lo observado experimentalmente en el sentido de que:

- i) en todos los casos hay una *contracción* de la primera distancia interplanar, y
- ii) el cambio porcentual de la distancia interplanar es mayor para las caras más abiertas.

Posteriormente Landman, Hill y Mostoller (LHM) (Phys.Rev.B **21** 448 (1980)) retomaron la idea de FH y le incorporaron la posibilidad de que relajen varias capas y probaron distintos modelos para la redistribución de electrones hacia el vacío: i) abrupta (como en el trabajo de FH), ii) exponencial, y iii) tal como la obtuvieron Lang y Kohn con un modelo de funcional densidad aplicado a un “jellium”. Para cualquiera de los tres modelos de redistribución electrónica LHM encontraron que la primera distancia interplanar se contraía, la segunda se expandía, la tercera se volvía a contraer, y así siguiendo en un comportamiento oscilatorio amortiguado.

Los resultados experimentales han confirmado ampliamente que los comportamientos predichos por FH y LHM constituyen la tendencia general en el problema de relajación:

- i) comportamiento oscilatorio amortiguado, comenzando con *contracción* de la primera distancia interplanar, y
- ii) mayor cambio porcentual de las distancias interplanares en las caras más abiertas (menor densidad atómica).

Reconstrucción

La relajación es un fenómeno frecuente en materiales con estructura electrónica tipo electrón libre. En materiales con estructura electrónica más compleja, particularmente cuando hay algún grado de localización alrededor de los carozos iónicos, es frecuente el fenómeno de reconstrucción, es decir un cambio de la estructura cristalina que altera la simetría de traslación paralela a la superficie.

El fenómeno de reconstrucción se da en las superficies de casi todos los semiconductores y en las de varios metales pesados. El punto en común de todas las reconstrucciones es que los átomos de la superficie se muevan buscando disminuir la energía de "sus" electrones a través de la formación de nuevos vínculos que reemplacen a aquellos con los vecinos perdidos. No existe, sin embargo, un comportamiento de tipo universal como en la relajación, por lo que a continuación ilustraremos sobre los mecanismos más frecuentes presentando varios ejemplos en superficies de semiconductores y dos ejemplos en superficies de metales pesados.

Reconstrucción en semiconductores

Todos los semiconductores de la columna IV y los del grupo III-V cristalizan con la estructura del diamante, con 4 vecinos situados en los vértices de un tetraedro. La estructura electrónica de estos semiconductores se puede describir en términos simples con ayuda del esquema que se muestra en la figura 22.

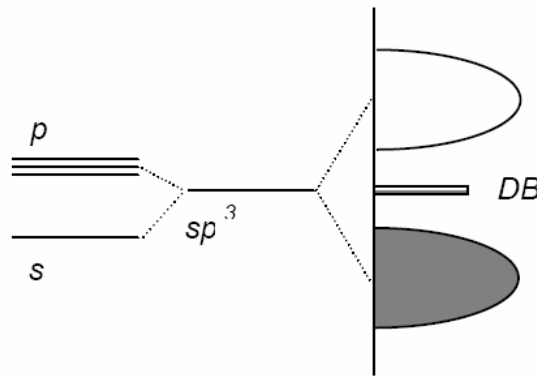


Figure 22: Estructura electrónica de un semiconductor con la estructura cristalina del diamante.

Con los 4 orbitales atómicos s , p_x , p_y y p_z se construyen 4 orbitales orientados en las direcciones de los vecinos, llamados orbitales sp^3 . La hibridización de estos orbitales sp^3 con los equivalentes en átomos vecinos da lugar a la formación de estados ligantes y antiligantes. Si el sólido se compone de N átomos, habrá $4N$ orbitales sp^3 que darán lugar a $2N$ orbitales ligantes y $2N$ orbitales antiligantes. Los $4N$ electrones de valencia del sólido llenarán completamente los $2N$ orbitales ligantes, quedando totalmente desocupados los $2N$ orbitales antiligantes. Los niveles llenos constituyen la banda de valencia y los desocupados, separados por un gap de energía, la banda de conducción.

Evidentemente al cortar el sólido para formar la superficie uno o más orbitales sp^3 por átomo quedarán sin hibridizar y darán lugar a estados en el centro del gap ocupados cada uno por un electrón; estos estados son generalmente referidos como *Dangling Bonds*. Esta situación es muy costosa energéticamente y todas las reconstrucciones en semiconductores están dirigidas a disminuir la energía de los electrones atrapados en esos estados.

Reconstrucciones en la superficie Si(100)

La figura 23 a) muestra que en la superficie (100) no reconstruída cada átomo de la primera capa está ligado con dos vecinos de la segunda capa y tiene dos DB's.

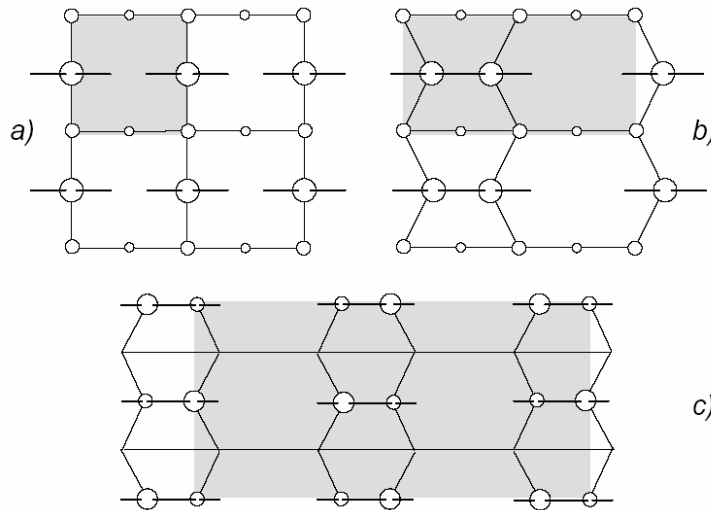


Figure 23: a) Superficie Si(100) no reconstruída; b) reconstrucción (2x1); c) reconstrucción c(4x2).

Para reducir la energía electrónica la superficie se reconstruye como se muestra en la figura 23 b), formando dímeros que permiten que los átomos de la primera capa hibridicen, aunque sea de manera imperfecta, uno de sus dos DB's. Esta es la reconstrucción (2x1).

La configuración de la figura 23 b) no es, sin embargo, el estado fundamental del sistema. Una segunda reducción importante de energía se obtiene inclinando los dímeros. Como se verá más adelante, los DB's en los átomos más altos tienen menor energía que los de los átomos más bajos; luego transfiriendo carga de estos últimos a los primeros es posible reducir aún más la energía. Se observa que al bajar la temperatura el patrón de LEED (2x1) desaparece dejando paso a otro con simetría c(4x2). Se interpreta que este patrón de LEED corresponde a una reconstrucción como la que se muestra en la figura 232 c), en la que las inclinaciones de los dímeros se han ordenado en antifase.

Al calentar el cristal se vuelve a la reconstrucción (2x1), y surge la pregunta si lo que sucede es que los dímeros pierden la inclinación y se vuelven simétricos, o si los mismos se mantienen asimétricos y lo que se pierde es el orden de largo alcance. Este último caso es lo que se conoce como transición orden-desorden. Si bien éste es un tema aún abierto, las evidencias acumuladas, tanto teóricas como experimentales, parecen favorecer el segundo caso, esto es que en la reconstrucción (2x1) los dímeros estarían inclinados aunque sin ningún orden de largo alcance.

Reconstrucciones en la superficie Si(111)

La figura 24 a) muestra que en la superficie (111) no reconstruída cada átomo de la primera capa está ligado con tres vecinos de la segunda y hay un solo DB por átomo; pero a diferencia del caso anterior, el DB apunta directamente a lo largo de la normal, haciendo muy difícil su hibridización con DB's de átomos vecinos.

Esta cara del Si presenta una gran variedad de reconstrucciones:

tratamiento	reconstrucción
clivaje	(2x1) metaestable
calentamiento a 500-700 °C	(7x7) estable
calentamiento a más de 1150 °C	(1x1) reversible
enfriamiento ultrarápido	"(1x1)"

La reconstrucción (2x1) es la que se obtiene inmediatamente después de

quebrar el cristal.¹⁵ Esta reconstrucción es estable mientras no se caliente por encima de 500-700 °C, en cuyo caso se pasa de manera irreversible a una reconstrucción (7x7). Calentando por encima de 1150 °C se obtiene una cara no reconstruída (1x1) y esta transición es reversible: al bajar la temperatura se vuelve a la reconstrucción (7x7). Sin embargo, si el enfriamiento es suficientemente rápido, como cuando se calienta con pulsos laser de algunos nanosegundos de duración, la superficie queda "congelada" en la fase (1x1).

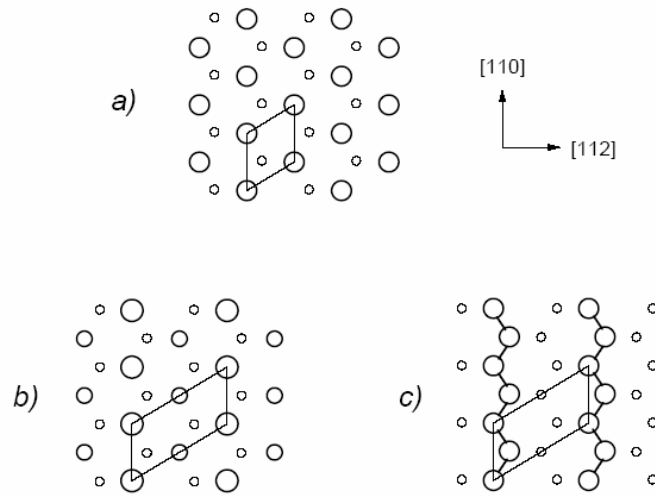


Figure 24: a) Superficie Si(111) no reconstruída; b) y c) modelos de "buckling" y de cadenas π para la reconstrucción (2x1).

Reconstrucción (2x1) del Si(111)

Debido a su simpleza y a la importancia del material, ésta ha sido una de las reconstrucciones más estudiadas en semiconductores. Se propusieron gran cantidad de modelos, pero los dos con mayor aceptación ha sido el modelo de "buckling" y el de las cadenas π .

En el modelo de "buckling" que se presenta en la figura 24 b) se propone que las cadenas de átomos a lo largo de las direcciones [110] alternativamente suben y bajan respecto del plano de la superficie. Esto produce un cambio en el carácter de los DB's: en los átomos que han bajado los orbitales direccionales hacia los vecinos de la segunda capa cambian de sp^3 hacia un tipo sp^2 y los DB's adquieren un carácter predominantemente p_z ; por el contrario, en

¹⁵El plano (111) es el plano natural de clivaje ya que corta sólo una ligadura por átomo

los átomos que han subido, el DB adquiere un carácter predominantemente *s*. Como resultado de este "enrulado" de la superficie los DB's en átomos que han subido (carácter *s*) son energéticamente más favorables que los DB's en átomos que han bajado (carácter *p*); transfiriendo carga de estos últimos DB's hacia los primeros el sistema puede bajar su energía.

En el modelo de cadenas π que se muestra en la figura 24 c) se llega a la superficie reconstruída a través de un camino más complicado: 1) se sube una cadena de átomos a lo largo de una dirección [110] de la segunda capa a la primera, se "cortan" las ligaduras con los átomos de la tercera capa y se las invierte convirtiéndolas en DB's apuntando hacia el vacío; 2) se baja de la primera a la segunda capa la cadena siguiente de átomos, se invierten sus DB's de manera que apunten hacia el interior del sólido y se los satura con las ligaduras libres de los átomos de la tercera capa. Como resultado de este reordenamiento se tiene que los átomos con DB's, que antes estaban como segundos vecinos, ahora aparecen como primeros vecinos formando cadenas a lo largo de la dirección [110]; la cercanía de los DB's permite ahora una mayor interacción y la formación de bandas π con la consecuente disminución de la energía por delocalización de los electrones.

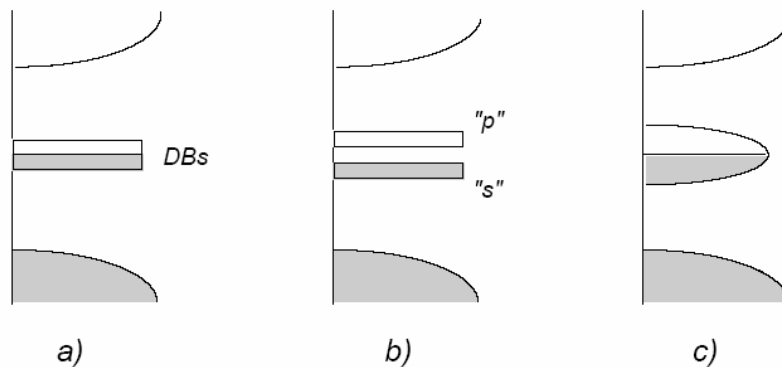


Figure 25: a) Estructura electrónica de la superficie no reconstruída; b) y c) estructura electrónica en los modelos de "buckling" y de cadenas π , respectivamente.

La figura 25 muestra esquemáticamente como se modifica la densidad de estados en el gap en uno y otro modelo. En el modelo de "buckling" se gana energía a través de crear dos tipos de DB's y de transferir carga hacia los

DB's más favorables energéticamente. El costo que se paga es el aumento de la energía elástica por haber comprimido algunas ligaduras y estirado otras, y la repulsión electrostática entre electrones puestos en el mismo sitio (la correlación electrónica jugará un papel importante en esta reconstrucción).

En el modelo de cadenas π se gana energía al permitir que los electrones se deslocalicen y reduzcan así su energía cinética. Al igual que en el caso anterior, a esta reducción se opone el aumento de la energía elástica producto de haber cambiado varios átomos de su posición.

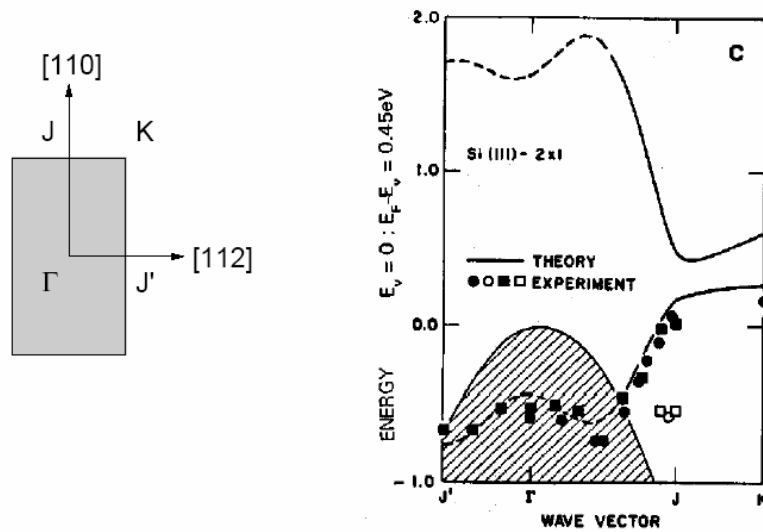


Figure 26: Dispersión de los estados electrónicos cerca del nivel de Fermi en la reconstrucción (2x1) del Si(111).

Uno de los experimentos que puede dirimir cuál modelo de reconstrucción es el que en realidad ocurre es fotoemisión resuelta en ángulo, que permite determinar la dispersión de los estados electrónicos cerca del nivel de Fermi. Claramente en el caso de las cadenas π se espera dispersión importante en la dirección de las cadenas y poca o nula dispersión en la dirección perpendicular, en tanto que en el modelo de "buckling", estando los electrones mayormente localizados en los DB's en átomos elevados, se espera escasa dispersión en cualquier dirección. Los resultados del experimento se muestran en la figura 26, donde se ve que existe importante dispersión en la línea ΓJ (vector de onda en la dirección [110]) y escasa dispersión en las líneas $\Gamma J'$

(vector de onda en la dirección $[112]$) y JK. De manera que el modelo más aceptado es el de las cadenas π .

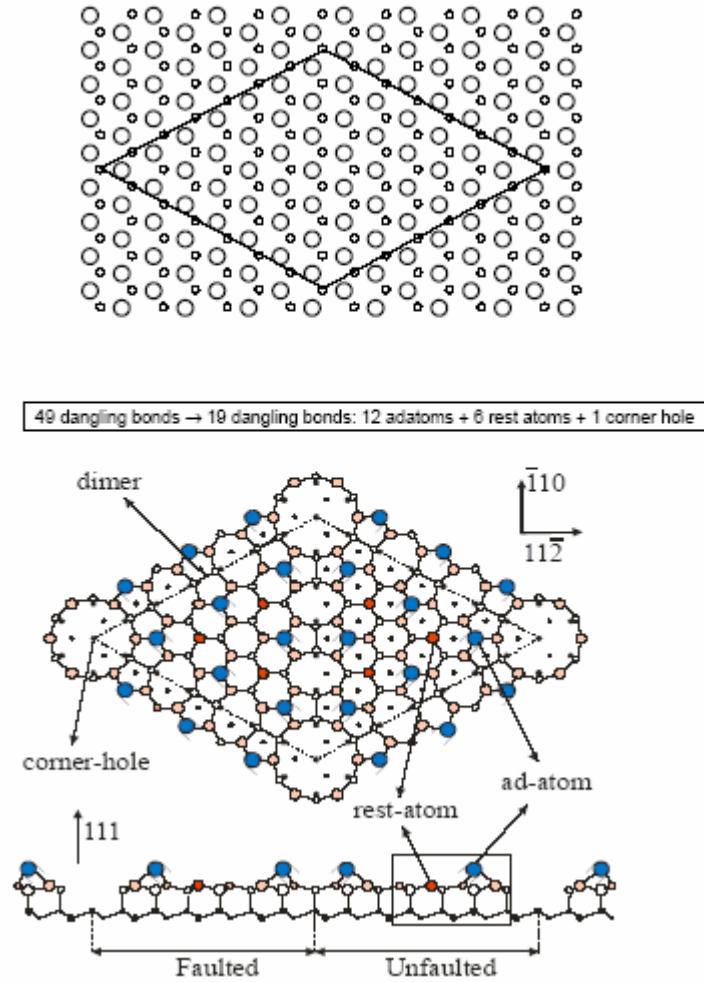


Figure 27: Superficie Si(111) no reconstruída (panel superior) y con la reconstrucción (7x7) (panel inferior).

Reconstrucción (7x7) del Si(111)

La figura 27 muestra en el panel superior una vista de la superficie no reconstruída (sólo los átomos de las últimas dos capas) y de la superficie con la reconstrucción (7x7) en el panel inferior. La celda unidad de la reconstrucción es fácil de establecer a partir del patrón de LEED, pero determinar

las posiciones de los átomos dentro de la misma es ciertamente un problema de gran complejidad.

El modelo que se muestra en el panel inferior de la figura 27 fue propuesto en 1985 por Takayanagi, Tanishiro, Takahashi y Takahashi a partir de un elaborado análisis de los patrones de difracción en un experimento de transmisión de electrones. Desde su aparición este modelo ha recibido el respaldo de un gran número de estudios tanto teóricos como experimentales y es en la actualidad el modelo "oficial" de la reconstrucción. Las características centrales del modelo son las siguientes (en lo sucesivo primera, segunda y tercera capa refieren a la superficie no reconstruída):

1. en una mitad de la celda unidad (el triángulo de la derecha en la figura 6) hay una falla de apilamiento, esto es un cambio en la secuencia de apilamiento del volumen;
2. en las uniones de las zonas con y sin falla de apilamiento los átomos de la segunda capa, que normalmente están como segundos vecinos, aparecen como primeros vecinos formando dímeros;
3. los DBs de tres átomos de la primera capa están saturados por un átomo "adsorbido" (llamado "adatom"), lo que reduce el número de DBs de tres a uno;
4. algunos átomos de la primera capa quedan sin modificar, con sus DBs apuntando hacia el vacío (se los conoce como "rest atoms");
5. en los vértices de la celda unidad aparecen huecos que dejan expuestos átomos de la tercera capa.

Debido a la presencia de dímeros, átomos adsorbidos y de una falla de apilamiento este modelo es referido también como DAS (por Dimers-Adatoms-Stacking fault).

La existencia de "adatoms" es fácil de comprender si se piensa que con cada uno de ellos se cambian tres DBs por sólo uno. La existencia de una falla de apilamiento y de dímeros en la segunda capa es ciertamente algo mucho más alejado de la intuición y su propuesta ha sido un verdadero acierto de los autores. Primero debe decirse que una falla de apilamiento no debería significar un gran costo en energía, ya que, en principio, el orden a primeros vecinos se mantiene sin cambios. Dicho esto analicemos en la figura 28 a)

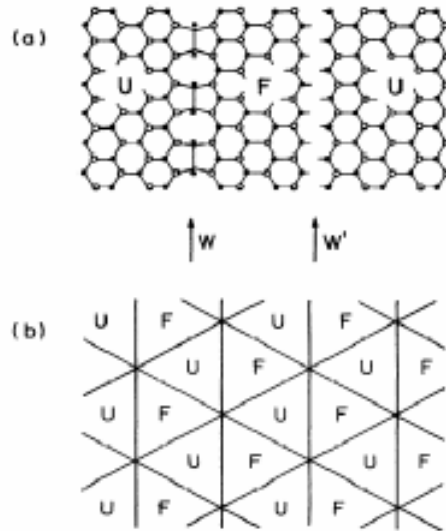


Figure 28: a) Unión de zonas con y sin falla de apilamiento. b) Estructura periódica que resulta de usar sólo paredes de dominio tipo W.

como se pueden conectar dos zonas con y sin falla de apilamiento. En la parte izquierda de la figura se pasa de una zona sin falla a una con falla a través de una pared de dominio que llamaremos W. Se ve que para conectar las dos zonas los átomos de la segunda capa (símbolos llenos) que están en la frontera entre ambas zonas se "giran" (sobre el eje que los conecta a los átomos de la tercera capa), y se inclinan (en el plano de la frontera) para saturar uno de sus enlaces con un vecino en la capa; esto da origen a la formación de los dímeros. El punto importante es que la creación de la frontera ha hecho desaparecer DBs; desaparecen 3 DBs cada 2 dímeros. Luego, si el costo energético de crear un dímero no es muy grande (en comparación al costo energético de tener un DB), es claro que la creación de una falla de apilamiento puede resultar favorable energéticamente. Ahora bien, para que la estructura sea periódica es necesario volver de la zona fallada a la no fallada. Esto debería hacerse a través de una pared de dominio W' , tal como se ve en la parte derecha de la figura 28 a). Esta pared de dominio, sin embargo, demanda cambios estructurales tan grandes que resulta prohibida por su alto costo en energía. De manera que todas las paredes de dominio deberían ser del tipo W, de las cuales hay tres tipos que se cruzan formando ángulos de 120° ; esto explica inmediatamente porque las zonas falladas y también las no falladas

tienen forma triangular, tal como se ilustra en la figura 28 b).

A este punto hay varias reconstrucciones posibles : (3x3), (5x5), (7x7), (9x9), etc. Para continuar con el análisis es necesario incorporar el hecho que en los encuentros de las paredes W se forman huecos, con un costo energético que también debe ser considerado. Luego, podemos analizar los siguientes dos casos límites: i) que el costo de formación de los huecos sea muy bajo, en cuyo caso la situación de menor energía será una con una alta densidad de dímeros, esto significa una reconstrucción del tipo (3x3) ó (5x5); ii) que el costo de formación de huecos sea muy alto, en cuyo caso éstos tratarán de ser evitados, favoreciéndose, en consecuencia, las reconstrucciones del tipo ($n \times n$) con n alto. La conclusión a la que se arriba con este análisis cualitativo es que la reconstrucción (7x7) debe ser el mejor compromiso entre la ganancia de energía que genera la creación de paredes de dominio y el costo que se paga por la formación de huecos en el encuentro de las mismas.

Reconstrucción en metales pesados

Las reconstrucciones en las superficies de metales ocurren por causas muy distintas de las consideradas arriba para semiconductores. Ilustraremos algunos de los mecanismos a través de dos casos emblemáticos: la reconstrucción "herringbone" en la superficie (111) del Au y la reconstrucción ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$) $R45^\circ$ en la cara (100) del W.

Reconstrucción ($22 \times \sqrt{3}$) o "herringbone" en la superficie Au(111)

La superficie (111) de un cristal fcc es la que conserva el mayor grado de coordinación de los átomos ($z = 12$ en el volumen se reduce a $z = 9$ en la superficie), y por ello es considerada la superficie más estable de los metales con esta estructura cristalina.

En el caso de la superficie Au(111), sin embargo, se da una reconstrucción que resulta llamativa tanto por su mera existencia, que desafía el supuesto expresado más arriba, como por las dimensiones de la celda unidad. La existencia de una reconstrucción fue descubierta tempranamente por LEED, y la estructura de la misma fue motivo de variadas especulaciones. Finalmente, experimentos de microscopía túnel realizados a inicios de los 90 establecieron lo que es hoy el modelo aceptado universalmente (G. Ertl *et al*, Phys. Rev. B 42 9307 (1990)).

Como se ha dicho anteriormente, el cambio de la distribución electrónica en la zona de la superficie deja a los átomos de la primera capa en una posición energéticamente desfavorable. Esta es una situación inestable que

en la mayoría de los metales se resuelve moviendo la capa de átomos hacia el interior del cristal, tal como explica el modelo de Finnis & Heine para la relajación. En el caso de la superficie Au(111) esta inestabilidad da origen a un efecto adicional: una reconstrucción para acomodar más átomos en la superficie.

La figura 29 muestra una imagen STM de la superficie reconstruida tomada con resolución intermedia. Se observa claramente un patrón de pares

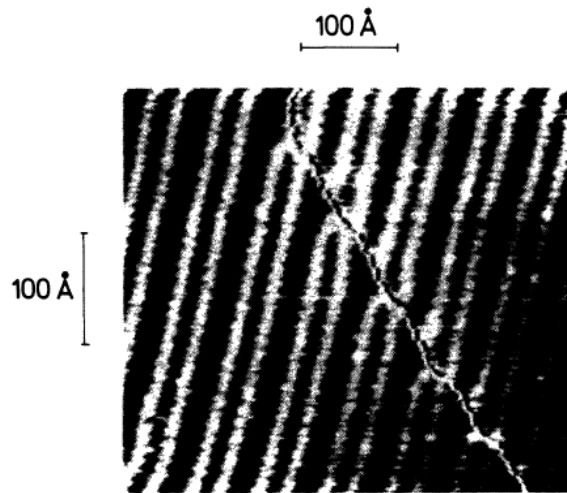


Figure 29: Imagen STM de 450 Å x 450 Å de la superficie Au(111) reconstruida.

de líneas brillantes que discurren en la dirección $[11\bar{2}]$. La distancia entre dos pares de líneas, que sería el período de la reconstrucción en la dirección $[1\bar{1}0]$, es 63 Å, mientras que las distancias menor y mayor entre líneas vecinas son 19 y 44 Å, respectivamente. La línea que corta la figura transversalmente corresponde a un escalón de 2.4 Å de altura, el que incidentalmente muestra que el patrón de líneas brillantes no se altera al pasar de una terraza a la siguiente. La corrugación total medida en esta imagen es cercana a 0.2 Å. La máxima diferencia de alturas (0.2 Å) corresponde a la diferencia entre el centro de las líneas brillantes y el centro de las zonas oscuras anchas, mientras que la diferencia entre el centro de las líneas brillantes y el centro de las zonas oscuras angostas es 0.12 Å.

Imágenes STM tomadas con mayor resolución permiten visualizar los átomos de la superficie y de esta manera la estructura misma de la recons-

trucción, la que se muestra esquemáticamente en la figura 30. Si bien las posiciones de los átomos de la segunda capa no cambian, los mismos están puestos en la figura para enfatizar que cada 22 átomos de esta capa en la dirección $[1\bar{1}0]$, en la primera capa hay 23!

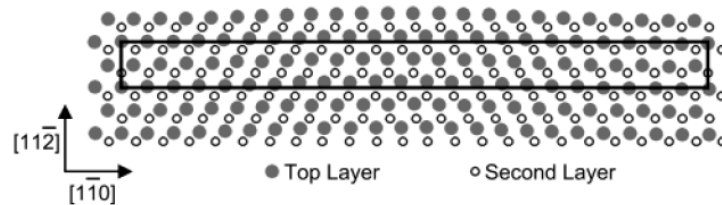


Figure 30: Vista desde arriba de la superficie Au(111) con la reconstrucción $(22 \times \sqrt{3})$.

La manera sencilla de explicar esta reconstrucción es pensar que a causa del déficit de electrones en la superficie, en la primera capa la separación interatómica del volumen, 2.88 \AA , resulta excesiva. Los átomos de esta capa están entonces sometidos a una tensión que intenta acercarlos. Una forma de liberar esta tensión (manteniendo el número de átomos constante) sería acercar algunos átomos y separar otros (con respectivas disminuciones y aumentos de energía), pero otra forma, que evidentemente resulta más ventajosa energéticamente, es acercar átomos para que cada tanto aparezca lugar para un átomo extra. La reconstrucción $(22 \times \sqrt{3})$ del Au(111) corresponde a este último caso.

Se puede ver en la figura 30 que mientras el primero de los átomos en la línea inferior de la celda unidad está en un sitio fcc "puro", el del medio está en un sitio hcp "puro". Todos los demás átomos están en sitios de menor (ej.: puente) o ninguna simetría. Esta alternancia entre sitios fcc y hcp creada para albergar un átomo más en la dirección $[1\bar{1}0]$ produce dos corrugaciones fácilmente observables en experimentos de STM. Por un lado hay una corrugación lateral en la dirección $[11\bar{2}]$ que en el experimento resulta de 0.9 \AA , i.e. muy cercana a la corrugación "teórica" que sería $2.88 \text{ \AA} \times \sqrt{3}/6 = 0.83 \text{ \AA}$. Por otro lado, puesto que los sitios "huecos" fcc y hcp permiten que los átomos en esos lugares estén más bajos que los átomos en los otros sitios, aparece también una corrugación vertical. Esta última corrugación es responsable del patrón de líneas brillantes mostrado en la figura 29. En este

caso las zonas oscuras anchas, que son las más profundas, corresponden a los sitios fcc, las zonas oscuras angostas a los sitios hcp, y finalmente las zonas brillantes a los sitios intermedios.

Con el agregado de un átomo extra cada 22 átomos en la dirección $[1\bar{1}0]$ la distancia entre átomos en esta dirección se reduce de 2.88 a 2.75 Å (contracción de 4.5 %), y dentro del error experimental se observa que todos los átomos están equiespaciados (*i.e.* no se alcanza a observar ninguna modulación en la dirección $[1\bar{1}0]$).

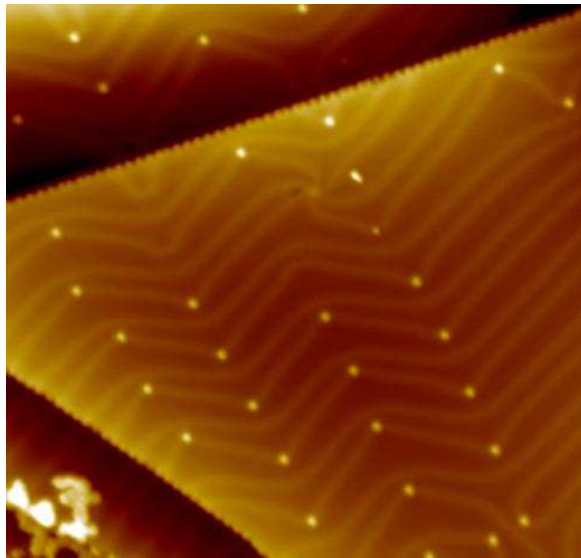


Figure 31: Imagen STM de la superficie reconstruída mostrando el arreglo regular de dominios tipo "herringbone".

Dado que la superficie (111) no reconstruída tiene simetría de rotación en 120° , lo normal sería encontrar una coexistencia de dominios con las líneas brillantes a lo largo de las direcciones $[112]$ equivalentes. Llamativamente, sin embargo, los distintos dominios suelen ordenarse en un patrón regular como el que se muestra en la figura 31, donde los cambios en 120° ocurren aproximadamente cada 250 Å. Esta superperiodicidad, que es suficientemente robusta para ser fácilmente observable a temperatura ambiente, sólo puede explicarse considerando tensiones elásticas de largo alcance. Por la ocurrencia de este patrón tan particular es que la reconstrucción es más comunmente

llamada "herringbone" o "chevron".

Establecida la naturaleza de la reconstrucción es interesante analizar su estabilidad ante diferentes cambios de las condiciones externas como la temperatura, potenciales eléctricos, o la adsorción de diferentes átomos o moléculas. Al respecto se observa que la superestructura "herringbone" permanece estable hasta cerca de 850 °K, mientras que la reconstrucción $(22 \times \sqrt{3})$ permanece estable hasta alrededor de 1250 °K. Por otro lado, en una celda electroquímica, a temperatura ambiente, se observa que para potenciales mayores que +0.2 V se remueve la reconstrucción y se estabiliza una superficie Au(111) no reconstruída, lo que refuerza la idea que la reconstrucción está ligada a la existencia de suficientes cargas negativas en la superficie. Esta hipótesis se puede testear adsorbiendo especies con mayor y menor electronegatividad que el Au; las especies más electronegativas deberían remover carga de la superficie y propiciar la deconstrucción, en tanto que las especies más electropositivas no deberían tener efecto sobre la reconstrucción. Efectivamente, se observa que al adsorber S u otras especies electronegativas la reconstrucción desaparece rápidamente, mientras que al adsorber álcalis no se afecta (excepto a cubrimientos muy altos donde entran en juego otros efectos).

Reconstrucción $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ del W(100)

Esta reconstrucción comienza a aparecer cuando se enfría el cristal apenas por debajo de $T_{ambiente}$, y se detecta fácilmente por LEED.

Presentaremos los resultados de cálculos realizados con el formalismo de la funcional densidad por Freeman y colaboradores. Se calcularon las energías totales de los tres modelos de reconstrucción que se presentan en la figura 32.

En el modelo de la figura 32 a) hay desplazamientos en la dirección [110] de los átomos de las dos primeras capas; en el modelo de la figura 32 b) hay desplazamientos hacia arriba y abajo del plano de la superficie sólo de los átomos de la primera capa; y finalmente en el modelo de la figura 11 c) mientras que los desplazamientos de los átomos de la primera capa son en la dirección [100], los de la segunda capa son en la dirección [010]. De las tres reconstrucciones la primera resultó ser la de menor energía total, la segunda de mayor energía que la misma superficie no reconstruída, y la tercera un caso intermedio.

Describiremos a continuación los resultados obtenidos con el modelo de reconstrucción de la figura 32 a). En el primer trabajo (Phys. Rev. Lett. 54,

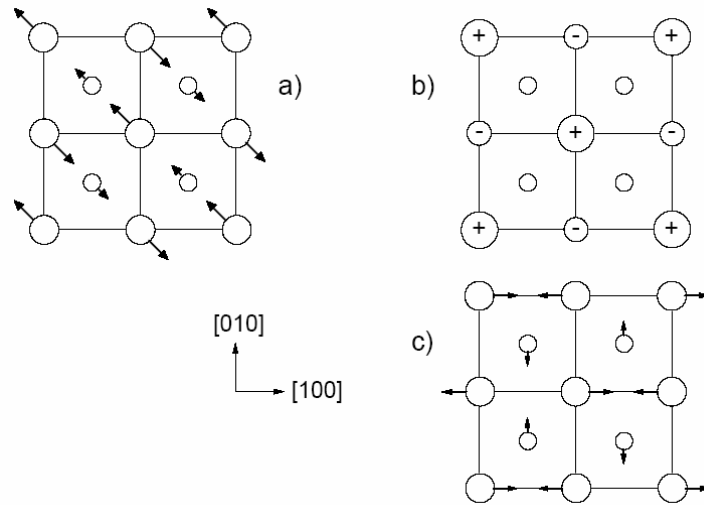


Figure 32: Tres modelos de reconstrucción $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ del W(001).

2261 (1985)) se calculó la energía total de un "sólido" compuesto por sólo 5 planos (100), en función de dos parámetros: la relajación de la primera distancia interplanar, Δ_{12} , y el desplazamiento de los átomos de la primera capa, δ . La figura 33 muestra la energía total del sistema y la relajación Δ_{12} correspondiente a la mínima energía en función del desplazamiento δ .

Comenzando con la superficie sin reconstruir ($\delta = 0$), se encuentra que el sistema tiene su menor energía cuando $\Delta_{12} = -4\%$. Si ahora permitimos desplazamientos en la primera capa, el sistema encuentra otra configuración de aún menor energía en la que $\delta = 0.18 \text{ \AA}$ y $\Delta_{12} \approx 0$. Sorprende un poco el hecho que la primera y segunda capa se hayan vuelto a separar a la distancia original; se interpreta que esto se produce para liberar parte del costo de energía elástica que provoca el acercamiento de los átomos de la primera capa con los de la segunda.

En el segundo trabajo (Phys. Rev. B 37 2685 (1988)) los autores permiten también desplazamientos en la segunda capa y encuentran una nueva configuración que prácticamente duplica la ganancia de energía anterior. Los parámetros de esta nueva configuración son: $\delta(S) = 0.22 \text{ \AA}$, $\delta(S-1) = 0.05 \text{ \AA}$ y $\Delta_{12} = -4\%$. Se observa entonces que: i) un desplazamiento de los átomos de la primera capa de $\sim 0.2 \text{ \AA}$ es fundamental para producir una reducción importante de la energía total del sistema, y ii) que desplazando

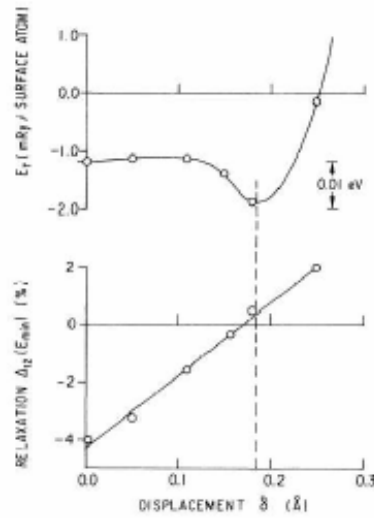


Figure 33: Energía total y relajación Δ_{12} correspondiente a la mínima energía en función del desplazamiento δ de los átomos de la primera capa en el modelo de la figura 32 a).

los átomos de la segunda capa tan sólo 0.05 \AA libera casi toda la energía elástica acumulada y permite que la primera distancia interplanar vuelva a contraerse en un 4%.

Para descubrir cual es la fuerza que conduce a la reconstrucción hay que comparar las estructuras electrónicas antes y después de la reconstrucción. En la parte izquierda de la figura 34 se muestran las LDOS (Local Density of States) en los distintos planos (100) de un sólido de 7 capas sin reconstrucción (Freeman *et al*, Phys.Rev.B 21 5601 (1980)). La LDOS correspondiente al plano central es similar a la que se obtiene en un cálculo de un sólido infinito proyectando la densidad de estados sobre un plano (100) cualquiera; de manera que el sólido de sólo 7 capas contiene ya todas las características importantes de un sólido infinito. El punto más importante para la reconstrucción es la aparición de un máximo en el nivel de Fermi en la LDOS del plano de la superficie, que se puede ver es producido por estados electrónicos del tipo $d_{x^2-y^2}$. En la parte derecha de la figura se ve como la reconstrucción actúa desdoblado este pico en el nivel de Fermi en dos picos, uno por debajo y otro por encima de ε_F . Este "splitting" del máximo de la LDOS en ε_F se debe a que, gracias a la reconstrucción, los orbitales $d_{x^2-y^2}$ se hibridizan

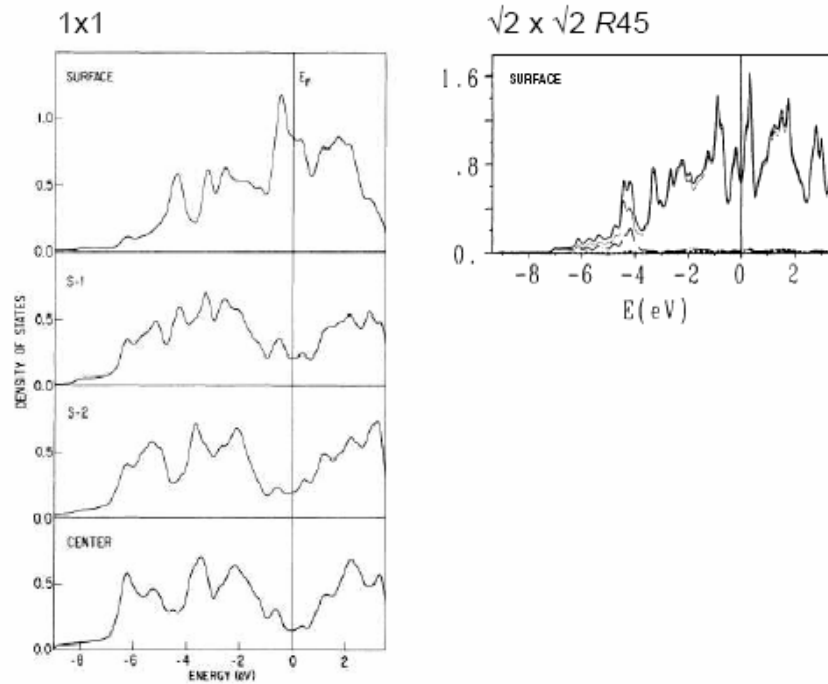


Figure 34: Densidades de estados locales (LDOS) en los distintos planos (100) antes y después de la reconstrucción $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$.

dando lugar a estados ligantes y antiligantes, con energías por debajo y por encima del nivel de Fermi, respectivamente. De manera que la "fuerza" que conduce a la reconstrucción del W(001) es la búsqueda de reducir la energía de los estados electrónicos que forman el máximo de la DOS en el nivel de Fermi.

Es importante notar que éste es un comportamiento muy general en física del estado sólido. Claramente un máximo de la DOS en el nivel de Fermi es energéticamente muy costoso para cualquier sistema, pues significa que un gran porcentaje de los electrones poseen la máxima energía. Todos los sistemas con esta característica son inestables hacia fases de menor simetría en las que el gas de electrones reduce fuertemente su energía. Otros ejemplos de este comportamiento son el ferromagnetismo, las inestabilidades de Peierls, y la misma reconstrucción en superficies de semiconductores tratada más arriba.

Vibraciones de la red

El estudio de las vibraciones de los núcleos alrededor de sus posiciones de equilibrio constituye el problema de las propiedades dinámicas de la red.

Si bien el potencial en el que se mueven los núcleos es en general desconocido, el hecho que las separaciones de los mismos de sus posiciones de equilibrio sean siempre pequeñas permite hacer un desarrollo de Taylor, y reteniendo sólo hasta los términos cuadráticos resulta un problema con solución exacta. Analizaremos entonces primero las soluciones del problema general de pequeñas oscilaciones, para luego pasar al tratamiento de los modos normales de oscilación en un cristal infinito y finalmente en un cristal con superficie.

Pequeñas Oscilaciones

Consideremos un sistema compuesto por N partículas de masa M cuya energía potencial depende cuadráticamente de las posiciones; por lo tanto el hamiltoniano se escribe:

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2} M \dot{x}_i^2 + \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} D_{i,j} x_i x_j$$

donde $(x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N)$ son las $3N$ coordenadas de posición.

En general se podrán definir otras $3N$ coordenadas: $q_i = \sum_{j=1}^{3N} b_{ij} x_j$, llamadas coordenadas normales, tales que en términos de estas coordenadas la energía potencial no contenga términos cruzados y la energía cinética conserve su forma simple:

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2} M \dot{q}_i^2 + \frac{1}{2} M \omega_i^2 q_i^2$$

con ω_i^2 $3N$ constantes positivas.

Si llamamos B a la matriz que forman los coeficientes b_{ij} , el pasaje de las coordenadas normales a las de posición, $x_i = \sum_{j=1}^{3N} c_{ij} q_j$, se hará con los elementos de la matriz $C = B^{-1}$.

Las ecuaciones de movimiento se pueden expresar tanto en términos de las coordenadas de posición como de las coordenadas normales, y dadas las condiciones iniciales queda totalmente determinada la evolución de todas las partículas. El punto importante es que si las condiciones iniciales en términos de las coordenadas normales son tales que sólo una de ellas está "activada", la evolución del sistema preserva esa situación. Es decir, si $q_{i \neq \ell} = 0$ y $\dot{q}_{i \neq \ell} =$

0, entonces estas coordenadas normales se mantienen iguales a cero a todo tiempo y oscila sólo el ℓ -ésimo modo normal: $q_\ell(t) = -\frac{q_\ell(0)}{\omega_\ell} \sin(\omega_\ell t) + q_\ell(0)$.

En el tratamiento cuántico el hamiltoniano del sistema se escribe:

$$H = \sum_{i=1}^{3N} -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} D_{i,j} x_i x_j$$

que con el cambio de variables cambia a:

$$H = \sum_{i=1}^{3N} -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + \frac{1}{2} M \omega_i^2 q_i^2$$

que no es otra cosa que el hamiltoniano de $3N$ osciladores armónicos independientes: $H = \sum_{i=1}^{3N} h^{arm}(\omega_i)$.

Luego, las funciones de onda y las energías de los autoestados del sistema completo son productos de funciones de onda y sumas de energías de autoestados de cada oscilador:

$$\Psi(q_1, \dots, q_{3N}) = \phi(q_1; n_1) \dots \phi(q_{3N}; n_{3N}) \quad E(n_1, \dots, n_{3N}) = \sum_{i=1}^{3N} \hbar \omega_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right)$$

donde los números cuánticos toman valores $n_i = 0, 1, 2, \dots$ ¹⁶.

Por analogía con el caso del campo electromagnético, en el que la "excitación" de cada modo normal se da en términos de número de fotones, en este caso el número de excitación de un modo normal se suele llamar número de fonones (de ese modo normal).

Es muy útil escribir el hamiltoniano de un oscilador armónico en términos de dos nuevos operadores que suelen llamarse operadores de creación y de destrucción de fonones. Para ello conviene primero reescribir el hamiltoniano en términos de una variable adimensional:

$$h^{arm}(\omega_i) = -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + \frac{1}{2} M \omega_i^2 q_i^2 = \frac{1}{2} \hbar \omega_i \left(-\frac{\partial^2}{\partial s_i^2} + s_i^2 \right)$$

donde se ha definido la coordenada adimensional: $s_i = \sqrt{\frac{M \omega_i}{\hbar}} q_i$.

¹⁶Pasando de las coordenadas normales a las de posición se tiene la función de onda en términos de las posiciones de las partículas

Si se definen operadores: $a_i^+ = \frac{s_i - \partial/\partial s_i}{\sqrt{2}}$ y $a_i = \frac{s_i + \partial/\partial s_i}{\sqrt{2}}$ es fácil ver que: $a_i^+ a_i = \frac{1}{2}(s_i^2 - 1 - \frac{\partial^2}{\partial s_i^2})$, y por lo tanto que el hamiltoniano se puede escribir:

$$h^{arm}(\omega_i) = \frac{1}{2} \hbar \omega_i (a_i^+ a_i + \frac{1}{2})$$

De esta expresión se puede deducir ya que los autoestados del hamiltoniano de número cuántico n_i son también autoestados del operador $a_i^+ a_i$ con autovalor n_i , por lo que este operador se suele llamar de número de fonones.

Es fácil demostrar también la regla de conmutación $[a_i, a_i^+] = 1$, la cual no es otra cosa que una forma diferente de escribir la regla de conmutación entre coordenada e impulso.

Otras dos reglas de conmutación de las que se derivan consecuencias muy importantes son las que existen entre los operadores de creación y destrucción de fonones y el operador de número:¹⁷

$$[a_i^+ a_i, a_i] = -a_i \quad [a_i^+ a_i, a_i^+] = a_i^+$$

Luego, se demuestra fácilmente que el resultado de aplicar los operadores de creación y destrucción de fonones a un autoestado del operador de número son, respectivamente, el autoestado con un fonón más y con un fonón menos:

$$\begin{aligned} a_i^+ a_i (a_i^+ |n_i\rangle) &= ([a_i^+ a_i, a_i^+] + a_i^+ a_i^+ a_i) |n_i\rangle = (1 + n_i) (a_i^+ |n_i\rangle) \\ a_i^+ a_i (a_i |n_i\rangle) &= ([a_i^+ a_i, a_i] + a_i a_i^+ a_i) |n_i\rangle = (-1 + n_i) (a_i |n_i\rangle) \end{aligned}$$

De ahí que se los llame operadores de creación y destrucción de fonones, respectivamente. Si las funciones de onda están normalizadas a la unidad resulta: $a_i^+ |n_i\rangle = \sqrt{n_i + 1} |n_i + 1\rangle$ y $a_i |n_i\rangle = \sqrt{n_i} |n_i - 1\rangle$

Finalmente, estos operadores hacen sencillo el cálculo del elemento de matriz del operador asociado a una coordenada de posición entre dos autoestados del sistema completo:

$$\begin{aligned} \langle n_1^f \dots n_{3N}^f | x_\ell | n_1^i \dots n_{3N}^i \rangle &= \sum_{j=1}^{3N} c_{\ell j} \langle n_1^f \dots n_{3N}^f | q_j | n_1^i \dots n_{3N}^i \rangle \\ &= \sum_{j=1}^{3N} c_{\ell j} \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_j}} \langle n_1^f \dots n_{3N}^f | a_j + a_j^+ | n_1^i \dots n_{3N}^i \rangle \end{aligned}$$

¹⁷Los operadores que satisfacen reglas de conmutación de este tipo suelen llamarse operadores "escalera"

Como la acción del operador a_j destruye un fonón del j -ésimo modo, su contribución es no nula sólo si el estado final es igual al estado inicial excepto que en el j -ésimo modo hay un fonón menos: $n_j^f = n_j^i - 1$. De la misma manera, como la acción del operador a_j^+ crea un fonón del j -ésimo modo, su contribución es no nula sólo si el estado final es igual al estado inicial excepto que en el j -ésimo modo hay un fonón más: $n_j^f = n_j^i + 1$. Se concluye entonces que el elemento de matriz del operador de una coordenada de posición es distinto de cero sólo entre autoestados que difieren en un fonón. Similarmente, los elementos de matriz del producto de dos operadores de una coordenada de posición son no nulos sólo si los autoestados difieren en dos fonones, los del producto de tres operadores son no nulos sólo si los autoestados difieren en tres fonones, etc.

Modos normales en un cristal tridimensional

Hemos visto en la sección anterior que el nudo del problema es encontrar las coordenadas normales del sistema. Veremos que esto es relativamente sencillo en el caso de un cristal en virtud de las simetrías del mismo.

Para encontrar las coordenadas normales basta resolver las ecuaciones clásicas de movimiento. Ya vimos que en un sólido los núcleos se mueven en el potencial “efectivo”:

$$\Phi(\{\vec{R}\}) = V_{NN}(\{\vec{R}\}) + \varepsilon_o(\{\vec{R}\})$$

donde $V_{NN}(\{\vec{R}\})$ es la repulsión coulombiana entre los núcleos y $\varepsilon_o(\{\vec{R}\})$ es la energía del estado fundamental del gas de electrones con los núcleos fijos. El desarrollo de Taylor de Φ en términos de los desplazamientos de las posiciones de equilibrio da:¹⁸

$$\Phi(\{\vec{R}\}) = \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha}^{x,y,z} \sum_n \sum_{\beta}^{x,y,z} \sum_{n'} \left[\frac{\partial^2 \Phi}{\partial R_{n\alpha} \partial R_{n'\beta}} \right]_0 u_{n\alpha} u_{n'\beta} + \dots$$

donde $\vec{u}_n = \vec{R}_n - \vec{R}_n^0$ es el desplazamiento del n -ésimo ión, α y β indican las

¹⁸En realidad, en lugar de dividir el sólido en núcleos y electrones resulta mucho más conveniente dividirlo en núcleos con sus electrones en niveles internos, llamados “carozos iónicos” o simplemente iones, y electrones de valencia. Puesto que el potencial de interacción entre carozos iónicos es tan desconocido como lo es en la práctica el de interacción entre núcleos, para cualquiera de ellos es necesario proceder de forma similar por vía de un desarrollo de Taylor. La diferencia entre núcleos o iones en este análisis es por tanto más bien semántica, pero para estar ajustados al modelo tradicional de un sólido en adelante hablaremos de los apartamientos de los *iones* de sus posiciones de equilibrio.

direcciones (x, y, z) , y donde hemos considerado que:

$$\left[\frac{\partial \Phi}{\partial R_{n\alpha}} \right]_0 = 0$$

por ser ésta precisamente la definición de las posiciones de equilibrio. Este desarrollo del potencial hasta segundo orden se conoce como *aproximación armónica*, y es suficiente para determinar los modos de vibración de la red. Los restantes términos, llamados *anarmónicos*, son necesarios para estudiar fenómenos como dilatación y conductividad térmica.

La fuerza actuante en la dirección α sobre el ión con posición de equilibrio \vec{R}_n^0 es:

$$F_{n\alpha} = - \sum_{\beta}^{x,y,z} \sum_{n'} D_{\alpha\beta} (\vec{R}_n^0, \vec{R}_{n'}^0) u_{n'\beta}$$

donde los coeficientes:

$$D_{\alpha\beta} (\vec{R}_n^0, \vec{R}_{n'}^0) = \left[\frac{\partial^2 \Phi}{\partial R_{n\alpha} \partial R_{n'\beta}} \right]_0$$

son llamados *constantes de fuerza* del sistema. $D_{\alpha\beta} (\vec{R}_n^0, \vec{R}_{n'}^0)$ nos dice la fuerza que se ocasiona sobre el ión en \vec{R}_n^0 cuando el ión en $\vec{R}_{n'}^0$ es desplazado de su posición de equilibrio. Por razones de simetría es claro que las constantes de fuerza dependen sólo de las posiciones relativas de los iones, y no de sus posiciones absolutas, por lo que:

$$D_{\alpha\beta} (\vec{R}_n^0, \vec{R}_{n'}^0) = D_{\alpha\beta} (\vec{R}_{n'}^0 - \vec{R}_n^0)$$

La ecuación clásica de movimiento del ión es entonces:

$$M \frac{d^2 u_{n\alpha}}{dt^2} = - \sum_{\beta}^{x,y,z} \sum_{n'} D_{\alpha\beta} (\vec{R}_{n'}^0 - \vec{R}_n^0) u_{n'\beta}$$

Consideremos soluciones del siguiente tipo:

$$\vec{u}_n = \vec{\varepsilon}^i e^{i(\vec{q} \cdot \vec{R}_n^0 - \omega t)}$$

donde \vec{q} es un vector dentro de la primera zona de Brillouin¹⁹ y $\vec{\varepsilon}$ es llamado

¹⁹Es evidente que dos vectores \vec{q} que difieren en un vector de la red recíproca no son soluciones diferentes ya que dan lugar al mismo desplazamiento \vec{u}_n .

vector de polarización.²⁰ Reemplazando en las ecuaciones de movimiento se obtiene:

$$M\omega^2\varepsilon_\alpha = \sum_\beta \sum_{n'}^{x,y,z} D_{\alpha\beta} \left(\vec{R}_{n'}^0 - \vec{R}_n^0 \right) e^{i\vec{q}\cdot(\vec{R}_{n'}^0 - \vec{R}_n^0)} \varepsilon_\beta$$

que es una ecuación matricial de autovectores y autovalores. Definiendo la *matriz dinámica*:

$$D_{\alpha\beta}(\vec{q}) = \sum_{n'} D_{\alpha\beta} \left(\vec{R}_{n'}^0 - \vec{R}_n^0 \right) e^{i\vec{q}\cdot(\vec{R}_{n'}^0 - \vec{R}_n^0)}$$

podemos escribir la ecuación de movimiento en forma más compacta:

$$\sum_\beta \sum_{n'}^{x,y,z} \left(D_{\alpha\beta}(\vec{q}) - M\omega^2\delta_{\alpha,\beta} \right) \varepsilon_\beta = 0$$

Puesto que $D_{\alpha\beta}$ es una matriz de 3×3 , para cada \vec{q} existen 3 soluciones independientes, y puesto que para un cristal de N celdas unidad hay N vectores \vec{q} , habrá un total de $3N$ soluciones independientes; a cada solución corresponde una frecuencia y un vector de polarización: $(\omega_s(\vec{q}), \vec{\varepsilon}_s(\vec{q}))$, y recibe el nombre de *modo normal de vibración*.

Para \vec{q} en una dada dirección, la dependencia de la frecuencia con q recibe el nombre *relación de dispersión*, y el “mapa” de las relaciones de dispersión en distintas direcciones es llamado *estructura de bandas* del sistema. En el problema que hemos considerado, de sólo un átomo por celda unidad, se demuestra que en las tres soluciones $\omega_s(\vec{q}) \rightarrow 0$ cuando $q \rightarrow 0$, y se las llama *ramas acústicas*. Si hubiera dos (o más) átomos por celda unidad, aparecerían otras 3 (o más) ramas en las que $\omega_s(\vec{q})$ no se anula cuando $q \rightarrow 0$; estas son llamadas *ramas ópticas*.

Se puede probar que los autovectores de la matriz dinámica se pueden elegir mutuamente ortogonales. Además, en un medio isotrópico, uno de ellos siempre puede elegirse paralelo a \vec{q} , en cuyo caso los iones se desplazarán en la dirección de \vec{q} y el modo es llamado *longitudinal*; en los otros dos modos los desplazamientos serán en direcciones perpendiculares a \vec{q} y se los llama *transversales*. En un medio anisotrópico como un cristal no siempre se puede

²⁰Nótese que en esta propuesta de solución todos los núcleos oscilan con la misma frecuencia y con la misma amplitud (en magnitud y dirección). Lo primero es lo que corresponde a un modo normal de movimiento y lo segundo resulta de la simetría del cristal, en el que todos los núcleos son equivalentes; en lo único que pueden diferir es en la fase del movimiento en la que se encuentran a un dado tiempo

elegir un autovector en la dirección de \vec{q} ; sin embargo, en las direcciones de simetría esto generalmente es posible y en consecuencia se sigue hablando de modos longitudinales y transversales.

En la figura 35, que muestra la estructura de bandas del Pb, se pueden observar dos comportamientos bastante generales: i) que la frecuencia del modo longitudinal es mayor que la de los modos transversales, y ii) que los modos transversales son degenerados en ciertas direcciones de simetría.

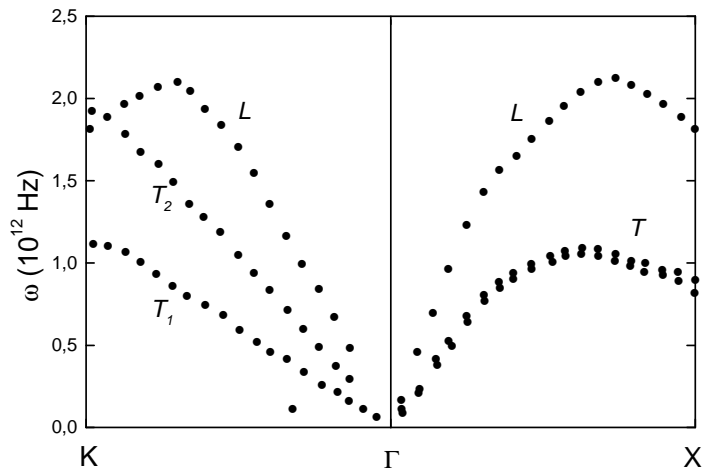


Figure 35: Estructura de bandas del Pb.

Modos normales de un cristal bidimensional

Para encontrar los modos de vibración propios de una superficie conviene considerar un sólido compuesto por un número pequeño de capas (típicamente ~ 20 capas) y reescribir las ecuaciones de movimiento en una notación que tenga en cuenta la simetría $2d$ del problema. Para ello usamos la siguiente expresión de las posiciones de equilibrio:

$$\vec{R}_n^0 = \vec{O}_n + \vec{s} \quad \vec{s} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2$$

donde \vec{O}_n es la posición del ión tomado como origen en la n -ésima capa y (\vec{a}_1, \vec{a}_2) son los vectores primitivos de la red de Bravais $2d$. Luego:

$$D_{\alpha\beta}(\vec{R}_n^0, \vec{R}_{n'}^0) = D_{\alpha\beta}(n, n'; \vec{s}' - \vec{s})$$

donde n y n' ahora indican los números de orden de las capas que contienen a los dos iones. Con esta notación, la ecuación de movimiento del ión en la posición \vec{s} , en la capa n , se escribe:

$$M \frac{d^2 u_\alpha(n, \vec{s})}{dt^2} = - \sum_{\beta} \sum_{n'} \sum_{\vec{s}'}^{x,y,z} D_{\alpha\beta}(n, n'; \vec{s}' - \vec{s}) u_\beta(n', \vec{s}')$$

Proponemos como solución:

$$\vec{u}(n, \vec{s}) = \vec{\varepsilon}(n) e^{i(\vec{\kappa} \cdot \vec{s} - \omega t)}$$

donde $\vec{\kappa}$ es un vector dentro de la primera zona de Brillouin $2d$ y donde $\vec{\varepsilon}(n)$, el vector de polarización, es distinto para cada capa. Nótese que este tipo de soluciones contiene a las del caso $3d$; estas últimas son un caso particular con $\vec{\varepsilon}(n) = \vec{\varepsilon} e^{i\vec{q} \cdot \vec{0}_n}$ y $\vec{\kappa} = \vec{q}_{\parallel}$. Reemplazando en las ecuaciones de movimiento se obtiene:

$$M\omega^2 \varepsilon_\alpha(n) = \sum_{\beta} \sum_{n'} \sum_{\vec{s}'}^{x,y,z} D_{\alpha\beta}(n, n'; \vec{s}' - \vec{s}) e^{i\vec{\kappa} \cdot (\vec{s} - \vec{s}')} \varepsilon_\beta(n')$$

que definiendo la matriz dinámica $2d$ como:

$$D_{\alpha\beta}(n, n'; \vec{\kappa}) = \sum_{\vec{s}'} D_{\alpha\beta}(n, n'; \vec{s}' - \vec{s}) e^{i\vec{\kappa} \cdot (\vec{s} - \vec{s}')}$$

se puede poner en forma compacta como:

$$\sum_{\beta} \sum_{n'}^{x,y,z} \left\{ D_{\alpha\beta}(n, n'; \vec{\kappa}) - M\omega^2 \delta_{\alpha,\beta} \delta_{n,n'} \right\} \varepsilon_\beta(n') = 0$$

y nuevamente el problema consiste en encontrar los autovectores y autovalores de la matriz dinámica; la diferencia es que ahora la matriz dinámica es una matriz de $3N_L \times 3N_L$ con N_L del orden de 20 capas. Para cada $\vec{\kappa}$ existen entonces $3N_L$ soluciones; a cada solución corresponde una frecuencia y un vector de $3N_L$ componentes, que son las 3 componentes de los vectores de polarización en cada capa: $\omega_s(\vec{\kappa}), \{\vec{\varepsilon}_s(1, \vec{\kappa}), \dots, \vec{\varepsilon}_s(N_L, \vec{\kappa})\}$.

Dado un $\vec{\kappa}$, en la mayoría de las $3N_L$ soluciones todos los iones del sólido estarán involucrados en la oscilación; el vector de polarización $\vec{\varepsilon}_s(n)$ tendrá una dependencia oscilante con n (del tipo $\vec{\varepsilon} e^{i\vec{q} \cdot \vec{0}_n}$) y el modo se llama de *volumen*. En unas pocas soluciones el vector de polarización decaerá rápidamente

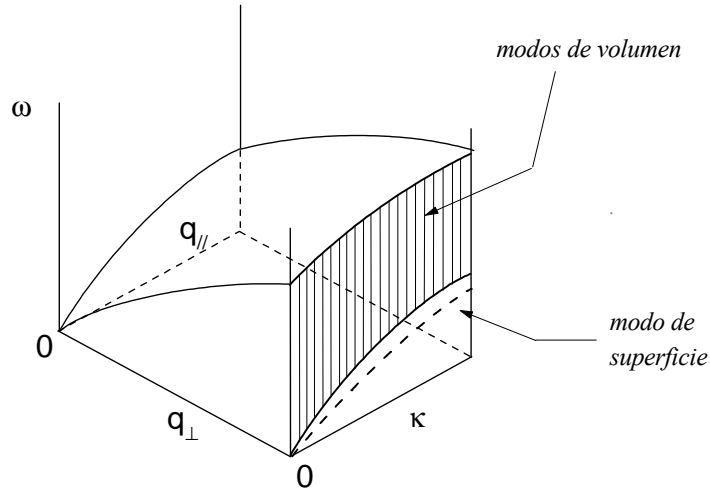


Figure 36: Proyección de los modos de volumen sobre un plano paralelo a la superficie.

a medida que nos alejamos de las superficies; en este caso sólo estarán involucrados en la oscilación los iones de las capas superficiales y el modo se llama de *superficie*.

A diferencia del problema en $3d$, en el que para un dado \vec{q} había sólo un número finito de frecuencias (ver figura 35), en $2d$ para un dado $\vec{\kappa}$ hay un continuo de frecuencias (cuando $N_L \rightarrow \infty$) que corresponden a la proyección sobre un plano paralelo a la superficie de los modos de volumen. Esto es ilustrado en la figura 36, donde vemos que para un dado $\vec{\kappa}$ hay una frecuencia correspondiente a un modo de superficie y un continuo correspondiente a los distintos modos de volumen con $\vec{q}_{\parallel} = \vec{\kappa}$. Se observa también que al modo de superficie corresponde una frecuencia menor que la de los modos de volumen. Esto es así porque los iones de la superficie al tener menos vecinos y al estar en una zona de menor densidad electrónica son en general más libres de moverse.

Podemos decir entonces que para resolver el problema hay que seguir los siguientes pasos: 1) definir las constantes de fuerza, 2) calcular la matriz dinámica, y 3) encontrar los autovalores y autovectores. El primer paso es el que contiene la física del problema; es donde, generalmente por un método de prueba y error, se trata de aproximar el potencial desconocido. Cuando se trabaja con superficies habrá que incorporar, además de las fuerzas

que correspondan al sólido infinito, los efectos propios de cortar el cristal: pérdida de vecinos, redistribución de electrones, relajación y eventualmente reconstrucción.

Como se mencionó anteriormente, el estudio de los modos de vibración de superficies se realiza con un cristal compuesto por un número finito de planos paralelos a la superficie. En general es necesario considerar no menos de 15–17 planos, pues de lo contrario los modos de superficie de las dos caras del sólido se superponen y resulta muy difícil distinguirlos de los modos de volumen. Por otro lado debe notarse que la finitud del cristal en la dirección normal a la superficie conlleva una discretización del continuo correspondiente a los modos de volumen. En el ejemplo de la figura 2 habría por cada vector $\vec{\kappa}$ un modo de superficie y $3N_L - 1$ modos de volumen. Si se duplicara N_L se duplicaría el número de soluciones para cada vector $\vec{\kappa}$, pero en principio todas las nuevas soluciones corresponderían a modos de volumen, con lo que la discretización de la banda tendería a desaparecer.

Por último mencionaremos una conexión importante que existe entre modos de superficie y reconstrucción. En un modo de vibración superficial los átomos oscilan alrededor de sus posiciones de equilibrio desplazándose en la dirección $\vec{\epsilon}$ con una longitud de onda $\lambda = 2\pi/\kappa$. Este estado “excitado” le cuesta al sistema una energía $\hbar\omega$. En una reconstrucción, por el contrario, el sistema reduce su energía desplazando los átomos (en forma permanente) en ciertas direcciones y con un período relacionado con el parámetro de red. Sucede entonces que si el modo de vibración se acerca a la deformación que minimiza la energía del sistema, la energía del mismo ($\hbar\omega$) comienza a caer. La figura 37 ilustra este “desplome” de un modo de superficie cuando los desplazamientos de los átomos se aproximan a los desplazamientos que ocurren durante una reconstrucción. El ejemplo corresponde a la superficie W(001) que sufre una reconstrucción $c(2 \times 2)$ (o $\sqrt{2} \times \sqrt{2}R45^\circ$) al enfriar por debajo de T_{amb} . Los paneles de la izquierda muestran la superficie con las celdas unidad antes y después de la reconstrucción y las zonas de Brillouin correspondientes. En los paneles de la derecha se muestra la frecuencia de un modo de fonones longitudinal con vector de onda en la dirección [110] (identificado como L) a dos temperaturas. Se ve como al bajar la temperatura la frecuencia del modo cae casi a cero cuando el vector de onda se acerca al borde de la zona de Brillouin, que es cuando la deformación de la red en este modo de vibración coincide con la de la reconstrucción $c(2 \times 2)$. Este ejemplo muestra entonces que a través del estudio de los modos de vibración se puede obtener valiosa información sobre la eventual proximidad de un sistema a sufrir una

reconstrucción.

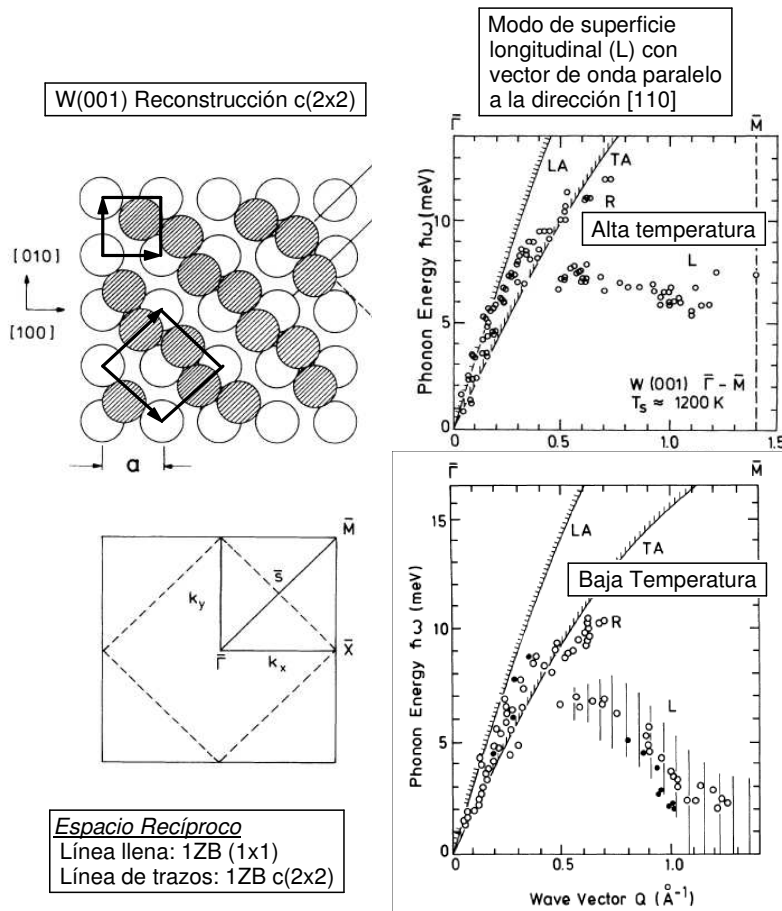


Figure 37: Modo normal de superficie en la reconstrucción $c(2 \times 2)$ de la superficie $W(001)$.

Apéndice: Conexión con teoría del medio elástico continuo y ondas de Rayleigh

Para longitudes de onda suficientemente largas la deformación del sólido variará poco en la escala de las distancias interatómicas. En este límite se

puede olvidar la estructura microscópica y considerar al sólido como un medio continuo con un campo de deformaciones $\vec{u}(\vec{r})$, siendo \vec{u} el desplazamiento del elemento de volumen dV (considerado grande en términos de celdas unidades) alrededor del punto \vec{r} .

En el límite $\lambda \rightarrow \infty$ la energía potencial del sólido (en la aproximación armónica) se puede poner como (ver *Solid State Physics*, N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, Cap. 22):

$$U^{harm} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta}^{xyz} \int d^3r \left[\frac{\partial u_\gamma(\vec{r})}{\partial x_\alpha} \right] \left[\frac{\partial u_\delta(\vec{r})}{\partial x_\beta} \right] E_{\alpha\beta\gamma\delta}$$

con

$$E_{\alpha\beta\gamma\delta} = -\frac{1}{2v} \sum_{\vec{R}} R_\alpha D_{\gamma\delta}(\vec{R}) R_\beta$$

donde v es el volumen de la celda unidad y $D_{\gamma\delta}(\vec{R})$ es la constante que da la fuerza que se ejerce sobre un átomo en la dirección γ cuando otro a una distancia \vec{R} se desplaza en la dirección δ . Y puesto que la energía cinética asociada al campo de desplazamientos es:

$$T = \frac{1}{2} \rho \int d^3r \left[\frac{d\vec{u}(\vec{r}, t)}{dt} \right]^2$$

donde ρ es la densidad de masa, se puede escribir el Lagrangiano $L = T - U$ y obtener la ecuación de movimiento del medio continuo:

$$\rho \ddot{u}_\alpha = \sum_{\beta\gamma\delta}^{xyz} c_{\alpha\beta\gamma\delta} \frac{\partial^2 u_\delta}{\partial x_\beta \partial x_\gamma}$$

donde

$$c_{\alpha\beta\gamma\delta} = -\frac{1}{8v} \sum_{\vec{R}} \left[R_\alpha D_{\beta\delta}(\vec{R}) R_\gamma + R_\beta D_{\alpha\delta}(\vec{R}) R_\gamma + R_\alpha D_{\beta\gamma}(\vec{R}) R_\delta + R_\beta D_{\alpha\gamma}(\vec{R}) R_\delta \right]$$

Proponiendo soluciones de la forma:

$$\vec{u}(\vec{r}, t) = \vec{\varepsilon} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$$

se llega a la ecuación de autovalores:

$$\rho \omega^2 \varepsilon_\alpha = \sum_{\delta}^{xyz} \left(\sum_{\beta\gamma}^{xyz} c_{\alpha\beta\gamma\delta} k_\beta k_\gamma \right) \varepsilon_\delta$$

que tiene la misma estructura que la ecuación de autovalores derivada para el cristal “discreto”.

En un medio elástico continuo infinito tambien se obtienen modos de vibración longitudinales (L) y transversales (T), tambien con $\omega_L > \omega_T$, y en el límite $k \rightarrow 0$ ($\lambda \rightarrow \infty$) tambien resulta $\omega = v_{sonido} k$.

En lo que respecta a física de superficies, Rayleigh ya en 1885 había demostrado que en un medio elástico semi-infinito existían soluciones de las ecuaciones de movimiento con las características de ondas localizadas en la superficie (ver *Surfaces and Interfaces of Solid Materials*, H. Lüth, Cap. 5 (Springer 1995); *Theory of Elasticity*, L.D. Landau and E.M. Lifshitz, p.105 (Pergamon, 1959). En el límite $k \rightarrow 0$ ($\lambda \rightarrow \infty$) tambien resulta $\omega = v_{RW} k$ con $v_{RW} \simeq (1 - \frac{1}{24})v_T^{bulk}$, por lo que las ondas de Rayleigh constituyen un modo de superficie más blando que cualquiera de los modos de volumen.

Dispersión de Electrones con Excitación de Fonones

Así como la dispersión elástica de electrones (LEED) es la herramienta standard para estudiar la estructura cristalina de superficies, la dispersión *inelástica* es una de las técnicas más importantes para investigar las propiedades dinámicas.

En un experimento típico se hace incidir un haz monocromático de electrones a lo largo de alguna dirección de simetría y se analiza la pérdida de energía en función del ángulo de salida. En el rango de energía entre unos pocos eV y 100-200 eV el scattering con excitación de *un* fonón de superficie domina sobre los demás procesos (excitación de fonones de volumen y excitación de múltiples fonones) y es posible determinar experimentalmente las relaciones de dispersión de los mismos.

La figura 38 ilustra esquemáticamente el problema de la dispersión inelástica. A diferencia del caso tratado en LEED, ahora es necesario considerar que los iones no permanecen fijos en sus posiciones de equilibrio sino que se mueven alrededor de las mismas bajo el efecto de las fuerzas que ejercen los demás iones (en la aproximación armónica, fuerzas proporcionales a los desplazamientos de las posiciones de equilibrio). A estas fuerzas se agrega la fuerza atractiva que sobre cada ión ejerce el electrón incidente.

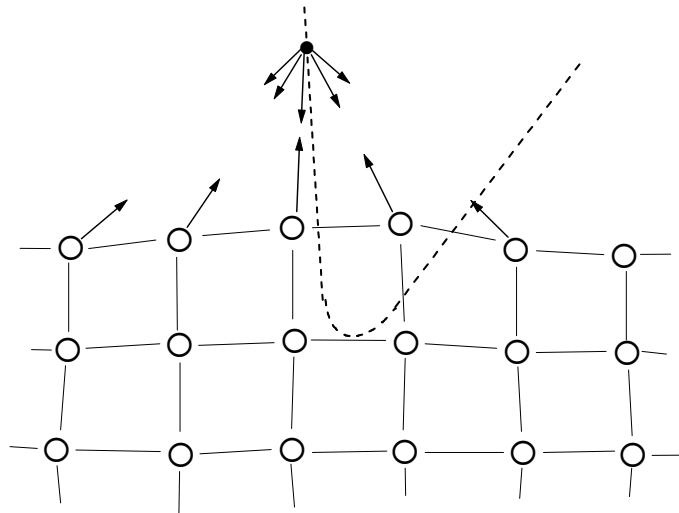


Figure 38: Dispersión de un electrón por una red elástica.

Esta fuerza entre el electrón y los carozos iónicos ocasiona no sólo la dispersión del electrón (como en LEED), sino que también puede ocasionar un cambio del estado vibracional de los iones. Puesto que los estados vibracionales se describen en términos de números de fonones, un cambio del estado vibracional de la red luego de la dispersión se verá como “excitación” o “absorción” de fonones (más o menos fonones en el estado final, respectivamente) por el electrón.

Para estudiar la excitación de fonones durante la dispersión de un electrón incidente debemos considerar el siguiente hamiltoniano:

$$H = H_{ph} + t_e + V(\vec{r}, \{\vec{R}\})$$

donde H_{ph} es el hamiltoniano que describe las vibraciones de la red, t_e es el operador de energía cinética del electrón y $V(\vec{r}, \{\vec{R}\})$ es el potencial de interacción del electrón incidente con los iones, el que en general se toma como una suma de potenciales de “muffin-tin” centrados en las posiciones de los iones. Se trata de resolver la ecuación de Schrödinger:

$$\left[H_{ph} + t_e + V(\vec{r}, \{\vec{R}\}) \right] |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle$$

donde $|\Psi\rangle$ es el autoestado del sistema completo y E su autovalor de energía que tomamos igual a la energía inicial del sistema de iones más la energía del electrón incidente.

Utilizaremos una aproximación de dos estados:

$$|\Psi\rangle = |\Omega\rangle |\vec{k}\rangle + |\Omega'\rangle |\phi\rangle$$

donde $|\Omega\rangle$ y $|\Omega'\rangle$ representan los autoestados inicial y final de la red, $|\vec{k}\rangle$ el estado de onda plana del electrón incidente y $|\phi\rangle$, la única incógnita del problema, el estado final del electrón. Reemplazando $|\Psi\rangle$ en la ecuación de Schrödinger por esta expansión de dos estados resulta:

$$\left[t_e + V(\vec{r}, \{\vec{R}\}) - (E - E_{\Omega'}) \right] |\Omega'\rangle |\phi\rangle = -V(\vec{r}, \{\vec{R}\}) |\Omega\rangle |\vec{k}\rangle$$

donde hemos utilizado que

$$H_{ph} |\Omega\rangle = E_{\Omega} |\Omega\rangle$$

$$t_e |\vec{k}\rangle = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} |\vec{k}\rangle$$

y que $E = E_\Omega + \hbar^2 k^2 / 2m$. Utilizando el operador de Green del sólido y proyectando sobre $|\Omega'\rangle$ se obtiene:

$$|\phi\rangle = \langle\Omega'| G(\varepsilon') V(\vec{r}, \{\vec{R}\}) |\Omega\rangle |\vec{k}\rangle \quad (13)$$

donde $\varepsilon' = E - E_{\Omega'}$ es la energía del electrón en el estado final y:

$$G(\varepsilon) [t_e + V(\vec{r}, \{\vec{R}\}) - \varepsilon] = -I \quad (14)$$

Por su propia definición, G satisface la siguiente igualdad:

$$G(\varepsilon) = G_0(\varepsilon) + G_0(\varepsilon) V(\vec{r}, \{\vec{R}\}) G(\varepsilon)$$

con $G_0(\varepsilon)$ el operador de Green del electrón libre:

$$G_0(\varepsilon)(t_e - \varepsilon) = -I$$

Luego, usando (14) en (13) resulta:

$$|\phi\rangle = \langle\Omega'| G_0(\varepsilon) V(\vec{r}, \{\vec{R}\}) + G_0(\varepsilon) V(\vec{r}, \{\vec{R}\}) G_0(\varepsilon) V(\vec{r}, \{\vec{R}\}) + \dots |\vec{k}\rangle |\Omega\rangle$$

Esta expresión es similar a la obtenida en LEED (dispersión elástica), con la única diferencia que en el cálculo de LEED las posiciones de los iones son parámetros externos del hamiltoniano, mientras que en esta expresión son variables cuánticas en el mismo nivel que la posición del electrón.

Expandiendo V en términos de los desplazamientos $\vec{u}_n = \vec{R}_n - \vec{R}_n^0$:

$$V(\vec{r}, \{\vec{R}\}) = V(\vec{r}, \{\vec{R}^0\}) + \sum_{\alpha} \sum_n^{x,y,z} \left[\frac{\partial V}{\partial R_{n\alpha}} \right]_0 u_{n\alpha} + \dots$$

y pasando a coordenadas espaciales resulta:

$$\begin{aligned} \phi(\vec{r}) \equiv \langle\vec{r}|\phi\rangle &= \langle\Omega'|\Omega\rangle \langle\vec{r}| G_0 V(\vec{r}, \{\vec{R}^0\}) + G_0 V(\vec{r}, \{\vec{R}^0\}) G_0 V(\vec{r}, \{\vec{R}^0\}) + \dots |\vec{k}\rangle + \\ &\sum_{\alpha} \sum_n^{x,y,z} \langle\Omega'| u_{n\alpha} |\Omega\rangle \langle\vec{r}| G_0 \left[\frac{\partial V}{\partial R_{n\alpha}} \right]_0 + G_0 \left[\frac{\partial V}{\partial R_{n\alpha}} \right]_0 G_0 V(\vec{r}, \{\vec{R}^0\}) \\ &+ G_0 V(\vec{r}, \{\vec{R}^0\}) G_0 \left[\frac{\partial V}{\partial R_{n\alpha}} \right]_0 + \dots |\vec{k}\rangle + \dots \end{aligned}$$

El primer término es evidentemente nulo a menos que $|\Omega'\rangle$ sea igual a $|\Omega\rangle$, y por lo tanto corresponde al caso de LEED o de scattering elástico. El

segundo término, recordando que $u_{n\alpha}$ depende linealmente de los operadores de creación y destrucción de fonones, es nulo a menos que $|\Omega'\rangle$ difiera de $|\Omega\rangle$ en un fonón, y por lo tanto corresponde a la dispersión *inelástica* con excitación o absorción de *un* fonón. Similarmente los términos siguientes corresponderían a la dispersión inelástica con excitación y/o absorción de dos, tres, etc. fonones.

Utilizando la identidad $I = \int d^3r' |\vec{r}'\rangle \langle \vec{r}'|$, $\phi(\vec{r})$ se puede poner como:

$$\phi(\vec{r}) = \langle \Omega' | \Omega \rangle \int d^3r' G_0(\vec{r}, \vec{r}'; \varepsilon') \langle \vec{r}' | V + VG_0V + \dots | \vec{k} \rangle + \sum_{\alpha} \sum_n^{x,y,z} \langle \Omega' | u_{n\alpha} | \Omega \rangle \int d^3r' G_0(\vec{r}, \vec{r}'; \varepsilon') \langle \vec{r}' | \frac{\partial V}{\partial R_{n\alpha}} + \frac{\partial V}{\partial R_{n\alpha}} G_0V + VG_0 \frac{\partial V}{\partial R_{n\alpha}} + \dots | \vec{k} \rangle + \dots$$

donde el potencial y sus derivadas están evaluados en las posiciones de equilibrio de los iones, y usando el límite:

$$G_0(\vec{r}, \vec{r}'; \varepsilon') = \frac{m}{2\pi\hbar^2} \frac{e^{ik'|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \rightarrow \frac{m}{2\pi\hbar^2} \frac{e^{ik'r}}{r} e^{-i\vec{k}'\cdot\vec{r}'} \quad r \gg r'$$

con $\vec{k}' = (2m\varepsilon'/\hbar^2) \hat{r}$, se obtiene finalmente:

$$\phi(\vec{r}) \rightarrow \frac{m}{2\pi\hbar^2} \frac{e^{ik'r}}{r} \langle \Omega' | \Omega \rangle \langle \vec{k}' | V + VG_0V + \dots | \vec{k} \rangle + \frac{m}{2\pi\hbar^2} \frac{e^{ik'r}}{r} \sum_{\alpha} \sum_n^{x,y,z} \langle \Omega' | u_{n\alpha} | \Omega \rangle \langle \vec{k}' | \frac{\partial V}{\partial R_{n\alpha}} + \frac{\partial V}{\partial R_{n\alpha}} G_0V + VG_0 \frac{\partial V}{\partial R_{n\alpha}} + \dots | \vec{k} \rangle + \dots$$

Por lo tanto, en el caso elástico, cuando $|\Omega\rangle = |\Omega'\rangle$, la corriente de probabilidad es:

$$\vec{j}^{(0)} \propto \frac{1}{r^2} \left| \langle \vec{k}' | V + VG_0V + \dots | \vec{k} \rangle \right|^2 \hat{r}$$

con $k' = k$, que ya se demostró al estudiar el problema de LEED es no nula sólo si:

$$\vec{k}'_{\parallel} = \vec{k}_{\parallel} + \vec{g}_{hl} \quad (15)$$

siendo \vec{g}_{hl} un vector de la red recíproca de la superficie.

En el caso de excitación de un fonón (s, \vec{q}), el único término no nulo es el segundo, y la corriente de probabilidad es:

$$\vec{j}^{(+1)} \propto \frac{1}{r^2} \left| \sum_{\alpha} \sum_n^{x,y,z} \frac{1}{\sqrt{N}} \left(\frac{\hbar [n_s(\vec{q}) + 1]}{2M \omega_s(\vec{q})} \right)^{1/2} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}_n^0} \varepsilon_{s\alpha}(\vec{q}) \langle \vec{k}' | \frac{\partial V}{\partial R_{n\alpha}} + \frac{\partial V}{\partial R_{n\alpha}} G_0V + VG_0 \frac{\partial V}{\partial R_{n\alpha}} + \dots | \vec{k} \rangle \right|^2 \hat{r}$$

con $\hbar^2 k'^2/2m = \hbar^2 k^2/2m - \hbar\omega_s(\vec{q})$. La periodicidad del potencial y el factor $e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}_n^0}$ se combinan para que esta corriente sea distinta de cero sólo si:

$$\vec{k}'_{\parallel} = \vec{k}_{\parallel} + \vec{g}_{hl} - \vec{q}_{\parallel} \quad (16)$$

El caso de absorción de un fonón es igual al caso anterior sólo que la fase $e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}_n^0}$ cambia a $e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_n^0}$, $n_s(\vec{q}) + 1$ cambia a $n_s(\vec{q})$, y $\hbar^2 k'^2/2m = \hbar^2 k^2/2m + \hbar\omega_s(\vec{q})$. En este caso la corriente de probabilidad es distinta de cero sólo si:

$$\vec{k}'_{\parallel} = \vec{k}_{\parallel} + \vec{g}_{hl} + \vec{q}_{\parallel} \quad (17)$$

Las ecuaciones (15-17) derivan de la conservación del vector de onda total paralelo a la superficie, la cual es una consecuencia de la simetría de traslación paralela a la superficie del problema. La discretitud de esta simetría de traslación hace que la conservación del vector de onda total no sea absoluta sino a menos de un vector de la red recíproca.

La figura 39 muestra las bandas de fonones de un sólido en alguna dirección y el espectro de pérdida de energía que se obtendría en un experimento de dispersión de electrones en el que $\vec{k}'_{\parallel} - \vec{k}_{\parallel} = \vec{\kappa}$. $\Delta E > 0$ corresponde a *pérdidas* de energía por excitación de fonones y $\Delta E < 0$ a *ganancias* de energía por absorción de fonones.

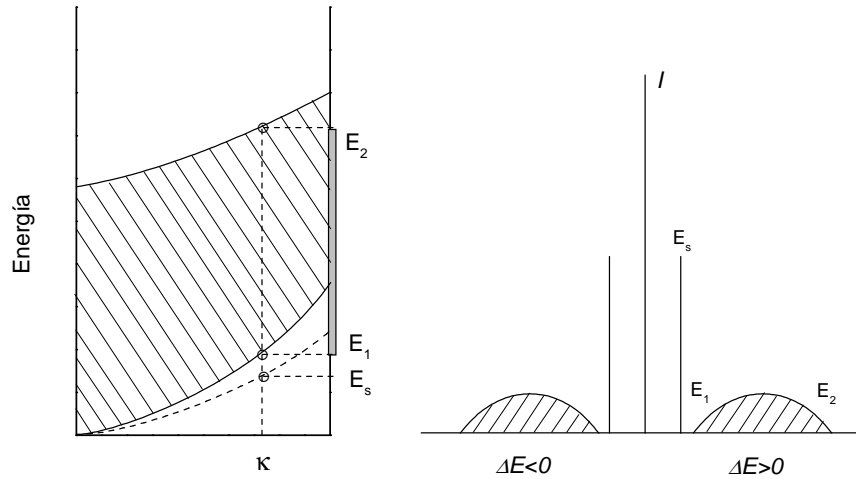


Figure 39: Bandas de fonones y espectro de pérdida de energía.

El espectro se compone de sendas deltas correspondientes a la excitación y absorción de un fonón de superficie y de sendas bandas correspondientes a

la excitación y absorción de un fonón de volumen. Al cambiar la geometría del experimento cambia el vector de onda $\vec{\kappa} = \vec{k}'_{\parallel} - \vec{k}_{\parallel}$ y las posiciones de las estructuras en el espectro. En principio la pérdida o ganancia de energía correspondiente a la excitación o absorción de un fonón de superficie siempre se puede distinguir de las demás y en consecuencia se puede determinar su dependencia con el vector de onda.

La figura 40 muestra resultados de un experimento en Ni(110) (Ibach *et al*, Surf. Sci. **192** 131 (1987)). El panel de la izquierda muestra la geometría del experimento, con el plano de scattering definido por la normal a la superficie y la dirección [110], y el panel de la derecha los espectros obtenidos a tres ángulos de incidencia manteniendo fija la energía de los electrones incidentes en 25 eV y la dirección de observación en $\theta' = 65.5^\circ$; el parámetro ζ indica en cada caso el módulo del vector κ en unidades del vector de borde de zona.

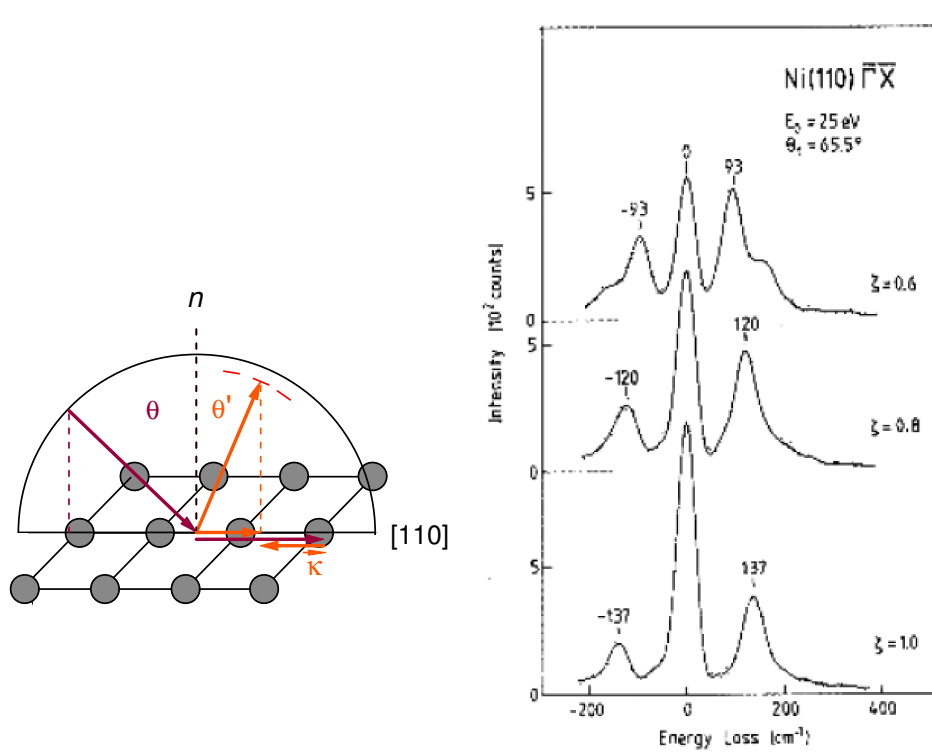


Figure 40: Dispersión inelástica de electrones en Ni(110).

En los tres espectros se observan sendos picos muy bien definidos que se asignan a la excitación/absorción de un fonón de superficie (picos deltiformes en el espectro de la figura 39). Estos picos aparecen sobre un fondo al que contribuyen la excitación/absorción de fonones de volumen y los procesos de excitación/absorción de múltiples fonones. Estos picos permiten determinar las siguientes energías y vectores de onda de fonones de superficie: (11.6 meV, 0.758 \AA^{-1}), (15 meV, 1.012 \AA^{-1}) y (17.1 meV, 1.262 \AA^{-1}). Nótese que las intensidades de los picos de pérdida y de ganancia de energía, que corresponden a la excitación y absorción de un fonón, respectivamente, deben estar en la relación $[n_s(\vec{q}) + 1]/n_s(\vec{q})$, lo que permite determinar el número medio de fonones (s, \vec{q}) a la temperatura del experimento.

Los picos en $\Delta E = 0$, que estrictamente no deberían aparecer pues ninguna dirección de observación coincide con una dirección de LEED, son originados por imperfecciones de la superficie tales como impurezas adsorbidas y/o escalones. Toda vez que la dirección de observación coincide con una dirección de LEED la intensidad del pico elástico aumenta más de tres órdenes de magnitud.

UPS

Los experimentos de fotoemisión de la banda de valencia de un sólido con fotones en el rango de energía de unas decenas de eV hasta $100-200 eV$ y con resolución angular en la detección de los fotoelectrones permiten determinar experimentalmente la estructura de bandas del material (ε vs. \vec{k}). Esta técnica recibe el nombre de “Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy”, o más brevemente UPS.

Los experimentos se interpretan en base a un modelo llamado “modelo de tres pasos”. El mismo consiste en separar artificialmente el proceso de fotoemisión en tres etapas que son analizadas separadamente; estas son:

1) *excitación óptica*

se hace abstracción de la superficie y se considera que el electrón pasa de un estado de Bloch $(\varepsilon_i, \vec{k}_i)$ a un estado $(\varepsilon_f, \vec{k}_f)$ tal que $\varepsilon_f = \varepsilon_i + \hbar\omega$, siendo $\hbar\omega$ la energía del fotón, y $\vec{k}_i = \vec{k}_f$;

2) *transporte hacia la superficie*

en esta etapa se supone que la transición electrónica ocurrió en un punto dado dentro del sólido y que el electrón se propaga desde allí hasta la superficie. La probabilidad de alcanzar la superficie sin sufrir procesos inelásticos va como $e^{-x/\lambda(\varepsilon_f)}$, siendo x la distancia a la superficie del punto en que ocurrió la transición y $\lambda(\varepsilon_f)$ el camino libre medio inelástico;

3) *pasaje de la superficie*

en esta etapa el electrón emerge del sólido conservando su vector de onda paralelo a la superficie a menos de un vector de la red recíproca de la superficie: $\vec{K}_{\parallel} = \vec{k}_{f\parallel} + \vec{g}_{hl}$, siendo \vec{K} el vector de onda en el vacío y \vec{g}_{hl} un vector de la red recíproca.

Mostraremos a continuación como se llega a estas reglas de conservación de energía e impulso.

Excitación Óptica

Nos olvidamos por el momento de la existencia de una superficie y consideramos que el campo electromagnético induce transiciones entre estados de Bloch ocupados y desocupados.

El número de transiciones por unidad de tiempo viene dado por:

$$dW_{i,f} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{i,f}|^2 \rho(\varepsilon_f) \delta(\varepsilon_i + \hbar\omega - \varepsilon_f)$$

donde el elemento de matriz es:

$$M_{i,f} = \langle n' \vec{k}_f | \frac{e}{mc} \vec{A} \cdot \vec{p} | n \vec{k}_i \rangle$$

siendo $\vec{A} = \vec{A}_o e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}}$ el potencial vector del campo electromagnético, $\vec{p} = -i\hbar \vec{\nabla}$ el operador impulso del electrón y $|n \vec{k}\rangle$ el estado de Bloch de impulso \vec{k} correspondiente a la banda n .

Usando que las funciones de onda correspondientes a los estados $|n \vec{k}_i\rangle$ y $|n' \vec{k}_f\rangle$ satisfacen la condición de Bloch:

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}_0) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_0} \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$$

donde \vec{R}_0 es cualquier vector de la red de Bravais del sólido, es fácil ver que:

$$M_{i,f} = e^{i(\vec{k}_i + \vec{q} + \vec{k}_f) \cdot \vec{R}_0} M_{i,f}$$

Por lo que $M_{i,f} \neq 0$ sólo si $(\vec{k}_i + \vec{q} + \vec{k}_f) \cdot \vec{R}_0 = 2\pi n$, o lo que es lo mismo:

$$M_{i,f} \neq 0 \iff \vec{k}_i + \vec{q} + \vec{k}_f = \vec{G}_{hlm}$$

siendo \vec{G}_{hlm} un vector de la red recíproca del sólido. Finalmente, despreciando q ($\sim 0.05 \text{ \AA}^{-1}$) frente a k_i and k_f ($\sim 1 \text{ \AA}^{-1}$), y considerando que estos últimos están siempre definidos a menos de un vector \vec{G} , tenemos que

$$M_{i,f} \neq 0 \iff \vec{k}_f = \vec{k}_i$$

Es decir que las transiciones ópticas entre estados de Bloch conservan el vector de onda y pueden ser representadas en el diagrama de bandas como una transición “vertical”.

Nótese que la conservación del vector de onda restringe fuertemente el número de estados iniciales que pueden ser excitados a la energía $\hbar\omega$.

Pasaje de la superficie

Si el estado final del electrón tiene una energía por encima del nivel de vacío, el electrón puede escapar del sólido y ser detectado en nuestro espectrómetro. Esto significa que la función de onda del estado final del electrón empalma en la superficie con una función compuesta por ondas planas (autofunciones del electrón en el espacio libre) de energía $E = \varepsilon_f$ (tomamos el

nivel de vacío como cero de energía: $\varepsilon_v = 0$). Puesto que ambas partes de la función de onda deben satisfacer la misma condición de Bloch ante traslaciones paralelas a la superficie:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{s}) = e^{i\vec{k}_{\parallel} \cdot \vec{s}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r})$$

donde \vec{s} es un vector de traslación paralelo a la superficie, se tiene que las componentes paralelas a la superficie de los vectores de onda dentro del sólido y en el vacío deben ser iguales a menos de un vector de la red recíproca de la superficie:

$$\vec{K}_{\parallel} = \vec{k}_{f\parallel} + \vec{g}_{hl}$$

donde \vec{K} es el vector de onda del electrón en el vacío.

De manera que la función de onda del electrón en el vacío es un conjunto de ondas planas con vectores de onda tales que:

i) conservan la componente paralela a la superficie a menos de un vector de la red recíproca, $\vec{K}_{\parallel} = \vec{k}_{f\parallel} + \vec{g}_{hl}$; y

ii) conservan la energía, $E = \varepsilon_f$,

de donde podemos obtener la componente normal a la superficie, $K_{\perp} = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2} - |\vec{K}_{\parallel}|^2}$.

Hemos encontrado entonces que conociendo la relación de dispersión del sólido, $\varepsilon_n(\vec{k})$, podemos predecir con que energía y en que direcciones será emitido el fotoelectrón.

Lamentablemente la proposición inversa no es válida: el conocimiento de la energía y del vector de onda en el vacío no alcanza para determinar la energía y el vector de onda del electrón dentro del sólido. La razón de esto es que energía y vector de onda suman 4 incógnitas y sólo tenemos 3 ecuaciones, una sobre la energía, $E = \varepsilon_i + \hbar\omega$, y dos sobre las componentes paralelas a la superficie del vector de onda, $\vec{K}_{\parallel} = \vec{k}_{i\parallel} + \vec{g}_{hl}$. El conocimiento de E y \vec{K} a partir de ε_i y \vec{k}_i sólo fue posible porque a estas tres ecuaciones agregamos la relación de dispersión de un electrón libre: $E = \hbar^2 K^2 / 2m$.

Llegados a este punto aparecen tres alternativas. Una es estudiar sistemas bidimensionales, donde existen bandas tales que ε depende sólo de \vec{k}_{\parallel} . Si bien esto restringe enormemente el número de sistemas a estudiar, hay muchos casos de interés, por ejemplo materiales como el grafito, las bandas de los electrones en los planos Cu-O en los superconductores de alta temperatura crítica y los estados de superficie.

Las otras dos alternativas están dirigidas al estudio de las bandas de sólidos con dispersión en las tres direcciones. Una de ellas es usar un método de triangulación, que consiste en observar la transición desde un mismo estado inicial a través de dos caras del cristal. La idea es que conociendo la proyección de \vec{k} sobre dos caras no equivalentes uno puede determinar sus tres componentes. Si bien se ha probado la factibilidad de este procedimiento, el mismo es muy complicado y poco práctico y no es utilizado para mapear bandas.

La tercera alternativa es hacer una aproximación de electrón libre para el estado final. Esta consiste en relacionar dos de las incógnitas, ε_f y k_f , a través de $\varepsilon_f = \hbar^2 k_f^2 / 2m + U_0$ con U_0 “elegido” para que se tenga una buena aproximación a las bandas desocupadas del cristal en cualquier dirección. Esta es una solución muy práctica que funciona muy bien en todos los casos simplemente porque cuando mayor es la energía del electrón menor es el efecto sobre éste del potencial periódico y, consecuentemente, más se aproxima el estado final a un estado tipo electrón libre.

Con esta aproximación ahora sí el conocimiento de E y \vec{K} permite determinar ε y \vec{k} :

$$\begin{aligned}\varepsilon_i &= \varepsilon_f - \hbar\omega = E - \hbar\omega \\ \vec{k}_{i\parallel} &= \vec{k}_{f\parallel} = \vec{K}_{\parallel} - \vec{g}_{hl} \\ k_{i\perp} &= k_{f\perp} = \left[\frac{2m}{\hbar^2} (\varepsilon_f - U_0) - |\vec{k}_{f\parallel}|^2 \right]^{1/2}\end{aligned}$$

El procedimiento usual para determinar experimentalmente las bandas de un sólido es el siguiente:

- 1) se corta el sólido en un plano perpendicular a la dirección en la que se quiere determinar la relación de dispersión (Ej.: para mapear las bandas Δ ó Λ de un material fcc se corta el cristal paralelo a un plano (100) ó a un plano (111), respectivamente);
- 2) se mide la energía de los electrones emitidos a lo largo de la normal, con lo cual se fija $\vec{k}_{\parallel} = \vec{0}$, a varias energías de fotones;
- 3) un pico a energía E en el espectro tomado con fotones de energía $\hbar\omega$ indica una transición desde un estado inicial con energía $\varepsilon = E - \hbar\omega$ y vector de onda $\vec{k} = \left(0, 0, \left[\frac{2m}{\hbar^2} (E - U_0) \right]^{1/2} \right)$.

Estructura electrónica

Analizaremos el movimiento de los electrones con los núcleos fijos en sus posiciones de equilibrio. Por simplicidad consideraremos primero el caso de un cristal unidimensional y luego haremos la generalización al caso tridimensional.

Sólido unidimensional con superficie

Potencial

El problema de un sistema de N electrones interactuantes es irresoluble en forma exacta, por lo que se han desarrollado distintas estrategias para resolverlo en forma aproximada; todas ellas reducen el problema general al problema de un sólo electrón en un potencial efectivo. Las dos componentes básicas del potencial efectivo son la interacción atractiva con los núcleos y la interacción repulsiva con el resto de los electrones. Para esta última componente existen distintas aproximaciones: en el modelo de Hartree el electrón interactúa con una densidad de carga estática $n(\vec{r})$ que representa al resto de los electrones; en el modelo de Hartree-Fock se agrega un potencial de intercambio que da cuenta de la indistinguibilidad cuántica de los electrones; finalmente, en el modelo de la funcional densidad se agrega un potencial de correlación que da cuenta del hecho que la interacción entre electrones no es estática sino dinámica. Las contribuciones de intercambio y correlación son siempre atractivas y pueden verse como una corrección del potencial de Hartree, el que al ignorar los otros dos términos sobrestima la repulsión entre electrones. En definitiva, agrupando los términos de intercambio y correlación en uno solo, el potencial suele escribirse:

$$V(\vec{r}) = V_{eN}(\vec{r}) + V_H[n(\vec{r})] + V_{xc}(\vec{r})$$

A su vez los términos $V_{eN}(\vec{r})$ y $V_H[n(\vec{r})]$ pueden agruparse y tratarse como el potencial de una densidad de carga:

$$\rho(\vec{r}) = \left[\sum_i^{\text{núcleos}} Ze\delta(\vec{r} - \vec{R}_i) \right] - en(\vec{r})$$

con lo que:

$$V_{eN}(\vec{r}) + V_H[n(\vec{r})] = -e \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (18)$$

que suele llamarse "potencial electrostático" (es decir debido a una densidad de carga fija).

En un sólido infinito el potencial electrostático suele escribirse como suma sobre celdas de Wigner-Seitz (WS):

$$V_{eN}(\vec{r}) + V_H[n(\vec{r})] = \sum_i^{n\u00fasculos} \int_{WS(i)} d^3r' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

para luego mostrar, mediante un desarrollo multipolar en el que se anulan muchos t\u00e9rminos por las simetr\u00edas de $\rho(\vec{r})$ en la celda, que el potencial debido a una celda cae muy r\u00e1pidamente con la distancia:

$$\int_{WS} d^3r' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \rightarrow \frac{1}{r^m}$$

(para la celda alrededor del n\u00fasculo en el origen) con m t\u00edpicamente mayor que 4 \u00f3 5.

En un s\u00f3lido semi-infinito las cargas dentro de las celdas de WS cercanas a la superficie se redistribuyen: los electrones se vuelcan hacia el vac\u00edo para disminuir su energ\u00eda cin\u00e9tica y los n\u00fasculos se mueven hacia el interior del s\u00f3lido y en algunos casos aparecen tambi\u00e9n reconstrucciones. El resultado m\u00e1s importante de este reacomodamiento de cargas es la aparici\u00f3n de un momento dipolar en las celdas de WS de la superficie. Teniendo esto en cuenta, podemos descomponer el potencial que act\u00faa sobre el electr\u00f3n en los tres t\u00e9rminos que se muestran en la figura 41.

Los dos potenciales en las figuras 41(a) y 41(b) corresponden al potencial electrost\u00e1tico de la ecuaci\u00f3n (18) dividiendo la densidad de cargas en una parte no modificada por la creaci\u00f3n de la superficie m\u00e1s un resto:

$$\rho(\vec{r}) = \rho^{no-mod.}(\vec{r}) + \Delta\rho(\vec{r})$$

donde $\Delta\rho$ es esencialmente la capa dipolar que aparece en la superficie; el potencial de la figura 41(c) corresponde al potencial de intercambio y correlaci\u00f3n. De estas tres contribuciones, el potencial de la figura 41(a) es el que cae m\u00e1s r\u00e1pidamente a cero fuera del s\u00f3lido, debido a las simetr\u00edas de $\rho^{no-mod.}(\vec{r})$ en las celdas de WS tal como se mencion\u00f3 m\u00e1s arriba. La capa dipolar genera el potencial escal\u00f3n de la figura 41(b), de altura:

$$D = \int_{-\infty}^{\infty} dz \Delta\rho(z)$$

En tanto que el potencial de intercambio y correlaci\u00f3n, el que en la aproximaci\u00f3n de densidad local (LDA) va como $-e[n(\vec{r})]^{1/3}$, caer\u00eda a cero exponencialmente fuera del s\u00f3lido; este comportamiento asint\u00f3tico, sin embargo,

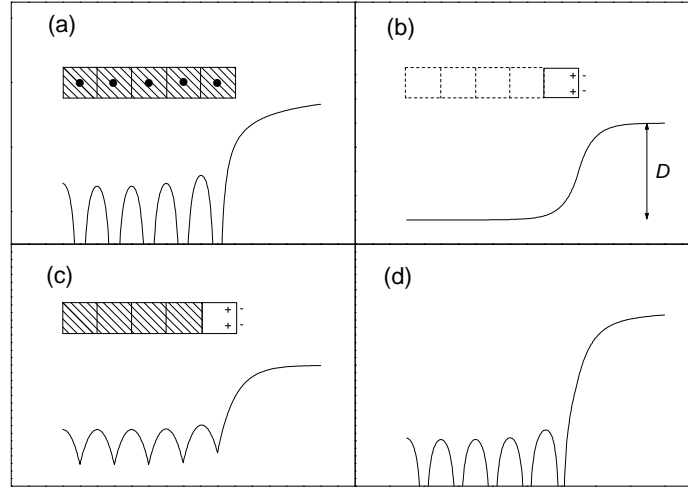


Figure 41: (a) potencial electrostático debido a la densidad de carga del sólido no modificada; (b) potencial electrostático debido a la carga dipolar en la superficie; (c) potencial de intercambio y correlación; (d) potencial total.

es incorrecto, ya que fuera del sólido la aproximación LDA pierde validez y se prueba que la forma asintótica correcta es $V_{xc}(\vec{r}) \propto -\frac{e^2}{4z}$, que es el llamado "potencial de carga imagen". Finalmente, la figura 41(d) muestra el potencial real en la superficie, suma de las tres contribuciones anteriores.

Función Trabajo

Supongamos que se han obtenido todas las soluciones de la ecuación de Schrödinger para un electrón moviéndose en el potencial de la figura 1(d). Sabemos que en el estado fundamental estarán ocupados todos los niveles de menor energía hasta un nivel máximo que define el nivel de Fermi del cristal ε_F . Es claro que el nivel de Fermi ha de estar siempre por debajo del valor constante del potencial en el vacío ε_v , conocido como "nivel de vacío", pues de lo contrario el cristal perdería electrones por la superficie. Por lo tanto la diferencia de energía entre el nivel de vacío y el nivel de Fermi es siempre positiva, y se conoce como "función trabajo" de la superficie; es la energía mínima o el trabajo mínimo necesarios para sacar un electrón del cristal.

El nivel de Fermi es uniforme sobre todo el cristal y por lo tanto es

el mismo en todas las caras,²¹ pero, como es fácil ver, el nivel de vacío es diferente en las distintas caras del cristal, por lo que la función trabajo depende de la cara del cristal. La separación del potencial electrostático hecha más arriba es muy adecuada para discutir esta dependencia de la función trabajo con la cara del cristal. La figura 42 muestra un cristal cortado de manera de exponer dos caras del mismo, A y B, con distintas densidades de átomos (número de átomos por unidad de área). Las distintas densidades causan que las redistribuciones de los electrones hacia el vacío sean distintas: en la superficie A, siendo más cerrada, la redistribución de los electrones

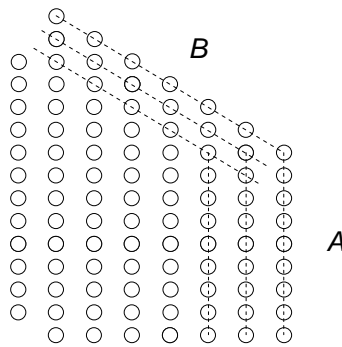


Figure 42: Esquema de un cristal con dos superficies expuestas: A con alta densidad de átomos y B con menor densidad de átomos.

es mayormente hacia el vacío ("spill out"), en tanto que en la superficie B, que es más abierta, la redistribución es mayormente lateral ("smooth out"). Ello causa que en la superficie A el momento dipolar y con ello el salto de potencial (figura 41(b)) sea mayor que en la superficie B. Como consecuencia se espera que la función trabajo será mayor en las caras más cerradas (*i.e.* con alta densidad de átomos) que en las caras más abiertas (*i.e.* con baja densidad de átomos).

Este es un comportamiento que se verifica en casi todos los materiales. Por ejemplo, en la siguiente tabla que compara las funciones trabajo de distintas superficies se puede ver que mientras en los materiales *fcc* la función trabajo crece en la dirección $(110) \rightarrow (100) \rightarrow (111)$, en los materiales *bcc* el crecimiento es exactamente en la dirección opuesta:

²¹Si en un instante el potencial químico no fuera uniforme aparecería una corriente de electrones desde las zonas con mayor potencial hacia las de menor potencial que se mantendría hasta que el mismo se vuelva uniforme.

<i>fcc</i>	(110)	(100)	(111)	<i>bcc</i>	(110)	(100)	(111)
Al	4.06 eV	4.20 eV	4.26 eV	Mo	4.95 eV	4.45 eV	4.19 eV
Ag	4.52 eV	4.64 eV	4.74 eV	W	5.22 eV	4.60 eV	4.41 eV

Analizando la densidad de átomos en cada superficie se concluye que en todos los casos la función trabajo crece en la dirección que va de las caras más abiertas a las caras más cerradas. La función trabajo no es entonces una propiedad del material sino que es una propiedad de cada cara del cristal.

Siendo las funciones trabajo distintas para distintas caras se dan algunos comportamientos inesperados. Por ejemplo si uno saca un electrón por la cara de menor función trabajo no podrá reingresarlo al cristal por ninguna otra cara por poseer todas mayor función trabajo; o la situación inversa, si uno saca un electrón por la cara de mayor función trabajo, al llevarlo por el vacío hacia cualquier otra cara de menor función trabajo éste se acelerará y adquirirá una cierta energía cinética. De manera que, un tanto inesperadamente, se debe concluir que en el vacío frente a un cristal existen campos eléctricos que frenan o aceleran las cargas. Estos campos son causados por los diferentes potenciales dipolares los que a su vez derivan de los distintos reacomodamientos de los electrones en cada tipo de superficie.

Una definición más precisa de la función trabajo es entonces decir que es el trabajo mínimo necesario para sacar un electrón del cristal a través de una dada superficie y ponerlo en el vacío frente a la misma a una distancia muy grande comparada con las distancias internucleares pero pequeña comparada con las dimensiones del cristal.

Otra particularidad que podemos mencionar en este análisis es la existencia de barreras de potencial entre dos materiales puestos en contacto eléctrico. Consideremos dos materiales con distintas funciones trabajo; los ponemos en contacto eléctrico, lo que igualará sus niveles de Fermi, y los enfrentamos. Es evidente que todos los electrones que sean emitidos del material con mayor función trabajo llegarán al otro material, pero no todos los emitidos del material con menor función trabajo podrán llegar al otro por la existencia de una barrera de potencial igual a la diferencia de las funciones trabajo; esta barrera de potencial se llama "potencial de contacto".

Ecuación de Schrödinger

Para analizar el carácter de las soluciones de la ecuación de Schrödinger correspondientes al potencial de la figura 1(d) conviene dividir el espacio en las tres regiones que se ilustran en la figura 43. La región *I* es donde el potencial coincide con el potencial periódico del interior del sólido; en el otro

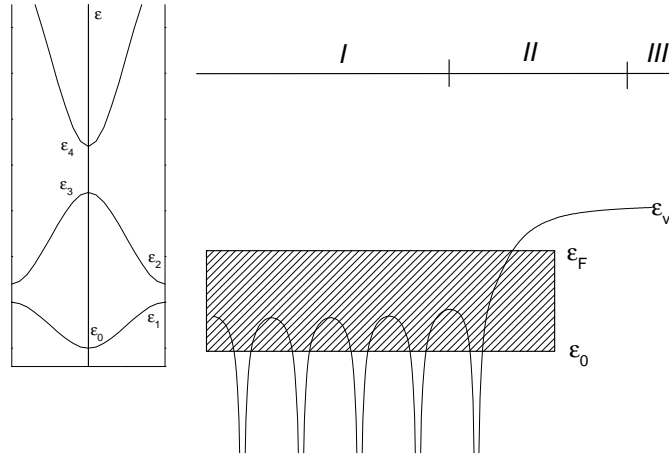


Figure 43: Potencial de un sólido unidimensional con superficie y estructura de bandas.

extremo la región *III* es la zona del vacío donde el potencial es constante; finalmente la región *II* es la zona de la superficie donde se conectan estos dos comportamientos asintóticos. Supondremos conocidas las soluciones de la ecuación de Schrödinger correspondientes al potencial periódico, las que tienen autovalores de energía que componen la estructura de bandas que se muestra a la izquierda en la figura 43. Los autovalores de energía caen en los intervalos (ϵ_0, ϵ_1) , (ϵ_2, ϵ_3) , etc., y no existen soluciones con autovalores de energía en los intervalos (ϵ_1, ϵ_2) , (ϵ_3, ϵ_4) , etc., conocidos como los "gaps" de la estructura de bandas. Estas regiones de energías permitidas y prohibidas indican las energías con que existen o no existen condiciones de propagación de un electrón en el sólido. También son conocidas las soluciones de la ecuación de Schrödinger en el vacío, que son ondas planas si $\epsilon > \epsilon_v$ ó exponenciales decrecientes si $\epsilon < \epsilon_v$.

En la región *II* las funciones de onda tendrán una forma que dependerá de la forma del potencial en la superficie. Para simplificar la discusión conviene tomar esta región de ancho cero, es decir, suponer que el potencial periódico cambia abruptamente en $z = 0$ al potencial constante del vacío. En esta aproximación las soluciones de la ecuación de Schrödinger se pueden construir a partir de las soluciones conocidas en las zonas *I* y *III*.

Existen tres tipos de soluciones de la ecuación de Schrödinger con carac-

terísticas bien diferenciadas.

i) Estados de volumen

Son las soluciones de la ecuación de Schrödinger con energía ε dentro de los intervalos de energía permitidos $(\varepsilon_0, \varepsilon_1)$, $(\varepsilon_2, \varepsilon_3)$, etc.. En este caso las funciones de onda en la región *I* se pueden poner como:

$$\phi_\varepsilon(z) = \psi_{k(\varepsilon)}(z) + r \psi_{-k(\varepsilon)}(z)$$

y en la región *III* como:

$$\begin{aligned} \phi_\varepsilon(z) &= t e^{-\gamma(\varepsilon)z} & \text{si } \varepsilon < \varepsilon_v \\ &= t e^{+iK(\varepsilon)z} & \text{si } \varepsilon > \varepsilon_v \end{aligned}$$

donde ψ_k y ψ_{-k} son las funciones de Bloch del sólido con energía ε , $\frac{\hbar^2 \gamma^2}{2m} = \varepsilon_v - \varepsilon$ y $\frac{\hbar^2 K^2}{2m} = \varepsilon - \varepsilon_v$. Los coeficientes r y t pueden interpretarse como coeficientes de reflexión y transmisión en la superficie, respectivamente, y se determinan haciendo que la función de onda y su derivada sean continuas en $z = 0$.

Es importante notar que ψ_k y ψ_{-k} transportan carga en las direcciones $+z$ y $-z$, respectivamente. Por lo tanto, en el caso $\varepsilon < \varepsilon_v$ la condición asintótica $\phi_\varepsilon(z) \rightarrow 0$ para $z \rightarrow \infty$ impone que sea $|r| = 1$. En cambio, en el caso $\varepsilon > \varepsilon_v$ se puede pedir cualquiera de las siguientes dos condiciones asintóticas:

- 1) transporte de carga hacia el vacío, en cuyo caso se usa la expresión anotada más arriba y será $|r| < 1$; ó
- 2) transporte de carga hacia el interior del sólido, en cuyo caso hay que usar:

$$\begin{aligned} \phi_\varepsilon(z) &= t \psi_{-k(\varepsilon)}(z) & \text{en la región I} \\ &= e^{-iK(\varepsilon)z} + r e^{iK(\varepsilon)z} & \text{en la región III} \end{aligned}$$

donde también será $|r| < 1$.

A estos estados electrónicos se los llama “estados de volumen”, pues en ellos el electrón se puede propagar por todo el sólido.

ii) Estados de superficie

En algunos casos puede existir también una solución de la ecuación de Schrödinger con ε dentro del gap $(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$. Una función de onda con esta

energía decaerá hacia el vacío por ser $\varepsilon < \varepsilon_v$ y decaerá hacia el sólido por estar ε dentro del gap:

$$\begin{aligned}\phi_\varepsilon(z) &= \text{función que decae} && \text{en la región I} \\ &= te^{-\gamma z} && \text{en la región III}\end{aligned}$$

quedando entonces el electrón atrapado en la superficie.

iii) Ondas evanescentes

Hay otro caso particular asociado a la existencia de la superficie, este es el caso de las llamadas “ondas evanescentes”. Una onda plana que incide desde el vacío con energía en el gap ($\varepsilon_3, \varepsilon_4$) no se puede transmitir hacia el interior del sólido y deberá reflejarse íntegramente, por lo que estas soluciones de la ecuación de Schrödinger tienen la forma:

$$\begin{aligned}\phi_\varepsilon(z) &= \text{función que decae} && \text{en la región I} \\ &= e^{-iKz} + re^{iKz} && \text{en la región III}\end{aligned}$$

con $|r| = 1$.

Es importante notar que las funciones de onda en la región *I* en los casos *ii*) y *iii*) derivan de un tipo de soluciones de la ecuación de Schrödinger con un potencial periódico que se descartan en el caso de un sólido sin superficie. Estas son soluciones con autovalor de energía en un gap del sólido que tienen la siguiente forma:

$$\phi_\varepsilon^{(\pm)}(z) = (a^{(\pm)}e^{i\frac{\pi}{a}z} + b^{(\pm)}e^{-i\frac{\pi}{a}z})e^{\delta z} \quad (19)$$

Los signos \pm indican que para cada valor del parámetro δ existen dos soluciones independientes; variando δ desde 0 hasta su valor máximo permitido los autovalores de energía de estas soluciones evolucionan desde los bordes del gap hacia el centro del mismo. Dependiendo del signo de δ estas soluciones explotan en $z < 0$ ó en $z > 0$, y no son por tanto soluciones válidas en el problema del sólido sin superficie. En el caso de un sólido con superficie sí son soluciones válidas con tal que en la superficie se las pueda empalmar con las funciones de onda en el vacío. En el caso de los estados de superficie las funciones (19) se deben empalmar con las funciones $te^{-\gamma(\varepsilon)z}$ de la misma energía, y esto sucede (bajo ciertas condiciones) para una sola energía ε dando lugar a un sólo estado de superficie. En el caso de las ondas evanescentes las funciones (19) se deben empalmar con funciones $A(e^{-iK(\varepsilon)z} + re^{iK(\varepsilon)z})$ de la misma energía, y como esto es posible para cualquier energía ε , las ondas

evanescentes tienen un espectro continuo (en coincidencia con que la función de onda se extiende hasta $+\infty$).

Veremos a continuación los 3 tipos más conocidos de estados de superficie.

Estados Shockley

Los estados Shockley son estados de superficie que ocurren en metales con una estructura de bandas tipo electrón casi libre. En estos casos el potencial periódico fuertemente variable en la zona de los núcleos es reemplazado por un pseudopotencial más suave que se puede representar como:

$$\begin{aligned} V(z) &= -V_0 + 2V_g \cos(gz) & z < 0 \\ &= 0 & z > 0 \end{aligned}$$

con $g = 2\pi/a$, siendo a el parámetro de red (ver figura 44).

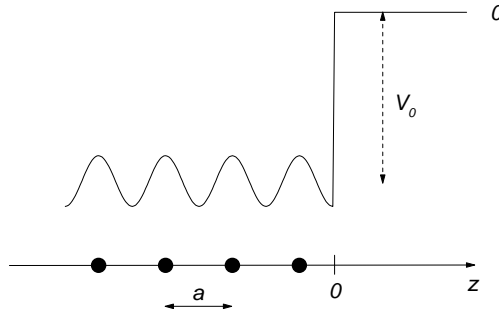


Figure 44: Potencial de una cadena lineal semi-infinita ($V_g < 0$).

Analizaremos primero el caracter de las funciones de Bloch del sólido sin superficies cerca del gap que se abre en la estructura de bandas cuando $k \approx g/2$. Cuando $k \approx g/2$ se puede usar una aproximación de dos ondas planas:

$$\psi_k(z) = ae^{ikz} + be^{i(k-g)z}$$

Proyectando la ecuación de Schrödinger sobre ambas ondas planas y pidiendo que se anule el determinante del par de ecuaciones lineales en a y b , se obtienen la energía y el cociente b/a ; definiendo $\kappa = g/2 - k$ resultan:

$$\varepsilon^\pm = -V_0 + \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{g^2}{4} + \kappa^2 \right) \pm \left(V_g^2 + \frac{\hbar^4 g^2 \kappa^2}{4m^2} \right)^{1/2}$$

$$\left(\frac{b}{a}\right)^\pm = \frac{\hbar^2 g \kappa / 2m \pm (V_g^2 + \hbar^4 g^2 \kappa^2 / 4m^2)^{1/2}}{V_g}$$

Vemos que para $k = g/2$ (o sea $\kappa = 0$) hay un gap de energía de ancho $2|V_g|$, y que el caracter de las funciones de onda en ambos bordes del gap depende del signo de V_g :

$$\psi_{g/2}^\pm(z) = a \left[e^{igz/2} \pm \text{sgn}(V_g) e^{-igz/2} \right]$$

De manera que resulta:

	$V_g < 0$	$V_g > 0$
$\psi_{g/2}^+$	$a \sin(gz/2)$	$a \cos(gz/2)$
$\psi_{g/2}^-$	$a \cos(gz/2)$	$a \sin(gz/2)$

Cuando $V_g < 0$ el gap se llama *invertido* porque las funciones de onda de la banda inferior son tipo p y las de la banda superior tipo s , impares y pares, respectivamente, ante reflexiones en un sitio de la red. Ambos casos están esquematizados en la figura 45.

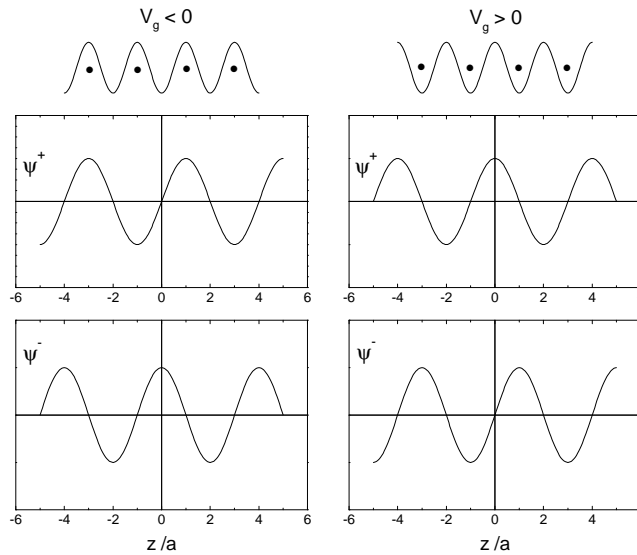


Figure 45: Funciones de onda de la cadena infinita para $k = g/2$.

Analizaremos ahora las soluciones de la ecuación de Schrödinger que se obtienen extendiendo k al campo complejo, esto es haciendo $k = g/2 - \kappa - i\delta$. Proyectando nuevamente la ecuación de Schrödinger sobre ambas ondas planas (ahora con k complejo), se obtiene el mismo par de ecuaciones lineales en a y b y la misma energía y cociente b/a con tal que se reemplace κ por $\kappa + i\delta$. El posterior requerimiento de que la energía sea real impone que sea $\kappa = 0$, con lo que se obtiene:

$$\varepsilon^\pm (g/2 - i\delta) = -V_0 + \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{g^2}{4} - \delta^2 \right) \pm \left(V_g^2 - \frac{\hbar^4 g^2 \delta^2}{4m^2} \right)^{1/2}$$

Cuando δ varía entre 0 y el valor $\delta_{\max} = 2m |V_g| / \hbar^2 g$, las dos ramas ε^\pm evolucionan desde los bordes del gap hacia el centro del mismo tal como se muestra en la figura 46.

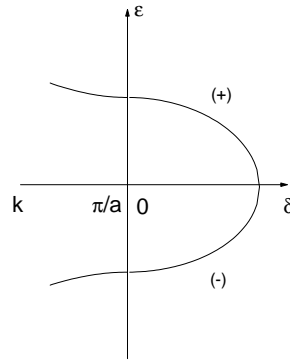


Figure 46: Diagrama de energía extendiendo k al campo complejo.

El cociente de los coeficientes resulta ser:

$$\left(\frac{b}{a} \right)^\pm = \frac{i\hbar^2 g \delta / 2m \pm \left(V_g^2 - \hbar^4 g^2 \delta^2 / 4m^2 \right)^{1/2}}{V_g} = \pm \operatorname{sgn}(V_g) e^{(\pm i\theta)}$$

donde hemos definido:

$$\sin \theta = \frac{\hbar^2 g \delta}{2m |V_g|} \quad (0 \leq \theta \leq \pi/2)$$

por lo que las funciones de onda con k complejo y energía en el gap tienen la forma:

$$\psi_{g/2-i\delta}^\pm(z) = a e^{\pm i\theta/2} [e^{(igz/2 \mp i\theta/2)} \pm \operatorname{sgn}(V_g) e^{(-igz/2 \pm i\theta/2)}] e^{\delta z}$$

Estas funciones de onda no son consideradas soluciones válidas en el problema del sólido sin superficies porque explotan en $z > 0$ o $z < 0$, dependiendo del signo de δ , y no satisfacen las condiciones de contorno del problema; pero sí pueden ser soluciones válidas en el problema del sólido con superficies. Proponemos entonces como solución en la región del sólido una onda de Bloch con $k = g/2 - i\delta$, con $\delta > 0$, y en la región del vacío una exponencial decreciente:

$$\begin{aligned} \psi^\pm(z) &= \psi_{g/2-i\delta}^\pm(z) & z < 0 \\ &= t \exp(-\gamma z) & z > 0 \end{aligned}$$

con γ y δ relacionados a través de $\hbar^2\gamma^2/2m = -\varepsilon^\pm(g/2 - i\delta)$.

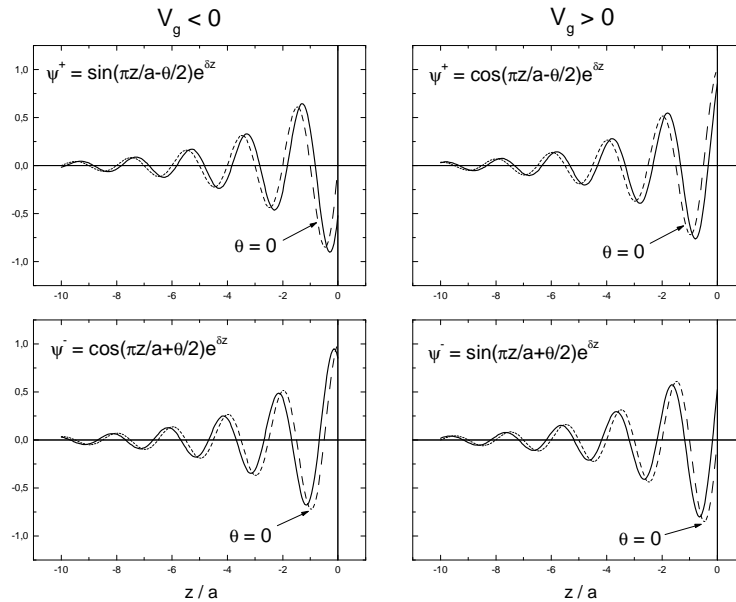


Figure 47: Empalme de las funciones de onda en $z = 0$.

Las condiciones de continuidad de la función de onda y de su derivada en $z = 0$ permiten determinar t y δ y definir completamente las funciones ψ^\pm . La figura 47 muestra, sin embargo, que el empalme de las autofunciones del sólido con una exponencial decreciente sólo es posible cuando $V_g < 0$. Para un potencial de este tipo todas las funciones $\psi_{g/2-i\delta}^\pm$ se pueden empalmar en

$z = 0$ con una exponencial decreciente, pero sólo una de ellas empalma con la exponencial decreciente correspondiente a su misma energía, conformando la solución de la ecuación de Schrödinger. Esta función de onda se muestra en la figura 48. Un electrón en este estado permanece localizado en la superficie, ya que no puede propagarse ni hacia el sólido por tener una energía en el gap ni hacia el exterior por tener una energía por debajo del nivel de vacío.

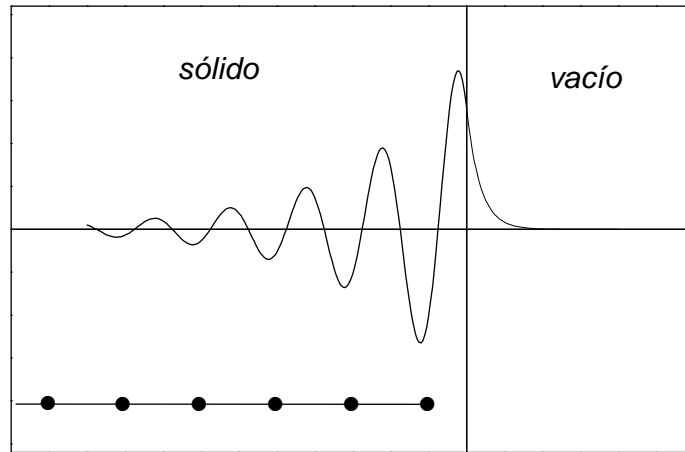


Figure 48: Función de onda correspondiente a un estado Shockley.

Estos estados de superficie que aparecen en gaps invertidos de materiales con estructura de bandas tipo electrón casi libre se llaman estados Shockley. Estados de este tipo se han predicho teóricamente y se han observado en varias superficies.

Estados Tamm

Los estados Tamm son estados de superficie que aparecen en materiales con bandas angostas, características de electrones fuertemente ligados. Consideremos para ello que el potencial es una suma de potenciales atómicos:

$$V(z) = \sum_{n=-\infty}^0 V_{at}(z - na) \quad (20)$$

donde $z = 0$ corresponde a la posición del átomo en el extremo de la cadena.

Analizaremos primero el caso del sólido sin superficies. En este caso la suma (20) se extiende desde $-\infty$ hasta $+\infty$. Expandiendo las soluciones de

la ecuación de Schrödinger en la base de orbitales atómicos centrados en cada sitio de la red:

$$|\psi\rangle = \sum_{n=-\infty}^{\infty} a_n |n\rangle \quad (21)$$

donde $|n\rangle$ es el estado atómico centrado en el n -ésimo sitio de la red, al proyectar la ecuación de Schrödinger sobre el estado $|l\rangle$ se obtiene:

$$(\varepsilon - \varepsilon_a) \sum_{n=-\infty}^{\infty} a_n \langle l|n\rangle = \sum_{n=-\infty}^{\infty} a_n \langle l|V'_n|n\rangle \quad (22)$$

donde ε_a es el autovalor de energía del hamiltoniano atómico y,

$$V'_n(z) = \sum_{j \neq n} V_{at}(z - ja)$$

es el potencial perturbador que actúa sobre el estado $|n\rangle$. Despreciando el solapamiento entre orbitales centrados en sitios diferentes y considerando interacción sólo entre primeros vecinos la ecuación (22) se reduce a:

$$a_l (\varepsilon - \varepsilon_a + \alpha) = -h (a_{l-1} + a_{l+1}) \quad (23)$$

donde

$$\alpha = -\langle n|V'_n|n\rangle$$

y

$$h = -\langle n \pm 1|V'_n|n\rangle$$

Puesto que las funciones (21) satisfacen la condición de Bloch $\psi(z + ma) = e^{ikma}\psi(z)$, con k dentro de la primera zona de Brillouin, es fácil mostrar que los coeficientes a_n satisfacen la condición:

$$a_{n+m} = a_n e^{ikma}$$

por lo que la solución de la ecuación (23) es:

$$\varepsilon = \varepsilon_a - \alpha - 2h \cos(ka)$$

En el caso del sólido con superficie, la variación del potencial en esta región causa que $V'_0(z)$ sea muy diferente de los potenciales perturbadores que actúan sobre los demás orbitales, tal como se muestra en la figura 49(a) donde se comparan los potenciales $V'_0(z)$ y $V'_{-3}(z)$.

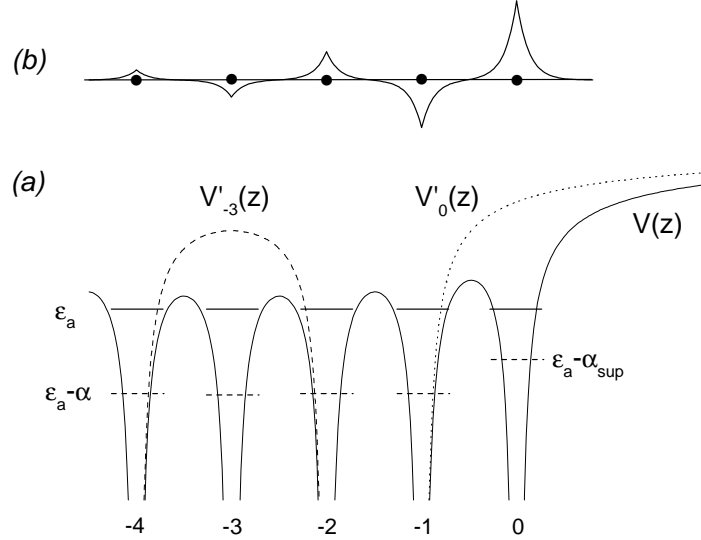


Figure 49: (a) Variación del potencial en la zona de la superficie; (b) función de onda del estado Tamm.

Siguiendo el procedimiento anterior, con la provisión de extender las sumas en las ecuaciones (20) y (22) sólo hasta 0, al proyectar la ecuación de Schrödinger sobre los estados $|l\rangle$ con $l = 0, 1, 2, \dots$ se obtiene:

$$\begin{aligned}
 l = 0 & & a_0(\varepsilon - \varepsilon_a + \alpha_{\text{sup}}) &= -h a_{-1} & (24) \\
 l = 1 & & a_{-1}(\varepsilon - \varepsilon_a + \alpha) &= -h(a_0 + a_{-2}) \\
 l = 2 & & a_{-2}(\varepsilon - \varepsilon_a + \alpha) &= -h(a_{-1} + a_{-3}) \\
 & & & \text{etc.}
 \end{aligned}$$

donde hemos introducido una corrección de ε_a diferente para el sitio 0 ($\alpha_{\text{sup}} = -\langle 0 | V'_n | 0 \rangle$).

Para estudiar la eventual existencia de una solución localizada en la superficie proponemos:

$$a_{-n} = \gamma^n a_0 \quad (25)$$

con la expectativa que si existe una solución de (24) con $|\gamma| < 1$, la función de onda se atenuará hacia el interior del sólido. Las ecuaciones que resultan al reemplazar (25) en (24) son:

$$l = 0 \quad \varepsilon - \varepsilon_a + \alpha_{\text{sup}} = -h\gamma$$

$$\begin{aligned}
 l &= 1 & \gamma(\varepsilon - \varepsilon_a + \alpha) &= -h(1 + \gamma^2) \\
 l &= 2 & \gamma^2(\varepsilon - \varepsilon_a + \alpha) &= -h(\gamma + \gamma^3) \\
 & & \text{etc.} &
 \end{aligned}$$

donde sólo las dos primeras son relevantes. Restando de la segunda ecuación la primera multiplicada por γ se obtiene:

$$\gamma = -\frac{h}{\alpha - \alpha_{\text{sup}}}$$

y la condición de existencia de un estado de superficie resulta ser:

$$h < \alpha - \alpha_{\text{sup}} \quad (26)$$

Por otro lado, la energía del estado de superficie es:

$$\varepsilon_{\text{sup}} = \varepsilon_a - \alpha - h \left(\frac{1}{\gamma} + \gamma \right)$$

que si se satisface la condición (26) resulta ser mayor que $\varepsilon_a - \alpha + 2h$, que es el tope de la banda de los estados de volumen.

La condición (26) de existencia de un estado de superficie refleja un interjuego entre la integral de hopping, que determina el ancho de la banda, y la diferencia $\alpha - \alpha_{\text{sup}}$, que se deriva del cambio del potencial en la superficie. Se dice que si la banda es suficientemente angosta, el cambio del potencial en la superficie puede empujar un estado fuera de la banda; este es el estado Tamm, cuya función de onda se muestra en la figura 49(b).

Los estados Tamm más estudiados son los que aparecen encima de las bandas d de los metales nobles Cu, Ag y Au.

En el caso de las bandas d de los metales de transición (Sc a Ni) suceden dos cosas: i) tienen más dispersión, con lo que se reduce la probabilidad de que exista un estado Tamm, y ii) las bandas cruzan el nivel de Fermi, con lo cual si existe un estado Tamm el mismo está desocupado.

Estados de carga imagen

Consideremos el caso de la figura 50, correspondiente a la superficie de un metal en la que el nivel de vacío coincide con un gap de la estructura de bandas. Un eventual estado de superficie en ese gap tendrá una energía muy cercana al nivel de vacío, por lo que su función de onda se extenderá mucho hacia el vacío y por lo cual el electrón en ese estado experimentará

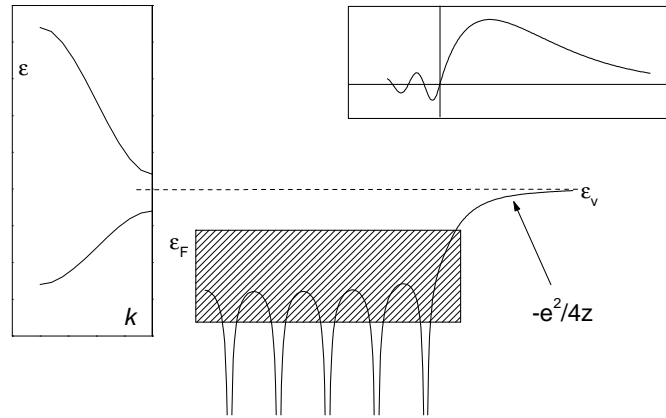


Figure 50: Potencial en la superficie, estructura de bandas y función de onda de un estado de carga imagen.

mayormente la parte del potencial que tiende asintóticamente al nivel de vacío. Esta parte del potencial resulta ser la misma para todas las superficie metálicas y es debida al potencial de intercambio y correlación:

$$V(z) \approx V_{xc}(z) \approx \varepsilon_v - \frac{e^2}{4z} \quad z \rightarrow \infty$$

que es llamado potencial de carga imagen.

Se demuestra que la combinación del gap en la estructura de bandas más el potencial de carga imagen dan como resultado la existencia de estados de superficie que son llamados precisamente estados de carga imagen. Una aproximación muy sencilla para estudiar las características de estos estados consiste en despreciar la penetración en el sólido y considerar un potencial:

$$\begin{aligned} V(z) &= \infty & z < 0 \\ &= \varepsilon_v - \frac{e^2}{4z} & z > 0 \end{aligned}$$

con lo que la función de onda es cero en $z < 0$, y en $z > 0$ es solución de:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} - \frac{e^2}{4z} \right) \phi_n(z) = (\varepsilon_n - \varepsilon_v) \phi_n(z)$$

La solución de esta ecuación es:

$$\phi_n(z) = z R_{n0}(z; \mathcal{Z} = \frac{1}{4}) \quad (27)$$

donde $R_{n0}(z; \mathcal{Z} = \frac{1}{4})$ es la función de onda radial del átomo hidrogénico con carga $\mathcal{Z} = \frac{1}{4}$, número cuántico principal n y momento angular $l = 0$; el autovalor de energía es:

$$\varepsilon_n = \varepsilon_v - \frac{1}{32n^2} \frac{e^2}{a_B} \quad (28)$$

con lo que tenemos una serie de Rydberg con autovalores:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= \varepsilon_v - 0.85 \text{ eV} \\ \varepsilon_2 &= \varepsilon_v - 0.21 \text{ eV} \\ \varepsilon_3 &= \varepsilon_v - 0.09 \text{ eV} \\ \varepsilon_4 &= \varepsilon_v - 0.05 \text{ eV} \\ &\text{etc.} \end{aligned}$$

En el caso general, las funciones de onda no son cero dentro del sólido sino que decaen con algunas oscilaciones, pero en el vacío son muy parecidas a las funciones hidrogénicas (27). Los niveles de energía por su parte, que se pueden medir con experimentos de fotoemisión inversa o de fotoemisión de dos fotones (el primero puebla el nivel y el segundo fotoemite el electrón), muestran que la serie (28) es muy aproximada a los valores reales.

El hecho de que en todas las superficie metálicas el potencial tienda a ε_v con la forma $-e^2/4z$ confiere cierta universalidad a los estados de carga imagen. Estos estados aparecen en todos los casos en que el nivel de vacío coincide con un gap de la estructura de bandas, y en todos los casos las funciones de onda son muy extendidas hacia el vacío (varias constantes de red) y los autovalores de energía componen una serie Rydberg en un rango de sólo un electrón volt del nivel de vacío.

Generalización a un sólido tridimensional con superficie

Existen básicamente dos métodos para resolver la ecuación de Schrödinger de N electrones interactuantes: el método de Hartree-Fock y el método de la funcional densidad.

Casi todos los cálculos modernos utilizan el método de la funcional densidad resolviendo las ecuaciones de Kohn y Sham (K-S). Este método se basa en que la energía del estado fundamental es una funcional de la densidad electrónica, y en que minimizando esta funcional se llega a la energía y a la densidad que adopta el gas de electrones en el estado fundamental.

En el esquema de cálculo de K-S se comienza proponiendo una densidad

electrónica de prueba $n(\vec{r})$; se construye luego el potencial efectivo:

$$V_{eff}[n(\vec{r})] = \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + V_{xc}[n(\vec{r})] - \sum_i^{iones} \frac{Ze^2}{|\vec{r} - \vec{R}_i|}$$

y se resuelven los N primeros autoestados de la ecuación de Schrödinger:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V_{eff}[n(\vec{r})] \right\} \phi_n(\vec{r}) = \varepsilon_n \phi_n(\vec{r}) \quad (29)$$

con estos estados se construye una nueva densidad:

$$n(\vec{r}) = \sum_{n=1}^N |\phi_n(\vec{r})|^2$$

y se procede de nuevo desde el principio. Cuando se logra autoconsistencia se obtienen la densidad electrónica y la energía del estado fundamental a través de:

$$\begin{aligned} E_{GS} = & \sum_{n=1}^N \langle \phi_n | -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 | \phi_n \rangle + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' \\ & + \int n(\vec{r}) V_{xc}[n(\vec{r})] d^3r - \sum_i^{iones} Ze^2 \int \frac{n(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{R}_i|} d^3r \end{aligned}$$

Z y \vec{R}_i son la carga y las posiciones de los núcleos, y V_{xc} es un potencial desconocido que contiene las contribuciones de correlación e intercambio. En general se adopta la aproximación de densidad local (LDA) que significa tomar en el punto \vec{r} el potencial de intercambio y correlación correspondiente a un gas de electrones de densidad uniforme igual a $n(\vec{r})$. Esta aproximación, que es exacta para un gas homogéneo, funciona mejor cuanto más suave es la densidad electrónica, y por lo tanto resulta una muy buena aproximación en metales, buena en semiconductores, aceptable en moléculas y pobre en átomos.

Si se incorpora la repulsión coulombiana entre los núcleos se tiene la energía del sistema completo y se pueden estudiar problemas de relajación, reconstrucción y adsorción. Variando de manera sistemática las posiciones de los núcleos involucrados en el problema se obtiene la dependencia de la energía con esas posiciones y se pueden encontrar la o las posiciones que

minimizan la energía. Estos cálculos dan como subproducto las frecuencias de los modos vibracionales asociados al movimiento de esos núcleos.

A pesar que en el método de la funcional densidad tanto los orbitales ϕ_n como los autovalores ε_n son simples entes matemáticos carentes de significado físico, es costumbre generalizada interpretarlos como los orbitales y energías de los N electrones del sistema.

La simetría de traslación paralela a la superficie de la configuración de los núcleos causa que la densidad electrónica sea también periódica y con ella el potencial efectivo de la ecuación (29). Luego, si $V_{eff}(\vec{r} + \vec{s}) = V_{eff}(\vec{r})$, siendo \vec{s} un vector cualquiera de la red de Bravais $2d$, se demuestra fácilmente que los orbitales ϕ_n satisfacen una condición de Bloch $2d$:

$$\phi_n(\vec{r} + \vec{s}) = e^{i\vec{k}_{\parallel} \cdot \vec{s}} \phi_n(\vec{r})$$

Y, al igual que en el caso $3d$, el vector \vec{k}_{\parallel} se utiliza como índice para identificar los estados.

Hay dos regiones del espacio donde el potencial $V_{eff}(\vec{r})$ adquiere formas conocidas, para las que en principio se conocen las soluciones de la ecuación de Schrödinger. Una es la región del vacío, donde $V_{eff}(\vec{r})$ toma un valor constante, y la otra es la región del interior del sólido, donde $V_{eff}(\vec{r}) = V_{eff}^{sol}(\vec{r})$, siendo $V_{eff}^{sol}(\vec{r})$ el potencial periódico en las tres direcciones del sólido sin superficies. En la región del vacío $\phi_{\vec{k}_{\parallel}}(\vec{r}) \rightarrow 0$ exponencialmente (si $\varepsilon(\vec{k}_{\parallel}) < \varepsilon_v$), en tanto que en el interior del sólido $\phi_{\vec{k}_{\parallel}}(\vec{r})$ podrá escribirse como combinación lineal de las soluciones del sólido sin superficies con la misma energía y con las mismas propiedades de transformación ante traslaciones paralelas al plano de la superficie. Es decir que se podrá poner como una superposición de ondas de Bloch con vectores de onda $\vec{k} = \vec{k}_{\parallel} \pm k_{\perp}^{sol} \hat{z}$ con k_{\perp}^{sol} tal que $\varepsilon^{sol}(\vec{k}_{\parallel} \pm k_{\perp}^{sol} \hat{z}) = \varepsilon$, siendo $\varepsilon^{sol}(\vec{k})$ la relación de dispersión del sólido sin superficies. De manera que con argumentos bien generales se pueden conocer las formas de la función de onda a ambos lados de la superficie. La forma de $\phi_{\vec{k}_{\parallel}}(\vec{r})$ en la superficie propiamente dicha dependerá de la forma del potencial en esa región. A un estado con estas características se lo llama un "estado de volumen", pues el electrón puede propagarse por todo el sólido. Nótese que si bien k_{\perp} ha dejado de ser un buen número cuántico debido a la pérdida de la periodicidad normal a la superficie, todavía sigue determinando las propiedades de estos estados en una parte importante del espacio. Por esta razón, para estos estados, k_{\perp} es considerado un *pseudo* número cuántico.

Al graficar $\varepsilon(\vec{k}_{\parallel})$ para \vec{k}_{\parallel} en alguna dirección dentro de la primera zona de Brillouin $2d$ se obtiene algo como el gráfico de la figura 51.

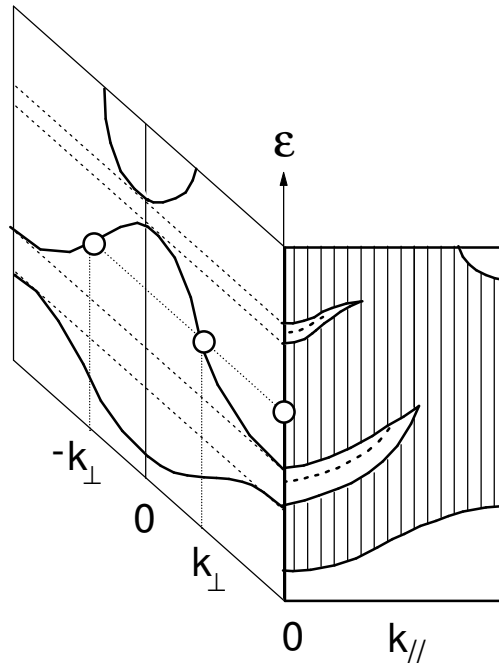


Figure 51: Proyección de las bandas del sólido en la superficie.

La característica más notable es que para cada \vec{k}_{\parallel} hay un espectro continuo de energías. Este continuo corresponde a los estados de volumen y se obtiene dibujando para cada \vec{k}_{\parallel} todas las energías que resultan de variar k_{\perp} en $\varepsilon^{sol}(\vec{k}_{\parallel}, k_{\perp})$ desde cero hasta el borde de la primera zona de Brillouin ($3d$). Las curvas de dispersión $\varepsilon^{sol}(\vec{0}, k_{\perp})$ que se muestran en la parte izquierda de la figura permiten visualizar los *pseudo* números cuánticos k_{\perp} que se asocian a cada estado de volumen con $\vec{k}_{\parallel} = 0$.

Los gaps que interrumpen el espectro continuo corresponden a ventanas de energía para las cuales no existen condiciones de propagación en el sólido con ese \vec{k}_{\parallel} , y en ellos es posible encontrar soluciones con las características de estados de superficie. La figura 1 muestra dos bandas correspondientes a estados de superficie, una de las cuales penetra en el espectro continuo; en este caso la solución deja de ser un estado de superficie puro y se transforma

en una "resonancia de superficie", que es un estado mezcla de estado de superficie con estado de volumen (de la misma energía) que se propaga por todo el sólido y que en la superficie tiene una amplitud anormalmente grande.

Las partes continuas del espectro de energía de la figura 1 son referidas generalmente como "proyección de las bandas del sólido en la superficie".

Otra forma muy utilizada de presentar los resultados del cálculo es través de la densidad de estados (DOS):

$$n(\varepsilon) = \sum_{\vec{k}_{\parallel}} \delta[\varepsilon - \varepsilon(\vec{k}_{\parallel})]$$

que cuenta cuantos estados hay con energía ε . Existen otras dos densidades de estados que aportan importante información adicional. Una es la DOS-*local*, que se define como:

$$n(\varepsilon, \vec{r}) = \sum_{\vec{k}_{\parallel}} \delta[\varepsilon - \varepsilon(\vec{k}_{\parallel})] |\phi_{\vec{k}_{\parallel}}(\vec{r})|^2$$

que permite ver en que región del espectro de energía contribuyen los electrones que orbitan en el elemento de volumen d^3r alrededor de \vec{r} . Esta definición se puede generalizar a toda una celda de WS o a un plano de átomos y es muy usada para ver como cambia la DOS cerca de la superficie.

La otra densidad de estados es la llamada DOS-*parcial*, que se define como:

$$n_{s,p,d,\dots}(\varepsilon) = \sum_{\vec{k}_{\parallel}} \delta[\varepsilon - \varepsilon(\vec{k}_{\parallel})] |\langle \phi_{s,p,d,\dots} | \phi_{\vec{k}_{\parallel}} \rangle|^2$$

que permite ver en que región del espectro de energía contribuyen los electrones con caracter s , p , d , etc.

Esquemas de cálculo

Casi todos los cálculos con las ecuaciones de K-S se realizan con un modelo de sólido infinito en las dos direcciones paralelas a la superficie y finito en la dirección perpendicular. El espesor mínimo del sólido debe ser tal que no se superpongan las funciones de onda de los estados de superficie de ambas caras. Otro criterio, en general consistente con el anterior, es que la DOS proyectada en el plano central sea similar a la DOS proyectada en un plano equivalente en un cálculo del sólido sin superficies. Típicamente se utilizan entre 5 y 11 capas.

La estrategia general para resolver las ecuaciones de K-S es desarrollar las soluciones en una base conocida:

$$\phi_\alpha(\vec{r}) = \sum_i c_{i,\alpha} \chi_i(\vec{r})$$

lo que transforma el problema en una ecuación matricial de autovectores (los coeficientes $c_{i,\alpha}$) y autovalores (las energías ε_α). En el método LAPW (Linearized Augmented Plane Wave), muy difundido en física del estado sólido, se distinguen distintas regiones del espacio y se usan bases específicas en cada región. En el caso de un sólido finito en la dirección z el cálculo LAPW se implementa de la siguiente manera. Se divide el espacio en tres tipos de regiones: la de los intersticiales (región *I*), donde el potencial varía suavemente, la de las esferas alrededor de los átomos (región *II*), donde el potencial varía fuertemente, y la del vacío (región *III*), donde el potencial se va a un valor constante. $\phi_{\vec{k}_\parallel}^I(\vec{r})$ se expande en cada región de la siguiente manera. En los intersticiales se usa:

$$\begin{aligned} \phi_{\vec{k}_\parallel}^I(\vec{r}) &= \sum_{\vec{g}} \sum_{n=0}^{\infty} c_{\vec{g},n}(\vec{k}_\parallel) e^{i(\vec{k}_\parallel + \vec{g})\vec{r}_\parallel} \cos\left(2\pi n \frac{z}{D}\right) \\ &= \sum_{\vec{g}} \sum_{n=0}^{\infty} c_{\vec{g},n}(\vec{k}_\parallel) e^{i(\vec{k}_\parallel + \vec{g})\vec{r}_\parallel} \sin\left(2\pi(n + 1/2) \frac{z}{D}\right) \end{aligned}$$

donde la primera expansión corresponde a las funciones de onda que son pares ante reflexión en el plano central y la segunda a las funciones de onda impares; el $1/2$ en el argumento del sin se usa para que $\phi_{\vec{k}_\parallel}^I(\vec{r})$ no tenga un nodo en $z = \pm D/2$.

En el interior de las esferas se usa:

$$\phi_{\vec{k}_\parallel}^{II(\alpha)}(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \left[A_{lm}^{(\alpha)}(\vec{k}_\parallel) u_l^{(\alpha)}(r; \varepsilon_L) + B_{lm}^{(\alpha)}(\vec{k}_\parallel) \frac{du_l^{(\alpha)}}{d\varepsilon}(r; \varepsilon_L) \right] Y_{lm}^{(\alpha)}(\hat{\Omega})$$

donde el índice α identifica las esferas y donde las funciones u_l son soluciones de la ecuación radial:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} + V_{eff}(r) - \varepsilon_L \right\} u_l(r) = 0$$

con el potencial promediado convenientemente para que sea esféricamente simétrico.

En el vacío se usa:

$$\phi_{\vec{k}_{\parallel}}^{III(i)}(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} \left[A_{\vec{g}}^{(i)}(\vec{k}_{\parallel}) u_{\vec{k}_{\parallel}+\vec{g}}^{(i)}(z; \varepsilon_v) + B_{\vec{g}}^{(i)}(\vec{k}_{\parallel}) \frac{du_{\vec{k}_{\parallel}+\vec{g}}^{(i)}(z; \varepsilon_v)}{dz} \right] e^{i(\vec{k}_{\parallel}+\vec{g})\vec{r}_{\parallel}}$$

donde $i = 1, 2$ indica una de las dos regiones de vacío y donde las funciones $u_{\vec{k}_{\parallel}+\vec{g}}$ son soluciones de la ecuación:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} + V_{eff}(z) - \left(\varepsilon_v - \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k}_{\parallel} + \vec{g}|^2 \right) \right\} u_{\vec{k}_{\parallel}+\vec{g}}(z) = 0$$

con el potencial promediado convenientemente para que dependa solamente de la coordenada z .

Los coeficientes (A_{lm}, B_{lm}) y $(A_{\vec{g}}, B_{\vec{g}})$ se utilizan para empalmar $\phi_{\vec{k}_{\parallel}}^{II}$ y $\phi_{\vec{k}_{\parallel}}^{III}$ y sus derivadas con $\phi_{\vec{k}_{\parallel}}^I$ y su derivada, respectivamente. Por lo que los únicos coeficientes a determinar son los $c_{\vec{g},n}$, los que se obtienen resolviendo las ecuaciones de K-S. Repitiendo esta operación para todos los \vec{k}_{\parallel} ocupados se obtienen la densidad electrónica y la energía del estado fundamental.

Nótese que los promedios esférico y lateral de $V_{eff}(\vec{r})$ en las zonas *II* y *III* se realizan sólo a los fines de definir las bases en esas zonas. Definidas las bases los coeficientes (A_{lm}, B_{lm}) y $(A_{\vec{g}}, B_{\vec{g}})$ quedarán expresados en términos de los coeficientes $c_{\vec{g},n}$ y éstos se obtendrán resolviendo las ecuaciones de K-S con el potencial $V_{eff}(\vec{r})$ completo. Es por ello que el método se suele llamar "full potential LAPW".

Obviamente las sumas sobre los \vec{g} 's, los n 's y los l 's deben cortarse en algún valor máximo, y también resulta necesario discretizar el continuo de vectores \vec{k}_{\parallel} . Tanto los valores de *cut-off* de las sumas como el número de puntos \vec{k}_{\parallel} que se tome para calcular $n(\vec{r})$ y E_{GS} son parámetros variacionales, en el sentido que cuanto mayores sean mejor es el cálculo.

Por el contrario, ni el radio de las esferas, ni el límite de la región del vacío ($\pm D/2$), ni las energías ε_L y ε_v son parámetros variacionales. Todo el cálculo está basado en que los resultados no dependan sensiblemente de los valores de estos parámetros, lo que, afortunadamente, en general ocurre. El radio de las esferas está ligado a los valores de *cut-off* de las sumas sobre \vec{g} y n , pues un radio pequeño implica en general valores de *cut-off* grandes. Por su parte las energías ε_L y ε_v deberían estar más o menos en el centro de la banda $\varepsilon(\vec{k}_{\parallel})$. Si los valores propuestos inicialmente cayeran fuera de

la banda, se deben proponer nuevos valores y repetir el cálculo. En general una iteración basta para satisfacer este criterio.

Apéndice: Pseudopotenciales

El potencial que ve el electrón en las cercanías de los sitios de la red es muy fuerte y está lejos de ser un potencial que pueda ser considerado una perturbación pequeña. El hecho de que se puedan analizar exitosamente ciertos aspectos de la estructura electrónica usando un potencial periódico que es una perturbación pequeña se debe a la compensación de algunos efectos que se contraponen.

En las cercanías de los sitios de la red la función de onda de un electrón de la banda de valencia tiene fuertes oscilaciones. Ello se debe a dos causas independientes: por un lado al fuerte aumento de la energía cinética del electrón en esa zona (recordar que la energía cinética está ligada a las variaciones de la función de onda), y por otro lado a la necesidad de que la función de onda sea ortogonal a las funciones de onda de los electrones de *core*. La descripción de estas oscilaciones de la función de onda en las cercanías de los sitios de la red es muy costosa en términos de ondas planas. Esto llevó al uso de bases compuestas por “ondas planas aumentadas” y luego al uso de “pseudopotenciales”.

La idea del uso de pseudopotenciales es la siguiente. Si $|\phi_{\vec{k}}(\vec{r})\rangle$ es un estado de la banda de valencia con autovalor de energía $\varepsilon(\vec{k})$, construimos un estado:

$$|\phi_{\vec{k}}^{PS}\rangle = |\phi_{\vec{k}}\rangle + \sum_c \langle \phi_c | \phi_{\vec{k}}^{PS} \rangle |\phi_c\rangle$$

Luego escribimos la ecuación de Schrödinger que satisface $|\phi_{\vec{k}}\rangle$ en términos de $|\phi_{\vec{k}}^{PS}\rangle$:

$$H \left[|\phi_{\vec{k}}^{PS}\rangle - \sum_c \langle \phi_c | \phi_{\vec{k}}^{PS} \rangle \varepsilon_c |\phi_c\rangle \right] = \varepsilon(\vec{k}) \left[|\phi_{\vec{k}}^{PS}\rangle - \sum_c \langle \phi_c | \phi_{\vec{k}}^{PS} \rangle |\phi_c\rangle \right]$$

y agrupando términos se obtiene que $|\phi_{\vec{k}}^{PS}\rangle$ es solución de una ecuación de

Schrödinger con autovalor $\varepsilon(\vec{k})$:

$$\left[H + \sum_c (\varepsilon(\vec{k}) - \varepsilon_c) |\phi_c\rangle \langle \phi_c| \right] |\phi_{\vec{k}}^{PS}\rangle = \varepsilon(\vec{k}) |\phi_{\vec{k}}^{PS}\rangle$$

con tal que se use el pseudopotencial:

$$V^{PS} = V + \sum_c (\varepsilon(\vec{k}) - \varepsilon_c) |\phi_c\rangle \langle \phi_c|$$

Nótese por un lado que V^{PS} es un potencial no-local:

$$\langle \vec{r} | V^{PS} | \psi \rangle = V(\vec{r})\psi(\vec{r}) + \sum_c (\varepsilon(\vec{k}) - \varepsilon_c) \phi_c(\vec{r}) \int d^3r' \phi_c^*(\vec{r}')\psi(\vec{r}')$$

y por otro que la excursión negativa de V en las cercanías de los sitios de la red tiende a ser compensada por una excursión positiva del segundo término de V^{PS} en esa zona: $\int_{r \leq r_c} d^3r V(\vec{r}) |\psi(\vec{r})|^2$ es negativo mientras que $\sum_c (\varepsilon(\vec{k}) - \varepsilon_c) \left| \int d^3r' \phi_c^*(\vec{r}')\psi(\vec{r}') \right|^2$ es positivo.

De manera que el pseudopotencial V^{PS} tiende a ser más suave que el potencial V y por lo tanto debería ser más fácil encontrar $\varepsilon(\vec{k})$ a través de la ecuación de Schrödinger para $|\phi_{\vec{k}}^{PS}(\vec{r})\rangle$ que a través de la ecuación para $|\phi_{\vec{k}}(\vec{r})\rangle$.

Nótese también que si uno resuelve la ecuación de Schrödinger con el pseudopotencial, en principio, además de $\varepsilon(\vec{k})$, también puede obtener la “verdadera” función de onda a través de:

$$\phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \phi_{\vec{k}}^{PS}(\vec{r}) - \sum_c \langle \phi_c | \phi_{\vec{k}}^{PS} \rangle \phi_c(\vec{r})$$

Se ve que en los intersticiales $\phi_{\vec{k}} \approx \phi_{\vec{k}}^{PS}$, y que en las cercanías de los sitios de la red $\phi_{\vec{k}}$ y $\phi_{\vec{k}}^{PS}$ difieren precisamente en las oscilaciones que $\phi_{\vec{k}}$ posee y $\phi_{\vec{k}}^{PS}$ no.

Angostamiento de bandas y corrimiento de niveles en la superficie

En la figura 52 se muestran las densidades de estados (DOS) totales y proyectadas sobre distintos planos paralelos a la superficie calculadas para Ni(100) y Cu(100). En ambos casos el cálculo se realizó considerando 9 planos (100) separados a la distancia en que se encuentran en el volumen. Como en toda la serie de metales de transición, las DOS's presentan una banda de 4-5 eV de ancho, derivada de estados electrónicos tipo *d*, superpuesta a una banda de electrón casi libre, derivada de orbitales tipo *s* y *p*. En el caso del Ni la banda *d* es atravesada por el nivel de Fermi y está incompleta; en el caso del Cu la banda *d* está completa y a unos 2 eV por debajo del nivel de Fermi.

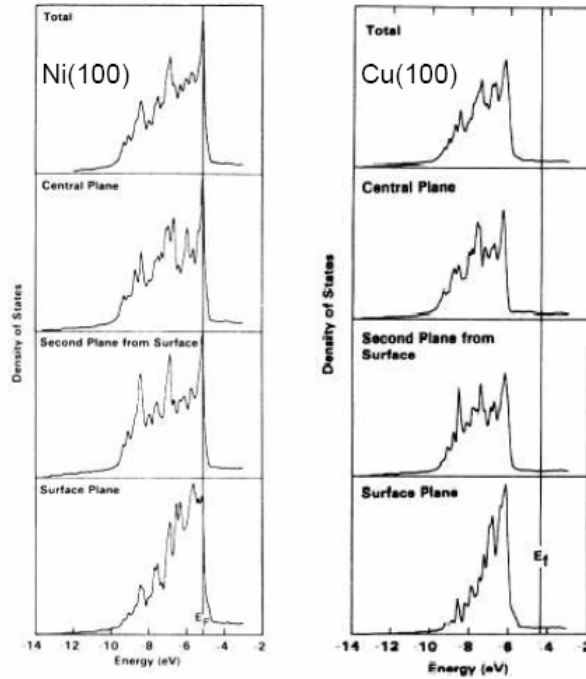


Figure 52: Densidades de estados totales (panel superior) y proyectadas sobre distintos planos paralelos a la superficie en Ni(100) y Cu(100).

El punto de interés para física de superficies es el angostamiento de la banda *d* en las DOS's proyectadas sobre el plano de la superficie. Las DOS's proyectadas sobre el plano subsuperficial tienen algunas diferencias con las DOS's

proyectadas sobre el plano central, pero la mayor diferencia se da en el plano superficial, en particular se observa un apreciable angostamiento de la banda d , la que para conservar el área (5 estados/átomo/proyección de spin) se vuelve más intensa. Este angostamiento, que ocurre en la superficie de casi todos los materiales, es una consecuencia de la pérdida de coordinación de los átomos de la superficie.

La relación directa que existe entre pérdida de coordinación y angostamiento de banda se puede visualizar con ayuda de un cálculo simple de "tight-binding". Si designamos con ϕ_l el estado de la base localizado en el sitio l , podemos definir una DOS proyectada sobre ese sitio como:

$$\rho_l(\varepsilon) = \sum_i \delta(\varepsilon - \varepsilon_i) |\langle l | \psi_i \rangle|^2 = \langle l | \sum_i |\psi_i\rangle \delta(\varepsilon - \varepsilon_i) \langle \psi_i | l \rangle$$

Una forma de caracterizar la distribución $\rho_l(\varepsilon)$ es calcular sus distintos momentos. En particular el primer momento dará el valor medio (baricentro), y el segundo el ancho cuadrático medio.

Comenzando con el valor medio, se obtiene rápidamente que:

$$\bar{\varepsilon}_l = \int_{-\infty}^{\infty} \rho_l(\varepsilon) \varepsilon d\varepsilon = \langle l | \sum_i |\psi_i\rangle \varepsilon_i \langle \psi_i | l \rangle = \langle l | H | l \rangle = \varepsilon_{at} + \alpha$$

donde ε_{at} es el autovalor de energía atómico y α la corrección de la energía del sitio por los potenciales vecinos.

Para el segundo momento resulta:

$$\sigma_l^2 = \int_{-\infty}^{\infty} \rho_l(\varepsilon) (\varepsilon - \bar{\varepsilon}_l)^2 d\varepsilon = \int_{-\infty}^{\infty} \rho_l(\varepsilon) \varepsilon^2 d\varepsilon - (\bar{\varepsilon}_l)^2 = \langle l | H^2 | l \rangle - (\varepsilon_{at} + \alpha)^2$$

Usamos ahora que si bien el conjunto de funciones ϕ_l no es una base completa está muy cerca de serlo, por lo tanto $\sum_{l'} |l'\rangle \langle l'| \approx I$. Luego, usando esta expresión del operador identidad en la ecuación anterior se obtiene:

$$\sigma_l^2 \approx \langle l | H \left\{ \sum_{l'} |l'\rangle \langle l'| \right\} H | l \rangle - (\varepsilon_{at} + \alpha)^2 = \sum_{l'} \langle l | H | l' \rangle \langle l' | H | l \rangle - (\varepsilon_{at} + \alpha)^2$$

y en la aproximación de tight-binding la suma se restringe sólo a $l' = l$, en cuyo caso el elemento de matriz es $\varepsilon_{at} + \alpha$, y l' primer vecino de l , en cuyo caso el elemento de matriz es la integral de hopping. Resulta entonces:

$$\sigma_l^2 \approx Z_l h^2$$

que muestra que el ancho de la DOS local escala como la raíz cuadrada del número de coordinación del sitio.

Analizaremos ahora una consecuencia importante que tiene el angostamiento de las bandas en la superficie, particularmente visible en la serie de metales de transición. La figura 53 a) ilustra la situación que se presenta al inicio de la serie, donde las bandas d están menos que semillenas.

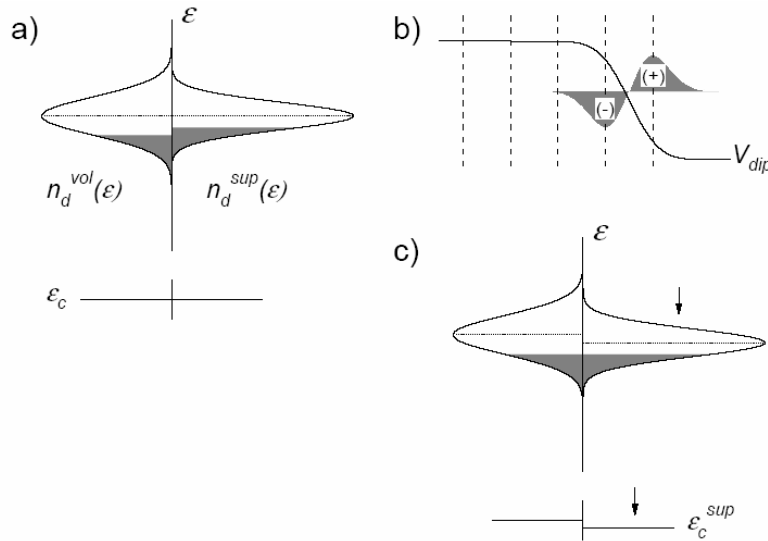


Figure 53: (a) Densidades de estados proyectadas sobre un plano del interior (izquierda) y sobre el plano superficial (derecha). (b) Capa dipolar y potencial asociado. (c) Situación de equilibrio con corrimiento de los niveles.

A la izquierda estaría la DOS proyectada en planos del volumen (consideradas todas idénticas) y a la derecha la DOS proyectada en el plano de la superficie, más angosta y más "intensa" para mantener constante el área. Si contamos cuantos electrones hay en cada plano y llenamos los niveles comenzando desde el de menor energía resulta claro que, debido al menor ancho, la DOS del plano de la superficie tendrá un nivel de Fermi por encima del que resulta en el volumen. Esta situación corresponde a mantener cada plano eléctricamente neutro, pero es claramente una situación de no equilibrio termodinámico; tan pronto se deje que los electrones evolucionen libremente comenzará una transferencia de carga de la superficie hacia el sólido. Esta transferencia rompe la neutralidad eléctrica de los planos: el sólido comienza a cargarse

negativamente y la superficie positivamente, generándose una capa dipolar tal como se muestra en la figura 53 b). La aparición de esta capa a su vez genera un potencial dipolar que (se suma al potencial periódico y) "baja" los niveles de energía de la superficie relativos a los del sólido; a medida que crece este potencial se va reduciendo la transferencia de carga y eventualmente se alcanza la situación de equilibrio termodinámico cuando los niveles de Fermi en la superficie y el sólido se han igualado, tal como se ilustra en la figura 53 c). Algo totalmente similar ocurre en las superficies de los materiales del final de la serie de metales de transición, sólo que el flujo de carga es en la otra dirección y por lo tanto, en la situación de equilibrio la superficie queda cargada negativamente.

Para hacer una estimación de cuanto es la carga transferida podemos volver a la figura 53 y considerar distribuciones de carga positiva y negativa constantes, n_p y n_e , de anchos d_p y d_e , respectivamente. En esta aproximación la ecuación de Poisson que define el potencial dipolar se escribe:

$$\begin{aligned} \frac{d^2V}{dz^2} &= 0 & z < -d_e \\ &= -4\pi en_e & -d_e < z < 0 \\ &= 4\pi en_p & 0 < z < d_p \\ &= 0 & d_p < z \end{aligned}$$

cuya solución es:

$$\begin{aligned} V(z) &= V(-\infty) & z < -d_e \\ &= V(-\infty) - 2\pi en_e(z + d_e)^2 & -d_e < z < 0 \\ &= V(\infty) + 2\pi en_p(z - d_p)^2 & 0 < z < d_p \\ &= V(\infty) & d_p < z \end{aligned}$$

La condición de neutralidad de carga, $n_p d_p = n_e d_e$, garantiza la continuidad de dV/dz en $z = 0$. La continuidad de V en $z = 0$, por su parte, permite determinar el salto de potencial causado por la capa dipolar:

$$V(-\infty) - V(\infty) = 2\pi en_p d_p (d_e + d_p)$$

Para determinar el orden de magnitud de n_p tomamos d_p del orden de una constante de red, d_e del orden de la distancia de apantallamiento, que típicamente es también del orden de una constante de red, y el salto de potencial del orden de algunos cientos de meV (ver más abajo). Con estos

valores resulta $n_p \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$; comparando esta densidad de carga con las densidades atómicas típicas en metales ($5 - 10 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$), surge que las transferencias de carga son muy pequeñas, del orden de sólo una centésima de electrón por átomo.

El potencial dipolar causado por el angostamiento de las bandas en la superficie se suma al potencial dipolar causado por la redistribución de los electrones hacia el vacío, reduciéndolo o aumentándolo según que la banda d esté menos o más que semillena. Sin embargo, debe notarse que la capa dipolar debida al "volcado" de los electrones hacia el vacío es mucho mayor (casi 100 veces) que la debida al angostamiento de las bandas, y por lo tanto este último efecto hace una contribución muy pequeña a la función trabajo de la superficie.

El angostamiento de las bandas en la superficie es relativamente fácil de calcular pero no de medir; esto último requeriría poder separar en un experimento de fotoemisión de la banda de valencia los electrones emitidos del plano de la superficie de aquellos emitidos de planos subsuperficiales, cosa que no es posible. Tampoco es posible medir la carga que se transfiere en una u otra dirección. La única manifestación medible resulta ser el corrimiento de energía de los niveles internos de los átomos de la primera capa respecto de los niveles de los átomos de las otras capas ocasionado por el potencial dipolar. Siendo estos niveles de energía discretos, y por lo tanto muy angostos, en un experimento de fotoemisión con suficiente resolución y con suficiente sensibilidad a la superficie es posible observar sendos picos correspondientes a fotoelectrones de átomos de la superficie y del volumen. Los corrimientos que se han observado son efectivamente en las direcciones que predice el análisis anterior y típicamente son de algunos cientos de meV, como se ha asumido más arriba para estimar la magnitud de la carga dipolar.

Doblado de bandas en la superficie de un semiconductor

En las superficies de semiconductores se observa el mismo fenómeno de angostamiento de bandas derivado de la pérdida de coordinación que se da en las superficies metálicas. Sin embargo, en las superficies de semiconductores se da otro fenómeno de consecuencias más importantes : la existencia de una alta densidad de estados de DB's en el gap.

La figura 54 muestra el caso de la superficie GaP(110). La DOS del panel superior, que corresponde a la proyección sobre el sexto plano contando desde la superficie, tiene todas las características de la DOS de un

cálculo de volumen proyectada sobre un plano (110). A $T = 0$ todos los estados con energía negativa están ocupados (banda de valencia) y los de energía positiva desocupados (banda de conducción); como es típico en un semiconductor existe un gap de energía que separa las bandas de valencia y de conducción. Las DOS's en los paneles (b) y (c) corresponden a las proyecciones sobre los planos subsuperficial y superficial, respectivamente; además de un pequeño angostamiento de las bandas por la pérdida de coordinación destaca la aparición de estados de DB's en el medio del gap.

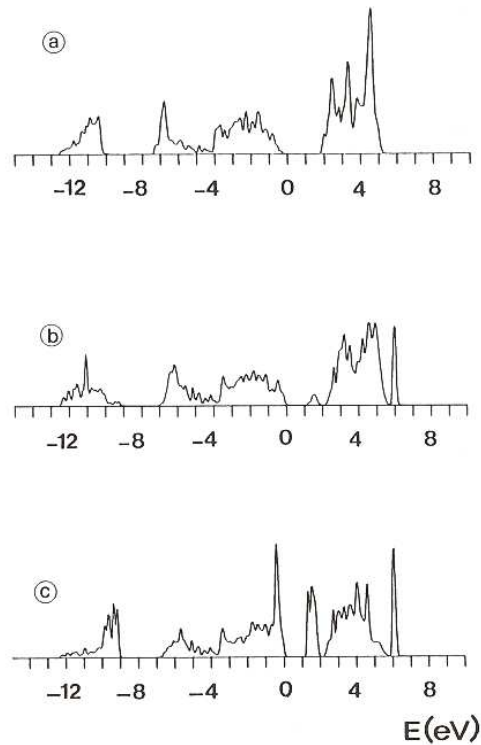


Figure 54: Densidades de estados de GaP(110) proyectadas sobre: (a) sexto plano debajo de la superficie, (b) plano subsuperficial y (c) plano de la superficie.

A cualquier temperatura distinta de cero existirán algunos electrones en la banda de conducción y en la situación de equilibrio termodinámico algunos de éstos evidentemente preferirán ocupar los estados desocupados de menor energía que existen en la región de la superficie en el centro del gap. Para

entender mejor esta situación consideremos directamente el caso de un semiconductor dopado tipo n . Similar a lo descrito en el caso del angostamiento de bandas en metales, podemos imaginar una situación inicial en la que cada plano esté eléctricamente neutro, *i.e.* donde cada plano tenga sólo los electrones de valencia de los átomos que lo componen. Luego, en el plano de la superficie estará completa toda la banda de valencia y la banda de estados de DB's existente en el gap estará ocupada hasta la mitad. En los otros planos estará completa toda la banda de valencia y a una temperatura en que todos los niveles donores estén ionizados habrá una cierta densidad de electrones en la banda de conducción. Cuando se permita la libre difusión de los electrones habrá una transferencia de electrones de conducción del volumen hacia los estados desocupados de menor energía en la superficie; esto cargará negativamente la superficie respecto del volumen, lo cual generará un potencial dipolar que, al ir subiendo la energía de los estados de la superficie respecto de los del volumen, irá deteniendo la transferencia. En el equilibrio termodinámico los niveles de Fermi en la superficie, situado en algún punto de la densidad de estados de DB's, y en el volumen, situado muy cerca del fondo de la banda de conducción, se habrán igualado. Sin embargo, la enorme diferencia entre estados disponibles en el plano de la superficie (del orden de 10^{15} cm^{-2}) y electrones de conducción en los planos de volumen (sólo $10^{11} - 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ para un dopado de $10^{17} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) le da una forma particular al problema. Hemos visto en la sección anterior que si se aproximan las densidades n_p y n_e por densidades constantes de anchos d_p y d_e , respectivamente, el salto de potencial causado por la capa dipolar es $\Delta V = 2\pi en_p d_p (d_e + d_p)$. Luego, si pensamos que todos los planos hasta una profundidad d_p se han vaciado de electrones de conducción (que han pasado a los estados desocupados en el gap en la zona de la superficie) será $n_p \sim 10^{17} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, d_e es del orden de una distancia interplanar y $e\Delta V$ del orden de alguna fracción de eV ; con estos valores se puede estimar de la ecuación anterior que $d_p \sim 100\text{-}200$ distancias interplanares.

Luego, el potencial asociado al acomodamiento de cargas en la superficie de un semiconductor dopado tipo n tendrá una forma como se muestra esquemáticamente en la figura 55(a). Todos los niveles de energía del semiconductor resultan corridos por este potencial con lo que se da la situación que se muestra en la figura 55(b), lo que se conoce como "band bending".

Toda la situación en realidad puede pensarse como la necesidad de igualar los niveles de Fermi en el interior del semiconductor, llevado cerca del fondo de la banda de conducción por el dopado, y en la superficie, "clavado" en

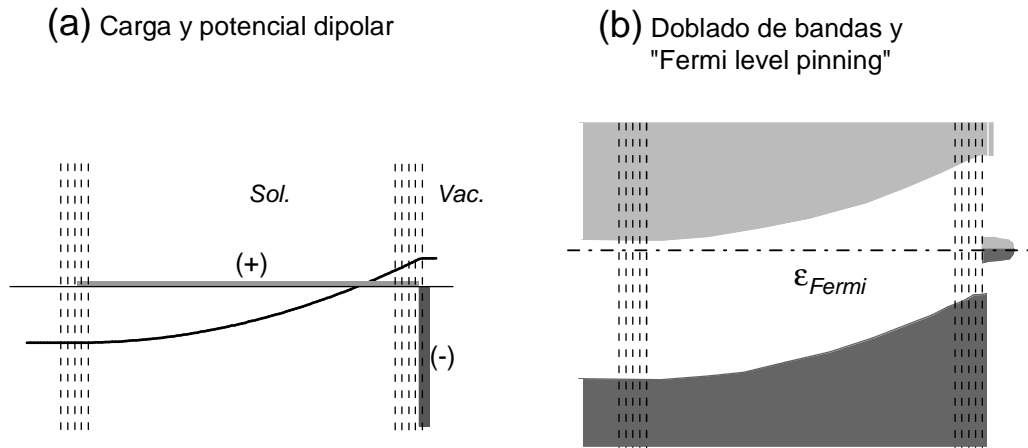


Figure 55: (a) Capa dipolar y potencial asociado en la superficie de un semiconductor. (b) Situación de equilibrio con nivel de Fermi uniforme y niveles electrónicos corridos en el potencial dipolar.

el centro del gap por los estados de DB, lo que se conoce como "Fermi level pinning".²²

El estudio de los semiconductores ocupó un rol central en el desarrollo de la física del estado sólido en los años 40-50, y algunas preguntas sobre lo que sucedería en la superficie de los mismos antecederon a la física de superficies, que como hemos dicho se desarrolló 20 años más tarde. Una de estas preguntas era si la función trabajo de la superficie, entendida como diferencia entre el nivel de vacío y el nivel de Fermi, podía cambiarse con el dopado del semiconductor, el que sabemos puede mover el nivel de Fermi desde apenas encima de la banda de valencia hasta apenas debajo de la banda de conducción. La respuesta a este interrogante es no, ya que, como acabamos de ver, la existencia de estados de DB's "clava" el nivel de Fermi en la superficie en algún punto en el centro del gap, y por lo tanto la función trabajo resulta igual a la diferencia entre el nivel de vacío y este nivel de llenado de la DOS en el gap (el cual por otro lado es prácticamente insensible al nivel de dopado).

La figura 56 muestra como la función trabajo de la superficie Si(111) se

²²Un análisis similar al anterior muestra que en un semiconductor dopado tipo *p* el doblado de las bandas es tal que los niveles de energía en la superficie resultan más ligados que en el interior.

mantiene constante en 4.85 eV en un rango de dopados de varios ordenes de magnitud.

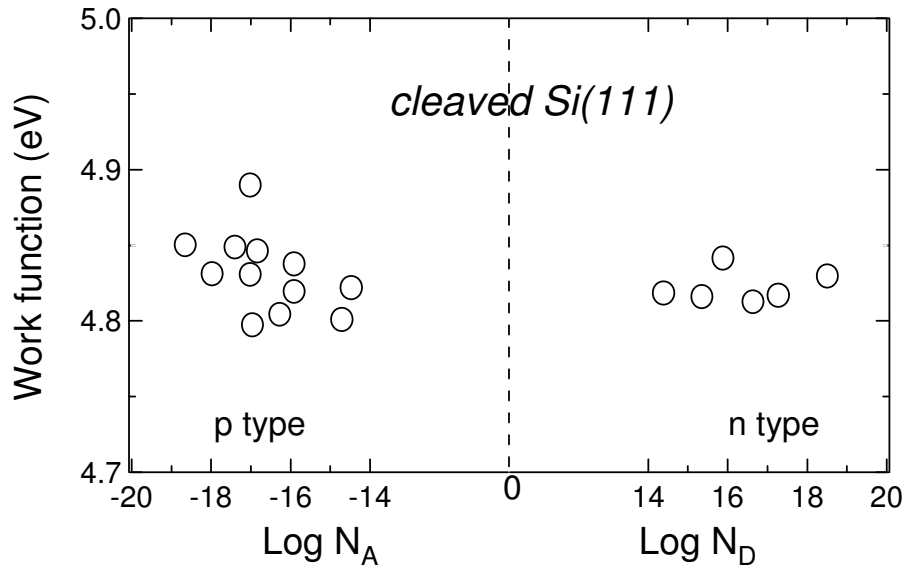


Figure 56: Función trabajo del Si(111) en función del dopado.