



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Física

Confinamiento de estados de superficie del Cu(111) en
presencia de varios tipos de defectos

por María Andrea Barral

Director de Tesis: Dra. Ana María Llois

Lugar de Trabajo: Departamento de Física, FCEyN, Universidad de Buenos Aires

Tesis presentada para optar por el título de Doctor de la Universidad de Buenos Aires en el área Ciencias Físicas

10 de diciembre de 2005

RESUMEN

En esta tesis estudiamos el comportamiento de la banda de estados de superficie Shockley en presencia de distintas nanoestructuras construídas sobre la superficie del Cu(111) y su respuesta a la presencia de adátomos.

A partir de cálculos de estructura electrónica, hicimos un estudio sistemático de la evolución de la banda Shockley dentro de corrales cuánticos y de islas en función del tamaño de los mismos. Estudiamos el confinamiento lateral de los electrones de los estados de superficie dentro de estas estructuras analizando la densidad local de estados, la estructura de bandas y las funciones de onda de los estados de superficie. Como el confinamiento encontrado es parcial, estudiamos el efecto del entorno en el despoblamiento de la banda Shockley que es una de las consecuencias del confinamiento.

También calculamos la estructura electrónica de superficies vecinales del Cu(111). Estudiamos el posible confinamiento de los electrones de los estados de superficie debido al cambio de potencial generado por los escalones. Analizamos el efecto de la hibridización entre los estados de superficie y los estados de volumen en la transición observada para un valor crítico del ángulo de corte. Esta transición se manifiesta experimentalmente en el comportamiento de la función de onda de los estados de la banda Shockley.

Por último, estudiamos el comportamiento de la banda de estados Shockley en presencia de átomos magnéticos aislados adsorbidos sobre la superficie. Calculamos la función hibridización de los orbitales d de la impureza de Co con los estados de superficie y de volumen.

Usamos un hamiltoniano parametrizado de enlaces fuertes resuelto autoconsistentemente en la aproximación de Hartree-Fock irrestricta. La parametrización de la superficie presenta un adecuado tratamiento del *spillover* existente en superficies metálicas, efecto particularmente importante cuando se estudia la estructura electrónica superficial.

Palabras clave: estados de superficie Shockley, confinamiento, estructura electrónica, corrales cuánticos, Cu(111)

SUMMARY

We studied the behavior of the Shockley surface states of Cu(111) in the presence of built-in nanostructures and isolated adatoms.

Electronic structure calculations were performed to do a systematic study of the evolution of the Shockley band confined by quantum corrals and adsorbed islands. We studied the effect of lateral confinement on the electronic density of states, band structures and wavefunctions. One of the consequences of confinement is the depopulation of the Shockley band. As the confinement is partial, we characterized the effect of the environment on this depopulation phenomena.

A careful analysis of the electronic structure for vicinal surfaces of Cu(111) was also performed. The presence of steps on the surface may produce electron confinement due to changes in the local potentials. For a critical value of the miscut angle a changing behavior of the Shockley wavefunctions has been experimentally observed. We studied the effect of hybridization between surface and bulk states as a possible source of this transition.

For systems containing adatoms, we studied the evolution of the Shockley states in the presence of isolated magnetic adatoms. We calculated hybridization functions among surface and bulk states with the d orbitals of the Co atoms adsorbed on the surface. For most of the calculations we used a parametrised tight-binding Hamiltonian self-consistently solved within the unrestricted Hartree-Fock approximation. The method used provides an appropriate description for the electronic spill over which characterizes metallic surfaces.

Keywords: Shockley surface states, confinement, electronic structure, quantum corrals, Cu(111)

Índice general

1	Introducción	8
2	Electrones en superficies cristalinas: estados de superficie	11
2.1	Concepto de estados de superficie	11
2.2	Clasificación de estados de superficie	11
2.2.1	Estados de superficie tipo Tamm	12
2.2.2	Estados de superficie tipo Shockley	14
2.3	Proyección de estados de volumen	17
2.4	Técnicas experimentales	18
2.4.1	Microscopio de barrido de efecto túnel	19
2.4.2	Espectroscopía de fotoemisión	21
3	Métodos de cálculo	26
3.1	Hamiltoniano de enlaces fuertes	27
3.1.1	Modelización de la superficie	30
3.1.2	Parámetros	31
3.1.3	Promedios en el espacio recíproco	32
3.1.4	Proceso autoconsistente	33
3.2	Cálculos de primeros principios	33
3.2.1	Teoría de la Funcional Densidad	33
3.2.2	Ecuaciones de Kohn-Sham	34
3.2.3	Aproximación de la densidad local	34
3.2.4	Método de ondas planas aumentadas	35
3.3	Resumen	37
4	Estructura electrónica de superficies	38
4.1	Cu(111)	38
4.1.1	Proyección (111) de la estructura electrónica de volumen	38
4.1.2	Origen de los estados de superficie	41
4.1.3	Parametrización del film	43
4.1.4	Características de la banda de estados Shockley	45
4.1.5	Densidad local de estados fuera de la superficie	51
4.1.6	Comparación con cálculos FP-LAPW	52
4.2	Ag(111)	53
4.3	Ni(111)	53
4.4	Resumen	56
5	Estados de superficie del Co(0001), Co(111) y de films delgados de Co sobre Cu(111)	57
5.1	Films delgados de Co sobre Cu(111)	57
5.2	Comparación de las estructuras de bandas del Co(0001), Co(111) y 2Co/Cu(111)	62
5.2.1	Bandas de volumen: Co y Cu	62

5.2.2	Estructura electrónica de superficie de Co(0001), Co(111) y 2Co/Cu(111)	63
5.3	Conclusiones	69
6	Corrales cuánticos: confinamiento de electrones de la banda Shockley	71
6.1	Corrales de Cu sobre Cu(111)	73
6.1.1	Separación crítica entre defectos	73
6.1.2	Espesor finito del sustrato	75
6.1.3	Confinamiento cuántico de los electrones de la banda Shockley	75
6.1.4	Estado de defecto	81
6.2	Corrales de Fe, Co y Ni sobre Cu(111)	84
6.3	Defectos absorbidos	85
6.4	Conclusiones	85
7	Efecto del entorno en el confinamiento: islas de Cu/Cu(111)	87
7.1	Islas de Cu sobre Cu(111) separadas por una fila de vacancias	89
7.2	Efecto del entorno sobre los estados de superficie	93
7.3	Conclusiones	97
8	Estados de superficie de superficies vecinales al Cu(111)	98
8.1	Estructura geométrica de las superficies vecinales	99
8.2	Antecedentes del problema: resultados de fotoemisión	100
8.3	Banda de estados Shockley	102
8.3.1	Corrimiento de la banda de superficie en el espacio recíproco	102
8.3.2	Corrimiento en energía de la banda de estados de superficie	103
8.4	Función de onda	105
8.5	Conclusiones	106
9	Impurezas aisladas de Co sobre Cu(111)	109
9.1	Estados de superficie sobre el Cu(111) con impurezas de Co adsorbidas	112
9.2	Hibridización de la impureza de Co	115
9.3	Conclusiones	119
10	Conclusiones finales	120
A	Autoconsistencia en el código WIEN2k	123
B	Parámetros usados en el método de enlaces fuertes	125
	Bibliografía	126

Índice de figuras

2.1	Condición de existencia para estados de superficie Tamm	14
2.2	Potencial de un cristal semi-infinito unidimensional	15
2.3	Autovalores para un modelo de dos bandas de electrones casi-libres en un cristal 1D semi-infinito	16
2.4	Continuidad de la función de onda para estado de superficie	17
2.5	Proyección de bandas de volumen para un sistema 1D	18
2.6	Proyección de bandas de volumen para un sistema metálico	18
2.7	Geometría del STM	20
2.8	Geometría del proceso de fotoemisión	22
2.9	Energética del proceso de fotoemisión	23
2.10	Cinemática del proceso de fotoemisión	24
2.11	Espectro de fotoemisión resuelta en ángula del Cu(111)	25
3.1	Geometría de super-celda	37
4.1	Zonas de Brillouin de red fcc	39
4.2	Densidades de estado total y parciales del Cu en volumen	40
4.3	Superficie de Fermi del cobre	40
4.4	Proyección de las bandas de volumen del Cu en dirección (111)	41
4.5	Proceso de formación del gap $\Gamma - L$	42
4.6	Estructura electrónica de un film de 16 capas de Cu	43
4.7	Parametrización de los orbitales s'	44
4.8	Efecto del número de capas del film sobre la energía de la banda Shockley	45
4.9	Efecto del tamaño del film en la DOS del centro del film	46
4.10	Efecto del tamaño del film en la DOS de la superficie	46
4.11	DOS sobre las distintas capas del film	47
4.12	Relación de dispersión de la banda Shockley del Cu(111)	48
4.13	Efecto del número de capas del film en la composición orbital del estado Shockley	49
4.14	Carácter orbital de la banda de estados Shockley del Cu(111)	49
4.15	Decaimiento de los estados de superficie Shockley	50
4.16	Decaimiento de la función de onda vs el espesor del film	50
4.17	Espectro dI/dV del Cu(111)	51
4.18	Contribución de estados de superficie y de estados de volumen a la LDOS en el vacío	52
4.19	Comparación entre resultados obtenidos por el método de enlaces fuertes y código WIEN2k	53
4.20	Dispersión de la banda Shockley de la Ag(111)	54
4.21	Decaimiento del estado de superficie del Cu(111) y de la Ag(111)	54
4.22	Bandas mayoritarias y minoritarias del Ni(111)	55
5.1	Esquema de islas de Co sobre Cu(111)	58
5.2	LDOS minoritaria en el vacío de 2ML Co/Cu(111)	59
5.3	LDOS minoritaria en el vacío de un film de Co(111)	60
5.4	LDOS parciales para los sistemas 2MLCo/Cu(111) y Co(111)	61

5.5	Contribuciones de distintas zonas del espacio recíproco a la LDOS minoritaria de 2MLCo/Cu(111)	61
5.6	Densidad de carga de estados de superficie	62
5.7	Bandas minoritarias de volumen para el Co y Cu	63
5.8	LDOS para el Co(0001), Co(111) y 2MLCo/Cu(111)	65
5.9	Estructura de bandas minoritaria del Co(0001), Co(111) y 2MLCo/Cu(111)	66
5.10	LDOS minoritaria en el vacío del Co(0001), Co(111) y 2MLCo/Cu(111)	68
6.1	Corral cuántico circular sobre el Cu(111)	72
6.2	Corrales cuánticos de distintas geometrías	73
6.3	Esquema de sistema con corrales	74
6.4	Acoplamiento entre estados de superficie y estados de volumen	75
6.5	Plegado de la banda de estados Shockley	76
6.6	Peso de la función de onda de los primeros estados de superficie del Cu(111) dentro de estructuras cerradas	77
6.7	Autoenergías de los electrones confinados	78
6.8	Dispersión de los estados de superficie en dirección perpendicular a los corrales	80
6.9	Dispersión de los estados de superficie en dirección paralela a los corrales	81
6.10	LDOS en el vacío para un sistema con corrales	82
6.11	Decaimiento de la amplitud de la función de onda en función del tamaño del corral	83
6.12	Comportamiento de la energía del estado de defecto versus el ancho de los corrales	84
7.1	Representación del potencial para la difusión sobre la superficie	88
7.2	Esquema de las islas de Cu sobre Cu(111)	89
7.3	Modulación espacial de las autofunciones de los estados de superficie sobre islas	90
7.4	Evolución del mínimo de la banda Shockley en función del tamaño de las islas	91
7.5	Dispersión perpendicular a los bordes de islas	93
7.6	Efecto del entorno sobre las energías de los estados de superficie sobre islas	94
7.7	Amplitud de oscilación de la energía de los estados de superficie	95
7.8	Estados de superficie de islas y de valles	96
7.9	Efecto del entorno sobre los estados de superficie de valles	96
8.1	Geometría de superficies vecinales	99
8.2	Superficies vecinales: Cu(332) y Cu(665)	99
8.3	Transición en la función de onda en función del parámetro de superred	100
8.4	Experimento de fotoemisión sobre superficies vecinales del Cu(111)	101
8.5	Proyección de las banda de volumen sobre superficies vecinales	102
8.6	Relación de dispersión del estado de superficie del Cu(332)	103
8.7	Zonas de Brillouin tridimensionales y bidimensionales	104
8.8	Relación de dispersión del estado de superficie del Cu(665)	104
8.9	Decaimiento de la función de onda en superficies vecinales	106
8.10	Localización espacial de la función de onda en Cu(332)	107
8.11	Localización espacial de la función de onda en Cu(665)	108
9.1	Espectro de conductancia diferencial sobre un átomo de Co sobre Au(111)	110
9.2	Experimento de espejismo cuántico	111
9.3	Esquema del sistema con impurezas aisladas de Co sobre Cu(111)	113
9.4	Peso de la función de onda de una estado de superficie a 2.1 Å.	115
9.5	LDOS del sistema con impurezas de Co aisladas sobre Cu(111)	116
9.6	Función de hibridización para los distintos orbitales <i>d</i> del Co con los estados de superficie y de volumen del Cu	117
9.7	Contribuciones parciales a la LDOS	118
A.1	Diagrama de flujo del WIEN2k	124

Índice de cuadros

7.1	Comparación de los corrimientos de energía de los estados de superficie sobre corrales y sobre islas	92
8.1	Corrimiento del mínimo de la banda en superficies vecinales	105
9.1	Hibridación relativa de los orbitales d del Co con los estados de volumen y de superficie calculada en el nivel de Fermi.	118
B.1	Parámetros usados en el hamiltoniano de enlaces fuertes	125

Introducción

La capacidad de construir nanoestructuras sobre superficies de cristales por técnicas de crecimiento controlado o manipulación atómica ha crecido enormemente durante las últimas décadas. Al mismo tiempo los métodos espectroscópicos que permiten estudiar diferentes propiedades y fenómenos físicos en estas estructuras también han experimentado un enorme desarrollo. Estos avances en nanotecnología han reavivado el interés en los estados de superficies.

Realmente, los estados de superficie han sido estudiado por varias décadas, pero en los años 90 se han convertido en un tema muy activo en la física de la materia condensada. La ruptura de la periodicidad que ocurre en una superficie de un cristal puede generar modificaciones locales de las propiedades electrónicas. En particular, en las superficies (111) de los metales nobles aparecen nuevos estados electrónicos conocidos como estados de superficie Shockley. La energía de los estados Shockley cae en gaps de la proyección de la estructura de bandas de volumen a lo largo de la dirección $\Gamma - L$ y sus funciones de onda están espacialmente confinadas en la dirección normal a la superficie. Su relación de dispersión es una parábola del tipo electrón libre bidimensional y como la banda está parcialmente ocupada, estos electrones forman un metal bidimensional.

Los electrones de la banda de estados Shockley han sido el centro de una enorme cantidad de trabajos teóricos y experimentales. Estos electrones juegan un rol importante en una amplia cantidad de procesos sobre superficies metálicas, que incluyen crecimiento epitaxial [1], catálisis de superficie [2], apantallamiento de defectos sobre la superficie, efectos de reconstrucción, entre otros. Una de las características más interesantes de estos electrones es su respuesta a perturbaciones causadas por defectos sobre la superficie.

Verificaciones de la existencia del gas de electrones bidimensional han podido hacerse debido a los importantes progresos logrados en el microscopio de barrido de efecto túnel (STM) con el cual es posible estudiar las propiedades físicas de los electrones en los estados de superficie en el espacio real. Usando esta técnica, se ha confirmado que los estados de superficie Shockley forman un gas bidimensional que revela los defectos de superficie dando lugar a patrones de onda superficiales [3]. El STM es una herramienta particularmente sensible a los estados de superficie Shockley ya que éstos son los estados electrónicos dominantes en la región entre la punta del STM y la superficie.

Además, con la punta del STM es posible mover átomos individualmente sobre las superficies y posicionarlos en arreglos geométricos formando estructuras cerradas a escala atómica. Estas nanoestructuras se conocen como corrales cuánticos. Cuando el tamaño de los sistemas se aproxima a dimensiones atómicas, los efectos cuánticos empiezan a jugar un papel significativo. Uno de los experimentos ícono en nanotecnología, que pone de manifiesto la naturaleza cuántica de los electrones de superficie, ha sido la fabricación de un arreglo circular de 48 átomos de hierro sobre la superficie (111) del cobre y la observación directa de oscilaciones en la densidad local de estados dentro del círculo [4]. A partir de esta experiencia, se han realizado una enorme cantidad de trabajos experimentales dedicados a estudiar el comportamiento de los electrones de superficie dentro de estructuras naturales, tales como islas o escalones como también dentro de estructuras

artificiales construídas con diferentes átomos, formas y tamaños. Alterando la forma y tamaño de las estructuras artificiales es posible afectar sus estados cuánticos. La modificación controlada de los estados cuánticos, permite manipular espines individuales, su dinámica e interacciones y puede ser de gran importancia para el desarrollo tecnológico de nanosistemas cuánticos.

Otro sorprendente experimento fue realizado por Manoharan *et al* [5] en el cual mostraron que la estructura electrónica de adátomos colocada dentro de un corral cuántico puede ser proyectada a un lugar remoto dentro del corral, mientras el adátomo permanece en su posición. Este fenómeno, conocido como espejismo cuántico, depende de la geometría del corral y de la naturaleza del sustrato y de la impureza. A pesar que en un principio este fenómeno fue asociado a corrales de formas elípticas, recientes investigaciones muestran que puede ocurrir en otras estructuras de corrales debido a la naturaleza mecánica cuántica de los electrones de superficie atrapados en los corrales. Otro fenómeno interesante revelado en los corrales cuánticos es el efecto de una impureza sobre el mar de electrones. Mucha atención ha merecido el caso de una impureza magnética sobre la superficie donde se ha observado el efecto Kondo de superficie. Además de su propia naturaleza intrigante, el efecto Kondo es un medio útil de explorar el fenómeno del espejismo cuántico.

En el entendimiento e interpretación de los resultados experimentales de fenómenos cuánticos, el modelado teórico juega un rol muy importante. A pesar de la gran cantidad de trabajos teóricos falta un completo entendimiento del comportamiento de los electrones de superficie en nanoestructuras y su respuesta a átomos. Usualmente, las contribuciones teóricas tratan de hacer interpretaciones de los experimentos de microscopio de barrido de efecto túnel o tratan de simular los efectos de los defectos sobre superficies de metales nobles suponiendo hamiltonianos modelos muy simples y parametrizándolos usando la información que se obtiene de los experimentos. Sin embargo está faltando en la literatura cálculos que incluyan la información completa de los orbitales que juegan un rol en la física del problema, que tengan en cuenta la coexistencia de estados de superficie y de estados de volumen, la naturaleza atómica de los corrales y las características completas de la banda de estados de superficie como ser su decaimiento hacia el volumen. En esta tesis se ha realizado un estudio sistemático del comportamiento de la banda de estados de superficie Shockley en presencia de distintos tipos de defectos usando un modelo teórico que contempla las variables antes mencionadas. Como las celda unidad de los sistemas estudiados incluyen un gran número de átomos, el método de cálculo elegido es un hamiltoniano de Hubbard parametrizado basado en la aproximación de uniones fuertes en la aproximación de Hartree-Fock irrestricta resuelto autoconsistentemente, con una parametrización adecuada de la superficie que tiene en cuenta el "spill over" electrónico.

Estructura de la tesis

En el capítulo 2 introducimos el concepto de estados de superficie y describimos sus características generales a partir de dos modelos unidimensionales muy simples. Además, como en este trabajo, a partir de cálculos de estructuras electrónicas, trataremos de interpretar resultados experimentales obtenidos con el microscopio de barrido de efecto túnel y por la técnica de fotoemisión resuelta en ángulo, damos una breve introducción a ambos métodos. El primero es usado para estudiar los electrones de superficie en el espacio real mientras que el segundo permite estudiar los estados de superficie en el espacio recíproco.

En el capítulo 3 presentamos los métodos de cálculo usados para estudiar estructura de bandas. Teniendo en cuenta el compromiso existente entre una descripción adecuada del comportamiento de los estados de superficie Shockley en presencia de defectos y el gran número de átomos equivalentes que ello implica dentro de la celda unidad, consideramos que el método teórico más apropiado para estudiar la estructura electrónica en estos sistemas es un hamiltoniano de enlaces fuertes. Por eso explicamos con cierto detalle la implementación de este hamiltoniano para el cálculo de las propiedades electrónicas ya que es el más utilizado en esta tesis. Además, presentamos brevemente una introducción a cálculos de primeros principios basados en la teoría de la funcional densidad. En particular el método *Full Potential-Linearized Augmented Planes Waves* ha sido usado en los casos en que las dimensiones de los sistemas lo permitían.

En el capítulo 4 mostramos que el método de enlaces fuertes es adecuado para describir estados electrónicos de superficies de metales nobles y de metales de transición, con especial énfasis en los estados de tipo Shockley. Estudiamos detenidamente la influencia de los distintos parámetros del método de cálculo en las características de la banda de superficie. Esta información es necesaria para los cálculos que realizamos en los capítulos siguientes.

En el capítulo 5 calculamos y analizamos la estructura electrónica superficial de films de Co con estructura fcc(111) y hcp(0001) y de films delgados de Co crecidos sobre un sustrato de Cu(111) con distintas geometrías. La motivación de este estudio reside en que en la literatura existían datos experimentales y teóricos contradictorios sobre los estados de superficies de estos sistemas. En este capítulo presentamos una visión unificada de los mismos y es un muy buen ejemplo de la utilidad que brindan los cálculos teóricos de estructuras de bandas para resolver ambigüedades en la interpretación de los resultados experimentales tanto espectroscópicos como de microscopía túnel.

En el capítulo 6 estudiamos el comportamiento de la banda de estados de superficie de tipo Shockley del Cu(111) dentro de corrales cuánticos formados por distintos tipos de átomos. Encontramos que la distribución espectral y espacial de los estados de superficie se modifica indicando un confinamiento parcial de los electrones de estos estados. Además encontramos que sobre los defectos se desarrolla una banda de estados con características unidimensional que presenta interacciones de largo alcance.

El capítulo 7 está dedicado al estudio de la banda Shockley en nanoestructuras naturales como son islas de Cu crecidas sobre un sustrato de Cu(111). En estos sistemas también encontramos que los electrones de la banda Shockley están lateralmente y parcialmente confinados debido a la barrera de potencial generada por los bordes de las islas, aunque el confinamiento es menor que el presentado dentro de los corrales. Como en ambos tipos de estructuras confinantes el confinamiento es parcial nos pareció importante estudiar el efecto del entorno en el comportamiento de la banda Shockley.

El capítulo 8 presenta cálculos de la estructura de bandas para superficies vecinales al Cu(111). Se ha encontrado experimentalmente que la naturaleza de la función de onda de los estados de superficie Shockley presenta una transición en función del ángulo de corte de las superficies vecinales. En este capítulo analizamos la posibilidad que esta transición se deba a la hibridización entre estados de volumen y la banda de estados de superficie, que es el mecanismo generalmente aceptado como responsable de la transición.

En el capítulo 9 estudiamos el comportamiento de la banda de estados de superficie Shockley en presencia de átomos magnéticos aislados depositados sobre la superficie del Cu(111). También calculamos la función hibridización de los distintos orbitales d de la impureza con los estados del sustrato. El interés en este cálculo surgió a partir de la manifestación directa de la resonancia Kondo sobre este tipo de sistemas obtenida a partir de experimentos usando el microscopio de efecto túnel. La principal conclusión de este cálculo es que los estados de superficie no participan significativamente en el apantallamiento de la impureza aunque son importante para sensar la resonancia Kondo.

Por último en el capítulo 10 remarcamos las conclusiones finales del trabajo.

Electrones en superficies cristalinas: estados de superficie

2.1 Concepto de estados de superficie

Un cristal es un sistema de muchos cuerpos que contiene núcleos y electrones en movimiento. Los estados de estas partículas están descritos por las soluciones de la ecuación de Schrödinger completa del sólido, que, por el momento, es imposible de resolver en forma exacta. Por lo tanto para conocer el comportamiento de los electrones en un sólido es necesario introducir una serie de aproximaciones.

Teniendo en cuenta que los electrones son mucho más livianos que los núcleos y sus velocidades mucho mayores, la primera aproximación que se realiza es la de Born-Oppenheimer [6], la cual asume que los electrones se acomodan instantáneamente a una dada posición de los núcleos. De esta forma, la parte nuclear de la ecuación total del cristal se puede separar de la parte electrónica. La ecuación de Schrödinger electrónica describe el movimiento de los electrones en el potencial fijo de los núcleos. Una segunda simplificación consiste en suponer que cada electrón se mueve en el campo promedio de los restantes, reduciendo la ecuación de Schrödinger de muchos electrones a la forma de un electrón. Estas dos simplificaciones son la base de la teoría de bandas.

Con estas aproximaciones, el espectro de energías de los electrones que se propagan dentro de un sólido cristalino periódico consiste de un número infinito de bandas de energías continuas en el espacio k que pueden estar separadas por zonas de energías prohibidas. Como consecuencia de la periodicidad tridimensional del sólido, los autoestados electrónicos quedan caracterizados por su energía y por un vector de onda de Bloch \vec{k} unívocamente definido dentro de la primera zona de Brillouin.

Sin embargo los cristales reales están limitados por superficies. Al tomar en cuenta el tamaño finito del cristal desaparece la condición de periodicidad perfecta y se producen cambios en la estructura de bandas. Una de las consecuencias más importantes de la presencia de la superficie es la aparición de niveles de energía discretos inaccesibles para los electrones del sistema infinito. Un electrón, cuya energía corresponde a uno de estos niveles discretos, está localizado espacialmente cerca de la superficie del cristal. Por esta razón a los niveles de energía localizados en zonas prohibidas se los conoce como estados de superficie.

2.2 Clasificación de estados de superficie

Los distintos métodos teóricos que se usan para estudiar las propiedades electrónicas de superficies son básicamente los usados para sistemas perfectamente periódicos en tres dimensiones pero introduciendo condiciones de contorno apropiadas. En esta sección describimos el surgimiento de

estados de superficie a partir de dos situaciones límites: en un extremo consideramos que se rompe la periodicidad de un sistema cuyos orbitales son muy localizados y en el otro que sucede lo propio en un gas de electrones casi-libres. Para esto usamos en el primer caso el método de enlaces fuertes y en el otro un modelo de electrones en presencia de un potencial débil. Cada uno de estos modelos da origen a los dos tipos de estados de superficie en los que usualmente se clasifican: estados Tamm y estados Shockley. Sin embargo, no siempre los estados de superficie caen en este esquema simple de clasificación.

2.2.1 Estados de superficie tipo Tamm

La aproximación de enlaces fuertes es muy útil cuando el movimiento de los electrones de valencia está principalmente determinado por el potencial coulombiano de los iones más cercanos. En este caso, la función de onda del cristal en la vecindad de cada átomo no será muy diferente de la función de onda atómica. Consecuentemente, una buena aproximación consiste en escribir a la función de onda del cristal como una combinación lineal de orbitales atómicos centrados en cada sitio. Aplicamos este método para calcular los estados electrónicos de una cadena lineal de N átomos.

El hamiltoniano de un electrón del sistema se escribe como:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_R \quad (2.1)$$

donde el potencial de la red V_R se construye como una superposición de N potenciales de átomos libres, $V_a(\vec{r})$, dispuestos sobre la cadena con constante de red a :

$$V_R(\vec{r}) = \sum_{n=1}^N V_a(\vec{r} - n\vec{a}) \quad (2.2)$$

Consideramos un único orbital por sitio $\phi(\vec{r})$ que obedece la ecuación de Shrödinger para un átomo aislado:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_a(\vec{r}) - E_a \right] \phi(\vec{r}) = 0 \quad (2.3)$$

con E_a igual al nivel atómico del orbital $\phi(\vec{r})$.

Para resolver la ecuación de Schrödinger escribimos la función de onda del sólido como una combinación lineal de estos $\phi(\vec{r})$ centrados en los distintos sitios:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{n=1}^N c_n \phi(\vec{r} - n\vec{a}) \quad (2.4)$$

Dentro del marco de uniones fuertes, la descripción más sencilla se obtiene considerando ortogonalidad entre las funciones de la base y únicamente interacciones a primeros vecinos. Bajo estas condiciones, sustituyendo la ecuación (2.4) en la ecuación de Schrödinger para el cristal:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_a(\vec{r}) + [V_R(\vec{r}) - V_a(\vec{r})] \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (2.5)$$

y multiplicando a izquierda por $\phi^*(\vec{r})$ e integrando en todo el espacio obtenemos la siguiente relación recursiva para los coeficientes de expansión c_n :

$$c_n(E - E_a + \alpha) + (c_{n-1} + c_{n+1})\beta = 0 \quad (2.6)$$

donde α y β están definidos a partir de:

$$\alpha = - \int \phi^*(\vec{r}) [V_R(\vec{r}) - V_a(\vec{r})] \phi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.7)$$

$$\beta = - \int \phi^*(\vec{r}) [V_R(r) - V_a(r)] \phi(\vec{r} \pm \vec{a}) d\vec{r} \quad (2.8)$$

Los elementos diagonales α , conocidos como energías de sitio, representan un desplazamiento del nivel de energía medio debido a la presencia del cristal y los elementos entre primeros vecinos β , llamados términos de salto, son los responsables del ensanchamiento de los niveles atómicos discretos en una banda de energía.

Podemos encontrar las soluciones a la ecuación de Schrödinger eligiendo:

$$c_n = A e^{in\theta} + B e^{-in\theta} \quad (2.9)$$

Reemplazando (2.9) en (2.6) se obtiene la siguiente relación de dispersión:

$$E = E_a - \alpha - 2\beta \cos \theta \quad (2.10)$$

Esta solución corresponde al problema de una cadena infinita o de volumen ya que se obtuvo teniendo en cuenta únicamente la relación de recursión (2.6) que es apropiada para todos los sitios de la cadena sólo cuando se imponen condiciones periódicas de contorno. En este caso, los niveles de energía del sistema se distribuyen en una banda de ancho 4β centrada en E_a con bordes de banda en $E_{min} = E_a - \alpha - 2\beta$ y $E_{max} = E_a - \alpha + 2\beta$.

Si la cadena lineal no está unida por sus extremos formando un anillo, la ecuación (2.6) no es válida para los átomos de los extremos. Los coeficientes de expansión de los átomos de la superficie, indexados como $n = 1$ y $n = N$ satisfacen las siguientes ecuaciones:

$$c_1(E - E_0 + \alpha') + c_2\beta = 0 \quad (2.11a)$$

$$c_N(E - E_0 + \alpha') + c_{N-1}\beta = 0 \quad (2.11b)$$

Las perturbaciones introducidas en los átomos $n = 1$ y N al crear las superficies, las representamos cambiando la energía de sitio α por α' para esos átomos.

Si N es muy grande, podemos aislar los extremos de la cadena y considerar únicamente la perturbación en $n = 1$. En esta situación, podemos reemplazar la ecuación (2.11b) por:

$$c_{N+1} = 0 \quad (2.12)$$

que implica que el efecto de la superficie es despreciable en $n = N$. Imponiendo (2.12) en (2.9) se obtiene:

$$c_n = \frac{A}{\sin[(N+1)\theta]} \sin[(N+1-n)\theta]; \quad n = 1, 2, \dots, N \quad (2.13)$$

Aún nos falta usar la condición de contorno sobre la superficie. Reemplazando (2.13) en (2.11a) y usando (2.10) se llega a la ecuación:

$$\frac{\alpha' - \alpha}{\beta} = \frac{\sin(N+1)\theta}{\sin N\theta} \quad (2.14)$$

cuyas raíces dan los valores de θ .

La Fig. 2.1 muestra la solución gráfica de la ecuación (2.14). Las curvas corresponden a la función del lado derecho de la ecuación (2.14). Esta función tiene asíntotas en $\theta = j\pi/N$, donde $j = 1, 2, \dots, N$. Para $\theta = 0$ y $\theta = \pi$ la función tiene valores $(1 + N^{-1})$ y $-(1 + N^{-1})$, que tienden a 1 y -1 para $N \rightarrow \infty$, respectivamente. Llamando $(\alpha' - \alpha)/\beta = z$, puede verse que para cualquier línea horizontal en el rango $-1 < z < 1$, existen N raíces reales, cada una correspondiente a un valor real de θ . Estas soluciones tienen energías que caen dentro del espectro continuo del volumen (ecuación (2.10)). En este caso, la amplitud de la función de onda es igual sobre todos los átomos de la cadena, indicando una función de onda deslocalizada.

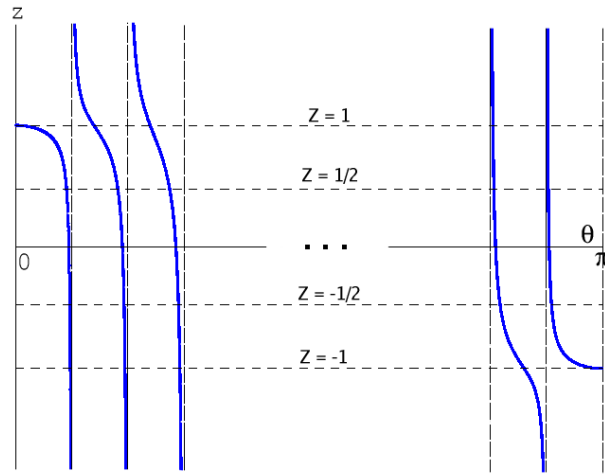


FIGURA 2.1: Solución gráfica de la ecuación $z = \sin[(N+1)\theta] / \sin(N\theta)$. Para $|z| < 1$ se tienen N raíces reales y para $|z| > 1$ se encuentran $N - 1$ raíces.

Cuando $z > 1$ ($z < -1$) desaparece una raíz real en $\theta = 0$ ($\theta = \pi$) quedando únicamente $(N - 1)$ raíces reales. Análíticamente la solución perdida puede ser investigada permitiendo que θ tome valores complejos:

$$\theta = \varsigma + i\mu \quad (2.15)$$

con μ real y positiva. Reemplazando (2.15) en (2.10) se obtiene:

$$\frac{E - E_0 - \alpha}{2\beta} = \cos \varsigma \cosh \mu - i \sin \varsigma \sinh \mu \quad (2.16)$$

Sin embargo, $(E - E_0 - \alpha)/2\beta$ tiene que ser real, entonces la parte imaginaria de (2.16) debe ser cero. Como $\mu > 0$, $\sinh \mu \neq 0$, entonces $\sin \varsigma = 0$, lo cual implica que $\varsigma = m\pi$ con $m = 0, 1, \dots$. Las únicas soluciones distintas corresponden a $m = 0$ y 1 , el resto de los valores de m repiten estas soluciones. Entonces para las dos soluciones perdidas en $\theta = 0$ y π en la Fig. 2.1, la ecuación (2.15) da $\theta = i\mu$ y $\theta = \pi + i\mu$.

Si $\theta = i\mu$ tenemos que $(E - E_0 - \alpha)/2\beta = \cosh \mu > 1$ lo cual implica que la energía de este estado está por encima del máximo de la banda de volumen, mientras que para $\theta = \pi + i\mu$ se cumple que $(E - E_0 - \alpha)/2\beta = -\cosh \mu < -1$ y el estado aparece por debajo del espectro continuo de volumen. En ambos casos, la energía del estado buscado cae en zonas de energías no permitidas para los estados de volumen. Además, reemplazando los valores de θ en ecuación(2.13) y tomando $N \rightarrow \infty$ se encuentra que las autofunciones correspondientes tienen una amplitud apreciable sólo sobre el átomo de la superficie. A medida que el cociente $|(\alpha' - \alpha)/\beta|$ aumenta los estados se separan más de la banda de volumen y sus funciones de onda se vuelven más localizadas. Estos estados son estados de superficie y su existencia depende del valor de z . Encontramos que la condición de existencia es $|z| > 1$.

Esta clase de estados de superficie, llamados estados Tamm [7], ocurren sólo cuando hay una fuerte perturbación del potencial de la superficie ($\alpha' \neq \alpha$) comparada con el ancho de banda. No basta que exista la superficie para que aparezcan. En general, los estados Tamm son de carácter d , se separan del continuo de la banda d de volumen y su función de onda decae muy rápidamente hacia el volumen.

2.2.2 Estados de superficie tipo Shockley

La aproximación de electrones casi-libre es el límite opuesto a la aproximación brindada por el método de enlaces fuertes. En esta aproximación se considera que el potencial de la red es débil y

es tratado como una perturbación a la solución del gas de electrones libres. En un cristal infinito el efecto principal de la presencia de un potencial periódico débil en el espectro continuo de energías correspondiente a electrones libres es el de abrir gaps en los bordes de zona o planos de Bragg determinados por la estructura cristalina correspondiente al potencial considerado. Así quedan formadas una serie de bandas de energías permitidas separadas por zonas prohibidas. Dentro de este modelo estudiamos cómo difiere el espectro de energías de un electrón que se propaga en un cristal finito del de un electrón en un cristal infinito.

Consideremos un cristal semi-infinito unidimensional y supongamos que el potencial de la red termina abruptamente con una función escalón de altura V_0 , representado en la Fig. 2.2. El movimiento de los electrones del sistema está descrito por la ecuación de Schrödinger:

$$\left[-\frac{\hbar}{2m} \frac{d^2}{dz^2} + V(z) \right] \psi(z) = E\psi(z) \quad (2.17)$$

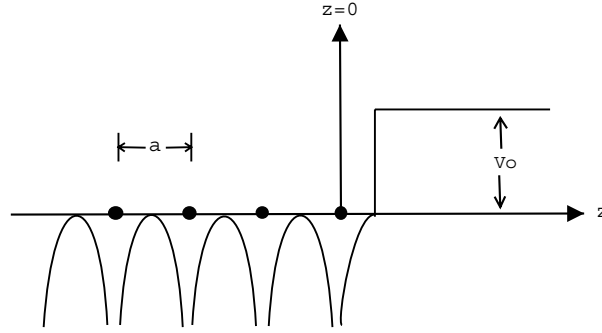


FIGURA 2.2: Potencial modelo para un cristal semi-infinito unidimensional

Modelamos el potencial iónico apantallado por un pseudopotencial periódico débil de la forma:

$$V(z) = -V_0\Theta(z - a/2) + 2V_g \cos(gz)\Theta(a/2 - z) \quad (2.18)$$

donde Θ es la función escalón y $g = 2\pi/a$ es el vector de red recíproco más corto de la cadena. Al tomar este potencial estamos considerando únicamente dos bandas y despreciando la influencia del resto. La solución a este problema en el volumen es bien conocido. Para nuestros propósitos, una función de onda de prueba con dos ondas planas es suficiente:

$$\psi(z) = \alpha e^{ikz} + \beta e^{i(k-g)z} \quad (2.19)$$

Sustituyendo la ecuación (2.19) en la (2.17) obtenemos la ecuación secular:

$$\begin{bmatrix} \hbar^2 k^2 / 2m - V_0 - E & V_g \\ V_g & \hbar^2 (k-g)^2 / 2m - V_0 - E \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha \\ \beta \end{bmatrix} = 0 \quad (2.20)$$

que se resuelve fácilmente. Haciendo un cambio de variable $k = g/2 + \kappa$, obtenemos para los autovalores y autofunciones:

$$E = -V_0 + \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{2}g\right)^2 + \frac{\hbar^2}{2m} \kappa^2 \pm \left(\frac{\hbar^4}{4m^2} g^2 \kappa^2 + V_g^2\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.21)$$

$$\psi = e^{i\kappa z} \cos\left(\frac{1}{2}gz + \delta\right) \quad (2.22)$$

En esta expresión, $e^{i2\delta} = (E - \hbar^2 k^2 / 2m) / V_g$. El carácter de las autofunciones depende del signo de V_g . Puede mostrarse que si $V_g < 0$, la solución de energía más baja de las dos existentes es par con respecto a la reflexión en $z = 0$ mientras que la de energía más alta es impar. En cambio si $V_g > 0$ la solución de energía más baja es impar con respecto a esta reflexión y la otra es par.

Un gráfico de la función $E(\kappa^2)$, representada en la Fig. 2.3, muestra las principales características de este modelo. Lo primero que se observa es que en el borde de zona, correspondiente a $\kappa = 0$ aparece el gap de energía de ancho $2V_g$. Teniendo en cuenta el análisis anterior de la paridad de la función de onda en función de V_g , podemos decir que cuando $V_g > 0$, la función de onda de menor energía en el borde del gap tiene simetría p (impar) mientras que la del borde superior del gap tiene simetría s (par). A este tipo de gap se lo llama gap invertido para remarcar el intercambio en el orden $s - p$ con respecto al de los niveles de energía de átomos aislados. En el caso de $V_g < 0$, el gap es directo porque comienza con una función de onda de tipo s y finaliza con una función de onda de carácter p .

Como puede verse en la Fig. 2.3, $E(\kappa^2)$ realmente es una función continua de κ^2 si permitimos que el argumento tome valores negativos. En otras palabras, existen soluciones perfectamente válidas de la ecuación de Schrödinger para valores imaginarios de κ cuando $0 < |\kappa| < |V_g|/g$. En el volumen, las soluciones con k complejo tienen que ser descartadas porque crecen exponencialmente para $|z| \rightarrow \infty$ y no pueden satisfacer las condiciones de contorno periódicas. Sin embargo, para un sistema semi-infinito, la solución que crece para z positivo es aceptable y será empalmada ($z = a/2$) a una función que describe el decaimiento de la función de onda en el vacío. Por lo tanto si existe un estado en el gap su función de onda dentro del cristal tendrá la forma:

$$\psi(z) = e^{\kappa z} \cos\left(\frac{1}{2}gz + \delta\right) \quad z < a/2 \quad (2.23)$$

El próximo paso es chequear que la función (2.23) puede empalmarse con una función de onda fuera del cristal. Como representamos la región de vacío por un potencial constante V_0 , la función de onda en esa región es:

$$\psi(z) = e^{-qz} \quad z > a/2 \quad (2.24)$$

donde $q^2 = \frac{\hbar^2}{2m}(V_0 - E)$. Si la derivada logarítmica de $\psi(z)$ puede hacerse continua en $z = a/2$, existe un estado electrónico que está localizado en la superficie de la cadena. La energía de este estado de superficie cae en el gap de los estados de volumen.

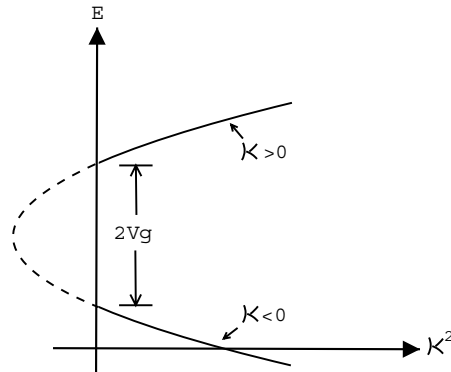


FIGURA 2.3: $E(\kappa^2)$ para un modelo de dos bandas semi-infinito unidimensional de electrones casi-libres.

A medida que la energía del estado de superficie atravieza el gap de un borde de banda al otro, un factor de fase δ aparece en la función de onda. Al igual que la energía, la función de onda es analíticamente continua a través del gap. Realmente (2.23) representa una mezcla de las funciones de onda asociadas con los bordes de zona del gap y el corrimiento de fase δ que varía continuamente es el parámetro de mezcla.

Para ver si es posible la continuidad necesaria de la función de onda, se grafica la función de onda de prueba para una secuencia de energías dentro del gap. Un ejemplo está representado en la Fig. 2.4. Las diferentes curvas reflejan una variación suave del corrimiento de fase δ . Con la elección del plano de empalme $z = a/2$, la curvatura de ψ puede empalmar con la solución en el

vacío sólo para $V_g > 0$. La curva continua en la Fig. 2.4 (b) muestra la función de onda del estado de superficie. Sólo aparece un estado de superficie en el caso de gap invertido cuando el potencial termina entre dos átomos ($z = a/2$). Esta solución a menudo se llama estado Shockley. En general los estados de superficie de tipo Shockley se derivan de bandas sp que pueden ser descritas por un modelo de electrones casi-libres y su función de onda decae más lentamente hacia el volumen que en el caso de los estados de superficie Tamm. Es importante notar que los estados del tipo Shockley aparecen porque se termina la cadena, es decir por la existencia de la superficie y no involucran una perturbación en la energía de sitio del átomo de superficie.

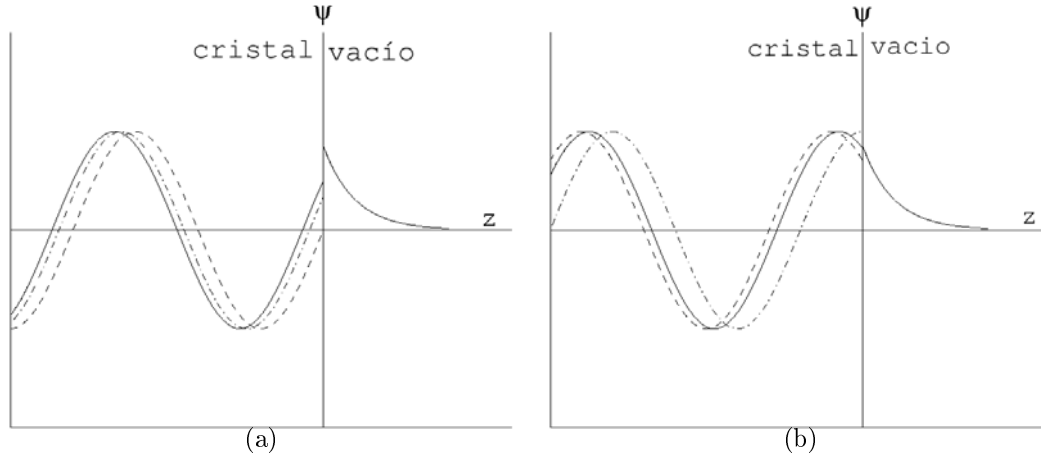


FIGURA 2.4: Empalme de la función de onda en $z = a/2$ para: (a) $V_g < 0$ y (b) $V_g > 0$. Mostramos tres funciones de onda con distintas energías.

2.3 Proyección de estados de volumen

Hasta aquí, hemos visto a partir de modelos simples cómo la presencia de un defecto extendido constituido por una superficie hace posible la existencia de estados electrónicos localizados sobre la misma. En esta sección presentamos un concepto adicional necesario para hacer contacto con mediciones espectroscópicas: la proyección de las bandas de volumen sobre la zona de Brillouin superficial.

La presencia de la superficie destruye la simetría traslacional en la dirección normal a la misma, es decir sólo si nos trasladamos en un vector de la red de Bravais bidimensional definida en el plano de la superficie habrá periodicidad. En estas circunstancias de pérdida de simetría, el momento cristalino \mathbf{k} deja de ser un buen número cuántico. Aún así podemos seguir clasificando los estados electrónicos por su energía y un vector de onda de Bloch bidimensional paralelo a la superficie \mathbf{k}_{\parallel} , que está unívocamente determinado dentro de un polígono que es la zona de Brillouin superficial. Podemos pensar al vector de onda de los estados de volumen como $\mathbf{k} = \mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{k}_{\perp}$, donde \mathbf{k}_{\parallel} y \mathbf{k}_{\perp} son las componentes de \mathbf{k} paralela y perpendicular a la superficie, respectivamente. A cada valor de \mathbf{k}_{\parallel} de la zona de Brillouin de superficie le corresponde un conjunto de \mathbf{k}_{\perp} de la zona de Brillouin de volumen. Las bandas de energía de este conjunto de \mathbf{k}_{\perp} pueden proyectarse sobre la zona de Brillouin superficial. Para cada \mathbf{k}_{\parallel} , habrá rangos continuos de energía donde existirán estados de volumen y gaps en los cuales ningún estado de volumen existe. Los estados de superficie caen en estos gaps de la proyección de las bandas de volumen sobre la zona de Brillouin bidimensional. Por ejemplo, si tenemos un sistema unidimensional, como ser una cadena de átomos semi-infinita, la superficie está formada por el átomo del extremo de la cadena. En este caso, el vector de onda \mathbf{k} de los estados de volumen es únicamente un \mathbf{k}_{\perp} . Suponiendo que la estructura de bandas de este sistema es la representada en la Fig. 2.5, se ve claramente que existen dos gaps al proyectar los estados de volumen. La proyección está indicada por la línea gruesa y se observa un estado

superficial en uno de los gaps.

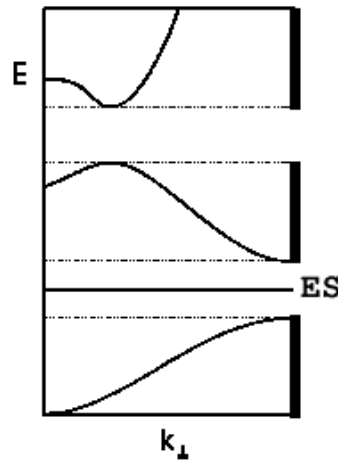


FIGURA 2.5: Estructura de bandas de un sistema unidimensional finito. La línea gruesa corresponde a la proyección de las bandas de volumen. Un estado de superficie, indicado con ES, aparece en uno de los gaps.

En un sistema real debemos repetir el procedimiento anterior para todos los \mathbf{k}_{\parallel} de la zona de Brillouin de superficie. La Fig. 2.6 podría corresponder a la estructura de bandas de volumen proyectada para un metal. Los estados de superficie ahora se extienden en un rango de \mathbf{k}_{\parallel} y se tiene una banda de estados de superficie.

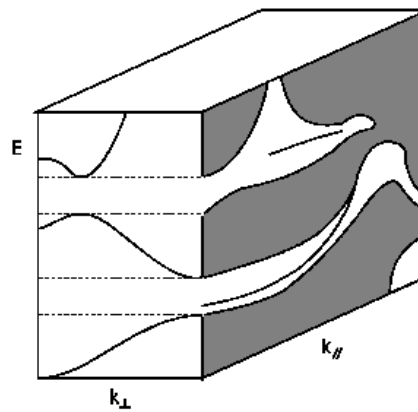


FIGURA 2.6: Estructura de bandas de un metal. El área sombreada representa la proyección de las bandas de volumen sobre la zona de Brillouin de superficie. Aparecen dos bandas posibles de estados de superficie.

2.4 Técnicas experimentales

En esta tesis analizamos y tratamos de interpretar datos experimentales obtenidos usando el microscopio de barrido de efecto túnel (STM) y la técnica de fotoemisión resuelta en ángulo (ARPES). La interpretación de los datos experimentales no es directa y es importante disponer de cálculos teóricos para resolver ambigüedades. En esta sección describiremos muy brevemente

estas dos técnicas experimentales para entender cómo contrastar nuestros datos teóricos con los resultados experimentales en cada caso.

2.4.1 Microscopio de barrido de efecto túnel

Desde su desarrollo el STM es una herramienta frecuentemente usada en la física de superficie. Las técnicas convencionales para caracterizar superficies, como fotoemisión, fotoemisión inversa, difracción de electrones de baja energía o scattering de átomos de helio dan información en el espacio recíproco la cual es promediada sobre grandes escalas en el espacio real. En cambio, el STM provee imágenes en el espacio real con una muy alta resolución lateral. Esta nueva herramienta posibilita el estudio de propiedades de estructuras locales tal como átomos o moléculas adsorbidas, bordes de escalones, islas, cadenas de átomos, dislocaciones y mucho más e incluso permite la manipulación de átomos sobre la superficie del sustrato.

La idea básica del STM es aprovechar el efecto túnel para obtener información sobre la superficie de una dada muestra. Esquemáticamente consiste de una punta metálica aguda, que idealmente termina en un único átomo, que se ubica a unos pocos Å sobre la superficie de la muestra. Por efecto túnel, los electrones pueden atravesar la barrera de vacío entre la punta del STM y la superficie y viceversa. Si la muestra es conductora y se aplica un voltaje entre la punta y la superficie, puede aparecer una corriente túnel entre ambos sistemas. Esta corriente es la magnitud básica medida en los experimentos de STM. La geometría y el diagrama de energía puede verse en la Fig. 2.7.

El STM tiene dos modos diferentes de operación. En uno de ellos se controla la posición vertical de la punta sobre la superficie, z , de forma que la corriente total de tuneo se mantenga constante cuando la punta barre lateralmente la superficie (x, y) . La cantidad experimental medida en este modo, llamado modo de corriente constante, no es más la corriente túnel sino la corrugación de la punta. La amplitud de corrugación se define como la diferencia entre la mayor y menor distancia punta-muestra en un experimento a corriente constante. Debido a la dependencia exponencial de la corriente túnel con el ancho de la barrera, es decir con la distancia entre la punta y la superficie, se logra una alta resolución vertical. Combinada con la gran precisión en la determinación de la posición de la punta paralela a la superficie, se obtienen imágenes con una muy alta resolución. En este régimen, se obtiene una imagen topográfica, $z(x, y)$, de la superficie. Mostraremos que cada punto es una medida de la densidad local integrada sobre energía de los estados de la superficie.

Otro régimen de medición corresponde a mantener la altura de la punta aproximadamente constante con respecto de la superficie y se hace un barrido en voltaje para medir la espectroscopía local en la posición de la punta. Este modo se conoce como modo espectroscópico.

Las mediciones dentro de los corrales cuánticos están hechas usualmente a bajos voltajes, $V < 0.3$ eV y a bajas temperaturas, $T < 70$ K. En esta situación podemos aplicar teoría de perturbaciones para calcular la corriente de túnel en términos de los estados no perturbados de la punta y de los estados de la superficie. De acuerdo a la regla de oro de Fermi, la corriente en posición r y voltaje V es [8, 9]

$$I(r) = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{t,\nu} |M_{t,\nu}(r)|^2 f(\epsilon_t) \times [1 - f(\epsilon_\nu)] \delta(\epsilon_t + eV - \epsilon_\nu) \quad (2.25)$$

e es la carga del electrón, t indican los estados de la punta, ν los estados de la superficie, f es la función de Fermi y $M_{t,\nu}$ es el elemento de matriz del estado t de la punta al estado de la superficie ν en posición r . La ecuación (2.25) tiene una interpretación física simple. Nos dice que la corriente túnel es proporcional al cuadrado de los elementos de matriz que conectan los distintos estados de la punta con los distintos estados de la superficie multiplicado por un factor que da la probabilidad de tener un estado ocupado en la punta y un estado vacío de la superficie. La función δ asegura la conservación de la energía. Finalmente en la suma están considerados todos los estados de la punta y de la superficie.

Cuando la punta es tratada como una fuente puntual, $|M_{t,\nu}(r)|^2 \propto |\psi_\nu(r)|^2$ [8], con $\psi_\nu(r)$ las autofunciones de la superficie. Suponiendo también que la temperatura es lo suficientemente baja

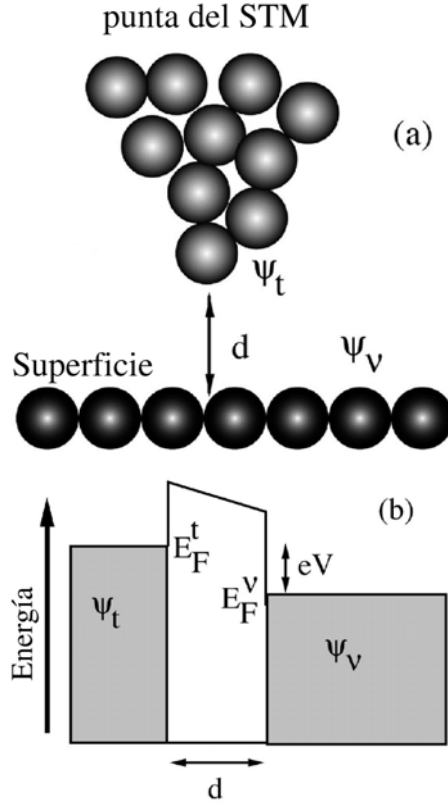


FIGURA 2.7: Geometría de las mediciones realizadas con microscopio de barrido de efecto túnel y diagrama de energía. (a) Esquema de la punta del STM sobre la superficie del sustrato. Los estados de la punta del STM están indicados por ψ_t y los autoestados del sustrato por ψ_v . (b) Diagrama energético del proceso de túnel. Los electrones deben atravesar por efecto túnel la barrera de vacío de espesor d desde estados ocupados de la punta a estados desocupados de la superficie (energías $E_F^v < \epsilon < E_F^t$). La corriente total, ecuación (2.26) está dada por la suma de todos los procesos de este tipo mientras que la conductancia, (2.27), mide la tasa de tuneleo para electrones a una energía particular en esa ventana.

como para reemplazar la función de Fermi por funciones escalón, usando la relación $\int d\omega \delta(\epsilon_t + eV - \omega) \delta(\omega - \epsilon_\nu) = \delta(\epsilon_t + eV - \epsilon_\nu)$ y convirtiendo la suma sobre todos los estados de la punta en una integral, se obtiene:

$$I(r) \propto \int_0^{eV} \rho_t(\epsilon) LDOS(r, \epsilon) d\epsilon \quad (2.26)$$

donde $\rho_t(\epsilon)$ es la densidad de estados de la punta del STM y la densidad local de estados (LDOS) está dada por:

$$LDOS(r, \epsilon) = \sum_\nu |\psi_\nu(r)|^2 \delta(\epsilon - E_\nu) \quad (2.27)$$

Usualmente la densidad de estados de la punta se supone constante y puede sacarse fuera de la integral en ecuación 2.26, obteniendo:

$$I(r) \propto \int_0^{eV} LDOS(r, \epsilon) d\epsilon \quad (2.28)$$

y

$$\frac{dI}{dV}(r, \epsilon) \propto LDOS(r, \epsilon) \quad (2.29)$$

Las últimas tres ecuaciones (2.27)-(2.29), son las más importantes para la interpretación de los experimentos de los corrales cuánticos. La cantidad central a calcular es la ecuación (2.27) ya que la corriente, ecuación (2.28), y la conductancia, ecuación (2.29), dependen de ella. La LDOS está expresada en términos de los autoestados de la superficie, indexados por ν . Es a través del cálculo de estos autoestados que vamos a conectar las mediciones del STM con nuestros resultados teóricos. De las ecuaciones (2.28) y (2.29) es evidente que la señal del STM está relacionada con el cuadrado de la función de onda de los estados en la superficie en la posición r . Si la amplitud de la función de onda es grande (pequeña) en una posición particular, la corriente y la conductancia tenderán a ser más grandes (más pequeñas) allí.

Una medición topográfica corresponde a la ecuación (2.28) en la cual se modula la altura de la punta para mantener la corriente constante. Este es usualmente el tipo de mediciones que se usan para producir datos como los patrones de onda estacionarios dentro de los corrales cuánticos. Los voltajes típicos son del orden de los 10 meV así que la corriente en la posición r es una integral sobre aproximadamente 10 meV de energía. En la mayoría de los experimentos, la densidad de estados a una posición r dada no varía mucho en un barrido de 10 meV.

En las mediciones espectroscópicas la distancia entre la punta del STM y la superficie se mantiene fija. En una dada posición se hace un barrido en voltaje para revelar la dependencia en energía de la LDOS, ecuación (2.29). Este es el tipo de medidas que proveen las energías y los anchos de las resonancias en los corrales cuánticos y que aparecen como picos en un gráfico dI/dV en función de V .

Por último mencionamos que con el STM es posible mover átomos en forma controlada sobre la superficie. Para lograr una imagen del adátomo, la punta del STM barre la superficie a una distancia suficientemente grande como para que la interacción con el adátomo sea despreciable. Es posible lograr una unión entre la punta y el adátomo ajustando la dirección y magnitud de la fuerza entre ambos simplemente modificando adecuadamente la posición de la punta. Existe un rango bastante grande de átomos y moléculas para el cual es posible ajustar la altura de la punta de manera que la fuerza en el plano ejercida por la punta sobre el adátomo sobrepase a la fuerza en el plano entre el adátomo y la superficie pero que al mismo tiempo la fuerza fuera del plano ejercida sobre el adátomo por la punta no sea tan grande como para superar la fuerza fuera del plano entre el adátomo y la superficie. Cuando estas condiciones se consiguen, es posible arrastrar el adátomo a lo largo de la superficie moviendo la punta lateralmente. Este proceso, llamado proceso de deslizamiento, permite posicionar adátomos con precisión a escala atómica. Se inicia el proceso de deslizamiento centrando la punta del STM sobre un adátomo y bajándola hasta crear una unión entre la punta y el adátomo. Para deslizar el adátomo, la punta se mueve lateralmente hasta el lugar deseado y luego se retrae hasta que la unión punta-adátomo se rompe. Para que el proceso de deslizamiento trabaje correctamente, es mejor usar una combinación de adátomos y superficies para la cual la interacción lateral entre adátomos y superficie no sea demasiado grande. Esto puede conseguirse para un gran número de adátomos depositados sobre superficies metálicas. Esta interacción débil significa que con muy poca energía térmica los adátomos pueden saltar espontáneamente de un sitio a otro de la superficie (difusión térmica), por lo tanto los experimentos se deben realizar a muy bajas temperaturas para que la tasa de difusión térmica sea muy baja comparada con la duración del experimento. Esto se consigue enfriando la muestra y la punta a temperatura de helio líquido. De esta forma se construyen estructuras artificiales sobre superficies, estas estructuras se las denomina usualmente corrales cuánticos.

2.4.2 Espectroscopía de fotoemisión

El término espectroscopía de fotoemisión se refiere a todas aquellas técnicas basadas en la aplicación del efecto fotoeléctrico. Un haz de radiación monocromática incide sobre una muestra resultando en electrones emitidos por efecto fotoeléctrico que escapan al vacío en todas direcciones.

En experimentos de fotoemisión resuelta en ángulo (ARPES) se analiza la distribución de energía cinética de los electrones en una dada dirección de emisión. De esta manera, el vector de onda o momento $\vec{K} = \vec{p}/\hbar$ de los fotoelectrones en el vacío está completamente determinado. Su módulo está dado por:

$$K = \sqrt{\frac{2mE_c}{\hbar^2}} \quad (2.30)$$

donde E_c es la energía cinética de los fotoelectrones. Sus componentes paralela ($K_{\parallel} = K_x + K_y$) y perpendicular ($K_{\perp} = K_z$) a la superficie de la muestra se obtienen en términos de los ángulos de emisión polar (θ) y azimutal (φ) definidos por el experimento, como puede verse en la Fig. 2.8:

$$K_x = K \cos \varphi \sin \theta \quad (2.31a)$$

$$K_y = K \sin \varphi \sin \theta \quad (2.31b)$$

$$K_z = K \cos \theta \quad (2.31c)$$

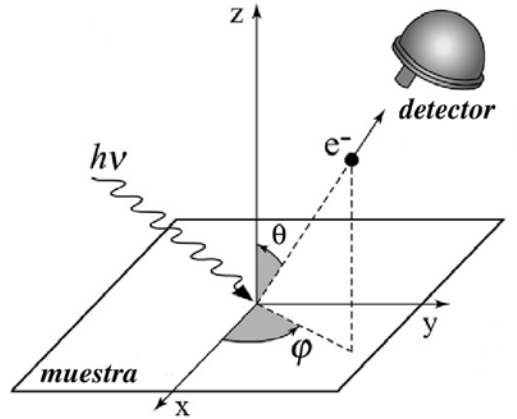


FIGURA 2.8: Geometría del proceso de fotoemisión. La dirección de emisión de los fotoelectrones está especificada por el ángulo polar θ y el ángulo azimutal φ .

El objetivo es deducir las relaciones de dispersión electrónicas $E(\vec{k})$ del sólido, es decir, la relación entre la energía de unión E_B y momento \vec{k} para los electrones propagándose dentro del sólido a partir de la E_c y \vec{K} medidos para los fotoelectrones en el vacío. Para hacerlo, se usan las leyes de conservación de la energía y del momento.

Dentro del marco de electrones no interactuantes, la conservación de la energía nos permite relacionar fácilmente la energía cinética del fotoelectrón con la energía de unión del estado electrónico dentro de la muestra. Un electrón inicialmente en un autoestado de energía E_B , relativo al nivel de Fermi, perteneciente a la parte ocupada de la banda de valencia, es excitado a un autoestado por encima del nivel de vacío por la absorción de un fotón de energía $h\nu$, al menos más alta que la función trabajo del material, ϕ . La energía cinética del electrón que escapa E_c está dada, en la aproximación de un electrón, por la relación de Einstein (ver Fig. 2.9):

$$E_c = h\nu - \phi - |E_B| \quad (2.32)$$

Más complejo es obtener el momento cristalino de los electrones \vec{k} . El momento del fotón puede despreciarse para las energías de fotones usadas típicamente en experimentos ARPES ($h\nu < 100$ eV) debido a que es mucho más pequeño que las dimensiones típicas de la zona de Brillouin de un sólido. Debido a la complejidad del proceso de fotoemisión en sólidos, análisis cuantitativos de los datos experimentales a menudo se hacen bajo el modelo de tres etapas, en el cual el evento

para los estados finales:

$$E_f(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - |E_0| = \frac{\hbar^2(k_{\parallel}^2 + k_{\perp}^2)}{2m} - |E_0| \quad (2.34)$$

donde una vez más el momento del electrón está definido en el esquema de zona extendida y E_0 corresponde al borde inferior de la banda de valencia. Tanto E_0 como E_f están referidas al nivel de Fermi, E_F , mientras que E_c esta referido al nivel de vacío. Como $E_f = E_c + \phi$ y $\hbar^2 k_{\parallel}^2 / 2m = E_c \sin^2 \theta$ la cual se ve de la Fig. 2.10 y de la ecuación (2.33), se obtiene de la ecuación (2.34):

$$k_{\perp} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E_c \cos^2 \theta + V_0)} \quad (2.35)$$

Aquí, $V_0 = |E_0| + \phi$ es el potencial interno, el cual corresponde a la energía del borde inferior de la banda de valencia referida al nivel de vacío E_v . De la ecuación (2.35) y de los valores medidos de E_c y θ , si V_0 es también conocido, se puede obtener el valor de k_{\perp} . Existen distintas maneras de determinar V_0 , una de ellas es inferir V_0 de la periodicidad experimentalmente observada en la dispersión $E(k_{\perp})$. Se detectan los fotoelectrones emitidos en la dirección perpendicular a la superficie, es decir $K_{\parallel} = 0$, mientras se varía la energía del fotón incidente es decir la E_c de los fotoelectrones y así K_z (ecuación (2.31c)).

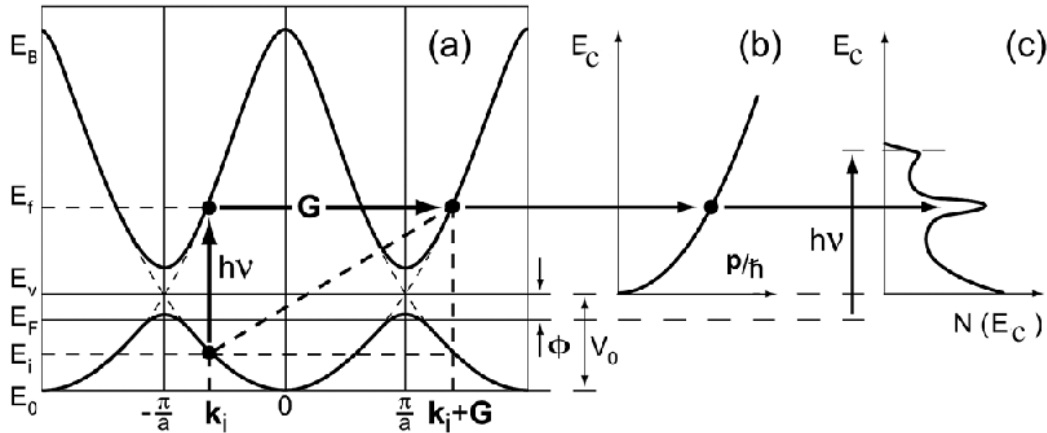


FIGURA 2.10: Cinemática del proceso de fotoemisión dentro del modelo de los tres steps y suponiendo un estado final de electrones casi-libres: (a) transición óptica directa en el sólido, (b) estado final de electrón libre en el vacío, (c) espectro de los fotoelectrones, con un fondo debido a los electrones dispersados ($E_B = 0$ en el E_F).

Se supone que la aproximación de electrón casi-libre para los estados finales funciona bien para materiales en los cuales la superficie de Fermi es casi esférica o para estados finales de alta energía donde el potencial cristalino es sólo una pequeña perturbación. Sin embargo esta aproximación es usualmente usada para sistemas más complicados.

Como estamos interesados en estados de superficie mencionamos las dos reglas básicas para asociar un pico del espectro de fotoemisión resuelto en ángulo con un estado de superficie. La primera de ellas es que la energía y k_{\parallel} del estado debe caer en una gap de la proyección de la estructura de bandas del volumen sobre la zona de Brillouin superficial. La segunda es que la energía del estado inicial correspondiente al pico debe ser independiente de la energía del fotón para un dado k_{\parallel} . Si la energía del pico cambiase frente a un cambio en $\hbar\omega$, entonces la energía del estado inicial dependería de k_{\perp} es decir que se trataría de un estado de volumen. Otra regla práctica que usualmente se considera es que los estados de superficie suelen ser sensibles frente a la contaminación de la superficie. Como ejemplo mostramos la Fig. 2.11, reproducida de Ref. [10], que muestra un espectro de fotoemisión resuelto en ángulo tomado a emisión normal sobre la superficie (111) del Cu. Esta superficie tiene una banda de estados de superficie del tipo Shockley

en el centro de la zona de Brillouin superficial, correspondiente a $k_{\parallel} = 0$. Este espectro muestra 2 picos con una energía aproximadamente de -2.5 y -3.2 eV para un fotón con $\hbar\omega = 11.5$ eV. Estos picos dispersan cuando decrece la energía del fotón, indicando que corresponden a bandas de volumen que dispersan cuando k_{\perp} cambia. Además este espectro presenta otro pico a una energía de -0.4 eV que no se mueve al cambiar la energía del haz de fotones. Este pico corresponde a una excitación desde un estado de superficie que es independiente de k_{\perp} y consecuentemente de $\hbar\omega$.

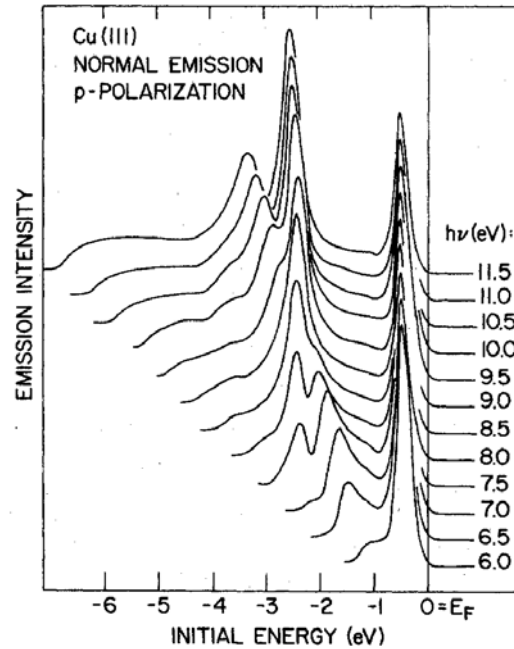


FIGURA 2.11: Espectro de fotoemisión resuelta en ángulo de la superficie de Cu(111) obtenida a emisión normal para energías de fotones entre $6.0 \leq \hbar\omega \leq 11.5$ eV. La figura es reproducida de Ref. [10].

La espectroscopía de fotoelectrones puede usarse solo para estudiar los estados electrónicos ocupados del sistema. Los estados desocupados pueden medirse por la técnica de fotoemisión inversa que se basa en incidir con electrones sobre la superficie y detectar los fotones emitidos.

Para una discusión en detalle de la técnica de fotoemisión resuelta en ángulo puede consultarse la Ref. [11].

Métodos de cálculo

En este capítulo presentamos los dos métodos de cálculo utilizados para obtener la estructura electrónica de los sistemas estudiados. El cálculo teórico de las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de los sólidos implica resolver un problema cuántico de muchos cuerpos, cuyo hamiltoniano debe considerar la energía cinética de todas las partículas del sistema, electrones y núcleos, además de las energías de interacción entre ellas. El hamiltoniano que describe a un sólido, si no se tienen en cuenta los efectos relativistas, presenta la siguiente forma:

$$H = \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_A \frac{\vec{p}_A^2}{2M} - \sum_{i,A} \frac{Z_A e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \frac{1}{2} \sum_{A,B} \frac{Z_A Z_B e^2}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3.1)$$

donde los índices i y j suman sobre los electrones y los índices A y B sobre los núcleos. m es la masa del electrón, M_A la masa del núcleo A , \vec{r}_i y \vec{R}_A las coordenadas del electrón i y del núcleo A respectivamente y Z_A el número atómico del núcleo A . Los dos primeros términos de la ecuación (3.1) representan la energía cinética de los electrones y núcleos respectivamente. El tercer término da cuenta de la atracción coulombiana entre núcleos y electrones y los dos últimos representan la repulsión de núcleos entre sí y electrones entre sí, respectivamente.

Como mencionamos en el capítulo anterior este hamiltoniano no puede ser resuelto exactamente y es necesario introducir distintas aproximaciones para simplificarlo. La diferencia entre las masas de los electrones y de los núcleos introduce dos escalas de tiempo en el problema que permite desacoplar el movimiento electrónico del movimiento de los núcleos atómicos. Dentro de esta aproximación, conocida como la aproximación de Born-Oppenheimer [6] se obtiene un hamiltoniano para los electrones, en el cual las posiciones de los núcleos son tomadas como parámetros.

Como estudiamos las propiedades electrónicas a temperatura cero consideramos a los núcleos fijos en sus posiciones de equilibrio. Despreciamos, entonces, la energía cinética de los núcleos y nos olvidamos del término de repulsión entre ellos porque es una constante. Este último término es esencial en un cálculo de energía total pero para el cálculo de la estructura electrónica es únicamente un término aditivo clásico.

Los electrones de las capas internas están fuertemente ligados al núcleo y pueden considerarse en sus estados atómicos. El efecto de cada núcleo y el apantallamiento de sus electrones internos puede ser representado por un potencial efectivo. De esta forma, el hamiltoniano electrónico queda como:

$$H_e = \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{i,A} V_A(\vec{r}_i - \vec{R}_A) \quad (3.2)$$

donde el índice i se refiere únicamente a los electrones de las capas externas, llamados electrones de valencia y $V_A(\vec{r}_i - \vec{R}_A)$ corresponde al potencial efectivo que siente el electrón i debido al ión ubicado en \vec{R}_A .

Este hamiltoniano contiene toda la información sobre la estructura electrónica del sistema. En las próximas secciones describiremos brevemente los dos métodos usados para resolverlo.

3.1 Hamiltoniano de enlaces fuertes

Un método estándar de teoría de muchas partículas es el método de Hartree-Fock [12] en el cual se describe la función de onda del estado fundamental de un sistema con un número fijo de electrones por un único determinante de Slater formado por funciones de onda de una partícula $\psi^\alpha(\vec{r}, \xi)$ con α entre 1 y N , \vec{r} coordenada espacial y ξ variable de espín. Esta aproximación consiste en despreciar todas las correlaciones con excepción de aquellas requeridas por el principio de exclusión de Pauli. Las funciones de onda $\psi^\alpha(\vec{r}, \xi)$ se determinan variacionalmente minimizando la energía total del hamiltoniano (3.2). De esta forma, se obtiene un conjunto de ecuaciones de un electrón, conocidas como ecuaciones de Hartree-Fock:

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar}{2m}\nabla^2\psi^\alpha(\vec{r}_i) + \sum_A V_A(\vec{r}_i - \vec{R}_A)\psi^\alpha(\vec{r}_i) + \left[\sum_\beta \int d\vec{r}_j |\psi^\beta(\vec{r}_j)|^2 \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \psi^\alpha(\vec{r}_i) \\ - \sum_\beta \int d\vec{r}_j \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \psi^{*\beta}(\vec{r}_j)\psi^\alpha(\vec{r}_j)\psi^\beta(\vec{r}_i)\delta_{\xi_\alpha \xi_\beta} = \epsilon^\alpha \psi^\alpha(\vec{r}_i) \end{aligned} \quad (3.3)$$

El primero y el segundo término corresponden a la energía cinética de un electrón y a la energía potencial del electrón en el campo de los iones. Al tercer término, llamado término de Coulomb, se lo puede interpretar como la interacción del electrón con la distribución de carga debido al resto de los electrones. El cuarto, conocido como término de intercambio, actúa sólo sobre electrones del mismo espín, proviene de la naturaleza antisimétrica del determinante y corresponde a una interacción no local. No tiene análogo clásico y es el principal responsable del magnetismo.

Las ecuaciones de Hartree-Fock sólo pueden ser resueltas en casos muy especiales, como átomos esféricamente simétricos o un gas de electrones homogéneo. En general, para resolver las ecuaciones 3.3 hay que introducir una base finita que permite convertir las ecuaciones de Hartree-Fock en un conjunto de ecuaciones algebraicas que son resueltas por métodos de matrices estándar.

En la aproximación de enlaces fuertes (tight-binding) la función de onda es expandida en una base de funciones suficientemente localizadas alrededor de la posición de cada átomo del cristal, de modo que sólo algunos elementos de matriz del hamiltoniano sean importantes. En este modelo las funciones de onda de una partícula se escriben como una combinación lineal de orbitales atómicos u orbitales del tipo atómico modificados:

$$\psi^\alpha(\vec{r}, \xi) = \sum_p c_p^\alpha \varphi_p(\vec{r}, \xi) \quad (3.4)$$

La expansión en términos de las funciones base lleva a un problema variacional en los coeficientes de expansión. Minimizando con respecto a estos coeficientes el valor medio de la energía total escrito en la base de orbitales atómicos, el problema de Hartree-Fock se reduce a resolver la ecuación de autovalores:

$$\sum_p (F_{qp} - E^\alpha \delta_{qp}) c_p^\alpha = 0 \quad (3.5)$$

conocidas como ecuaciones de Roothaan [13, 14]. Los F_{qp} son los elementos de matriz del operador de Fock en la base de los φ_p , cuya expresión es:

$$F_{qp} = H_{qp} + \sum_\beta \sum_{r,s} c_r^{*\beta} c_s^\beta \tilde{U}_{qprs} - \sum_\beta \sum_{r,s} c_r^{*\beta} c_s^\beta \tilde{J}_{qprs} \delta_{\xi\xi'} \quad (3.6)$$

$$H_{qp} = \int \varphi_p^*(\vec{r}) \left[-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + \sum_l V_l(\vec{r} - \vec{R}_l) \right] \varphi_q(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.7)$$

$$\tilde{U}_{pqrs} = \int \int \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_p^*(\vec{r}) \varphi_q(\vec{r}) \varphi_r^*(\vec{r}') \varphi_s(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \quad (3.8)$$

$$\tilde{J}_{pqrs} = \int \int \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_p^*(\vec{r}) \varphi_q(\vec{r}') \varphi_r^*(\vec{r}') \varphi_s(\vec{r}) d\vec{r} d\vec{r}' \quad (3.9)$$

La ecuación (3.5) debe resolverse autoconsistentemente ya que los F_{qp} dependen de los autovectores c_p^α .

En el caso de un sólido periódico se debe preservar la descripción de Bloch, por lo tanto las funciones de base adecuadas son:

$$\varphi_p(\vec{r}, \xi) = \frac{1}{\sqrt{N_{\vec{R}}}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \phi_{i\nu}(\vec{r} - \vec{R}) \chi_\sigma(\xi) \quad (3.10)$$

donde $\phi_{i\nu}(\vec{r} - \vec{R})$ es un orbital localizado de simetría ν correspondiente al átomo i en la celda \vec{R} , χ_σ es el espinor correspondiente, \vec{k} un vector de onda y la suma se extiende sobre todos los sitios de la red que en principio son infinitos pero suponemos que hay $N_{\vec{R}}$ con el fin de introducir un factor de normalización. El subíndice p de la ecuación (3.10) significa $\vec{k}i\nu\sigma$. Para que las funciones $\varphi_p(\vec{r}, \xi)$ sean ortonormales, los orbitales $\phi_{i\nu}(\vec{r})$ no deben ser los atómicos, sino cierta combinación lineal de ellos que puede escogerse de modo que mantenga la simetría del orbital considerado [15].

Debido a que el hamiltoniano del sólido periódico es invariante frente a traslaciones en vectores de la red e independiente del espín, el operador de Fock debe ser diagonal en \vec{k} y σ :

$$F_{qp} = F_{i\nu i' \nu'} \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \delta_{\sigma\sigma'} \quad (3.11)$$

Por lo tanto el problema de autovalores se reduce a diagonalizar una matriz de $N_s \times N_o$ para cada \vec{k} y σ , donde N_s es el número de sitios de la celda y N_o número de orbitales por sitio.

Los elementos del operador de Fock pueden escribirse separando los elementos del operador de una partícula H_{qp} de los elementos del operador de interacción entre dos electrones, que llamaremos D_{qp} . Los elementos de matriz del operador de una partícula son combinación lineal de integrales de hasta tres centros, donde los orbitales y el potencial están centrados en distintos sitios. Basándose en la idea de Slater y Koster [16], en este modelo se conservan las integrales de uno y dos centros entre vecinos próximos. Como las integrales de dos centros están relacionadas por operaciones de simetría, la idea de Slater y Koster fue tomar como parámetros a las integrales independientes y ajustarlas para que reprodujeran en determinados puntos \vec{k} las energías de bandas experimentales o calculadas por métodos más precisos. Para los elementos de matriz D_{qp} , que son los que contienen la interacción entre electrones tratada en campo medio, usaremos en este trabajo la aproximación de Hubbard [17–19] que consiste en conservar sólo aquellas integrales en las cuales las cuatro funciones están centradas en el mismo átomo. En realidad se sabe que las integrales despreciadas son de una magnitud apreciable, pero la idea es que renormalizando adecuadamente las integrales que se conservan se pueden tener en cuenta los efectos más importantes. Una aproximación adicional comúnmente utilizada en el cálculo de la estructura de bandas de metales con banda d consiste en considerar solamente los elementos diagonales de D_{qp} , es decir:

$$D_{qp} = D_{pp} \delta_{qp} = D_{i\mu\sigma} = \sum_{\nu} \tilde{U}_{i\mu\nu} n_{i\nu-\sigma} + \sum_{\nu \neq \mu} (\tilde{U}_{i\mu\nu} - \tilde{J}_{i\mu\nu}) n_{i\nu\sigma} \quad (3.12)$$

donde $n_{i\nu\sigma}$ son las ocupaciones electrónicas por orbital, sitio y espín que se obtienen una vez resuelto el problema. Las ocupaciones $n_{i\nu\sigma}$ se calculan integrando las densidades locales de estado por sitio, orbital y espín $N_{i\nu\sigma}(E)$:

$$n_{i\nu\sigma} = \int_{-\infty}^{E_F} N_{i\nu\sigma}(E) dE \quad (3.13)$$

$$N_{i\nu\sigma}(E) = \frac{1}{\Omega_{\vec{k}}} \int_{\Omega_{\vec{k}}} d^3\vec{k} \sum_{\alpha} |c_{i\nu\sigma}^{\alpha}(\vec{k})|^2 \delta(E - E_{\sigma}^{\alpha}(\vec{k})) \quad (3.14)$$

donde $\Omega_{\vec{k}}$ es el volumen de la celda unidad en el espacio recíproco. El nivel de Fermi, E_F se determina exigiendo la conservación de la carga total Q dentro de la celda

$$\sum_{i\nu\sigma} n_{i\nu\sigma} = Q \quad (3.15)$$

La ecuación (3.12) también puede escribirse en función de las ocupaciones electrónicas y magnetizaciones por sitio y orbital, $\eta_{i\nu}$ y $m_{i\nu}$

$$D_{i\mu\sigma} = \sum_{\nu} \left[U_{i\mu\nu} \eta_{i\nu} - \sigma \frac{J_{i\mu\nu}}{2} m_{i\nu} \right] \quad (3.16)$$

$$\eta_{i\nu} = \sum_{\sigma} n_{i\nu\sigma} \quad (3.17)$$

$$m_{i\nu} = \sum_{\sigma} \sigma n_{i\nu\sigma} \quad (3.18)$$

Los parámetros efectivos $U_{i\mu\nu}$ y $J_{i\mu\nu}$ son en principio combinaciones lineales de $\tilde{U}_{i\mu\nu}$ y $\tilde{J}_{i\mu\nu}$.

En definitiva, el operador de Fock puede escribirse como:

$$F_{qp} = F_{i'\mu',i\mu,\sigma}(\vec{k}) = \sum_{\vec{R}/|\vec{R}| < \vec{R}_0, \vec{R} \neq 0} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} t_{i'\mu',i\mu} + \epsilon_{i\mu\sigma} \delta_{i'} \delta_{\mu\mu'} \quad (3.19)$$

donde $t_{i'\mu',i\mu}$ indica las integrales de dos centros. Las $\epsilon_{i\mu\sigma}$ son las energías de sitio de los distintos orbitales, que se definen como:

$$\epsilon_{i\mu\sigma} = t_{i\mu i\mu} + \sum_{\nu} U_{i\mu\nu} \eta_{i\nu} - \frac{J_{i\mu\nu}}{2} m_{i\nu} \quad (3.20)$$

Si tomamos como energía de referencia $\epsilon_{i\mu}^0$ a las energías $\epsilon_{i\mu\sigma}$ correspondientes a $\eta_{i\mu} = \eta_{i\mu}^0$ donde $\eta_{i\mu}^0$ son las ocupaciones electrónicas del sólido infinito que tomamos como referencia, las energías de sitio se pueden expresar como:

$$\epsilon_{i\mu\sigma} = \epsilon_{i\mu}^0 + \sum_{\nu} U_{i\mu\nu} \delta\eta_{i\nu} - \frac{J_{i\mu\nu}}{2} m_{i\nu} \quad (3.21)$$

$$\delta\eta_{i\nu} = \eta_{i\nu} - \eta_{i\nu}^0 \quad (3.22)$$

Entonces el sistema de ecuaciones a resolver autoconsistentemente para cada valor de \vec{k} es:

$$\sum_{i'\mu'} \left[\sum_{\vec{R}/|\vec{R}| < \vec{R}_0} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} t_{i\mu, i'\mu'} + \left(\sum_{\nu} \left(U_{i\mu\nu} \eta_{i\nu} - \frac{J_{i\mu\nu}}{2} m_{i\nu} \right) - E_{\sigma}^{\alpha}(\vec{k}) \right) \delta_{i'} \delta_{\mu\mu'} \right] c_{i'\mu'\sigma}^{\alpha}(\vec{k}) = 0 \quad (3.23)$$

De las aproximaciones mencionadas, se ve que no es necesario conocer explícitamente la forma del hamiltoniano ni de las funciones de la base. En este trabajo todos los elementos de matriz del hamiltoniano considerados son parámetros sacados de una buena parametrización de volumen y de valores de magnetización experimental.

En resumen, la resolución del hamiltoniano propuesto comprende los siguientes pasos:

- (i) se determinan los parámetros: integrales de dos centros $t_{i\mu, i'\mu'}$, energías de sitio y ocupaciones de referencia $\epsilon_{i\mu}^0$ y $\epsilon_{i\mu}^0$ y los parámetros efectivos $U_{i\mu\nu}$ y $J_{i\mu\nu}$.
- (ii) se elige un conjunto de puntos \vec{k} en la primer zona de Brillouin y se proponen ocupaciones y magnetizaciones iniciales, $n_{i\mu}^e$ y $m_{i\mu}^e$.
- (iii) se determinan las energías de sitio de cada banda $\epsilon_{i\mu\sigma}$ y se diagonaliza la matriz de Fock para cada \vec{k} .
- (iv) se obtienen las densidades parciales de estados $N_{i\mu\sigma}(E)$ y se determinan el nivel de Fermi y las ocupaciones de salida $\eta_{i\mu}^e$.
- (v) a partir del resultado se corrigen los valores iniciales de las ocupaciones electrónicas y se repite el proceso desde el punto (iii) hasta que los valores de entrada y salida coincidan dentro de una precisión predeterminada.

3.1.1 Modelización de la superficie

Una forma de modelar superficies consiste en trabajar con films de un número finito de capas y eliminar de la matriz del hamiltoniano todos los elementos que conectarían al átomo de la superficie con los vecinos que ya no tiene. Cuando se utiliza un hamiltoniano de enlaces fuertes tomando parámetros de volumen y suponiendo una base ortogonal se obtiene una transferencia de carga importante de los orbitales sp a los orbitales d en los átomos de las capas superficiales en el caso de superficies de metales de transición y metales nobles [20]. Dos métodos tradicionales para evitar esta transferencia consiste en exigir neutralidad de carga local para los distintos tipos de orbitales en cada iteración hasta llegar a convergencia [21] o considerar la no ortogonalidad de la base de orbitales [22].

Otra forma de resolver esta dificultad fue propuesta por Fabricius *et al* [23] y consiste en ampliar la base de orbitales en el vacío agregando, fuera de la superficie, una capa de orbitales de simetría tipo s que llamaremos s' . La capa de orbitales s' se ubica siguiendo la geometría de la red original centrando cada orbital en los sitios de esa capa que serían ocupados por átomos. Este método permite mantener la simplicidad de una base ortogonal y además describir correctamente el hecho de que los electrones de la capa superficial pueden escapar de la superficie al vacío, efecto conocido como "spill over". Los electrones sp deslocalizados pueden transferirse a esta capa extra de orbitales s' .

Cuando los sistemas presentan transferencias de carga importantes es necesario una corrección a la aproximación de Hubbard-Hartree Fock no restringida con la que trabajamos. En ese caso es conveniente agregar la interacción de Coulomb interatómica, es decir el término de Madelung, en los elementos diagonales del hamiltoniano. Este término consiste en una sumatoria sobre los potenciales electrostáticos originados en las transferencias de carga de todos los sitios de la red.

$$\Delta\epsilon_{i\mu}^{Mad} = \sum_{j \neq i} V_{ij} \quad (3.24)$$

V_{ij} contiene las contribuciones electrón-electrón y electrón-ión entre los átomos situados en \vec{R}_i y \vec{R}_j . En trabajos anteriores [23, 24] se estudió cuidadosamente la parametrización de este término. Se encontró que la inclusión del término de Madelung implica una convergencia muy lenta del proceso autoconsistente y se mostró que el efecto producido por este término puede ser reemplazado por un alineamiento del nivel de Fermi de la bicapa externa del film con el cual se modela la superficie en estudio y que está rodeada por orbitales s' , con el nivel de Fermi del mismo material en volumen. En este trabajo extendimos este método para sistemas compuestos por capas de distintos materiales. Este potencial por sitio no introduce nuevos parámetros.

3.1.2 Parámetros

En esta sección describimos cómo se determinaron los parámetros del modelo para realizar los cálculos de estructura de bandas.

Las integrales de dos centros están relacionadas por operaciones de simetría que reducen considerablemente el número de integrales independientes. En el trabajo de Slater y Koster [16] se derivan las únicas 10 integrales no nulas entre dos vecinos ubicados sobre el eje z para cada distancia entre vecinos próximos si se consideran orbitales del tipo s , p y d . Estas integrales se conocen como parámetros de Slater y Koster. Las integrales entre vecinos ubicados en otra dirección se expresan en función de los cosenos directores que definen dicha dirección y de los parámetros de Slater y Koster.

Existen distintas maneras de parametrizar estas integrales de dos centros. Una posibilidad es ajustar a las bandas experimentales en distintos puntos de simetría tantos autovalores como parámetros independientes se quieran determinar. De la inversión del sistema lineal se obtienen los parámetros. En cambio, en este trabajo utilizamos la parametrización propuesta por Andersen [25, 26] que ajusta los parámetros del hamiltoniano de enlaces fuertes de forma tal que se reproduzcan las bandas calculadas por el método LMTO-ASA, usando una base de orbitales s , p , d y f a los que se exige que estén lo más localizados posible. Esto permite incluir en los cálculos las bandas de simetría s y p a pesar de que en los metales nobles y de transición los orbitales s y p atómicos de la última capa son extendidos y por lo tanto no resultan apropiados como base para un hamiltoniano de enlaces fuertes. Por lo tanto, estos parámetros deben interpretarse como integrales entre funciones con simetría s y p , más que como integrales entre orbitales de esa simetría. En este trabajo sólo tendremos en cuenta orbitales s , p y d porque la consideración de los orbitales f introduce una corrección despreciable. En el método desarrollado por Andersen los parámetros de Slater y Koster son función de los llamados parámetros de potencial, que dependen exclusivamente del material, del momento angular y el tipo de banda y de las integrales canónicas de dos centros que dependen únicamente de la estructura cristalina. Estas últimas están tabuladas para redes de simetría cúbica [25] así como los parámetros de potencial para todos los metales de transición y metales nobles [26].

Para los orbitales s' se considera únicamente interacciones a primeros vecinos. A las integrales de dos centros entre orbitales s' y los de la superficie y entre los orbitales s' vecinos se les asigna el mismo valor que a las integrales entre orbitales s en volumen.

En el caso en que los sitios i y j estén ocupados por átomos de distintos elementos tomamos como parámetros de Slater y Koster, en primera aproximación, a la media geométrica de los valores correspondientes a los materiales puros con el signo correspondiente. En el caso que las integrales para los elementos puros tengan distinto signo se utiliza la regla de Shiba [27] para la definición de los elementos de salto en las interfaces.

Las energías de sitio de referencia se calculan de la misma manera que los parámetros de Slater y Koster y si estamos en presencia de una simetría cúbica constituyen otros 4 parámetros, ϵ_s , ϵ_p , $\epsilon_{d_{E_g}}$ y $\epsilon_{d_{T_{2g}}}$. Se toma como energía de sitio de referencia a las energías correspondientes al material paramagnético en volumen.

Para los parámetros que representan a las integrales coulombianas directas $U_{\mu\nu}$ consideramos que $U_{\mu'\nu'} = U_{\mu\nu}$ siempre que los orbitales μ y μ' sean de la misma simetría y lo mismo los ν y ν' [21]. Sacando factor común los $U_{\mu\nu}$ en la ecuación (3.21) la energía de sitio para un orbital μ de simetría l sólo dependerá de las ocupaciones electrónicas totales de simetría l , $\eta_l = \sum_{\nu \in l} \eta_\nu$.

El parámetro $U_{\mu\nu}$ representa la repulsión coulombiana entre dos electrones del sólido que ocupan los orbitales μ y ν en un mismo sitio. En un sólido este parámetro es pequeño debido esencialmente a que al agregar un electrón en un sitio habrá un movimiento de los otros electrones para apantallar el efecto de repulsión entre los dos electrones considerados. El valor del parámetro U_{dd} lo obtuvimos de estimaciones hechas por Bandyopadhyay y Sarma [28], que lo aproximan a partir de un cálculo atómico autoconsistente con el método X- α de Slater. A pesar de tratarse de un cálculo atómico simulan el efecto de apantallamiento suponiendo que al agregar un electrón

de un orbital d se desocupa un nivel s . La idea es que el apantallamiento U_{dd} en los metales de transición proviene de los electrones s , que son los que se mueven más rápidamente.

La estimación de los valores de $U_{\mu\nu}$ para los orbitales s y p es más arbitraria debido al significado poco físico de estos orbitales en la parametrización utilizada. No tiene mucha importancia la precisión con que se estimen los $U_{\mu\nu}$ para estos orbitales, ya que un pequeño cambio en el valor de estos parámetros, que son más pequeños que los U_{dd} dada la menor localización, provocan sólo una ligera modificación de los centros de las bandas s y p lo cual dado su ancho, no ocasiona un efecto importante. En estos cálculos tomamos:

$$U_{pp} = U_{sp} = U_{ss}, U_{pd} = U_{sd} \quad (3.25)$$

y U_{ss} y U_{sd} de manera que las relaciones U_{ss}/U_{dd} y U_{sd}/U_{dd} sean las mismas que las relaciones atómicas correspondientes [29].

En cuanto al parámetro de intercambio, sólo tenemos en cuenta el J_{dd} dado que no tiene sentido considerar una posible diferencia entre las energías $\epsilon_{\mu+}$ y $\epsilon_{\mu-}$ para $\mu = s, p$. La polarización de estos orbitales es en general muy pequeña y ocurre como consecuencia de una hibridización diferente de la banda sp con las bandas d con espín $\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$ y no por un desplazamiento relativo de los centros de las bandas $sp+$ y $sp-$. El valor de J_{dd} lo elegimos de forma tal que nuestro modelo reproduzca la magnetización experimental para el material puro. Para la determinación de este parámetro utilizamos un esquema de cálculo muy semejante al modelo de Stoner [30]. En este modelo se toma la densidad de estados paramagnética para ambas bandas y se propone un desplazamiento rígido entre ellas de magnitud Jm , donde J es el parámetro de Stoner y m la magnetización por átomo que se determina autoconsistentemente. Si en nuestro cálculo considerásemos sólo orbitales d estaríamos utilizando estrictamente el modelo de Stoner, la diferencia aparece debido a la hibridización de las bandas sp con las bandas d . En el caso de los materiales paramagnéticos tomamos para J la estimación del parámetro de Stoner de los cálculos realizados por Andersen [26].

La parametrización obtenida a partir de los materiales puros permite simplificar la descripción de las propiedades electrónicas de las superficies para las cuales otro tipo de cálculo más preciso resulta demasiado costoso. La idea es utilizar estos parámetros para calcular autoconsistentemente cómo se modifica la estructura de bandas de los materiales como consecuencia de la presencia primero de la superficie y después de defectos en ella.

3.1.3 Promedios en el espacio recíproco

Existen distintas maneras de calcular las densidades de estado, es decir, de realizar las integraciones en el espacio recíproco involucradas en el cálculo de las ocupaciones electrónicas, ecuación (3.14). La forma más sencilla de realizar el promedio de una función $f(\vec{k})$ en la primer zona de Brillouin es evaluarla en distintos puntos de la zona asignándole a cada punto la misma porción de volumen $\Delta V_{\vec{k}} = \Omega_{\vec{k}}/N_{\vec{k}}$. Es decir:

$$\frac{1}{\Omega_{\vec{k}}} \int_{\Omega_{\vec{k}}} f(\vec{k}) d^3\vec{k} = \frac{1}{\Omega_{\vec{k}}} \sum_i f(\vec{k}_i) \Delta V_{\vec{k}} = \frac{1}{N_{\vec{k}}} \sum_{i=1}^{N_{\vec{k}}} f(\vec{k}_i) \quad (3.26)$$

Estos promedios resultan tanto más precisos cuanto más denso sea el barrido que se efectúe de la primer zona de Brillouin. Para el cálculo de magnitudes integradas en toda una banda de energías, como suele ser el caso en los semiconductores y aislantes, basta con pocos puntos \vec{k} para obtener resultados razonables. Pero en el caso de los metales, donde las bandas están parcialmente ocupadas, se requiere un número bastante mayor de puntos. Una forma de realizar estos muestreos en el espacio recíproco consiste en barrer homogéneamente la parte irreducible de la zona de Brillouin. También hay métodos que utilizan de distintas maneras la simetría de la red para determinar puntos especiales del espacio recíproco [31–33]. Otro método utilizado en este trabajo consiste en tomar puntos al azar en la celda unidad del espacio recíproco. Si bien de

este modo no se hace uso de las propiedades de simetría del cristal, disminuye el riesgo de tomar puntos equivalentes por simetría con respecto a un barrido homogéneo. Una manera de mejorar la precisión en la determinación del nivel de Fermi y por lo tanto de acelerar la convergencia del proceso autoconsistente consiste en asignar a cada estado, en las cercanías del nivel de Fermi, un peso igual a la porción ocupada de volumen del espacio recíproco que representa. Esto puede implementarse ensanchando con una gaussiana cada nivel de energía [34] de modo que el ancho σ_0 sea aproximadamente igual a la dispersión en energía para dos puntos \vec{k} vecinos de la superficie de Fermi.

3.1.4 Proceso autoconsistente

La manera usual de proceder para hacer un cálculo autoconsistente consiste en asignar a las ocupaciones $\eta_{i\mu}$ y magnetizaciones $m_{i\mu}$ valores iniciales e ir modificándolos en función de las ocupaciones y magnetizaciones de salida que se obtienen después de cada iteración. Para combinar la entrada ($\eta_{i\mu}^{(e)}$ y $m_{i\mu}^{(e)}$) y la salida ($\eta_{i\mu}^{(s)}$ y $m_{i\mu}^{(s)}$) usamos la fórmula amortiguada:

$$X_n^{(e)} = X_{n-1}^{(e)}(1 - \epsilon) + X_{n-1}^{(s)}\epsilon \quad (3.27)$$

donde el subíndice n indica el número de iteración y ϵ es en general un número pequeño. Si bien las ocupaciones electrónicas y magnetizaciones son tratadas en forma equivalente, tanto el sentido de la autoconsistencia en ambas magnitudes como su comportamiento a lo largo del proceso son bastante diferentes. La autoconsistencia en las ocupaciones electrónicas tiene el sentido de reducir las transferencias de carga. Esto puede verse a partir de la expresión (3.21) para las energías de sitio. Supongamos que en una dada iteración la ocupación de salida de un determinado orbital es mayor que la de entrada, entonces aumentará $\Delta\eta_{i\mu}$ con lo cual la energía de sitio correspondiente a dicho orbital se trasladará a energías mayores. Este corrimiento de la banda tenderá a disminuir la ocupación de salida del orbital. La convergencia se obtiene en forma de oscilaciones amortiguadas. En el caso de la magnetización, si la que se obtiene a la salida es mayor que la de entrada el desplazamiento relativo de las bandas mayoritaria y minoritaria será también mayor en la siguiente iteración y la magnetización seguirá aumentando monótonamente hasta que el sistema alcance una nueva configuración de equilibrio. Se observa, en general que la convergencia en las magnetizaciones es mucho más lenta que en las ocupaciones.

3.2 Cálculos de primeros principios

3.2.1 Teoría de la Funcional Densidad

En la última década se ha demostrado que cálculos de primeros principios basados en la teoría de la funcional densidad (DFT) constituyen una de las herramientas teóricas más precisas para el cálculo de propiedades de sólidos. La teoría de la funcional densidad originalmente formulada por Hohenberg y Kohn [35] es una formulación equivalente a la ecuación de Schrödinger de muchos cuerpos y es la base de todos los métodos modernos de cálculo de estructura electrónica de primeros principios. Los autores mostraron que la densidad de partículas en el estado fundamental de un sistema cuántico de muchos cuerpos podía ser considerada como la variable básica. Todas las propiedades del sistema podían escribirse como funcionales únicas de la densidad del estado fundamental. Esta formulación se aplica a cualquier sistema de partículas interactuantes en un potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$ donde el hamiltoniano tiene la forma (3.2).

Hohenberg y Kohn establecieron que la energía total del estado fundamental de un sistema de electrones interactuantes en un potencial externo es una funcional de la densidad electrónica y puede ser escrita como:

$$E[\rho] = F[\rho] + \int d\vec{r} V(\vec{r})\rho(\vec{r}) \quad (3.28)$$

donde $F[\rho]$ es una funcional universal pero desconocida que depende sólo de la densidad electrónica $\rho(\vec{r})$ y no del potencial $V(\vec{r})$. Además probaron que la funcional energía total obedece un principio variacional, es decir es minimizada por la densidad del estado fundamental.

$$E[\rho] > E[\rho_0] = E_0 \quad \Longrightarrow \quad \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} \Big|_{\rho_0} = 0 \quad (3.29)$$

3.2.2 Ecuaciones de Kohn-Sham

Mientras que los teoremas de Hohenberg y Kohn no dan ninguna guía para escribir la funcional energía, es común hacerlo de la forma:

$$E[\rho] = T_0[\rho] + \int d\vec{r} V_{ion}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) + \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[\rho] \quad (3.30)$$

poniendo en $T_0[\rho]$ sólo la energía cinética de un sistema ficticio de electrones no interactuantes con la misma densidad $\rho(\vec{r})$. El segundo término es la energía debida al potencial externo. El tercero es la componente de Hartree de la energía de interacción coulombiana electrón-electrón. El último término $E_{xc}[\rho]$ es la energía de intercambio y correlación y está formalmente definida por esta ecuación como la diferencia entre ella y la energía total exacta. Incluye tanto el requerimiento cuántico que la función de onda sea antisimétrica como la correlación interelectrónica, una parte de la cual es la energía cinética del sistema interactuante no incluida en T_0 . Suponiendo que todos estos elementos puedan ser calculados, la energía total y la densidad electrónica del estado fundamental se hallarán encontrando el mínimo de esta expresión. La forma más usual de hacerlo es usando el formalismo desarrollado por Kohn y Sham [36]. En el cual el problema de muchos cuerpos se reduce, formal y exactamente al cálculo de un conjunto de ecuaciones de una partícula actuando bajo un potencial efectivo V_{ef} , que deben ser resueltas autoconsistentemente y cuyo resultado es la densidad electrónica solución del problema. Ellas son:

$$[\hat{p}^2/2m + V_{ef}(\vec{r}, \rho)] \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (3.31)$$

$$V_{ef}(\vec{r}, \rho) = V_{ion}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}[\vec{r}, \rho] \quad (3.32)$$

escribiendo la densidad electrónica como $\rho(\vec{r}) = \sum_i^{occ} |\psi_i(\vec{r})|^2$ y expresando $v_{xc} = \delta E_{xc} / \delta \rho(\vec{r})$.

En materiales cristalinos el teorema de Bloch provee una mayor simplificación ya que la densidad de carga tendrá la periodicidad de la red. Esto permitirá armar funciones de Bloch que para diferentes momentos estarán acopladas sólo a través del cálculo del potencial dependiente de la densidad, pudiéndose resolver las ecuaciones independientemente para cada uno de los puntos de la primera zona de Brillouin y cada una de ellas a su vez usadas para construir la densidad total.

3.2.3 Aproximación de la densidad local

Hasta aquí el problema fue tratado en forma exacta, pero hay un término desconocido en las ecuaciones de Kohn-Sham, la energía de intercambio y correlación. Para tratarla se realizan distintas aproximaciones, con diferente rango de validez. Una de las más usuales es la llamada aproximación de la densidad local de estados (LDA). En ella se asume que la energía de intercambio y correlación es puramente local y se expresa de la forma

$$E_{xc}[\rho] = \int \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.33)$$

donde $\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ es la energía de intercambio y correlación por electrón de un gas de electrones interactuantes homogéneo con la misma densidad electrónica. Esta aproximación es exacta en el límite de un gas de electrones libres con densidad uniforme, y uno espera que esta aproximación también funcione razonablemente bien para sistemas con una densidad lentamente variable. Sin

embargo, la experiencia muestra que esta aproximación reproduce también las principales propiedades de metales con bastante exactitud. Existen varias parametrizaciones para esta funcional realizadas usualmente como interpolaciones a límites conocidos y en general los resultados finales no dependen muy críticamente de su elección.

3.2.4 Método de ondas planas aumentadas

Hoy en día existe una gran variedad de técnicas numéricas para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham. La mayoría de ellas se basa en la introducción de un conjunto de funciones base, en las cuales expandir las funciones de onda:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{n=1}^N c_{k\nu}^n \phi_{kn}(\vec{r}) \quad (3.34)$$

Al reemplazar la expresión (3.34) en las ecuaciones de Kohn-Sham se llega a un problema de autovalores para los autovalores $\epsilon_{k\nu}$ y coeficientes de expansión $c_{k\nu}^n$:

$$(H_k - \epsilon_{k\nu} S_k) c_{k\nu}^n = 0 \quad (3.35)$$

donde los elementos de matriz del hamiltoniano H_k y de la matriz de solapamiento de las funciones de onda S_k están dados por:

$$H_k^{n,n'} = \int \phi_{kn'}^*(\vec{r}) H \phi_{kn}(\vec{r}) d^3 \vec{r} \quad (3.36)$$

$$S_k^{n,n'} = \int \phi_{kn'}^*(\vec{r}) \phi_{kn}(\vec{r}) d^3 \vec{r} \quad (3.37)$$

La forma de plantear y resolver el problema de la teoría de la funcional de la densidad con la aproximación local depende básicamente de cuáles son las funciones de onda en las que se desarrollará la densidad electrónica y en qué forma se toman los potenciales. Esto define las diferentes técnicas. En particular, en este trabajo se utiliza el método *Full Potencial-Linearized Augmented Planes Waves*, FP-LAPW, mediante el uso del código Wien2k [37, 38].

Las ondas planas son una elección natural como funciones base porque satisfacen el teorema de Bloch, son fáciles de usar y eficientes para calcular los elementos de matriz de operadores como el hamiltoniano. La mayor desventaja que tiene este conjunto base de funciones es que se necesita un gran número de ellas para representar las fuertes oscilaciones que presentan las funciones de onda de los electrones cercanos a los núcleos. Una posibilidad para solucionar este inconveniente es modificar el potencial en la zona cercana a los núcleos de forma tal que se reproduzca correctamente las energías de las bandas pero sin encontrar las autofunciones correctas. Este es el concepto de los métodos pseudopotenciales que no serán aplicados en este trabajo. La segunda posibilidad es hacer una elección diferente del conjunto de funciones base para esta región especial del espacio. Esta es la esencia del método de ondas planas aumentadas (APW) propuesto por primera vez por Slater [39]. El espacio se particiona en dos regiones: por un lado esferas que no se superponen, llamadas *muffin tin*, localizadas en los sitios de los átomos y el espacio entre ellas, llamado región intersticial. En la región intersticial, donde el potencial es casi constante, se eligen ondas planas como base. Dentro de las esferas, es decir cerca del núcleo se espera que el potencial y las autofunciones no sean muy distintas de cuando los átomos están aislados y por lo tanto se usa como base el producto de armónicos esféricos $Y_{lm}(r)$ y soluciones $u_l(r)$ de la ecuación de Schrödinger radial

$$\phi_G(k, r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G c_G \exp(i(k+G)r) & \text{si } r \in \text{Intersticio,} \\ \sum_{lm} A_{lm}^{\alpha G}(k) u_l(r) Y_{lm}(r) & \text{si } r \in \text{esfera.} \end{cases} \quad (3.38)$$

donde Ω es el volumen de la celda unidad, c_G y A_{lm} los coeficientes de expansión, \vec{G} los vectores de red recíproca y \vec{k} un vector de onda que pertenece a la primera zona de Brillouin. Las funciones $u_l(r, E_l)$ son soluciones de la ecuación:

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V_{at}(r) - E_l \right] r u_l = 0 \quad (3.39)$$

E_l es un parámetro que representa el nivel de energía correspondiente a la función u_l y V_{at} es la componente esférica del potencial dentro de la esfera *muffin tin*, no es el potencial del sólido. Los coeficientes A_{lm} se determinan en función de los c_G para garantizar que las funciones de onda sean continuas en los contornos de la esfera centrada en el átomo α . La función $u_l(E_l, r)$ aproximará razonablemente bien la parte radial de la autofunción real y desconocida si las energías E_l corresponden a energías de la banda $\epsilon_{k\nu}$ del problema. Como estas energías no son conocidas, deberían ser determinadas iterativamente en cada paso del ciclo autoconsistente para encontrar las soluciones de la ecuación de Kohn-Sham. Es por eso que si usamos esta base de funciones en las ecuaciones de Kohn-Sham obtenemos un conjunto de ecuaciones no lineales para las autoenergías que no es trivial resolver. Si, por otro lado, se fija la energía E_l se obtiene un problema de autovalores que puede ser resuelto con los métodos estándar. Sin embargo, si E_l está fijo para todos los electrones de valencia de un dado número cuántico l , no se puede describir la función de onda y las autoenergías de todos los electrones dentro de un intervalo razonable de energía con suficiente precisión. Esta dificultad es superada con el método LAPW [40]. La idea es expandir la solución de la ecuación de Schrödinger radial $u_l(r, E)$ en una serie de Taylor alrededor de la solución con energía E_l :

$$u_l(r, E) = u_l(r, E_l) + (E - E_l) \frac{\partial}{\partial E} u_l(r, E)|_{E=E_l} + O((E - E_l)^2) \quad (3.40)$$

El error en la función de onda escala cuadráticamente con la variación $(E - E_l)$ y entonces el error en la energía es de orden 4. Entonces, incluyendo la derivada en la energía de las u_l en la base, es posible describir las soluciones de Kohn-Sham de las bandas de valencia por una simple linearización de la energía para cada carácter orbital l por ejemplo bandas s , p y d . La energía de la banda $\epsilon_{k\nu}$ y los coeficientes de expansión $c_{k\nu}^G$ de cada estado se determinan por una diagonalización de la matriz del hamiltoniano. Los parámetros de energías E_l se optimizan en cada iteración del ciclo autoconsistente fijándolos como el centro de masa de la banda ocupada con carácter orbital l . Las funciones base en la esfera *muffin tin* en el método LAPW se escriben:

$$\phi_G(k, r) = \sum_{lm} [A_{lm}^{\alpha G}(k) u_l(r, E_l) + B_{lm}^{\alpha G}(k) \dot{u}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) \quad (3.41)$$

donde $\dot{u}_l(r, E_l)$ denota la derivada parcial de $u_l(r, E_l)$ con respecto a la energía y puede ser calculada diferenciando (3.39). Los $A_{lm}^{\alpha G}(k)$ y $B_{lm}^{\alpha G}(k)$ se eligen de manera que las funciones base sean continuas en los contornos de las esferas.

Todavía nos falta elegir una representación para el potencial y la densidad de carga. En el método FP-LAPW no se hace ninguna restricción a la forma del potencial ni de la densidad. Dentro de las esferas de *muffin tin* el potencial y la densidad de carga se expanden en armónicos esféricos adaptados a la simetría de la red y en la región del intersticio en ondas planas simetrizadas. Entonces el potencial se escribe como:

$$V(r) = \begin{cases} \sum_G V_G \exp(iG \cdot r) & \text{si } r \in \text{Intersticio}, \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) u_l(r) Y_{lm}(r) & \text{si } r \in \text{esfera}. \end{cases} \quad (3.42)$$

y análogamente la densidad de carga.

El método FP-LAPW, como ha sido descrito hasta aquí, puede ser usado para calcular propiedades de volumen. Cuando se quiere estudiar propiedades de superficie, surgen dos preguntas: cómo tratar la ruptura de la simetría traslacional en dirección normal a la superficie y cómo considerar la región de vacío. Una idea, que es la usada en el código Wien2k, es extender la región intersticial al vacío y representar un film de un material con una geometría de super-celda, en la cual el film es repetido periódicamente en dirección perpendicular a la superficie con alguna región intersticial entre ellos, que simula el vacío. En esta geometría aún es posible usar la simetría

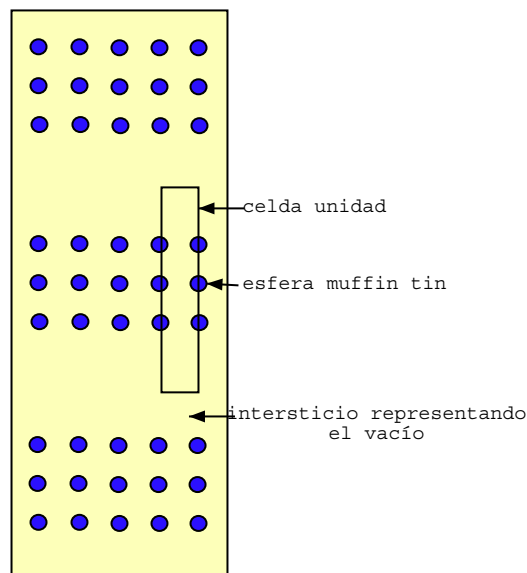


FIGURA 3.1: Esquema de la geometría de supercelda. Los films se repiten en dirección normal a la superficie separados por una región intersticial que simula el vacío.

traslacional en 3D. Sin embargo como la periodicidad normal a la superficie es artificial, se debe ser cuidadoso en elegir una separación entre films suficientemente grande como para evitar la interacción entre ellos a través del vacío. La Fig. 3.1 es un esquema de la geometría de superceldas.

Como trabajamos con este método sólo en algunos de los sistemas estudiados en esta tesis, no lo tratamos en detalle. En la presentación nos restringimos al caso no magnético y no relativista. Más información puede encontrarse en Ref.41. En el Apéndice A mostramos las principales características del código usado.

3.3 Resumen

La teoría de la funcional densidad junto con la aproximación de la densidad local han dado el marco teórico para el desarrollo de distintos métodos de cálculo de primeros principios que pueden ser aplicados al estudio de las propiedades electrónicas y magnéticas de una gran cantidad de sistemas. Estos métodos permiten obtener resultados muy precisos para sistemas periódicamente ordenados. Por otro lado, están los hamiltonianos de uniones fuertes que brindan una descripción apropiada para el carácter itinerante del magnetismo de los metales de transición presentando lo esencial de las ligaduras y la parte fundamental de las correlaciones electrónicas. A cambio de la pérdida de precisión, estos modelos dan la posibilidad de estudiar estructuras más complejas. Para determinar la estructura electrónica, tanto los cálculos de primeros principios como los resultados obtenidos usando hamiltonianos de enlaces fuertes son complementarios. Mientras los primeros permiten obtener resultados muy precisos para sistemas periódicamente ordenados, con los segundos es posible estudiar sistemas más complejos con un gran número de sitios inequivalentes.

Como en esta tesis estamos interesados en estudiar el comportamiento de estados de superficie en presencia de distintos tipos de defectos, los sistemas estudiados presentan celdas unidad muy grandes y por lo tanto desde el punto de vista computacional es muy costoso usar métodos de primeros principios. Por esta razón la mayor parte de los cálculos presentados fueron realizados usando un hamiltoniano de Hubbard parametrizado basado en la aproximación de uniones fuertes en la aproximación de Hartree-Fock irrestricta resuelto autoconsistentemente, con una parametrización adecuada de la superficie que tiene en cuenta el "spill over" electrónico.

Estructura electrónica de superficies

Comenzamos este capítulo testeando la capacidad de nuestro método de enlaces fuertes para describir estados electrónicos de superficies limpias de metales nobles y de metales de transición, con especial interés en los estados de superficie de tipo Shockley que juegan un papel determinante en la física de los corrales cuánticos. Con este propósito, comparamos propiedades electrónicas obtenidas por este método con datos experimentales y resultados de métodos *ab initio* más precisos pero más costosos computacionalmente.

Para modelar las superficies usamos una geometría de espesor finito, un film. Esta aproximación supone que la superficie del film es una buena representación de la superficie de un sistema semiinfinito. Este último, que tiene un número infinito de átomos dentro de la celda unidad bidimensional, es reemplazado por un sistema finito en la dirección perpendicular a la superficie. De esta forma, el cálculo de la estructura electrónica de un cristal semiinfinito se reduce a un problema de autovalores de dimensión finita. Para que esta aproximación sea válida, los átomos de la capa central del film deben tener propiedades comparables a los átomos de volumen, asegurándonos de esta forma que las dos superficies del film no interactúen. La gran cantidad de átomos en la celda unidad junto con el requisito de la autoconsistencia implican la necesidad de disponer de importantes recursos computacionales, tanto de memoria como de tiempo de cálculo.

4.1 Cu(111)

Elegimos la superficie (111) del Cu para hacer un estudio exhaustivo de la influencia de los distintos parámetros del cálculo en su estructura electrónica debido a que es una de las superficies más estudiadas experimentalmente, en particular la banda de estados Shockley presente alrededor del punto Γ .

La estructura cristalina del cobre es fcc con constante de red igual a $a_{cu} = 3.61 \text{ \AA}$, por lo tanto la superficie (111) es una red triangular con parámetro de red $a_s = \frac{\sqrt{2}}{2}a_{cu}$. La celda unidad es un paralelepípedo hexágono que cubre el espesor del slab y que contiene un átomo por capa del film. En la Fig. 4.1 se observa la primera zona de Brillouin para una red fcc y la correspondiente zona de Brillouin bidimensional para la superficie (111).

4.1.1 Proyección (111) de la estructura electrónica de volumen

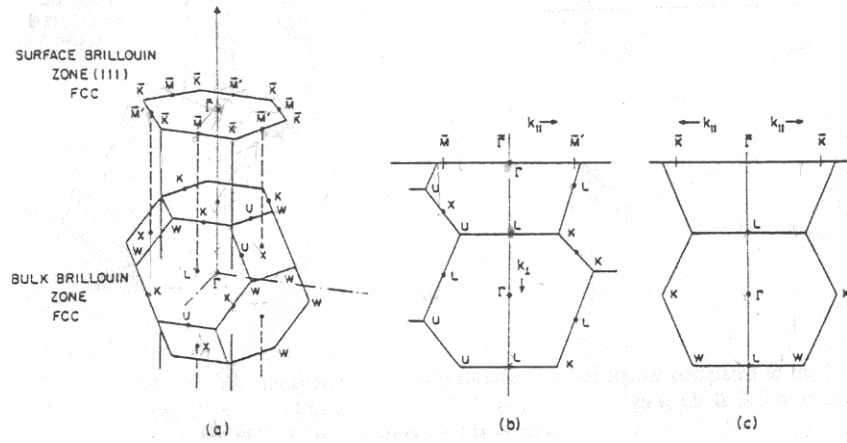


FIGURA 4.1: Zona de Brillouin de superficie para la cara (111) de un cristal fcc comparada con la zona de Brillouin de volumen. (a) Proyección de la zona de Brillouin de volumen sobre la de superficie. (b) y (c) Cortes de la zona de Brillouin de volumen en dos direcciones de la zona de Brillouin de superficie, k_{\parallel} es horizontal, k_{\perp} es vertical.

En el Capítulo 2 mencionamos que los estados de superficie aparecen en gaps de simetría de la proyección de la estructura de bandas de volumen sobre la zona de Brillouin superficial, entonces el primer paso para el estudio de la estructura electrónica de superficie es obtener esta proyección. Calculamos la estructura electrónica del cobre en volumen con el método de enlaces fuertes, considerando únicamente interacciones a primeros vecinos. En el Apéndice B se dan los valores de las energías de sitio, parámetros de Slater-Koster (integrales de dos centros) e integrales coulombianas efectivas del Cu usadas en el cálculo. La Fig. 4.2 muestra las densidades parciales de estados (PDOS) de las bandas s , p y d y la densidad de estados total (DOS) calculadas realizando un barrido de 20000 puntos al azar en el espacio recíproco y ensanchando los niveles con gaussianas de 0.075 eV. La mayor contribución a la DOS se origina en las bandas d confinadas a un rango angosto de energía por debajo del nivel de Fermi (E_F) mientras que las bandas sp , parcialmente ocupadas, dan una contribución baja pero bastante extendida, aproximadamente de 10 eV por debajo de E_F hasta varios eV por encima. La Fig. 4.3 muestra la superficie de Fermi del cobre. Esta superficie es básicamente una esfera y las distorsiones más fuertes con respecto al comportamiento de un gas de electrones libres se encuentran alrededor de los puntos L que corresponden a orientaciones [111], donde la banda sp está más próxima a las bandas d . Alrededor de E_F , no existen estados de volumen con vector de onda k_F en esas direcciones. La forma especial de la superficie de Fermi ilustra la presencia de un pseudo gap de energía de los estados electrónicos de volumen en la vecindad de las direcciones [111].

Las ocupaciones electrónicas obtenidas de este cálculo se tomarán como ocupaciones de referencia, η_{iv}^0 , para los átomos de Cu en los cálculos de superficies. Estos valores se presentan en el Apéndice B. En trabajos anteriores [23] ya se ha comprobado que la descripción de materiales puros de metales de transición y metales nobles usando el método de enlaces fuertes es muy buena comparada con cálculos *ab initio*, como por ejemplo el FP-LAPW o el FP-LMTO.

La Fig. 4.4 muestra la proyección de las bandas de volumen en la dirección $\Gamma - L$, a lo largo de las líneas de simetría que unen los puntos $\Gamma \rightarrow M \rightarrow K \rightarrow \Gamma$. Cerca del nivel de Fermi la estructura electrónica del volumen de Cu está dominada por bandas sp del tipo electrón libre. Como consecuencia de la periodicidad de la red, las bandas sp se pliegan en el punto L de la zona de Brillouin, abriéndose un gap en E_F en dirección [111], originando los cuellos característicos en la superficie de Fermi de los metales nobles. Este gap L soporta el estado de superficie Shockley que aparece en las caras (111) de los metales nobles. Para el Cu, el gap comienza en Γ alrededor de 0.8 eV por debajo de E_F y su tamaño decrece a medida que aumenta k_{\parallel} . El borde inferior del gap cruza E_F aproximadamente en $k_F \sim 0.25 \text{ \AA}^{-1}$.

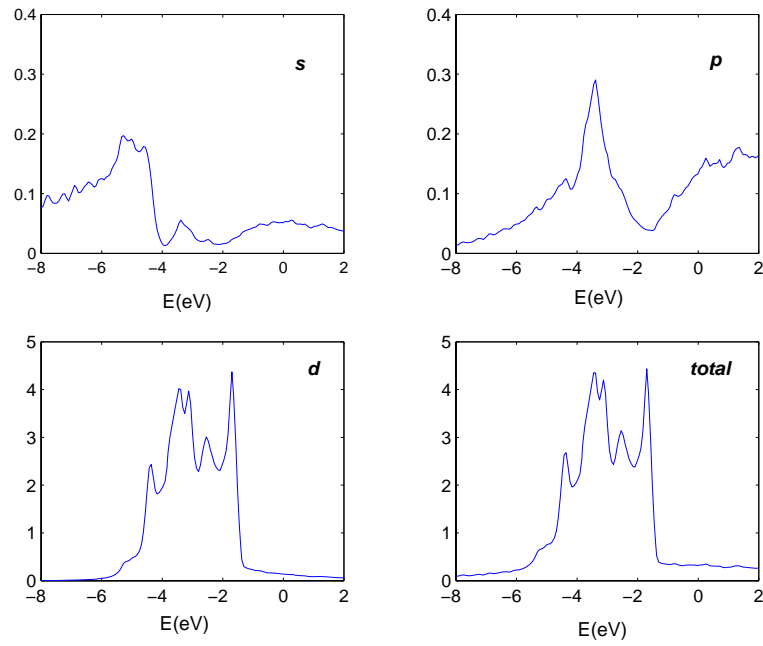


FIGURA 4.2: Densidades de estado parciales y total del cobre puro dadas en número de estados/celda unidad/eV. Las energías están referidas al nivel de Fermi.

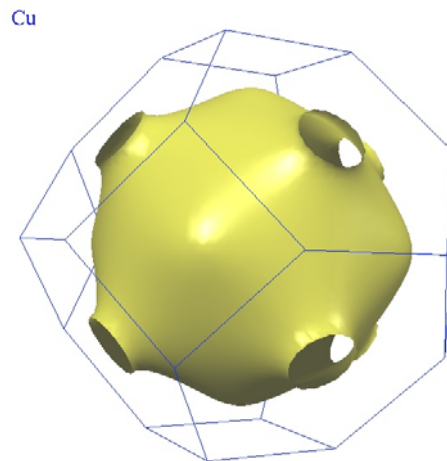


FIGURA 4.3: Superficie de Fermi del cobre. Presenta los 8 cuellos característicos en direcciones [111], tocando los contornos de la primera zona de Brillouin.

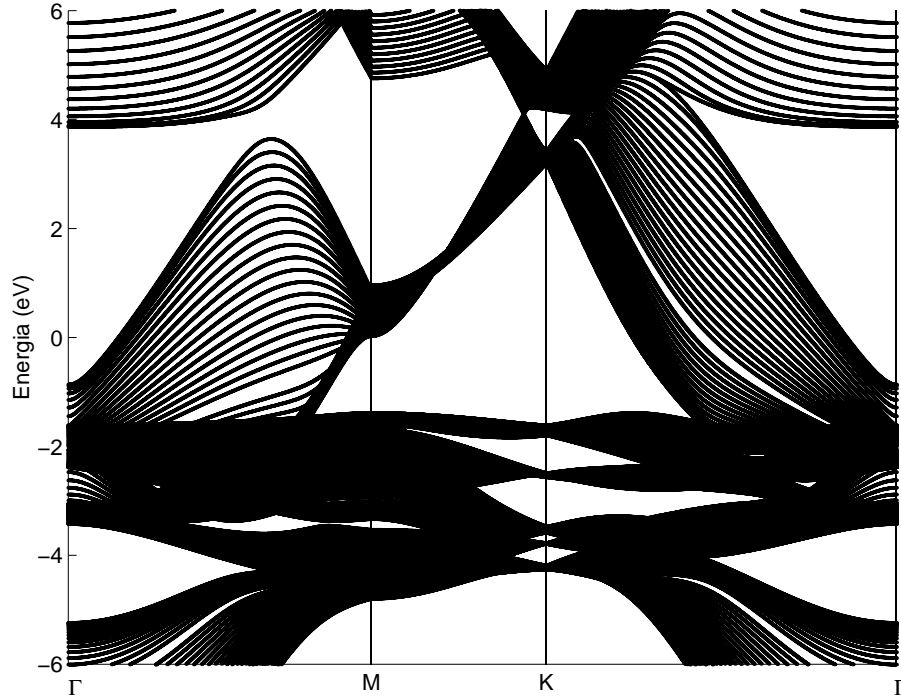


FIGURA 4.4: Estructura de bandas de volumen del Cu proyectadas sobre la superficie (111) a lo largo de las líneas de simetría que unen los puntos Γ , M y K . Las energías están dadas con respecto al nivel de Fermi.

Inspeccionando la estructura de bandas de volumen en la dirección $\Gamma - L$ que proyecta sobre el punto Γ , se ve que este gap se origina en la hibridización de las bandas s y p_z del Cu. En la Fig. 4.5 (a), graficamos las bandas de Cu bulk a lo largo de la línea $\Gamma - L$ que se obtienen sin tener en cuenta hibridizaciones, es decir anulando en el hamiltoniano los elementos que conectan orbitales de distinto tipo. Proyectando estas bandas, vemos que no hay ningún gap en el punto Γ . La banda s cruza a la banda p_z en un punto cercano a $\frac{3}{4}\Gamma L$. Al permitir que las bandas s y p_z se hibridicen, se produce una repulsión entre bandas y se abre un gap en el espectro de energías, como puede verse en la Fig. 4.5 (b). Las bandas s y p_z cambian de un modo continuo su carácter. Sin embargo para que el tamaño del gap sea el correcto se debe encender la hibridización de las bandas sp con las d . La Fig. 4.5 (c) se obtiene restaurando todos los elementos del hamiltoniano a sus valores originales. Vemos que a pesar de que las bandas que limitan al gap en su parte inferior tienen estructura de electrón libre, las mismas están influenciadas por la presencia de las bandas d . Este gap es un gap invertido, es decir, el borde inferior del mismo es de carácter p_z y el superior de carácter s .

4.1.2 Origen de los estados de superficie

Una banda de estados de superficie del tipo Shockley, originalmente observada por Gartland y Slagsvold [42], está localizada en el centro de la zona de Brillouin de superficie del Cu(111), dentro del gap $\Gamma - L$ de volumen. Experimentos de fotoemisión resuelto en ángulo encuentran que la energía de esta banda en el punto Γ es de (0.40 ± 0.02) eV por debajo del nivel de Fermi y que dispersa parabólicamente a medida que k_{\parallel} aumenta, cruzando el nivel de Fermi aproximadamente

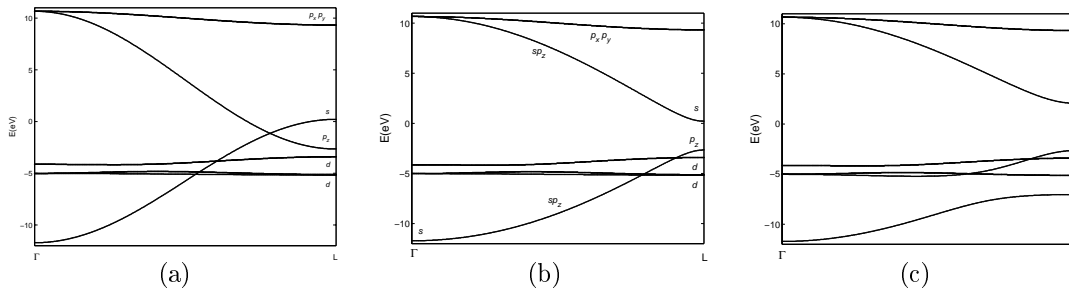


FIGURA 4.5: Proceso de formación del gap $\Gamma - L$. Se representan las bandas de volumen entre los puntos Γ y L considerando distintas interacciones en el hamiltoniano: (a) sin interacciones entre distinto tipo de orbital, (b) solo hibridaciones $s - p$ y (c) todas las hibridaciones.

para $k_{\parallel} \sim 0.215 \text{ \AA}^{-1}$. Esta observación confirma la predicción teórica de Shockley, en el sentido que los estados de superficie tienden a aparecer en gaps de energía causados por hibridación de bandas cruzadas.

Para estudiar la existencia de esta banda, trabajamos con un film de Cu(111), construido apilando planos fcc (111) sin considerar ningún tipo de reconstrucción ni relajación superficial. En el estado fundamental, el único metal fcc puro que sufre una reconstrucción en su superficie (111) es el Au. Además la relajación de la última capa atómica en superficies (111) densamente empaquetadas es prácticamente despreciable, menor al 5%. Para el Cu(111) esto se ha comprobado mediante experimentos de difracción de electrones de baja energía. La inclusión de esta relajación afectaría muy poco la energía de la banda de estados de superficie.

Los átomos de la superficie presentan un número de coordinación más bajo que los del volumen y no encuentran los mismos orbitales con los cuales poder formar una banda. Para estudiar el efecto de esta pérdida de vecinos sobre el origen de la banda de estados Shockley, empezamos calculando la estructura electrónica de un film de 16 capas, sin incluir orbitales extras s' sobre la superficie y sin hacer autoconsistencia en los elementos diagonales del hamiltoniano. Usamos los mismos parámetros que para el cálculo en volumen. La estructura electrónica de este sistema está representada en la Fig. 4.6 para el mismo camino en el espacio recíproco que el usado en la Fig. 4.4. Comparando ambos gráficos alrededor del punto Γ , observamos que aparece una banda de estados aproximadamente en el medio del gap $\Gamma - L$ en el cálculo para el film, que está ausente en la proyección de las bandas de volumen. Este banda se debe a la presencia de la superficie. En realidad aparecen dos bandas nuevas, una por cada superficie del slab.

El origen de estas bandas es el cambio en la hibridación de los orbitales s y p de los átomos de la superficie. Comprobamos esto, haciendo un cálculo de bandas para el Cu bulk con una celda unidad de 16 átomos en la dirección perpendicular a la superficie (111). Fuimos apagando lentamente los acoplamientos entre orbitales $s-s$, $p-p$ y $s-p$ de átomos pertenecientes a distintas celdas, excepto para celdas contiguas perpendiculares a la dirección $[111]$. Durante este proceso, fueron separándose dos estados, uno del borde inferior y otro del borde superior del gap para cada uno de los k_{\parallel} que se encuentran alrededor de Γ . A medida que este acoplamiento va disminuyendo, los estados en el punto Γ se van acercando en energía hasta que se degeneran cuando el acoplamiento es cero. Debido a que todavía mantenemos la interacción entre orbitales d y orbitales d con los sp de todos los átomos, en vez de obtener dos estados de superficie para cada k_{\parallel} cercanos a Γ , obtenemos algunos más, ya que estos estados de superficie tienen un poco de composición d . De este análisis, podemos concluir que los estados de superficie de tipo Shockley están determinados principalmente por las condiciones de contorno de la superficie.

No sucede lo mismo para estados de superficie del tipo Tamm. En el capítulo 2 vimos que la existencia de este segundo tipo de estados requiere una fuerte perturbación del potencial atómico en el plano de superficie comparado con el ancho de banda, de forma tal que un estado se separa del continuo de estados, creando un estado de superficie altamente localizado. Una banda de estados Tamm registrada experimentalmente sobre la cara (111) del cobre, se encuentra localizada

alrededor del punto de simetría M a una energía de 0.06 eV por encima del borde de la banda d en ese punto. De la Fig. 4.6 se ve que esta banda no está presente. El gap donde debería aparecer este estado de superficie no es un gap de hibridización. Para describir adecuadamente los estados de superficie Tamm es importante hacer autoconsistencia en el cálculo para tener bien representado el potencial atómico de superficie que es lo que da origen a estos estados.

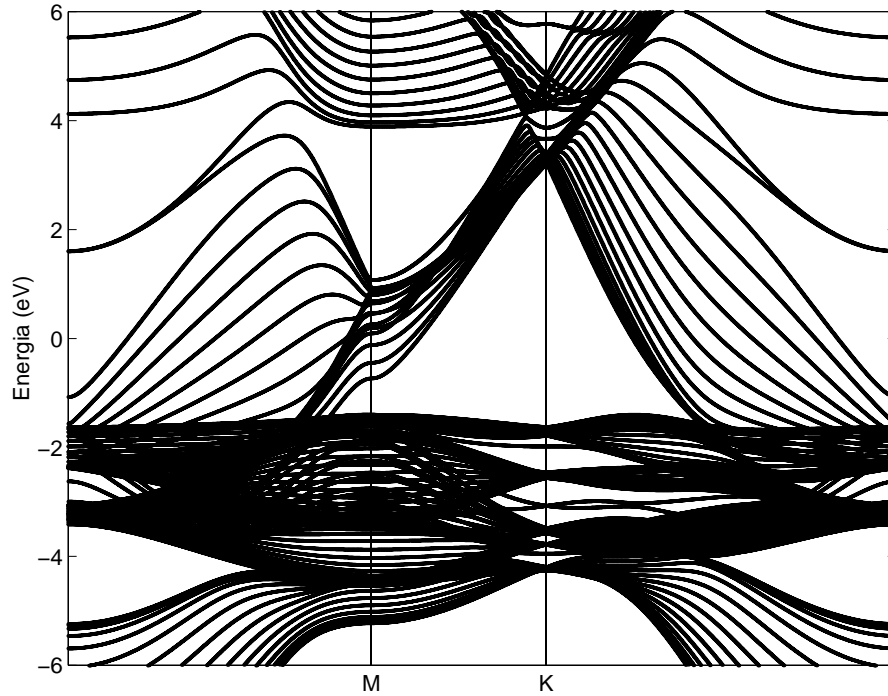


FIGURA 4.6: Estructura electrónica de un film de 16 capas de Cu(111) obtenida sin considerar orbitales vacíos de tipo s sobre la superficie y sin hacer autoconsistencia en el hamiltoniano. Las bandas están graficadas a lo largo de las líneas de simetría que unen los puntos Γ , M y K . Las energías están dadas con respecto al nivel de Fermi.

4.1.3 Parametrización del film

Energía de sitio de los orbitales s'

Si bien, la forma más sencilla de considerar la superficie en el cálculo ya nos da la presencia de la banda Shockley, su energía es demasiado alta comparada con los datos experimentales. Como explicamos en el capítulo anterior, cuando uno modela la superficie anulando directamente los elementos del hamiltoniano de los átomos de la superficie con los vecinos que ya no tiene, se produce una importante transferencia de carga de la banda sp a la banda d de los átomos de la capa superficial. Para evitarla y tener en cuenta el *spill over* electrónico presente en las superficies agregamos una capa de orbitales s extra a cada lado del film, que denotamos como orbitales s' . Entonces para ajustar la energía de la banda Shockley al valor experimental tenemos un grado de libertad dado por la energía de sitio de estos orbitales, $\epsilon_{s'}$. Es razonable esperar que el *spill over* afecte a los estados de superficie del tipo Shockley, que son de composición orbital sp_z y que

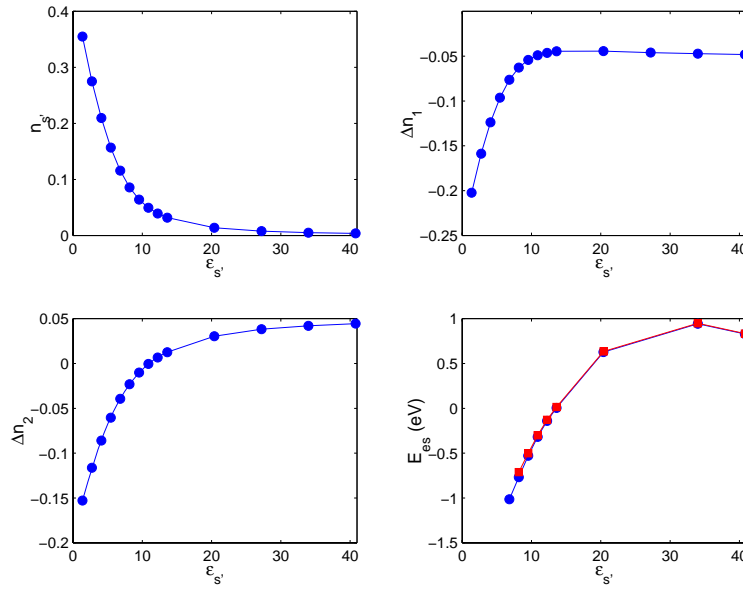


FIGURA 4.7: (a) Ocupación de los orbitales s' en función de la energía de sitio $\epsilon_{s'}$. (b-c) Transferencia de carga de la primera y segunda capa del slab en función de la energía de sitio $\epsilon_{s'}$, respectivamente. (d) Energía de los dos estados de superficie presentes en el punto Γ en función de la energía de sitio $\epsilon_{s'}$.

tienen un peso en el vacío de aproximadamente 20%. Por lo tanto estudiamos la evolución de la banda Shockley en función de la parametrización de los orbitales s' .

Calculamos la estructura electrónica de un film de 16 capas de Cu variando $\epsilon_{s'}$ entre 1.36 eV y 40.8 eV. En la Fig. 4.7 se muestra (a) la ocupación de los orbitales s' , $n_{s'}$ (*spill over*) y (b)-(c) la transferencia de carga de la primera capa, Δn_1 , y de la segunda capa, Δn_2 , del film en función de $\epsilon_{s'}$, respectivamente. A medida que disminuimos la energía de sitio de los orbitales s' , acercándola a la energía de sitio de los orbitales s y p del Cu, aumenta el *spill over*. Estos electrones provienen de la primera o primera y segunda capa de Cu dependiendo de $\epsilon_{s'}$. La energía del estado de superficie en el punto Γ en función de $\epsilon_{s'}$ se muestra en la Fig. 4.7 (d). A medida que aumenta el *spill over*, la energía del estado va bajando hasta meterse en la proyección de las bandas de volumen. Cuando esto sucede deja de tener las características de estado de superficie transformándose en una banda resonante. Para $\epsilon_{s'} = 10.88$ eV obtenemos el estado de superficie aproximadamente a la distancia del nivel de Fermi dada por los experimentos. Para este valor de $\epsilon_{s'}$, el déficit de carga en la primera capa es casi compensado por la carga neta en el vacío. Cálculos *ab initio* para la superficie ideal muestran el mismo comportamiento. Con este valor de $\epsilon_{s'}$ vamos a trabajar para estudiar la influencia sobre la banda de estados Shockley de defectos sobre la superficie del Cu(111). Otras propiedades electrónicas como ser la DOS, magnetización, posición del E_F prácticamente no se ven afectadas por la variación de $\epsilon_{s'}$.

Número de capas del film

También estudiamos el efecto del número de capas del film sobre la energía del estado de superficie. Al aumentar el número de capas, crece el número de bandas y por lo tanto la proyección de las bandas se hace más densa y se asemeja más a la de un cristal semi-infinito. Como hemos mencionado, debido a la simetría del film aparecen 2 bandas de estados de superficie. En la Fig. 4.8 mostramos la energía de estos estados en el punto Γ para slabs formados por n número de capas, con n variando entre 5 y 23. Puede concluirse que a medida que aumenta el ancho del film, decrece la interacción entre las superficies y entonces decrece la diferencia de energía entre los estados

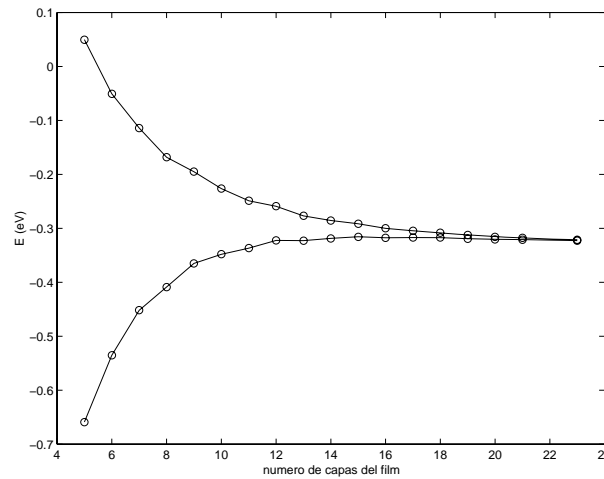


FIGURA 4.8: Energía de los estados de superficie en el punto Γ en función del espesor del slab de Cu. Las energías están referidas al nivel de Fermi.

superficiales originados en ambas caras. Para un slab de 16 capas este splitting es de 18 meV . Este espesor nos garantiza que el estado Shockley, que decae lentamente hacia el centro del film, esté completamente desarrollado, es decir que la banda presenta las características esperadas, en cuanto a la relación de dispersión, decaimiento y composición orbital. Teniendo en cuenta el compromiso que existe entre número de átomos en la celda unidad y tiempo de cálculo, para nuestros propósitos es apropiado trabajar con un slab de 16 capas de Cu.

La Fig. 4.9 muestra las DOS para la capa central de films de distintos espesores. Comparando con la DOS del volumen, mostrada en la Fig.4.2, vuelve a observarse que a medida que crece el número de capas se tiende al comportamiento de volumen. Para un film formado por 10 capas, la DOS del plano central es prácticamente la DOS del bulk, lo cual confirma que el tamaño elegido para los films es adecuado para el estudio del comportamiento del estado de superficie.

A la misma conclusión se llega observando el gráfico de la DOS de superficie para los distintos films, Fig. 4.10. Para slabs formados por más de 10 planos, la DOS superficial prácticamente no cambia con el número creciente de capas. El número de coordinación reducido o de los átomos de la superficie resulta en un angostamiento de la DOS de la superficie en comparación con la de volumen. Esto se muestra en la Fig. 4.11 para un slab de 16 capas de Cu. La densidad de estados electrónicos en la superficie no puede ser idéntica a la del volumen. En un cristal infinito, las funciones de Bloch son ondas viajeras mientras que en un cristal finito sus autofunciones deben ser ondas estacionarias en la dirección perpendicular al plano de las superficies. Obviamente la redistribución de carga que se produce es mayor en la superficie que en las otras capas del slab. De la Fig. 4.11 vemos que la LDOS tiende a su valor de bulk a no más que 2 o 3 planos atómicos desde la interfaz con el vacío.

4.1.4 Características de la banda de estados Shockley

Masa efectiva

En nuestro modelo elegimos el valor de ϵ_s' para que la energía del estado de superficie en el punto Γ se aproxime al valor experimental. Pero la banda de superficie se extiende en un rango de k_{\parallel} alrededor del punto Γ , entonces cabe preguntarse cómo se comparan nuestros resultados teóricos con los experimentales en todo el rango de k_{\parallel} . Experimentalmente se encuentra que la parte ocupada de la banda de estados Shockley es del tipo electrón libre, es decir la dispersión de esta banda es isotrópica y parabólica. Puede describirse como:

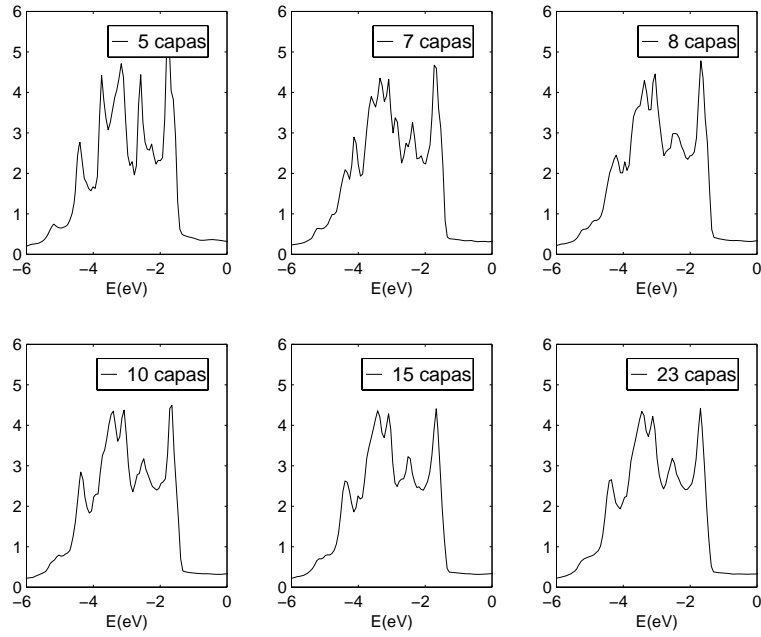


FIGURA 4.9: Densidad de estados total para la capa central de films de distintos espesores de Cu(111). Las energías están referidas al nivel de Fermi.

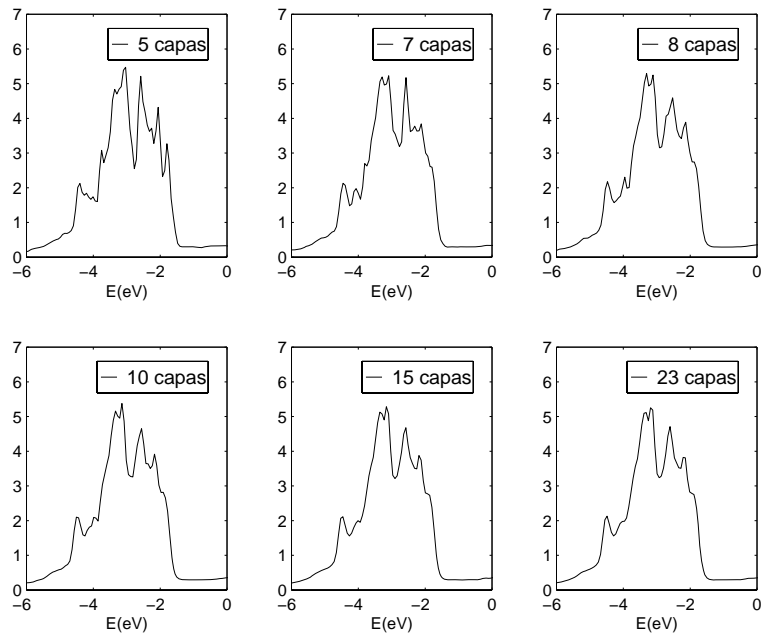


FIGURA 4.10: Densidad de estados total para el plano de superficie de films de distintos espesores de Cu(111). Las energías están referidas al nivel de Fermi.

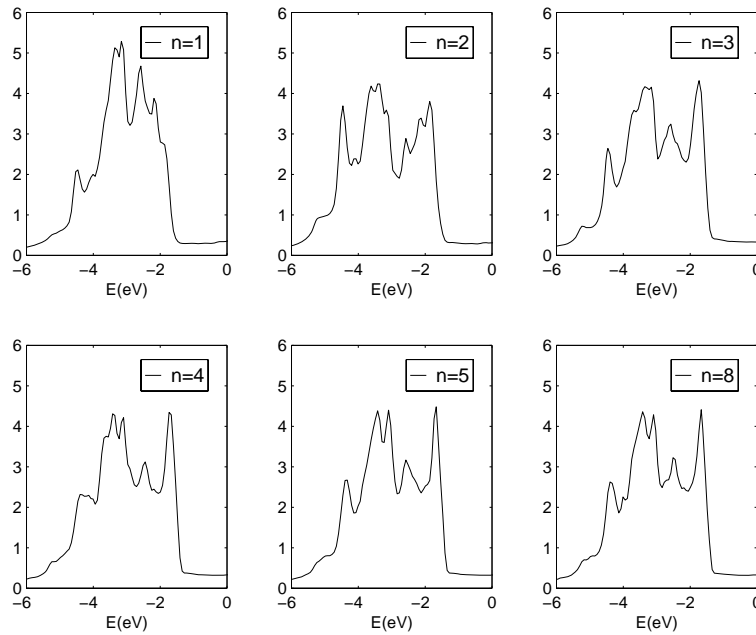


FIGURA 4.11: Densidades de estado totales para distintos planos de un film de 16 capas de Cu(111). Los planos están numerados desde la interfaz con el vacío hacia el centro del slab, de 1 a 8 respectivamente. Las energías están referidas al nivel de Fermi.

$$E = E_0 + \frac{\hbar k_{\parallel}^2}{2m^*} \quad (4.1)$$

donde E_0 es la energía del mínimo de la banda con respecto al nivel de Fermi, k_{\parallel} es un vector de onda de la zona de Brillouin de superficie y m^* es la masa efectiva del electrón en la banda de estados Shockley. Del fitteo de los datos experimentales tomados a temperatura ambiente los parámetros característicos del Cu(111) son $E_0 = (0.40 \pm 0.02) \text{ eV}$ y $m^* = (0.42 \pm 0.05)$ dada en términos de la masa del electrón libre m_e [42]. La masa efectiva es considerablemente más chica que la masa del electrón libre debido a la presencia del potencial cristalino. En la Fig. 4.12 mostramos la relación de dispersión teórica. La parte ocupada de la banda cae dentro del gap $\Gamma - L$, es decir es un verdadero estado de superficie. Para energías por debajo del nivel de Fermi, ajustando la curva teórica por cuadrados mínimos con una función parabólica encontramos que $m^* = 0.35$, en razonable acuerdo con los datos experimentales. Para valores de k_{\parallel} cuyos módulos excedan el valor $0,4\overline{\Gamma M}$, la relación de dispersión se aparta considerablemente del comportamiento parabólico coincidiendo con resultados obtenidos usando el microscopio de barrido de efecto túnel (STM).

Usando los valores encontrados E_0 y m^* calculamos la densidad electrónica del estado de superficie del Cu(111). Es aproximadamente $n = 7 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, que corresponde a un electrón en el estado de superficie en un cuadrado de 12 \AA por 12 \AA .

Composición orbital

Otra característica importante de la banda de estados Shockley es su composición orbital. Considerando la dirección perpendicular a la superficie como eje z , estos estados son prácticamente de composición sp_z . La Fig. 4.13 muestra el carácter orbital de los 2 estados de superficie presentes en el punto Γ en función del número de capas del film. Graficamos la contribución s y p_z y su

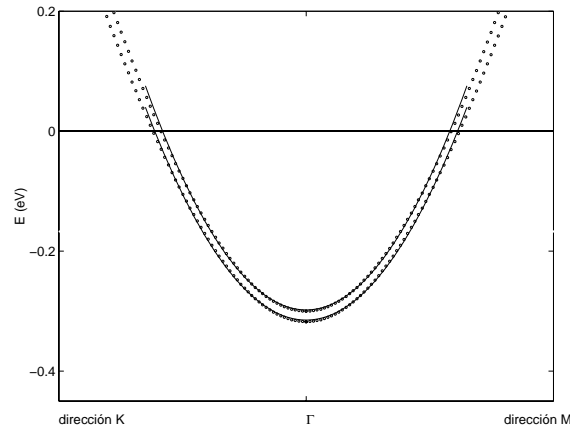


FIGURA 4.12: Relación de dispersión de la banda de estados de superficie Shockley para un slab de 16 capas de Cu(111) a lo largo de la dirección K- Γ y Γ -M. Con puntos indicamos los resultados del modelo de enlaces fuertes y con líneas los resultados del ajuste de cuadrados mínimos con una función parabólica. Las energías están referidas al nivel de Fermi.

suma, indicada como sp_z . Para un slab de 16 capas la composición orbital ya está bien definida, tiene un 28 % de composición s , un 66 % de contribución p_z y únicamente 6 % de contribución d .

La Fig. 4.14 muestra la evolución de la composición orbital de la banda de estados Shockley, a medida que nos alejamos del punto Γ , la composición d crece a expensas de la s hasta un 15 %.

Decaimiento de los estados de superficie

Estudiamos la localización de los estados de superficie en las distintas capas del film, graficando el cuadrado de la amplitud de la autofunción de estos estados en las distintos sitios de la celda unidad. Por claridad la amplitud en cada sitio la normalizamos al peso de un autoestado de volumen. En la Fig. 4.15 mostramos el decaimiento del peso de la autofunción de uno de los dos estados de superficie para un sistema de 16 capas de Cu con una capa de orbitales s' a cada lado del film, correspondientes al punto Γ y a dos puntos \vec{k} en la dirección M con módulo $M/8$ y $M/4$. Este gráfico evidencia el carácter quasi-bidimensional de los estados de la banda Shockley. Son estados que se encuentran localizados principalmente en la superficie pero que decaen lentamente hacia el centro del film. Se observa que el peso de la función de onda en los orbitales s' es mayor que el peso típico de un autoestado de volumen.

Se encuentra además que el decaimiento de la función de onda del estado de superficie en el volumen depende de la separación de su energía con respecto a la energía de los estados de volumen. De la Fig. 4.15 es claro que el decaimiento se hace más lento a medida que nos alejamos del mínimo de la banda, localizado en Γ , ya que la diferencia en energía entre el estado de superficie y el continuo de estados de volumen disminuye a medida que nos alejamos del Γ .

La Fig. 4.16 muestra el decaimiento hacia el bulk del peso de la autofunción de uno de los dos estados de superficie presentes en el punto Γ para slabs de distintos espesores. Comprobamos que el estado de superficie está completamente desarrollado para un slab de 16 capas y por lo tanto es un espesor adecuado para el estudio de esta banda. Podemos decir que para la superficie perfecta del Cu(111) los estados de superficie Shockley son principalmente de composición sp_z y el 70 % de su peso decae dentro de las primeras 2 capas del film.

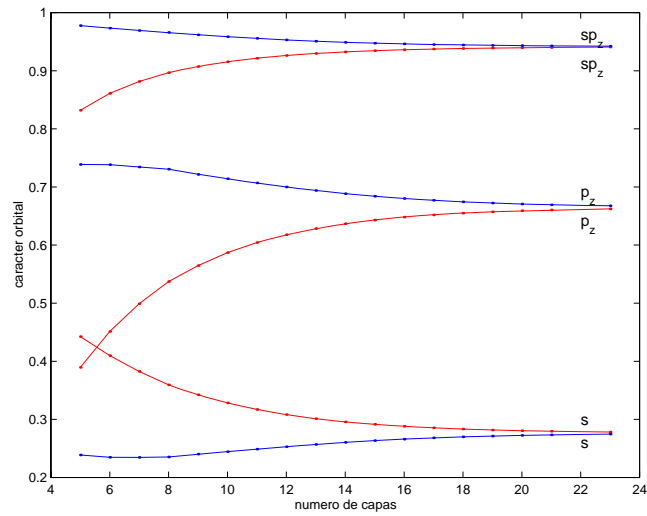


FIGURA 4.13: Carácter orbital de los dos estados de superficie correspondientes al punto Γ en función del número de planos del film. Graficamos la composición s , p_z y su suma sp_z para cada estado. Los distintos colores indican los dos estados de superficie. El eje z es perpendicular a la superficie.

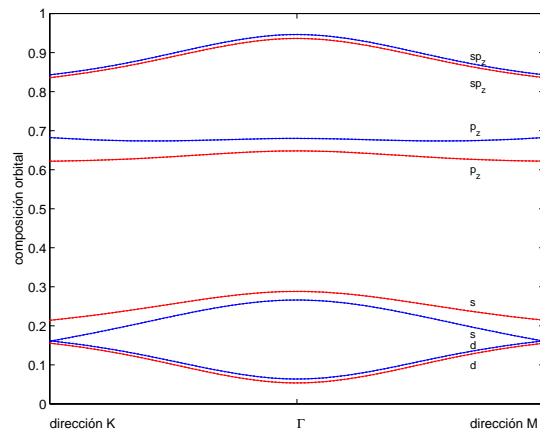


FIGURA 4.14: Carácter orbital de la banda de estados Shockley alrededor del punto Γ en las direcciones de simetría $K-\Gamma$ y $\Gamma-M$ para un film de 16 capas de Cu(111). Graficamos la composición s , p_z , su suma sp_z y la componente d para cada banda. El eje z es perpendicular a la superficie.

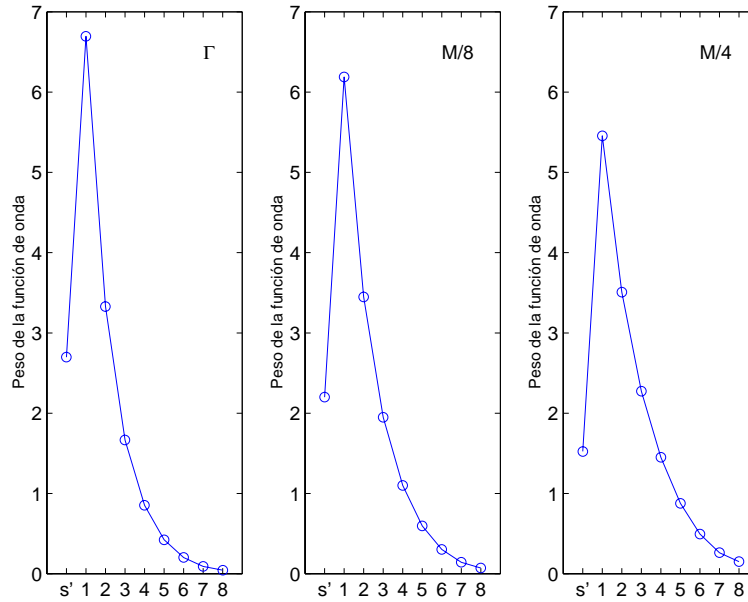


FIGURA 4.15: Amplitud al cuadrado de la autofunción de uno de los estados de superficie en las distintas capas de un slab de 16 capas de Cu correspondiente al punto Γ , $M/8$ y $M/4$.

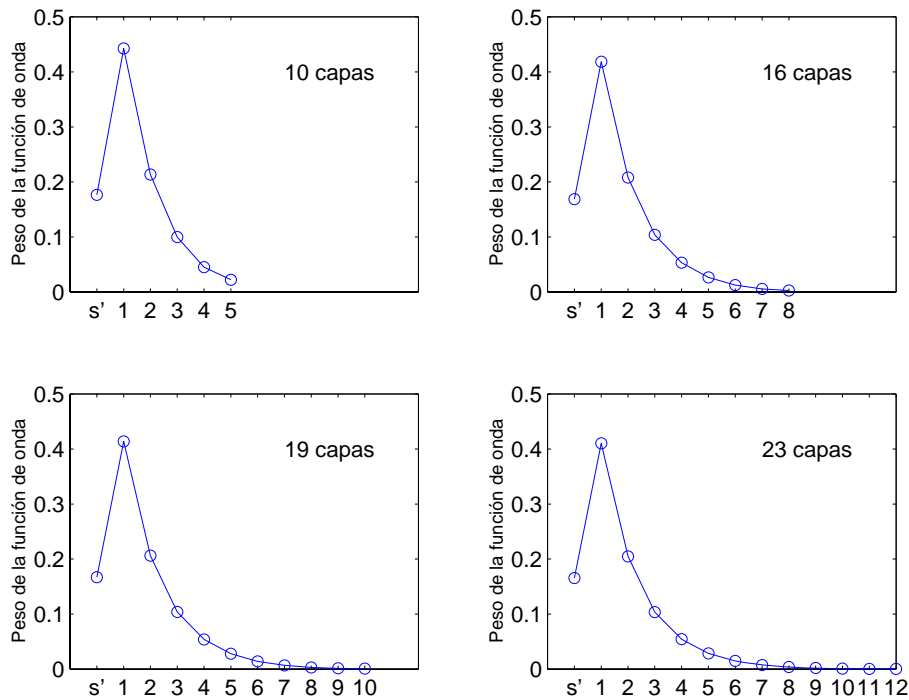


FIGURA 4.16: Peso por capa de la función de onda de uno de los dos estados de superficie en el punto Γ para films de n número de capas, con $n=10, 16, 19$ y 23 .

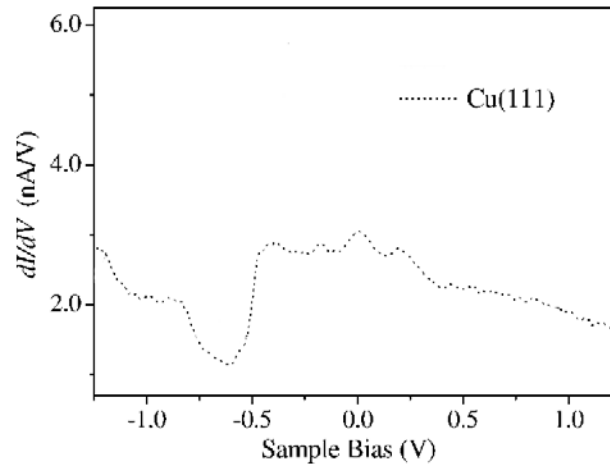


FIGURA 4.17: Espectro dI/dV medido sobre una superficie limpia de Cu(111) a baja temperatura, $T = 6K$, reproducido de Ref. PRL **90**, 236801 (2003).

4.1.5 Densidad local de estados fuera de la superficie

Un método estándar para caracterizar un sistema electrónico consiste en medir su densidad de estados usando espectroscopia túnel. Como explicamos en el capítulo 2, con el STM se obtiene información de la densidad local de estados (LDOS) midiendo la conductancia diferencial (dI/dV) en función del voltaje aplicado entre la muestra y la punta del STM. Experimentalmente se observa que los espectros dI/dV medidos sobre superficies (111) limpias de metales nobles prácticamente no tienen estructura excepto por una caída abrupta a una energía que coincide con la del mínimo de la banda de estados de superficie Shockley. Detalles de la forma del escalón que aparece en el espectro dI/dV dependen de la temperatura y de la distancia de la punta del STM a la superficie durante la medición. La Fig 4.17 muestra un ejemplo típico de estos espectros, correspondiente a la superficie limpia de Cu(111), tomado de Ref. [43].

Graficamos la densidad local de estados obtenida con nuestro método en la región del *spill over*, que es la zona que sensa el STM, para compararla con los espectros dI/dV . En la Fig 4.18 las curvas con línea continua corresponden a la LDOS de un slab de 16 capas de Cu(111) a una distancia de la superficie de (a) 4.17 Å y (b) 2.08 Å. Las curvas tienen la misma forma que el espectro dI/dV experimental. Alrededor de 0.5 eV por debajo de E_F , energía en la cual empieza la banda de superficie, la LDOS presenta un crecimiento abrupto. Estudiamos también la contribución relativa de la banda de superficie Shockley y de los estados de bulk a la LDOS fuera de la superficie. Como los estados de superficie existen en una zona limitada del espacio recíproco, su contribución a la densidad de estados total es usualmente despreciable. Sin embargo si estamos interesados en la LDOS fuera de la superficie esto deja de ser cierto, ya que en este caso la LDOS está determinada por las funciones de onda que tienen una amplitud importante en la región del *spill over*. Las contribuciones de ambos tipos de estados, superficie y volumen, están indicadas en la Fig 4.18. El peso relativo de la contribución de los estados de superficie aumenta a medida que nos alejamos de la superficie, mientras que la LDOS disminuye. La contribución de los estados de superficie está entre el 25% y el 40% dependiendo de la distancia a la superficie y por lo tanto esperamos la misma contribución de los estados de superficie a la conductancia diferencial medida por la punta de un STM sobre esta superficie.

Confirmamos que el origen del escalón en la LDOS fuera de la superficie se debe a la banda de estados de superficie, calculando la LDOS correspondiente para el mismo film de Cu(111) pero modificando la energía de sitio de los orbitales s' , de forma tal que la banda Shockley no esté presente. En este caso la LDOS para el *spill over* no presenta ninguna estructura alrededor

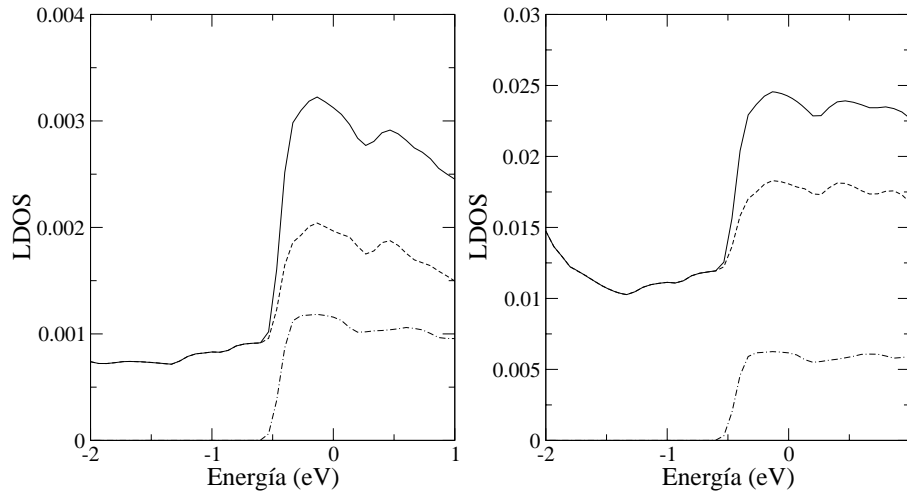


FIGURA 4.18: Densidad local de estados (línea llena) de un film de 16 capas de Cu(111) a (a) 4.17 Å y (b) 2.08 Å. La línea rayada (-) y la línea de puntos y rayas (.-) indican la contribución de la banda de estados de superficie y de las bandas de volumen respectivamente a la LDOS. La LDOS está dada en estados/celda unidad - eV. Las energías están referidas al nivel de Fermi.

de E_F .

4.1.6 Comparación con cálculos FP-LAPW

Comparamos los resultados del modelo de enlaces fuertes con resultados obtenidos a partir de cálculos de primeros principios. El método elegido es el LAPW, en su implementación WIEN2k, descrito en el capítulo anterior. Hemos mencionado que esta implementación de este método requiere simetría traslacional tridimensional. Para cumplir esta condición simulamos el film por una supercelda que contiene en su celda unidad n planos (111) fcc de Cu seguidos por el equivalente a 4 capas de Cu pero con espacio vacío. No consideramos reconstrucción ni relajación superficial. Usamos el método LAPW en su aproximación de la densidad local. El potencial de intercambio-correlación usado es el propuesto por Perdew-Wang [44]. Para muestrear el espacio recíproco usamos 800 puntos \vec{k} en la primera zona de Brillouin. El radio de *muffin tin* considerado es de 2. a.u. El parámetro de corte que nos da el número de ondas planas usadas en la zona intersticial es tal que $R_{mt} * K_{max} = 8$, donde K_{max} es el máximo valor del vector de red recíproca usado en la expansión de ondas planas en esa zona. La energía total está convergida hasta 10^{-4} Ry.

Comparamos el comportamiento de la banda de estados de superficie en función del número de capas del film con el obtenido por el método de enlaces fuertes. La Fig. 4.19 muestra la evolución del splitting de los estados de superficie en el punto Γ en función del número de planos del film. Los resultados obtenidos por ambos métodos, son prácticamente iguales.

Calculamos la carga neta en cada plano del slab integrando las LDOS hasta el nivel de Fermi. Encontramos un acomodamiento de carga en la superficie del orden de 0.03 electrones por átomo pero la transferencia de carga neta en los demás planos es prácticamente cero. Como mencionamos antes el método de enlaces fuertes para el valor de $\epsilon_{s'} = 10.88$ eV que describe correctamente la energía de la banda de estados de superficie Shockley, muestra cualitativamente el mismo comportamiento para la transferencia de carga por capa. Con este método la pérdida de electrones de la superficie es de -0.05 electrones por átomo acordando satisfactoriamente con el resultado del método *ab initio*.

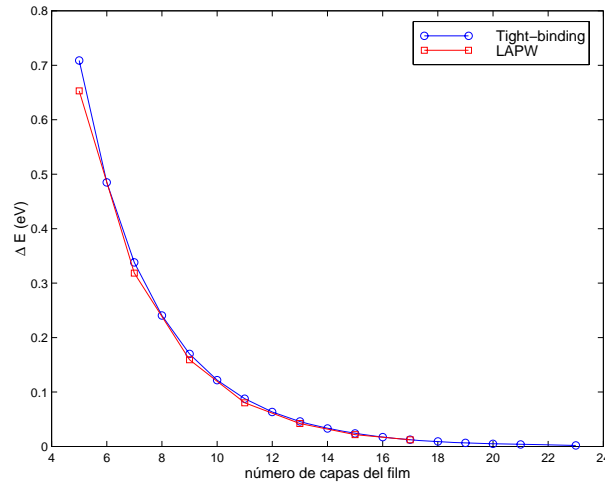


FIGURA 4.19: Comparación entre resultados *ab initio* y cálculos de enlaces fuertes para el splitting de los estados de superficie, ΔE presentes en el punto Γ en función del espesor del slab. Los círculos indican los resultados del método tight-binding y los cuadrados corresponden al método LAPW en su implementación WIEN2k.

4.2 Ag(111)

Hasta aquí trabajamos con la superficie (111) del cobre. Sin embargo también comprobamos que el hamiltoniano de enlaces fuertes describe correctamente la banda de estados de superficie Shockley en otras superficies de metales nobles y de metales de transición. A modo de ejemplo mostramos los resultados para Ag(111) y Ni(111).

La superficie de Ag(111) también presenta una banda de estados de superficie Shockley localizada alrededor del centro de la zona de Brillouin en el gap invertido $\Gamma - L$. En la Fig. 4.20 graficamos esta banda obtenida con el método de enlaces fuertes alrededor del punto Γ en dirección $K-\Gamma$ y $\Gamma-M$ para un film de 16 capas de Ag(111) y una capa de orbitales s' para cada superficie. Las líneas en este gráfico representan el ajuste de cuadrados mínimos con una función parabólica. Experimentalmente el mínimo de la banda se encuentra a -0.063 eV del nivel de Fermi y presenta una masa efectiva igual a 0.397. Los resultados del fito son -0.09 eV y -0.06 eV para el mínimo de las dos bandas y las masas efectivas 0.37 y 0.35 respectivamente. Nuevamente existe un acuerdo muy satisfactorio entre los resultados experimentales y los teóricos.

En este caso la diferencia en energía entre las dos bandas Shockley debido al acoplamiento artificial de las dos superficies es 0.036 eV en el punto Γ , mayor que en el sistema Cu(111) para slabs del mismo número de capas. Esto se debe a que el mínimo de la banda de estados de superficie está más cerca en energía del borde de la banda d para Ag(111) que para Cu(111) y por lo tanto los estados de superficie decaen más lentamente hacia el bulk. La Fig. 4.21 compara el peso de la función de onda de uno de los estados en Γ para Ag(111) y para Cu(111). Para representar adecuadamente la banda Shockley en la Ag(111) sería conveniente usar un film con un número mayor de capas.

4.3 Ni(111)

En algunas superficies de metales de transición existen bandas de estados Shockley de naturaleza similar a las estudiadas para el Cu(111) y la Ag(111). Sin embargo al pasar de metales no

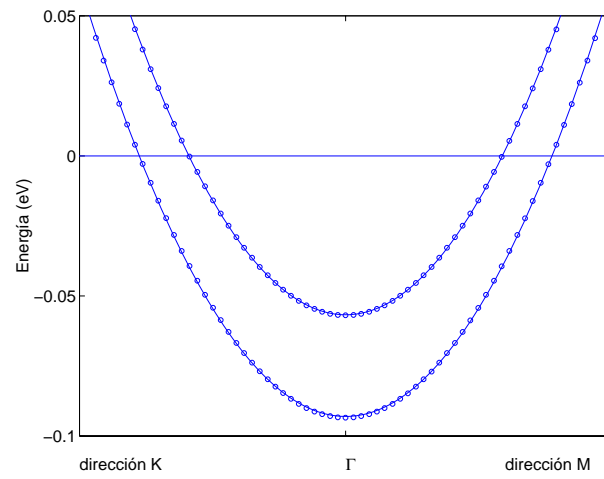


FIGURA 4.20: Relación de dispersión de la banda de estados de superficie Shockley para un film de 16 capas de Ag(111) a lo largo de la dirección K- Γ y Γ -M. Los círculos indican los resultados del modelo de enlaces fuertes y la línea continua el resultado del ajuste de cuadrados mínimos con una función parabólica. Las energías están referidas al nivel de Fermi.

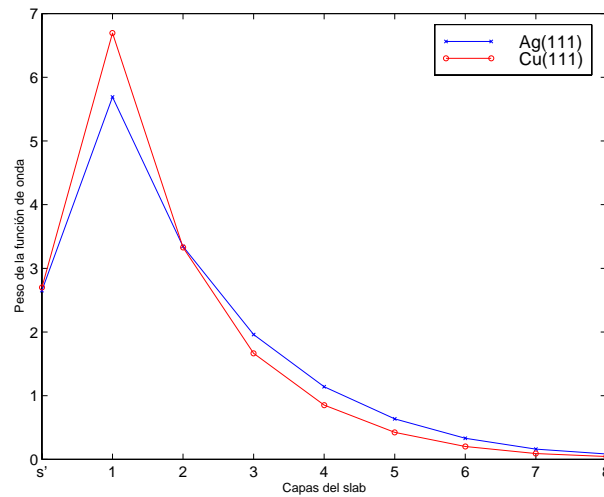


FIGURA 4.21: Comparación del decaimiento hacia el centro del film del peso de la autofunción de uno de los dos estados de superficie en Γ para films de 16 capas de Ag(111) y Cu(111).

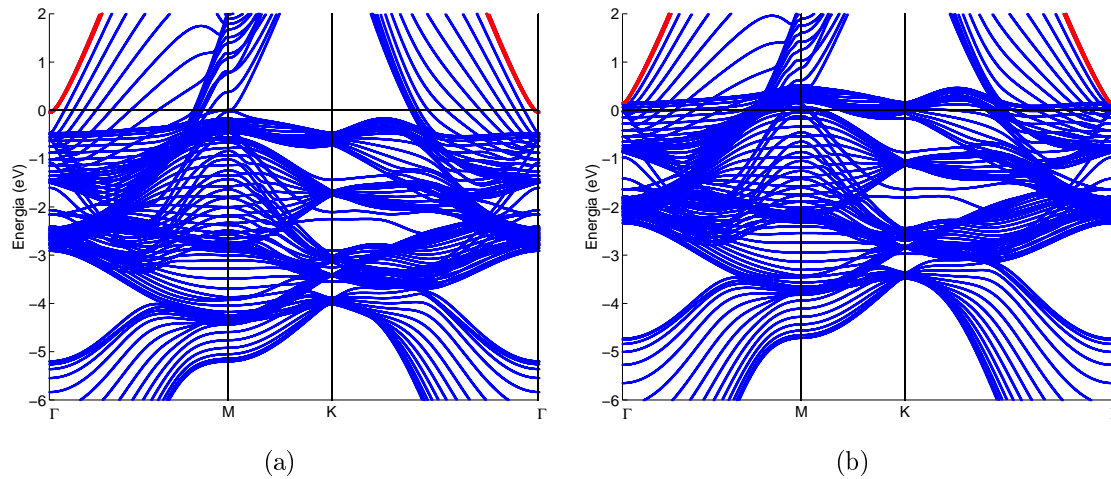


FIGURA 4.22: Estructura de bandas para un film de 16 capas de Ni(111). Las curvas en rojo indican la banda de estados Shockley. (a) componente mayoritaria y (b) componente minoritaria

magnéticos a sistemas ferromagnéticos $3d$ la determinación experimental de la estructura electrónica superficial es bastante más complicada debido a la presencia de estados d en el mismo rango de energía que la banda de superficie. En estos casos es importante contar con un conocimiento de la estructura de superficie que pueda ayudar a interpretar los resultados experimentales.

Un ejemplo es la superficie del Ni(111) que presenta un gap alrededor del punto Γ equivalente al del Cu(111) dentro del cual la existencia de una banda de estados Shockley polarizada en espín ha sido propuesta por algunos trabajos experimentales [45–47]. Sin embargo no hay acuerdo sobre los distintos parámetros de la banda, como ser energía mínima, masa efectiva, splitting de intercambio. Los valores experimentales reportados para el mínimo de la banda están entre -0.11 eV, obtenido por fotoemisión sin resolución de espín [46], y 0 eV y 0.1 eV para espín up y down respectivamente, medido también por fotoemisión pero resuelto en espín [45]. Considerando la relación de dispersión de esta banda como isotrópica y parabólica los valores experimentales para la masa efectiva están entre $0.14 m_e$ [45] y $0.4 m_e$ [46].

Calculamos la estructura electrónica de un film de 16 capas de Ni(111). Encontramos dos bandas de superficie de carácter sp con dispersión positiva, relacionadas con las dos superficies equivalentes del film, para ambos canales de espín. En la Fig. 4.22 presentamos la estructura de bandas mayoritaria y minoritaria para este sistema.

La situación de la banda mayoritaria es muy similar a la de la banda del Cu(111). Obtenemos una banda de superficie localizada en el gap Γ -L, alrededor de Γ , en concordancia con los resultados experimentales. El mínimo de energía está en -0.05 eV. Las masas efectivas se calculan a partir de un fiteo cuadrático de la curva de dispersión y como la dispersión no es exactamente cuadrática, el valor de m^* depende del número de puntos usado para el fiteo. Además cambiando el rango de energía para el fiteo también se obtendrán valores diferentes de m^* . Esto podría explicar los valores significativamente distintos reportados en la literatura para el Ni(111). Fiteando la banda hasta 0.5 eV por encima del nivel de Fermi, la masa efectiva que obtenemos es de $0.17 m_e$, de todas formas debemos decir que esta curva no está bien aproximada por una cuadrática. El estado Shockley tiene principalmente carácter sp_z en Γ , pero el carácter d y la deslocalización sobre la superficie aumentan lentamente al alejarnos de Γ . El único resultado que depende de la elección de la energía de los orbitales s' , es el valor del mínimo de la banda.

Para la banda minoritaria la situación es un poco más complicada debido a la presencia de la banda d alrededor del nivel de Fermi. Encontramos una banda dispersiva en el contorno del gap de la proyección de las bandas de volumen alrededor de Γ que se comporta como una resonancia de superficie. La naturaleza resonante de la banda reduce el peso del estado sobre la capa de

superficie que se encuentra prácticamente igualmente localizado en las 3 primeras capas del slab. Debido a la proximidad de las bandas de volumen, la deslocalización del estado es particularmente importante alrededor del punto Γ . El inicio de la banda está en 0.12 eV arriba del nivel de Fermi y no damos una estimación de la masa efectiva debido a que la dispersión está lejos de ser una función cuadrática. Si uno considera que la componente minoritaria del estado de superficie tiende a deslocalizarse más rápidamente en el bulk que la componente mayoritaria, es razonable suponer que las dos componentes de espín proveerán una contribución diferente a los patrones de onda estacionaria observados por STM. Estos deberían estar dominados por la contribución mayoritaria, con lo cual los patrones deberían estar polarizados en espín. La observación de efectos de interferencia cuánticos polarizados en espín han sido reportados recientemente para islas de Co crecidas sobre superficies de Cu(111)[48].

Obviamente la hibridización $sp-d$ es más importante para la banda minoritaria que para la mayoritaria debido a la proximidad de la banda d . Esto tiene como consecuencia que el splitting de espín sea dependiente del \vec{k} , más específicamente tiene su mínimo en Γ y aumenta con \vec{k} . Esto explicaría los distintos valores registrados en experimentos que prueban diferentes puntos \vec{k} del espacio recíproco. Como resultado de la hibridización, la componente minoritaria de la banda de estados Shockley tiene un fuerte carácter d . Resumiendo, los resultados de la estructura electrónica de la superficie del Ni(111) obtenidos con el hamiltoniano de enlaces fuertes muestran una banda de estados Shockley espín polarizada y aportan una posible explicación para la dispersión existente entre los datos experimentales de los parámetros de esta banda.

Nuestros cálculos también muestran una resonancia de superficie adicional alrededor del punto Γ con dispersión negativa con su máximo de energía a -0.01 eV. Una banda de este tipo fue reportada experimentalmente por Kutzner *et al*[46].

4.4 Resumen

Estudiamos la capacidad del hamiltoniano de enlaces fuertes parametrizado, para describir la estructura electrónica de superficies con énfasis en la descripción de estados de superficie de tipo Shockley. Aplicamos este modelo a superficies de metales nobles y de metales de transición. Comparamos los resultados obtenidos con datos experimentales y con resultados de métodos *ab initio*. Encontramos que el hamiltoniano usado describe correctamente las bandas de estados de superficie Shockley presentes en los distintos sistemas, habilitándonos para usarlo en el estudio del comportamiento de los estados de superficie en presencia de distintos tipos de defectos sobre las superficies.

Estados de superficie del Co(0001), Co(111) y de films delgados de Co sobre Cu(111)

Una vez comprobado que el método de enlaces fuertes es adecuado para describir estados de superficie, estudiamos tres sistemas relacionados con la superficie del Co que presentan resultados experimentales contradictorios. El objetivo es lograr una visión unificada de los datos obtenidos con distintas técnicas experimentales a partir del cálculo teórico de las estructuras electrónicas de superficie.

5.1 Films delgados de Co sobre Cu(111)

Existe un enorme interés en el estudio de films delgados y nanoestructuras magnéticas crecidos sobre superficies no magnéticas debido a que presentan efectos tales como magnetoresistencia gigante o magnetoresistencia túnel, propiedades usadas en dispositivos para almacenamiento de datos y en otras aplicaciones magnetoelectrónicas [49]. Usualmente films de Co sobre Cu(111) son usados como sistema modelo en la investigación de estos efectos. Es bien sabido que la performance de estos sistemas depende crucialmente de los estados electrónicos en la interfaz, por lo tanto el conocimiento de su estructura electrónica es muy importante.

Desafortunadamente, es muy difícil obtener un crecimiento capa por capa de Co sobre la superficie (111) del Cu. A pesar de que los parámetros de red del Co y Cu se diferencian sólo en 1.9% favoreciendo una buena epitaxia, la energía de superficie del Co es mucho más alta comparada con la del Cu resultando en una situación desfavorable termodinámicamente para el crecimiento epitaxial. En el régimen de submonocapa, la deposición de Co sobre Cu(111) lleva a la formación de islas compactas con dos capas por encima de la superficie [50]. Un reciente estudio con STM, mostró evidencias de que en las islas de Co, una capa se encuentra sumergida en la superficie del Cu, obteniéndose así islas de tres capas de espesor [51]. Las islas tienen forma triangular con dos orientaciones diferentes, rotadas 180° entre ellas. Sobre las superficies fcc (111), los adátomos pueden adsorberse en dos sitios vacantes inequivalentes, el sitio fcc y el sitio hcp. Es generalmente aceptado que la variación en la orientación de las islas se debe a la nucleación inicial del Co en estos dos sitios de la superficie. De acuerdo a la literatura [52] la mayoría de las islas de Co (85%) sigue la geometría fcc del sustrato mientras que las restantes presentan una falla en la interfaz debido a que la nucleación se inicia en sitios hcp. La Fig. 5.1 muestra esquemáticamente los dos tipos de islas.

En los últimos años varios grupos han estudiado la estructura electrónica de estas islas de Co sobre Cu(111) usando STM y han obtenido resultados contradictorios. En un estudio a temperatura

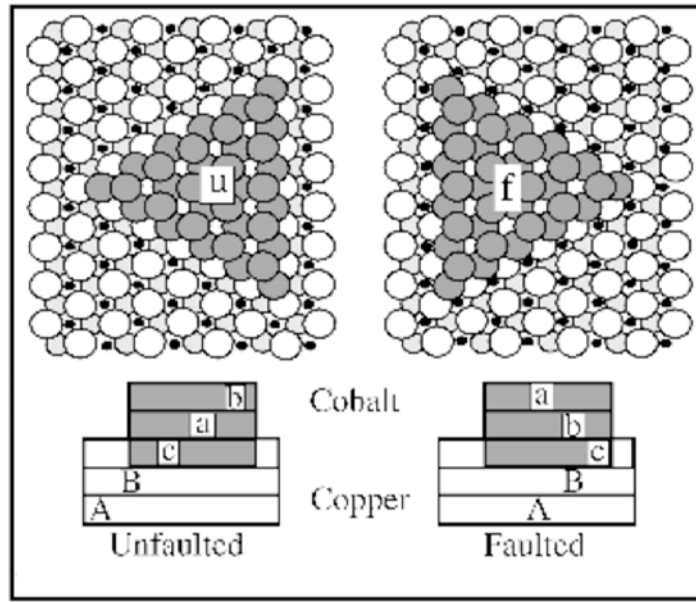


FIGURA 5.1: Esquema de los dos tipos de islas de Co que crecen sobre Cu(111). Las islas son estructuralmente diferentes, están etiquetadas por 'u' (unfaulted) y 'f' (faulted) dependiendo de la secuencia de crecimiento. Tienen forma triangular con tres capas de espesor con la última embebida en la superficie del Cu. Un tipo de islas ('u') continúa la geometría fcc del sustrato y el otro ('f') presenta una falla en la interfaz.

ambiente, Vázquez de Parga *et al.* encuentran que la estructura electrónica de estas dos clases de islas son inequivalentes dando lugar a contrastes en los mapas de la conductancia diferencial (dI/dV) [53]. Las curvas de dI/dV medidas sobre los dos tipos de islas presentan diferencias por encima del E_F mientras que por debajo del E_F no tienen estructura. Estos resultados son inconsistentes con los publicados por Diekhöner *et al.* quienes también estudiaron la estructura electrónica de estos sistemas alrededor del E_F con espectroscopía túnel y a baja temperatura. Reportan un pico a -0.31 eV relacionado con un estado de superficie polarizado en espín, de carácter minoritario y simetría $d_{z^2-r^2}$ mientras que no encuentran diferencias significativas en las curvas de dI/dV para las dos orientaciones posibles de las islas [43].

Para interpretar las observaciones experimentales calculamos la estructura electrónica de estos sistemas. La idea es comparar las mediciones espectroscópicas con la LDOS en el vacío. Como ya hemos mencionado, dI/dV es aproximadamente proporcional a la LDOS de la muestra en la posición de la punta del STM. Como el tamaño lateral de las islas de Co es grande, de alrededor de 100 Å y los espectros de STM están tomados en el centro de las islas, modelamos las islas como films de Co sobre Cu(111). Hicimos cálculos polarizados en espín para films delgados de Co de 1 a 4 capas de espesor sobre un film de Cu(111) para las dos diferentes secuencias de stacking. No consideramos relajaciones de superficie. En el Apéndice B damos los parámetros utilizados para el Co.

La Fig. 5.2 muestra la densidad local de estados minoritaria a una distancia de 2.1 Å de la superficie del sistema formado por 2 monocapas de Co sobre Cu(111) (2MLCo/Cu) con secuencia fcc. Obtenemos un pico debajo de E_F a 0.5 eV. La conductancia diferencial experimental dI/dV obtenida en estos sistemas por Diekhöner *et al.* [43] está reproducida en el inset de la Fig. 5.2. Teniendo en cuenta que la LDOS mayoritaria obtenida teóricamente para la zona del *spill over* no presenta estructura podemos comparar ambas curvas de la Fig. 5.2 y decir que nuestros cálculos confirman los resultados experimentales de Diekhöner *et al.* Unos meses después que hiciéramos nuestros cálculos se publicó otro trabajo experimental sobre estos sistemas usando espectroscopía de efecto túnel resuelta en espín [48] que muestran espectros equivalentes a los obtenidos por

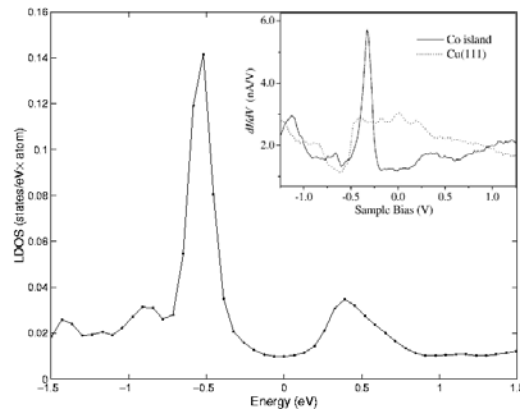


FIGURA 5.2: LDOS minoritaria a 2.1 Å de la superficie de un sistema formado por 2 capas de Co sobre un film de Cu(111), obtenida por el método de enlaces fuertes. El inset muestra el espectro experimental obtenido con STM sobre nanoislas de Co de 2 capas de altura (reproducida de Ref. [43])

Diekhöner *et al.*

Debido a la diferencia entre las energías de superficie del Co y del Cu, los films delgados de Co sobre Cu(111) son inestables aún a temperatura ambiente. Se ha observado migración de átomos del sustrato sobre los films de Co por difusión superficial durante y después del proceso de deposición [54]. El film resultante y la estructura en la interfaz dependen críticamente de la velocidad de deposición, la temperatura y también del tiempo en el cual se realiza la medición. Entonces una explicación posible para la discrepancia con los resultados experimentales obtenidos por Vázquez de Parga *et al* es que las superficies de sus sistemas estén formadas por una mezcla de átomos de Co y Cu.

No encontramos diferencias significativas en las características del pico de la LDOS cuando consideramos más capas de Co con respecto al pico obtenido en la LDOS para el sistema 2ML-Co/Cu. Los resultados experimentales muestran el mismo comportamiento en función del espesor de las islas [43].

Para identificar el origen del pico en la LDOS, calculamos la estructura de bandas para un film de 20 capas de Co(111) con geometría fcc. En la Fig. 5.3 presentamos la LDOS minoritaria a 2.1 Å de la última capa de Co, en la superficie y en la capa del medio del film. Encontramos que la LDOS minoritaria calculada en la región del *spill over* también muestra un pico idéntico al observado sobre films delgados de Co crecidos sobre Cu(111). Esto significa que el pico presente en los espectros de islas de Co sobre Cu(111) se debe principalmente al Co y ciertamente no está relacionado con la estructura electrónica del Cu. A la energía correspondiente al pico de interés, la LDOS minoritaria de la capa de superficie también presenta un pico mientras que la LDOS minoritaria de la capa central es equivalente a la del Co fcc en volumen, sin estructura alrededor de 0.5 eV por debajo de E_F . Esto revela la existencia de una resonancia de superficie en el canal de espín minoritario del Co(111), el cual es observado en los espectros de islas de Co crecidas sobre Cu(111).

Las LDOS calculadas sobre y en la superficie son prácticamente iguales para las dos secuencias de stacking. Los espectros experimentales para las islas con fallas tienen el pico a 0.07 eV [48] o 0.03 eV [43] más abajo que el espectro tomado para las islas crecidas sin fallas mientras que la forma de los espectros son completamente similares. Nuestros resultados muestran el mismo comportamiento para las energías de los picos en función de la secuencia de crecimiento pero los corrimientos de energías son más pequeños, del orden de 0.01 eV. Encontramos que los estados responsables del pico observado en la LDOS correspondiente a la región del *spill over* decaen entre el 70 al 80 % dentro de las dos primeras capas de Co, esto podría explicar el pequeño corrimiento

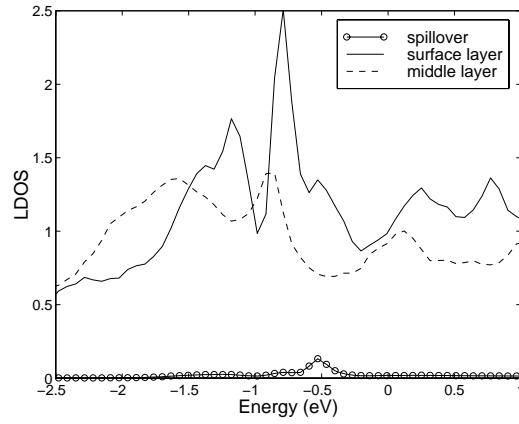


FIGURA 5.3: LDOS minoritaria obtenida por el método de enlaces fuertes para un film de 20 capas de Co(111) con geometría fcc a 2.1 Å de la superficie (círculos), en la superficie (línea llena) y en la capa central del film (línea punteada).

observado.

Otro punto en el cual distintos trabajos no concuerdan es en la simetría de los estados que contribuyen al pico. La Fig 5.4 compara las LDOS parciales de un film de 20 Co(111) con las correspondientes al sistema 2MLCo/Cu(111). Las simetrías mostradas son p_z , $d_{xz} + d_{yz}$ y $d_{z^2-r^2}$, las restantes s , $p_x + p_y$ y $d_{xy} + d_{x^2-y^2}$ no son relevantes a esa energía. Puede observarse que la contribución de los orbitales $d_{z^2-r^2}$ y $d_{xz} + d_{yz}$ aumenta en presencia del cobre, mientras que la contribución p_z prácticamente es la misma para los 2 sistemas. Nuestros resultados indican que el carácter de este pico no tiene una simetría bien definida. Confirmamos estos resultados obtenidos con el hamiltoniano de enlaces fuertes, calculando la estructura de bandas con el WIEN2k para un film fcc de 7 capas de Co y un slab fcc de 2Co/3Cu/2Co.

En varios trabajos [43, 55] para estudiar la simetría del pico, consideran únicamente los estados en el punto Γ con peso importante sobre la superficie, basándose en que los estados decaen muy rápidamente en el vacío al aumentar el k_{\parallel} [56]. En la Fig. 5.5 mostramos la LDOS a 2.1 Å sobre la superficie y la LDOS del Co superficial de carácter p_z , $d_{xz} + d_{yz}$ y $d_{z^2-r^2}$ obtenida barriendo la zona de Brillouin bidimensional en círculos de distintos radios alrededor de Γ . De la Fig. 5.5 puede verse que los estados cercanos al punto Γ , que son los sentidos por el STM, no contribuyen apreciablemente a este pico y ciertamente no con carácter $d_{z^2-r^2}$ como ha sido sugerido [43, 55]. Tanto los cálculos de enlaces fuertes como los *ab initio* están de acuerdo en este resultado. En la Fig. 5.6 comparamos la densidad de carga sobre un átomo de Co de la superficie para dos estados cercanos a Γ , obtenida a partir de cálculos de primeros principios. Uno de esos estados es principalmente de simetría $d_{z^2-r^2}$ pero su energía está lejos del pico observado, el otro estado está cerca en energía pero tiene sólo una pequeña contribución de esa simetría, en contraposición con lo que usualmente se cree.

Resumiendo, los cálculos de estructura electrónica para films de Co sobre Cu(111), basados en el hamiltoniano de enlaces fuertes, nos permitió conocer el origen del pico observado en los espectros de STM obtenidos sobre islas de Co crecidas sobre Cu(111). Este pico puede asignarse a una resonancia de superficie del Co de carácter minoritario. Pero en contraste con resultados previos, los estados que más aportan al pico no están localizados cerca del punto Γ ni tienen simetría definida $d_{z^2-r^2}$.

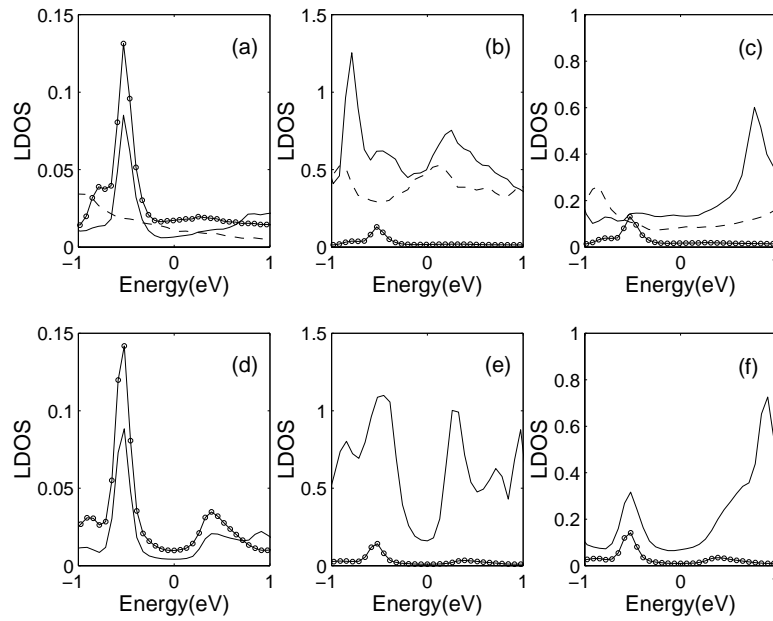


FIGURA 5.4: (a-c) LDOS parcial correspondiente al espín minoritario para un film de 20 capas de Co(111) con geometría fcc para la capa de Co de superficie (línea llena), en la capa central del slab (línea punteada) y a 2.1 Å sobre la superficie (círculos). (a) p_z , (b) $d_{xz}+d_{yz}$ and (c) $d_{z^2-r^2}$. (d-f) LDOS minoritaria para el sistema 2MLCo/Cu(111) para el espín minoritario (unfaulted) sobre la superficie del Co (línea llena) y a 2.1 Å arriba de la superficie (círculos). (d) p_z , (e) $d_{xz}+d_{yz}$ y (f) $d_{z^2-r^2}$

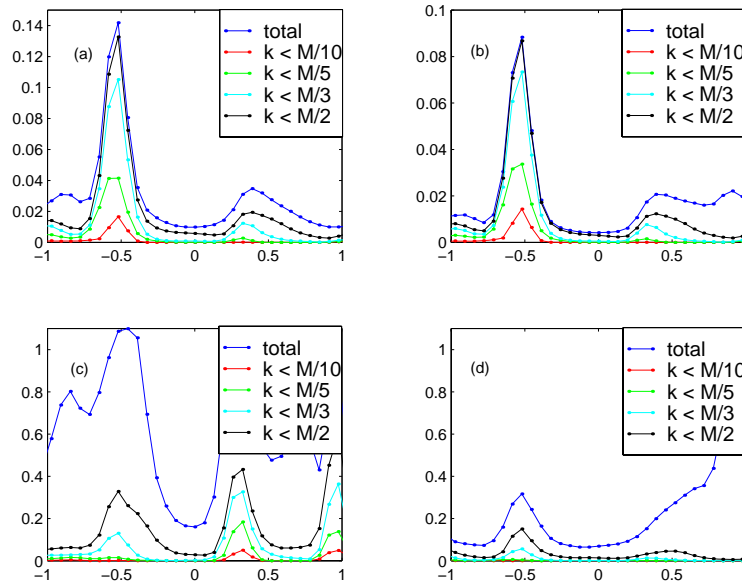


FIGURA 5.5: LDOS minoritaria de un sistema de 2MLCo/Cu(111): (a) a 2.1 Å sobre la superficie, (b-d) sobre el Co de superficie de carácter p_z (b), $d_{yz} + d_{zx}$ (c) y $d_{z^2-r^2}$ (d). Contribución de estados con $|k_{\parallel}| < \frac{M}{10}$ (línea roja), con $|k_{\parallel}| < \frac{M}{5}$ (línea verde), con $|k_{\parallel}| < \frac{M}{3}$ (línea de celeste), con $|k_{\parallel}| < \frac{M}{2}$ (línea negra) y contribución de toda la zona de Brillouin (línea azul).

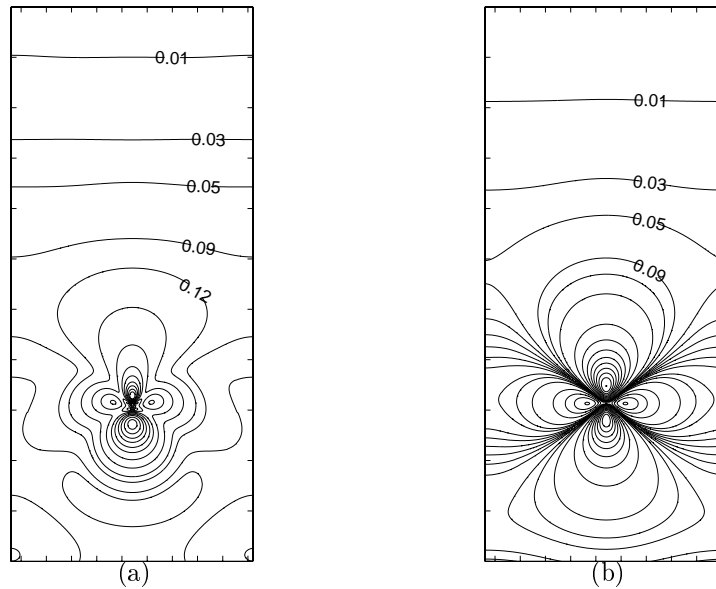


FIGURA 5.6: La densidad de carga en la superficie de un slab de 2Co/3Cu/2Co para dos autovectores cerca de Γ y energías a (a) -0.3 eV y (b) -1. eV. Los cálculos se hicieron usando la implementación WIEN2k.

5.2 Comparación de las estructuras de bandas del Co(0001), Co(111) y 2Co/Cu(111)

Siguiendo la misma línea de investigación que en la sección anterior, estudiamos la estructura electrónica de la superficie (0001) del Co hcp comparándola con la del Co(111) fcc y con la de films delgados de Co crecidos sobre Cu(111). Los datos experimentales existentes en la literatura presentan cierta controversia en la caracterización de los estados de superficie del Co(0001). Creemos que falta una imagen unificada de la estructura de bandas de las distintas superficies cristalinas del Co que puede ayudar a interpretar los resultados obtenidos por distintas técnicas experimentales.

Experimentos de fotoemisión resuelta en ángulo para el Co(0001) identifican un estado de superficie de composición sp_z en el punto Γ con una energía de aproximadamente -0.3 eV [57]. Por otro lado, resultados espectroscópicos obtenidos con el STM parecen corroborar la existencia de este estado a pesar que el pico correspondiente ha sido encontrado a una energía un poco más baja, -0.43 eV, y ha sido caracterizado como un estado de superficie polarizado en espín de simetría d_z^2 [55].

Usando el hamiltoniano de enlaces fuertes parametrizado, estudiamos la estructura electrónica de los siguientes sistemas: a) films de Co(0001) formados por n monocapas, b) films de Co(111) de n monocapas, con n variando entre 20 y 40 y c) films de Co de 1 a 4 monocapas crecidas sobre Cu(111) siguiendo la geometría fcc del sustrato. Comparamos los resultados para algunos sistemas con cálculos *ab initio*, obtenidos usando el código WIEN2k [58].

5.2.1 Bandas de volumen: Co y Cu

Antes de entrar en los detalles de los resultados obtenidos para los distintos films, queremos hacer un repaso de las bandas de energía de volumen del Co hcp, Co fcc y Cu fcc que nos va a permitir hacer una correcta interpretación de los experimentos realizados sobre el Co(0001) y las islas de Co depositadas sobre Cu(111).

5.2 Comparación de las estructuras de bandas del Co(0001), Co(111) y 2Co/Cu(111)

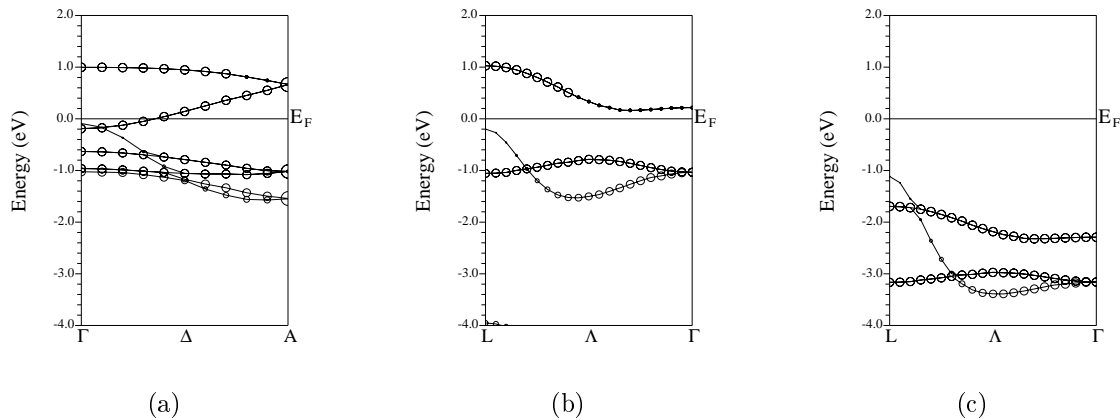


FIGURA 5.7: Componente minoritaria de las bandas de volumen calculadas con el código WIEN2k para los sistemas: (a) Co hcp a lo largo de la dirección Γ -A, (b) Co fcc a lo largo de la dirección Γ -L y Cu fcc a lo largo de la dirección Γ -L. Los círculos indican el carácter d de las bandas. Los radios de los círculos son proporcionales a este carácter orbital. Las energías están dadas con respecto al E_F .

Como estamos interesados en el estudio de los estados de superficie, para identificarlos es necesario conocer la proyección de las bandas de volumen sobre la zona de Brillouin 2D. Hacemos un análisis detallado de esta proyección en el punto Γ para los diferentes sistemas, ya que este es el punto del espacio recíproco principalmente analizado en los trabajos experimentales.

Los cálculos para el volumen de los tres sistemas fueron realizados con el código WIEN2k. En la Fig. 5.7 graficamos la estructura de bandas de volumen para los sistemas Co hcp, Co fcc y Cu fcc de los electrones minoritarios a lo largo de las direcciones [0001] para la estructura hcp y [111] para las fcc. Estas direcciones son perpendiculares a las superficies de los films de Co(0001), Co(111) y 2Co/Cu(111) respectivamente, por lo tanto dan lugar a la proyección de las bandas de volumen en el punto Γ para los cálculos de las estructuras electrónicas minoritarias de los films.

Estudiando el carácter orbital de las bandas de volumen en la dirección graficada para el Co hcp, encontramos que las bandas son de composición d con excepción de la banda que en Γ tiene una energía de -0.09 eV con dispersión negativa. En Γ el carácter de esta banda es p_z y a medida que nos acercamos hacia A se va convirtiendo continuamente en d_z^2 , siendo 50% p_z y 50% d_z^2 en el punto medio. Por lo tanto, de la Fig. 5.7 (a) esperamos que la estructura electrónica de un sistema semi-infinito de Co(0001) presente un gap de carácter d entre -0.7 eV y -0.2 eV en el punto Γ pero que este gap de simetría esté completamente lleno de estados de carácter p_z .

Hicimos un análisis similar para el volumen de Co fcc. Las bandas en la dirección graficada en la Fig. 5.7 (b) son de carácter d excepto la primera banda por debajo del E_F del punto L que tiene composición p_z . La estructura de bandas de un sistema semi-infinito de Co(111) deberá presentar alrededor de Γ un gap de carácter d que en este caso se extenderá entre -0.8 eV y 0.25 eV y está sólo parcialmente lleno por estados de composición p_z . Para este sistema hay un gap parcial en el punto Γ , a diferencia de lo que pasa para el sistema Co(0001), que se extiende entre -0.2 eV y 0.2 eV.

La Fig. 5.7 (c) muestra las bandas de volumen de Cu fcc en la dirección [111]. Las bandas mostradas por encima y por debajo del E_F son de composición sp . La proyección de las bandas de volumen en esta dirección dan origen al estudiado gap $\Gamma - L$ alrededor del punto Γ . Para un film delgado de Co sobre Cu(111), el nivel de Fermi está determinado por el Cu y los estados de carácter d minoritario del Co van a aparecer en este gap alrededor del E_F .

5.2.2 Estructura electrónica de superficie de Co(0001), Co(111) y 2Co/Cu(111)

En esta subsección presentamos la estructura electrónica de slabs de Co y 2Co/Cu(111) con el propósito de identificar estados relacionados con la presencia de la superficie y lograr una interpretación de experimentos de fotoemisión y de STM.

Comenzamos comparando los resultados experimentales obtenidos por STM con la LDOS teórica minoritaria a 2.1 Å de la superficie para los tres tipos de sistemas, mostradas en la Fig. 5.8. En todos los casos, la LDOS minoritaria presenta un pico angosto aproximadamente a 0.5 eV por debajo de E_F , mientras que la LDOS mayoritaria en el vacío no tiene estructura en ese rango de energía. La LDOS minoritaria reproduce muy bien las curvas de conductancia diferencial dI/dV obtenidos con STM tanto para la superficie del Co(0001) [55, 59] como para las nanoislas de Co sobre Cu(111) [43, 48] mostrados en el inset de la Fig. 5.8 (a) y (c) respectivamente. Estos picos en la LDOS minoritaria han sido obtenidos también en otros cálculos teóricos [43, 55, 59, 60]. La LDOS minoritaria calculada sobre la superficie del film hipotético de Co(111) presenta una estructura similar por debajo del E_F como puede verse en la Fig. 5.8 (b).

La estructura electrónica mayoritaria de estos sistemas presenta la banda de estados de superficie Shockley, equivalente a la Cu(111). El mínimo de la banda Shockley para la superficie de Co(0001) y del Co(111) está aproximadamente a -0.1 eV, mientras que para las capas de Co depositados sobre Cu(111) el borde de la banda está más bajo en energía. En este último caso, encontramos que la banda de estados de superficie se corre hacia energías más altas a medida que crece el número de capas de Co, hasta llegar a la energía correspondiente al Co(111). Resultados experimentales para nanoislas de Co crecidas sobre Cu muestran el mismo comportamiento de la energía de la banda Shockley en función del espesor de las islas pero encuentran el mínimo de la banda a energías más cercanas al E_F [43].

Para identificar la simetría y la procedencia en el espacio \vec{k} de los estados que aparecen debido a la existencia de la superficie graficamos en la Fig. 5.9 la estructura de bandas minoritaria correspondiente a los films de Co(0001), Co(111) y 2Co/Cu(111).

La Fig. 5.9 (a) presenta los resultados obtenidos para un film de 20 monocapas de Co(0001). El gap de simetría d en Γ , que se extiende entre -0.7 eV y -0.2 eV, presenta 4 bandas de carácter p_z , como fue anunciado en la subsección anterior. Sin embargo no es evidente que este gap esté completamente lleno en el caso de un sistema semi-infinito. Repetimos el cálculo para un film de Co(0001) de 40 capas, encontramos que aumenta el número de bandas sp_z con dispersión negativa en el gap d , de acuerdo con lo esperado del análisis de las bandas de volumen a lo largo de la dirección $\Gamma - A$. El área sombreada representa la proyección de las bandas de volumen del Co hcp alrededor de Γ , mostrada junto con las bandas correspondientes al film de 20 monocapas. Cuando se extrapolan resultados de cálculos hechos sobre films para estudiar la estructura de bandas de superficies es importante tener en cuenta los posibles efectos de tamaño finito. Es importante mencionarlo porque en trabajos teóricos aparecidos en los últimos años cuando se analiza el diagrama de bandas proveniente de cálculos hechos con films de Co(0001) se habla de un gap en los alrededores del punto Γ [59].

En la Fig. 5.9 (a) puede verse que dos de las bandas que llenan el gap d , las de energía más cercana al E_F , se separan de la proyección de las bandas de volumen a medida que nos alejamos de Γ . Por lo tanto, estas bandas están relacionadas a la existencia de la superficie. Cerca de Γ son de composición sp_z y no tienen características de bandas de superficie ya que no caen en un gap de volumen de esa simetría, por lo tanto sus funciones de onda no están localizadas en la superficie. Al despegarse de las bandas de volumen y caer en un gap parcial adquieren características de estados de superficie de composición sp_z . Esto ocurre donde las dos bandas están casi degeneradas, para $k_{\parallel} \approx |M/10|$. Al aumentar el k_{\parallel} las dos bandas entran nuevamente en la proyección del volumen pero su función de onda permanece fuertemente localizada en la superficie, convirtiéndose en resonancias de superficie con creciente caracter d . Desde $k_{\parallel} = |2M/5|$ hasta el borde de zona estos estados se comportan como estados de volumen. En la Fig. 5.9 (a) marcamos con círculos los estados cuyas funciones de onda tienen un peso mayor al 65 % entre el vacío, la superficie y la subsuperficie del films.

Queremos mencionar que en Γ encontramos un estado de superficie a una energía de -0.7 eV que se separa del continuo de las bandas d , coexiste en energía con estados de volumen sp_z pero

5.2 Comparación de las estructuras de bandas del Co(0001), Co(111) y 2Co/Cu(111)

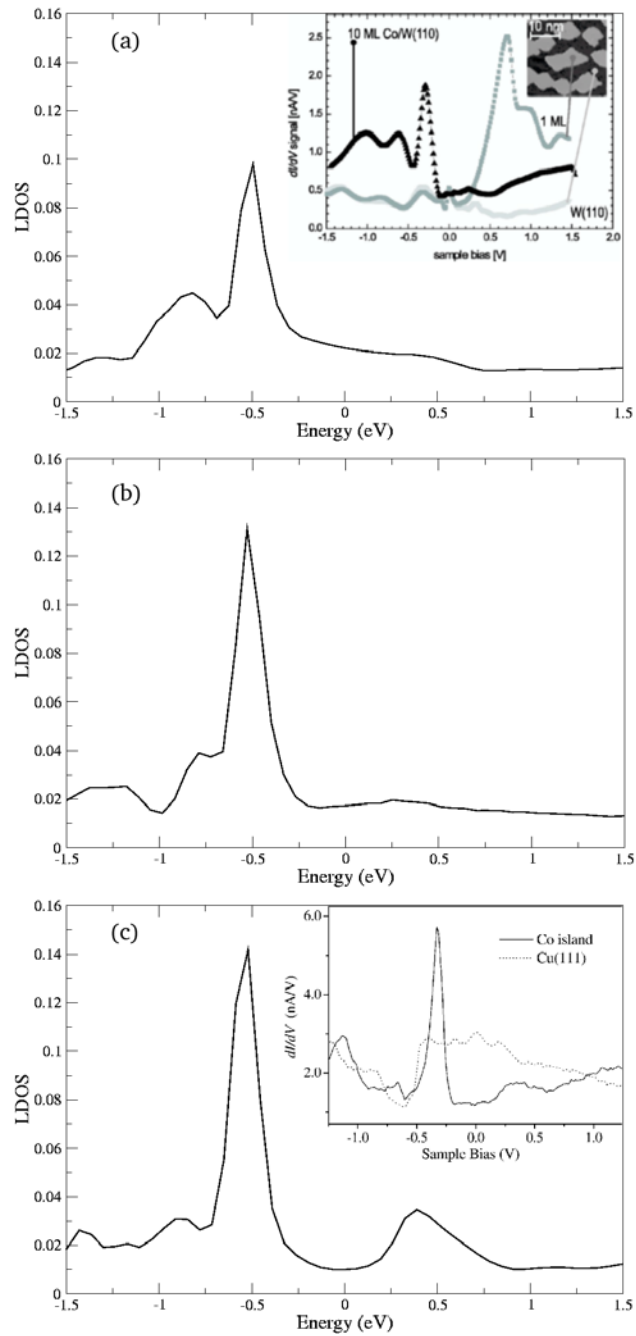


FIGURA 5.8: Densidad local de estados minoritaria calculada usando el hamiltoniano de enlaces fuertes a una distancia de 2.1 Å de la superficie para (a) 20ML Co(0001), (b) 20ML Co(111) y (c) 2ML de Co crecidas sobre un film de Cu(111). Las energías están referidas a E_F . La LDOS está dada en estados/celda unidad \times eV. Los insets mostrados corresponden a espectros experimentales obtenidos con STM sobre (a) un film de Co(0001), reproducido de Ref. [59] y (c) nanoislas de Co de 2ML sobre Cu(111), reproducido de Ref. [43].

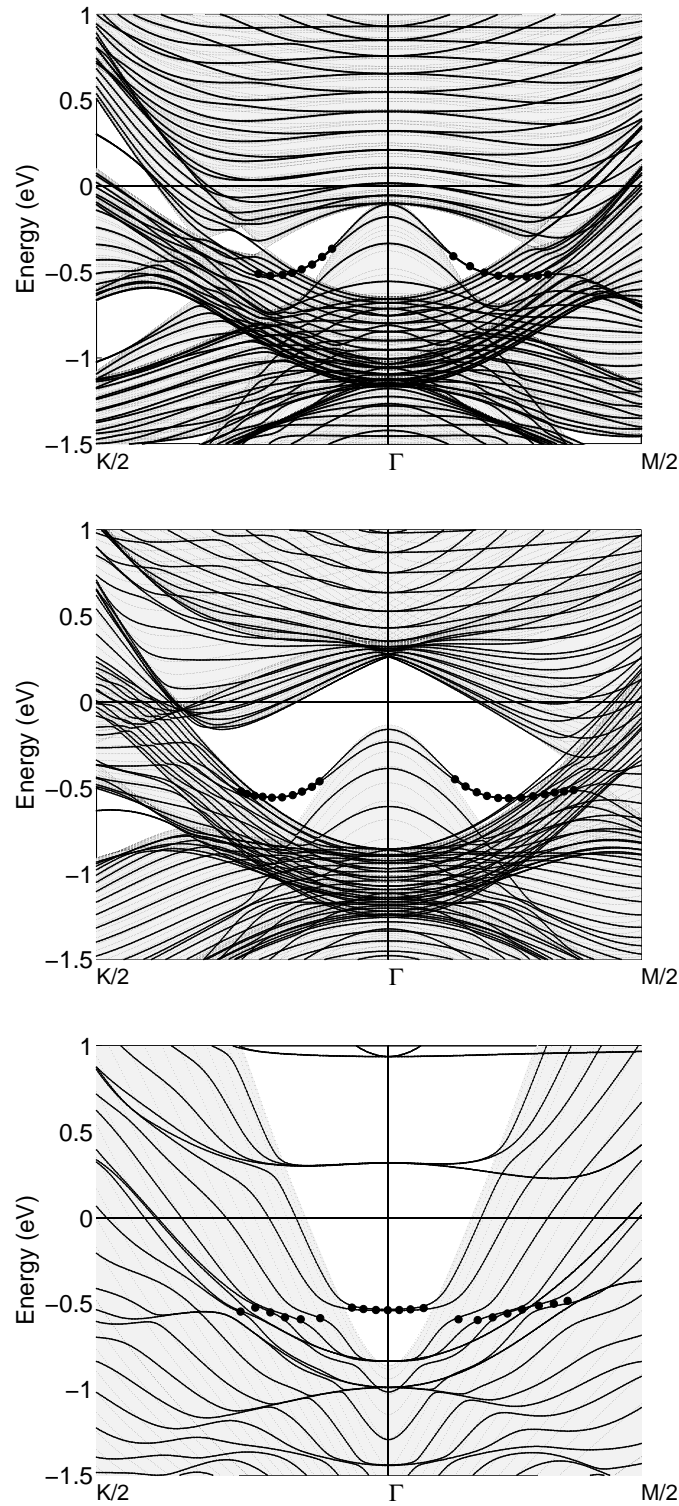


FIGURA 5.9: Estructura de bandas para espín minoritario calculada por un hamiltoniano de enlaces fuertes para los sistemas: a) film de 20 ML de Co(0001), b) film de 20 ML de Co(111) y c) 2ML de Co depositados sobre un film de Cu(111). Las bandas están graficadas para direcciones de alta simetría alrededor del punto Γ . Los círculos indican estados con más del 65 % peso localizado en las 2 capas más externas a cada lado del slab y en la región de vacío sobre la superficie. Las áreas sombreadas representan la proyección de las bandas de volumen en dirección perpendicular a la superficie. Las energías están dadas con respecto al nivel de Fermi.

sin hibridizarse. Este estado es de composición $d_{xy} + d_{x^2-y^2}$. La banda correspondiente se extiende alrededor de Γ , con dispersión negativa hasta que se mezcla con las bandas de volumen y pierde la localización en la superficie. Corroboramos la existencia de este estado calculando la estructura electrónica de un slab de 7 capas de Co usando el WIEN2k.

Comparemos nuestros resultados con los datos experimentales. Las distribuciones de energía obtenidas por fotoemisión resuelta en ángulo del Co(0001) a emisión normal presentan un pico de simetría sp_z a una energía de -0.3 eV con un ancho de 0.3 eV a mitad de altura que ha sido identificado como un estado de superficie en Γ con dispersión negativa para los k_{\parallel} . Nuestros cálculos indican que no existe en Γ un estado de superficie alrededor de esa energía pero existen estados de composición sp_z que no tienen características de estados de superficie, es decir no caen en un gap de la proyección del volumen y su función de onda tampoco está localizada con un peso importante sobre los átomos de la superficie. Concluimos que el pico medido corresponde a transiciones de volumen. Debido al carácter orbital de estos estados, al formarse la superficie es razonable esperar que tengan cierto peso en la región de vacío, como lo muestran sus funciones de onda. Esto hace plausible que se vean afectados por impurezas sobre la superficie y explicaría la sensibilidad del pico experimental a las adsorbancias, por ejemplo se encuentra que su emisión es suprimida por contaminación con H. Ya se ha encontrado antes transiciones de volumen que presentan alta sensibilidad a la contaminación de superficie [61]. También se debe tener en cuenta que la resolución angular con la que se trabajó en la Ref. [57] fue sólo de 5° , lo cual significa que una gran región del espacio recíproco k alrededor de Γ fue sampleada. Así que los espectros obtenidos por fotoemisión a emisión normal pueden tener alguna contribución de los estados de superficie fuera de Γ identificados en nuestro cálculo.

Según los resultados obtenidos usando el hamiltoniano de enlaces fuertes y el WIEN2k, el único estado de superficie en el punto Γ es de composición d y está más abajo en energía que el pico registrado por los experimentos de fotoemisión y en los espectros de STM. Además, mirando la función de onda de estos estados vemos que no tiene peso en la región de vacío cercana a la superficie con lo cual no esperamos que contribuya a las curvas dI/dV medidas con STM. Por otro lado, la banda de estados sp_z relacionada con la superficie en Γ tiene una energía de aproximadamente -0.2 eV pero coexiste en energía con bandas de volumen de la misma simetría con las cuales se hibridiza y por lo tanto no presenta localización en la superficie. Aproximadamente para $k_{\parallel} = |M/10|$ los estados de esta banda adquieren carácter de estados de superficie.

Estudiamos cuáles son los estados que originan el pico en los espectros de STM. La Fig. 5.10 (a) muestra la densidad de estados local a 2.1 Å de la superficie del Co(0001) obtenida integrando en círculos de radio creciente centrados en Γ , comparada con la LDOS correspondiente a integrar en toda la primer zona de Brillouin. En acuerdo con el análisis anterior, se ve que la contribución al pico de interés en la LDOS de los estados cercanos a Γ es despreciable. Como ya dijimos la banda sp_z no es localizada en la superficie en esa zona del espacio recíproco y la banda de estados d no tiene peso en el *spill over*. Los estados que contribuyen a la formación del pico son los que se encuentran marcados con círculos en la Fig. 5.9 (a). A una conclusión similar se llega en la Ref. [59]. Analizando la LDOS parcial del slab de Co(0001), encontramos que la simetría de los estados que contribuyen al pico es p_z y principalmente d pero la componente d no tiene una simetría definida, contrariamente a lo que se sostiene en los últimos trabajos.

La Fig. 5.9 (b) muestra la estructura de bandas minoritaria para un film de 20 capas de Co(111) alrededor del punto Γ . En el mismo gráfico la proyección de las bandas de volumen a lo largo de la dirección Γ -L está representada por las áreas sombreadas. Se observa un gap de simetría d en Γ entre -0.8 eV y 0.25 eV, el cual está parcialmente lleno de estados de composición sp_z . Como en el caso del Co(0001), al aumentar el número de capas del film crece el número de estados sp_z que aparecen en el gap de simetría d . Como sucedía para el Co(0001), dos de estas bandas están relacionadas con la presencia de la superficie, son fácilmente identificables porque se separan de la proyección de estados de volumen para k_{\parallel} creciente. Al igual que para el Co(0001), en Γ estos estados no están localizados en la superficie porque se hibridizan con los estados de volumen de la misma simetría con los que coexisten en energía. El comportamiento de estas bandas en función del k_{\parallel} es similar a las bandas equivalentes del Co(0001). Los estados con más del 65 %

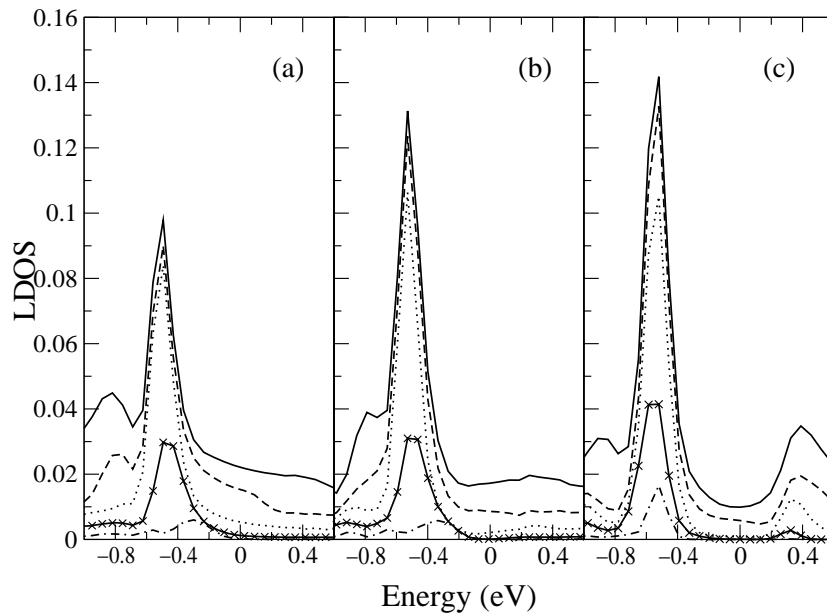


FIGURA 5.10: Componente minoritaria de la LDOS a 2.1 Å de la superficie de los sistemas: (a) Co(0001), (b) Co(111) y (c) 2ML de Co sobre Cu(111). Las distintas curvas fueron obtenidas con puntos k_{\parallel} dentro de círculos de distintos radios centrados en el punto Γ dentro de la primera zona de Brillouin para comparar con la curva obtenida haciendo un barrido en toda la primera zona de Brillouin.

de su peso cayendo sobre las dos capas más externas a cada lado del film y en la región de vacío sobre la superficie, están marcados con círculos en la Fig. 5.9 (b). Cuando estos estados se vuelven localizados a aproximadamente -0.5 eV, la diferencia principal entre las superficies de Co(111) y Co(0001) es que la localización de superficie es mayor para la estructura fcc que lleva a un pico más alto en la LDOS en la región del *spill over* como puede verse comparando las Fig. 5.8 (a) y (b). Esto puede deberse a que las bandas de superficie en el caso del Co(111) caen en un gap absoluto que involucra un rango mayor de k_{\parallel} que en el caso del Co(0001).

En la Fig. 5.10 (b) mostramos varias contribuciones a la LDOS a 2.1 Å de la superficie del Co(111) obtenidas con puntos k_{\parallel} pertenecientes a círculos de radio creciente alrededor del punto Γ . Observamos que los estados más cercanos a Γ no tienen una contribución importante al pico, lo mismo que sucede en el caso del Co(0001). En la Fig. 5.9 (b) marcamos con círculos los estados que tienen el peso más importante en el pico de la LDOS en el vacío. La simetría orbital de los estados que originan este pico es equivalente a la de los estados del Co(0001).

La banda de estados de superficie alrededor del punto Γ de composición d localizada aproximadamente a -0.8 eV también está presente en este sistema.

En la Fig. 5.9 (c) se grafica la estructura de bandas minoritaria para el sistema formado por 2 ML de Co crecidas sobre un film de Cu(111). Incluimos la proyección de las bandas de volumen del Cu sobre la superficie (111). Dentro del gap de simetría sp_z presente alrededor de Γ , correspondiente al sustrato de Cu, hay una banda sin dispersión a aproximadamente -0.5 eV, cuya composición orbital es sp_z . Los estados que dan lugar a esta banda pueden identificarse con los estados del Co(111) y Co(0001) que caen dentro del gap de simetría d de esas superficies que contienen los estados de volumen mencionados de composición sp_z , pero en este caso caen en un gap de simetría sp de cobre y por lo tanto tienen propiedades de estados de superficie. Al aumentar el k_{\parallel} , estos estados entran en la proyección de las bandas de volumen hibridizándose con ellas y se vuelven deslocalizadas. Por otro lado, dentro de la misma región de k_{\parallel} y energía, se encuentran estados con baja dispersión con carácter principalmente d que se comportan como resonancias de superficie. Si el número de capas de Co aumenta, estos estados localizados formarán la banda de estados de superficie estudiada en el caso de Co(111).

La diferencia más importante entre la estructura electrónica de films delgados de Co sobre Cu(111) y la de un film de Co ya sea fcc (111) o hcp (0001) es que la contribución a la LDOS en la región del *spill over* de los estados originados en la superficie que provienen de k_{\parallel} cercanos a Γ es mayor en el primer caso debido al tamaño del film de Co. Esto puede observarse en la Fig. 5.10 (c). Esto significa que en el caso de 2Co/Cu(111) el STM sensa estados cercanos a Γ , aunque la mayor contribución al pico de la LDOS a -0.5 eV no proviene de esta zona del espacio de Brillouin.

Vale la pena mencionar que las LDOS mostradas fueron calculadas a una distancia de 2.1 Å de la superficie y la distancia a la que usualmente se acerca la punta del STM para levantar las curvas de conductancia diferencial está entre 4 y 10 Å. Aumentando el número de capas de orbitales s' fuera de la superficie, verificamos que nuestro método de cálculo muestra que los estados con k_{\parallel} chicos se extienden más en la región de vacío, como es razonable que suceda. Por ejemplo, la razón entre la contribución a la LDOS de los estados con $k_{\parallel} < |M/10|$ a la LDOS total es aproximadamente de 10%, 20% y 26% a 2.1, 4.2 y 6.3 Å de la superficie, respectivamente. Sin embargo, las conclusiones sacadas a partir de los resultados a 2.1 Å permanecen válidas para distancias mayores.

Estudiando la composición orbital de los estados de superficie encontramos que la contribución de los orbitales $d_{z^2-r^2}$ y $d_{yz} + d_{zx}$ aumenta en presencia del sustrato de Cu en comparación con las de Co(0001) y Co(111), mientras que no existe diferencia en la contribución p_z .

5.3 Conclusiones

Como ejemplo de la importancia de tener un conocimiento detallado de la estructura electrónica de superficie para interpretar los datos espectroscópicos y de microscopia túnel, estudiamos films de Co(0001), Co(111) y films delgados de Co sobre un sustrato de Cu(111). Existían contradicciones entre los resultados experimentales presentes en la literatura sobre los estados de superficie de estos sistemas.

Para los tres sistemas, identificamos una banda minoritaria alrededor de Γ relacionada con la superficie del Co pero que no está necesariamente localizada en la superficie. La energía y composición orbital de estos estados en función de k_{\parallel} es muy similar en los tres casos. La principal diferencia está en el grado de localización de la función de onda en la vecindad del punto Γ .

Para el Co(0001) y Co(111), en Γ la energía de la banda que estamos analizando se encuentra aproximadamente en -0.2 eV y tiene carácter sp_z , al coexistir en energía con estados de volumen del Co con la misma composición orbital, se hibridiza con ellos. En esta región del espacio k , la banda estudiada tiene comportamiento de banda de volumen, lo cual implica que el pico experimentalmente observado en -0.3 eV en las curvas a emisión normal obtenidas por ARPES corresponden principalmente a transiciones de volumen. Cuando el valor de k_{\parallel} es aproximadamente $|M/10|$, la banda se separa de la proyección de volumen entrando en un gap absoluto, transformándose en una banda de estados de superficie casi sin dispersión y con una energía de -0.5 eV. Para valores mayores de k_{\parallel} , esta banda vuelve a entrar en una región del espacio recíproco donde coexiste con estados de volumen pero mantiene su localización espacial sobre la superficie, es decir se convierte en una resonancia. Como función de k_{\parallel} la composición orbital cambia continuamente de sp_z a d sin simetría definida.

La banda asociada a la superficie de los films de Co presenta un importante *spill over* que puede ser detectado por el STM. Las curvas dI/dV obtenidas para estos sistemas muestran un pico a -0.5 eV. Nuestros cálculos muestran que los estados que contribuyen a este pico en la LDOS pertenecen a la banda asociada a la superficie y corresponden principalmente a valores de k_{\parallel} fuera de Γ . Sin embargo, el peso en la LDOS en la región de vacío correspondiente a estados cerca de Γ aumenta al alejarnos de la superficie.

En el caso de films muy delgados depositados sobre un sustrato, los estados del film que caen en gaps del sustrato se comportan como estados de superficie del sistema combinado. Esto es lo que sucede con los estados minoritarios de las dos monocapas de Co crecidas sobre Cu(111) a una energía de -0.5 eV alrededor de Γ con composición sp_z . En este caso, los estados cerca de

Γ contribuyen a la formación del pico de -0.5 eV en los espectros de dI/dV . A pesar de eso, la contribución más importante a la LDOS se debe a estados resonantes del Co que provienen de la misma región del espacio k que en el caso del Co(0001) y Co(111). La composición orbital de estos estados es esencialmente d . Al crecer el número de capas de Co los estados descritos forman la banda asociada a la superficie del Co(111).

Los resultados presentados en este capítulo fueron publicados en las referencias [60, 62].

Corrales cuánticos: confinamiento de electrones de la banda Shockley

El microscopio de barrido de efecto túnel (STM), desarrollado por Binnig y Rohrer en 1981 [63], ha tenido un enorme impacto en la física del estado sólido y en áreas relacionadas. Inicialmente fue diseñado para obtener imágenes con resolución atómica de superficies de materiales conductores como metales y semiconductores. En la actualidad no sólo es usado para estudiar la topografía de superficies sino que es una de las herramientas más útiles para medir y caracterizar propiedades espectroscópicas de baja energía en superficies abiertas, donde la punta del microscopio tiene acceso directo a la región física bajo estudio.

A partir del trabajo teórico de Tersoff y Hamann [8] es generalmente aceptado que la corriente de túnel I a una dada posición de la punta del STM es aproximadamente igual a la densidad local de estados (LDOS) integrada sobre el rango de energía entre el nivel de Fermi (E_F) y eV , donde V es el voltaje aplicado entre la muestra y la punta. La conductancia diferencial (dI/dV) resulta, entonces, proporcional a la LDOS a la energía eV . Por lo tanto, las curvas de dI/dV medidas por el STM barriendo la superficie nos permiten conocer las variaciones espaciales de la LDOS a una energía $E = E_F + |e|V$.

Por primera vez dos grupos experimentales midieron, simultáneamente, estos mapas espaciales de dI/dV cerca de steps y defectos puntuales sobre superficies (111) de metales nobles [3, 64]. En ambos trabajos, las imágenes obtenidas para energías alrededor de E_F presentan una estructura oscilatoria. Es posible dar una interpretación del patrón de ondas estacionario encontrado teniendo en cuenta, por un lado, las imperfecciones en los cristales, como defectos puntuales o steps, que rompen la periodicidad del potencial cristalino, convirtiéndose en centros de dispersión para los electrones y por otro lado, la presencia de la banda de superficie Shockley. Esta banda es ideal para ser probada por el STM debido a la localización de sus estados sobre la superficie. Además su relación de dispersión parabólica con masa efectiva positiva, permite que los electrones que la ocupan sean considerados, en primera aproximación, como un sistema bidimensional de electrones cuasi-libres. Entonces las ondas estacionarias observadas pueden interpretarse como el producto de la reflexión parcial de ondas de electrones incidentes correspondientes a los estados de superficie debido al cambio en el potencial de superficie introducido por la presencia de los defectos. La modulación en la densidad de estados de la superficie es el resultado de la interferencia entre las ondas incidentes y reflejadas sobre los defectos. Esta interpretación se basa en el estudio experimental de la variación del período y de las posiciones de los picos de las estructuras oscilatorias en dI/dV en función del voltaje V . El cambio del período con el voltaje puede relacionarse con la dispersión del estado de superficie presente en la muestra. Los resultados experimentales son consistentes con el comportamiento esperado de la relación de dispersión del estado de superficie Shockley.

Habiendo observado estos patrones de ondas estacionarias en la vecindad de defectos, el siguiente paso experimental fue construir estructuras artificiales sobre las superficies (111) de meta-

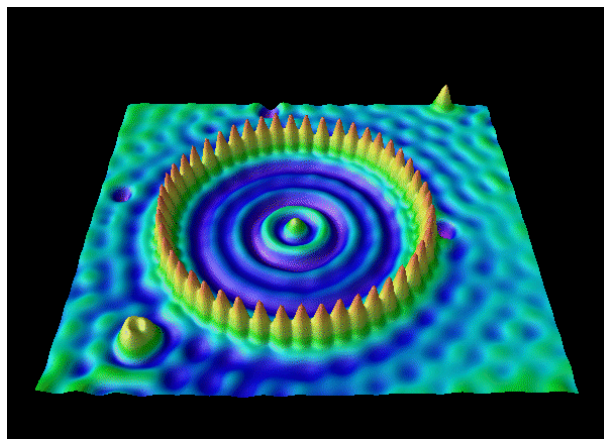


FIGURA 6.1: Imagen obtenida con un STM sobre una superficie de Cu(111) en la cual se han posicionado 48 átomos de hierro formando un anillo circular de 71.3 Å de radio. El STM permite la observación directa de patrones de onda estacionaria en la LDOS dentro del anillo. Estas oscilaciones espaciales son patrones de interferencia mecánico-cuántica causados por el scattering del gas de electrones cuasi-bidimensional en los adátomos de hierro. El *corral* de átomos de Fe fuerza a los electrones de los estados de superficie a estar en uno de los estados cuánticos de la estructura circular. Las ondas dentro del anillo corresponde a la distribución de densidad de un conjunto particular de estados cuánticos del corral. Problema de autovalor clásico en mecánica cuántica: una partícula en una caja circular de paredes duras. El gráfico fue tomado de www.almaden.ibm.com/vis/stm.

les nobles para tratar de imponer condiciones de contorno a los electrones de la banda Shockley. La forma de construirlas es manipulando átomos uno a uno sobre la superficie con la punta del STM. Estas estructuras bidimensionales se conocen como *corrales cuánticos*.

La historia de los corrales cuánticos comenzó con el trabajo de Eigler y Schweizer [65] quienes fueron los primeros en demostrar que el STM podía usarse para mover en forma controlada átomos de un lugar a otro de la superficie de un sustrato. Unos años más tarde, Crommie *et al* construyeron el primer corral cuántico con átomos de hierro sobre la superficie del Cu(111) en una estructura circular de radio 71.3 Å [4]. Se encontró que la LDOS de los electrones dentro de esta estructura cerrada obtenida como la conductancia diferencial dI/dV , exhibe resonancias con valores cercanos a los valores para la densidad de autoestados predichos por un modelo de una partícula en una caja circular. Estos resultados indicarían el confinamiento lateral de los electrones de la banda de estados Shockley por los adátomos de hierro. La Fig. 6.1 es un montaje de dos imágenes obtenidas con el STM. Por un lado, tenemos la imagen a corriente constante que da la topografía de la superficie mostrando el anillo construido por los átomos de hierro. Superpuesta a esta imagen, se ve en el interior del anillo las densidades electrónicas de la superficie del cobre presentando las oscilaciones mencionadas, en este caso para una energía muy cercana al E_F . Como puede verse en la Fig. 6.2, se han construido corrales cuánticos de distintas geometrías. El trabajo experimental de Crommie *et al* [4] fue el puntapié inicial para la aparición de una enorme cantidad de trabajos tanto experimentales como teóricos.

En este capítulo investigamos el comportamiento de la banda de estados de superficie Shockley en presencia de corrales cuánticos. Estas estructuras artificiales tienen típicamente entre 30 y 80 átomos y el área encerrada contiene más de 1000 átomos del sustrato. Las dimensiones del problema prácticamente prohíben el uso de técnicas *ab-initio*. Generalmente los modelos usados para estudiar electrones en nanoestructuras son bidimensionales y consideran un potencial confinante continuo para representar los átomos del corral. En esta tesis trabajamos con el modelo de enlaces fuertes descrito en el capítulo 3 que tiene en cuenta la extensión finita del estado de superficie hacia el

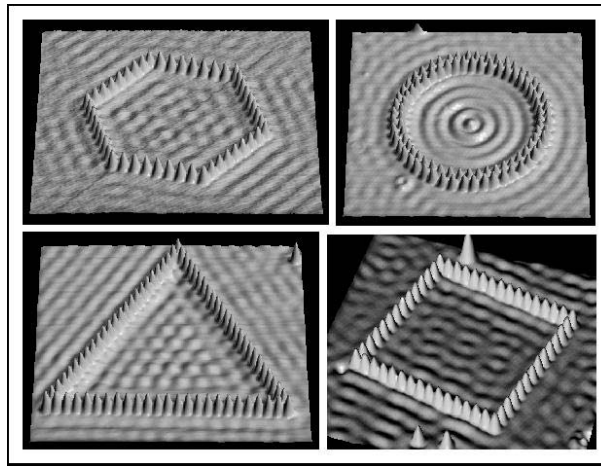


FIGURA 6.2: Imágenes a corriente constante obtenidas con STM mostrando corrales de distintas geometrías. El gráfico fue tomado de www.almaden.ibm.com/vis/stm.

bulk y además permite considerar al mismo nivel la naturaleza atómica del corral y la estructura cristalina del sustrato. En este sentido es una aproximación más realista que las usadas usualmente para encarar este tipo de estudios. Sin embargo el problema de electrones dentro de corrales con formas arbitrarias es una tarea formidable. Una posibilidad para su estudio es modelar los corrales con una geometría de superceldas esperando que un cálculo de la estructura electrónica de estos sistemas periódicos nos permita sacar conclusiones sobre la física de electrones dentro de nanoestructuras.

6.1 Corrales de Cu sobre Cu(111)

Elegimos trabajar con la superficie (111) del Cu porque es uno de los sistemas más estudiados experimentalmente debido a que esta superficie es fácil de limpiar, presenta grandes terrazas planas que pueden ser medidas por difracción de electrones o técnicas de barrido; no interactúa fácilmente con adsorbancias y es uno de los sistemas más sencillos de medir con STM debido a que tiene una corrugación relativamente alta 10-20 pm. Por otro lado, su estado de superficie es fácilmente observable aún en condiciones ambiente.

Simulamos los corrales atómicos con filas de átomos depositadas periódicamente sobre la superficie de un film. La Fig. 6.3 muestra un esquema de los sistemas estudiados. Las filas que simulan el corral están formadas por átomos de Cu y el sustrato está representado por un film de 16 capas de Cu(111). Las cadenas adsorbidas están dispuestas regularmente a lo largo de la dirección $[1\bar{1}0]$ siguiendo la geometría de la red, son infinitas y están separadas por una distancia N que varía entre 1 y 24 parámetros de red de la superficie, a_s . La celda unidad de estos sistemas contienen entre 36 y 450 átomos.

6.1.1 Separación crítica entre defectos

Estamos interesados en estudiar el efecto que tienen los defectos lineales adsorbidos sobre la superficie en la banda de estados Shockley. La primer pregunta que surge es si la presencia de estos defectos destruye la banda de superficie. Para contestarla analizamos los autoestados del sistema en distintos puntos del espacio recíproco, estudiando su decaimiento hacia el centro del film y su composición orbital. Consideramos que los estados de superficie están bien definidos si

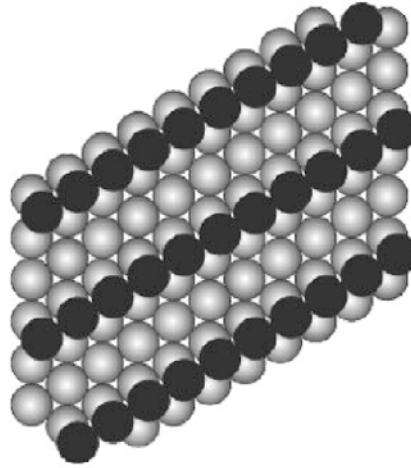


FIGURA 6.3: Arreglo geométrico de los sistemas estudiados. Las esferas naranjas representan átomos de Cu adsorbidos periódicamente sobre la superficie del Cu(111). Estas filas de átomos están depositadas en la dirección $[1\bar{1}0]$ separadas por una distancia N , medida en parámetros de red de superficie, a_s . N varía entre 1 y 24. Las esferas verdes indican los átomos de Cu de la superficie (111).

por lo menos un 60% de su peso está localizado en las 2 capas exteriores a ambos lados del film y si su carácter orbital es principalmente sp_z .

Estudiamos con detalle la evolución del estado de superficie en el punto Γ en función del ancho del corral. Cuando la separación entre filas de Cu adsorbidas es menor a $9 a_s$, no encontramos estados fuertemente localizados en la superficie con lo cual concluimos que el estado de superficie no se desarrolla. Es decir, existe un ancho crítico para esta geometría de corrales aproximadamente igual a $10 a_s$ a partir del cual la banda de estados Shockley está formada.

Una posible explicación para la existencia de este valor crítico puede obtenerse teniendo en cuenta un acoplamiento entre estados de superficie y estados de volumen vía vectores de la red recíproca G , correspondientes a la superred impuesta sobre la superficie por las filas de Cu adsorbidas. En una superficie limpia, los estados de volumen coexisten en energía con los estados de superficie pero son ortogonales. Sin embargo la presencia de defectos puede producir un acoplamiento entre ellos [66]. A partir de la estructura de bandas del Cu(111) se encuentra que el vector G de menor módulo que mezcla los estados de superficie en el mínimo de la banda con los estados de bulk es $G_{min} = 0.245 \text{ \AA}^{-1}$. La Fig. 6.4 ilustra esquemáticamente el scattering entre el estado de superficie en Γ con los estados de volumen. Cuando el espaciamiento entre las cadenas de Cu adsorbidas es menor que $d_{min} = 1/G_{min}$, los estados bulk en el borde del continuo pueden alcanzarse sumando G_{min} a $k_{\parallel} = 0$. En tal caso, los estados de volumen se hibridizan con los estados de superficie y dependiendo de la perturbación de superficie creada por las filas adsorbidas, el estado de superficie puede desaparecer. Para el Cu(111), d_{min} es igual a $10 a_s$ que coincide con el valor de ancho crítico encontrado para nuestros corrales.

Como la proyección en dirección $[111]$ de las bandas de volumen del Cu alrededor del punto Γ tiene forma de paraboloides, el mismo razonamiento puede aplicarse para cualquier arreglo de átomos de Cu adsorbidos. Reforzando nuestra hipótesis, encontramos que cuando se depositan átomos aislados de Cu sobre Cu(111) formando una red triangular con parámetro de red variable también es necesario que la distancia mínima entre adátomos sea $10 a_s$ para la formación del estado de superficie.

Repetimos el estudio para la superficie (111) de la Ag que tiene un estado Shockley equivalente al del Cu. De la estructura de bandas de su superficie limpia, calculamos que la separación mínima

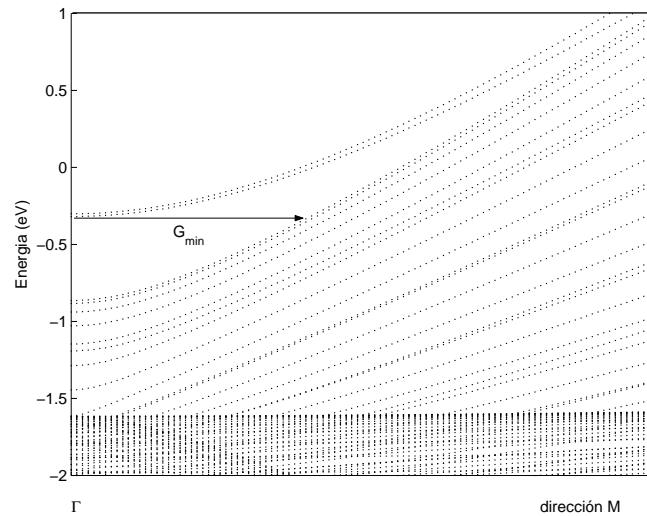


FIGURA 6.4: Esquema del acoplamiento del estado de superficie del Cu(111) en el punto Γ con estados de volumen via vectores de la superred G .

entre defectos para la formación de la banda de estados de superficie, debería ser $9 a_s$. El cálculo de la estructura electrónica de la Ag(111) con filas adsorbidas de átomos de Ag, dispuestas de manera análoga que en el caso del Cu, confirma que ese es el valor de ancho crítico.

6.1.2 Espesor finito del sustrato

En la sección anterior mencionamos la posibilidad que la presencia de defectos acople los estados de superficie con los estados de volumen. Entonces podría pensarse que una manera de reducir este acoplamiento sería reemplazar el sustrato semi-infinito por un film de espesor finito, para disminuir el número de estados de volumen disponibles [67]. El efecto de trabajar con un film delgado sobre el scattering de los electrones de estados de superficie en estados de volumen debido a una línea de defectos adsorbida sobre la superficie fue estudiado por Hormandinger *et al* [68]. Considerando un modelo simple de pozo cuántico con paredes duras para el slab, encuentran improbable que se observe una reducción importante en el scattering de los estados de superficie al bulk en comparación con el que habría si se trabajara con un sustrato semi-infinito. Dentro de este modelo, el acoplamiento solamente disminuye en forma considerable para films muy delgados. Como ejemplo mencionamos que para un film de 5 capas, la reducción encontrada es menor al 11%. Nuestros resultados sobre films de distintos espesores con filas de Cu adsorbidas llegan a las mismas conclusiones. Del capítulo 3 sabemos que para describir adecuadamente la banda de estados de superficie se necesitan films de un número bastante mayor de capas, con lo cual las consecuencias del tamaño finito del sistema son despreciables en el acoplamiento de los estados de superficie con los estados de volumen por la presencia de defectos. Por lo tanto, es posible trabajar con un film para encarar el problema bajo estudio.

6.1.3 Confinamiento cuántico de los electrones de la banda Shockley

Existen una gran variedad de trabajos teóricos relevantes relacionados con corrales cuánticos, pero como ya mencionamos la mayoría de ellos estudian el confinamiento de los electrones de los estados de superficie asumiendo un sistema bidimensional con un potencial confinante modelo cuyos parámetros son obtenidos fiteando la LDOS teórica con los mapas de conductancia diferencial

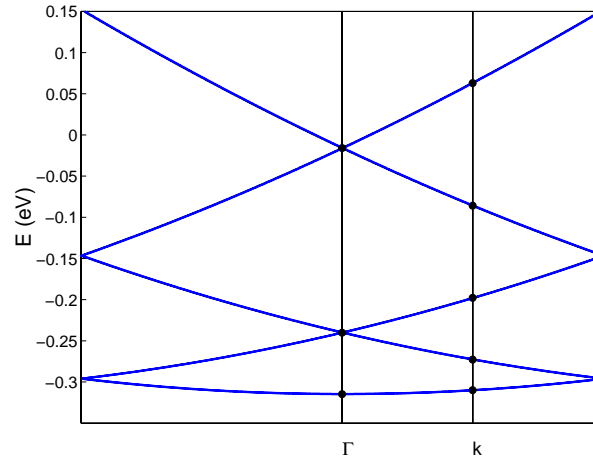


FIGURA 6.5: Plegado de la banda de estados Shockley del Cu(111) correspondiente a la descripción del sistema con filas de átomos de Cu adsorbidas cada $24 a_s$ en dirección perpendicular a los corrales. Las energías están dadas con respecto al nivel de Fermi.

de los experimentos. La ventaja del modelo usado en esta tesis es que toma en cuenta tanto la interacción de los estados de superficie con los estados de volumen del sustrato como con los adátomos. Además trata en forma autoconsistente el potencial generado por el corral. Estudiamos no sólo la LDOS sobre la superficie sino también las autoenergías y autofunciones del sistema buscando en ellas indicios del confinamiento lateral de los electrones de los estados de superficie.

Trabajamos sobre sistemas con corrales representados por el arreglo descrito en la Fig. 6.3. No tuvimos en cuenta posibles relajaciones de los átomos que forman el corral ya que prácticamente no tienen influencia en nuestros resultados. Para reconocer los estados de superficie inspeccionamos el espectro de energías para distintos puntos k buscando aquellos estados que tengan una importante localización sobre la superficie y composición sp_z . En cada punto k , en vez de un estado de superficie o estrictamente hablando 2 estados, uno por cada superficie del film, encontramos una serie de estados a energías crecientes que presentan las características deseadas. La presencia de la superred lateral impuesta sobre la superficie del cobre además de generar cambios locales en la densidad de los estados electrónicos produce el plegado de las bandas resultantes dentro de la zona de Brillouin ahora reducida comparada con la zona de Brillouin de la superficie limpia. Para ejemplificar el efecto de la periodicidad lateral sobre la banda Shockley, olvidándonos del efecto de la modulación del potencial, graficamos para el sistema con corrales separados por $24 a_s$ su dispersión en dirección perpendicular a los defectos plegada por los vectores G de la red recíproca correspondiente. La Fig 6.5 muestra claramente que a cada punto k perteneciente a la primera zona de Brillouin reducida le corresponden varios estados de la banda de superficie del Cu(111). En particular, en Γ los estados que provienen del plegado están doblemente degenerados.

Estudiamos las funciones de onda correspondientes a los estados localizados en la superficie. La Fig 6.6 muestra el comportamiento encontrado para las funciones de onda de los primeros cuatro estados de superficie en el punto Γ sobre la superficie del Cu(111) con corrales separados por $20 a_s$. Graficamos la amplitud al cuadrado de las autofunciones sobre los átomos de Cu de la primera capa del film encerrados por los corrales y en la región del *spill over* a 2.1 \AA de la superficie incluyendo el átomo de Cu que forma el corral. Puede verse que el peso sobre el átomo adsorbido, representado con $N = 0$ en la curva correspondiente al *spill over*, es muy chico incluso menor que sobre algunos de los orbitales s' . Cualitativamente la evolución encontrada de la función de onda con la energía es lo que se espera cuando se tiene una partícula en un pozo de potencial. La Fig 6.6 (a) correspondería al *estado fundamental*, la (b) presenta un nodo y correspondería al *primer estado excitado*, la (c) con dos nodos representa el *segundo estado excitado* y así sucesivamente. El ancho

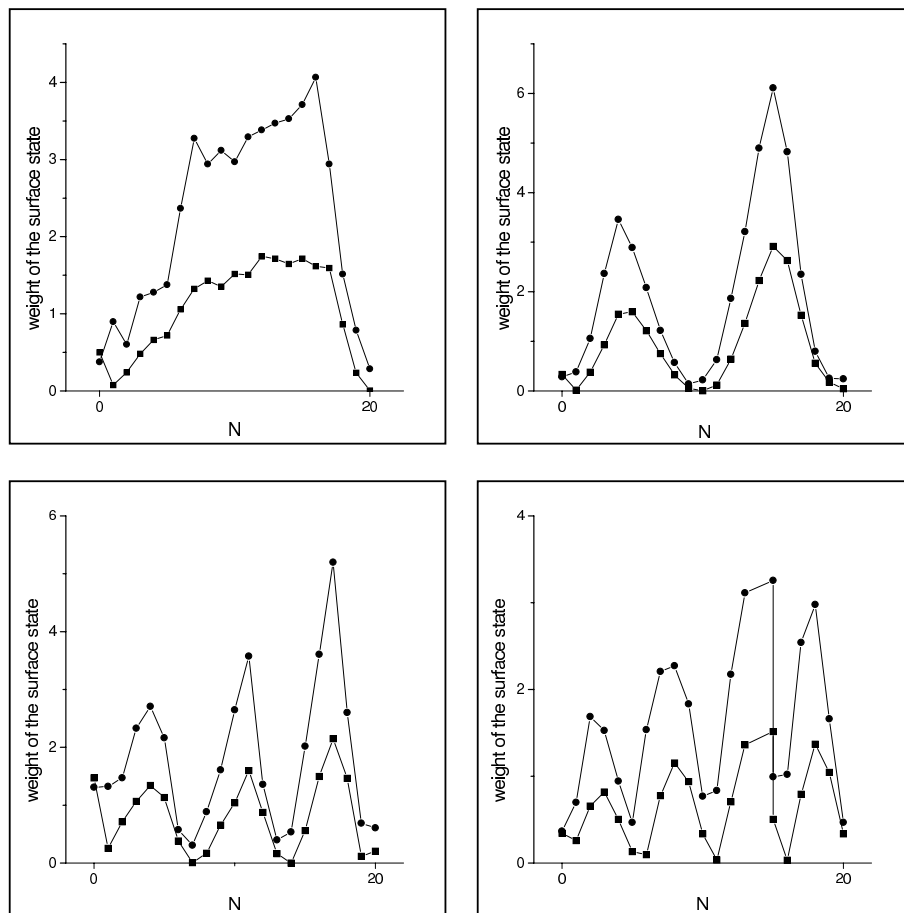


FIGURA 6.6: Amplitud al cuadrado de la función de onda para los primeros cuatro estados en el punto Γ del sistema con filas de átomos de Cu adsorbidas sobre la superficie de Cu(111), separadas por $20 a_s$. El peso de la función de onda sobre los 20 átomos de la superficie encerrados por los corrales está graficado con círculos. Los cuadrados indican el peso de la función de onda a 2.1 \AA de la superficie, en la región del *spill over* junto al átomo de Cu que forma el corral, indicado por $N=0$.

del corral, que encierra 20 átomos de Cu, limita el número de máximos que podemos observar. Cabe aclarar que para un sistema limpio todos los átomos de la superficie son iguales y por lo tanto la función de onda debe tener el mismo peso en todos ellos. La estructura nodal encontrada para los estados de superficie indica que los electrones que ocupan estos estados están confinados y a medida que aumenta la energía pasan a través de una serie de autoestados de una partícula en un pozo de potencial. Las funciones de onda del resto de los autoestados no presentan estas modulaciones.

En la Fig 6.7 graficamos las primeras autoenergías de la serie de estados de superficie, correspondientes al punto Γ , encontradas en los distintos sistemas, que los identificamos por la separación de las cadenas de Cu adsorbidas, N . Cada curva une los estados que presentan autofunciones con el mismo número de nodos, i , dentro del corral. Por simplicidad, graficamos los estados que corresponden a una de las dos bandas que aparecen en los cálculos debido a las dos superficies presentes en un film. En el mismo gráfico, los cuadrados indican las energías de los estados de la banda Shockley de la superficie limpia del Cu(111) plegada apropiadamente para cada sistema. Para la superficie limpia, el estado de menor energía en Γ corresponde al mínimo de la banda Shockley por lo tanto mantiene el mismo valor en los diferentes sistemas, mientras que los estados que se originan en el plegado de la banda están doblemente degenerados y varían su energía al aumentar el ancho del corral.

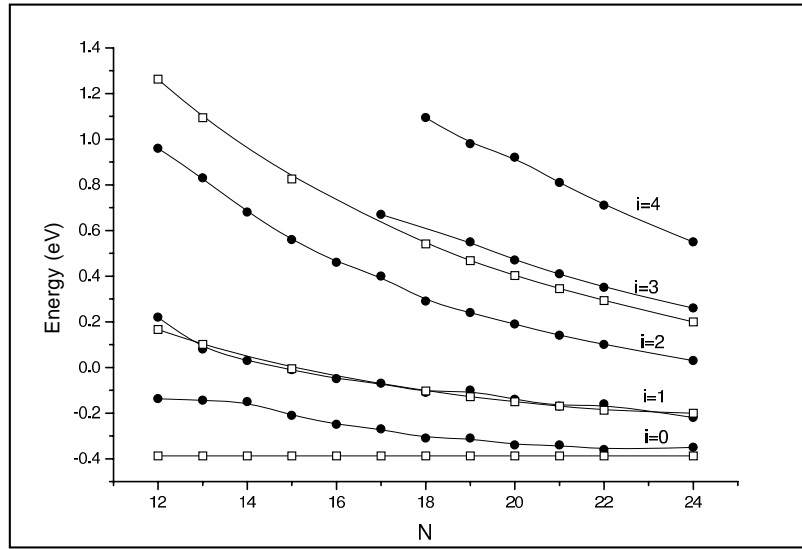


FIGURA 6.7: Autoenergías de los primeros estados de superficie presentes en el punto Γ como función del número N de filas de átomos de Cu encerrado entre las líneas de defectos (círculos llenos) y los estados de la banda Shockley de la superficie perfecta plegados correspondientemente (cuadrados). Cada curva corresponde a estados con un dado número de nodos, i , dentro de los corrales. Las energías están dadas con respecto al nivel de Fermi.

Comparando las energías de los estados de superficie del Cu(111) limpio con las correspondientes a los sistemas con corrales se observa que la banda Shockley sufre, además de la modulación espacial encontrada en las funciones de onda, un rearrreglo energético como respuesta a la superred lateral impuesta sobre su superficie. La presencia de los corrales levanta la degeneración en los estados provenientes del plegado. Las energías de los estados en los sistemas con defectos son menores con respecto a sus valores en la superficie limpia. Del signo del corrimiento concluimos que las filas de átomos de Cu se comportan como un potencial repulsivo para los electrones de la banda de estados Shockley. Los valores de los corrimientos de energía dependen del tamaño del valle: cuánto más grande sea el ancho del valle, menor será el corrimiento de energía con respecto a la banda Shockley de un sistema limpio. Este comportamiento es consistente con la idea del confinamiento espacial de los electrones de superficie dentro de los corrales, cuánto más restringidos estén espacialmente mayor será su energía.

Describiendo el comportamiento de los electrones en dirección perpendicular a los corrales por una barrera infinita unidimensional, el mínimo de la banda Shockley se debería levantar por $\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* L^2}$, con m^* la masa efectiva de la banda Shockley y L distancia entre filas de átomos de Cu adsorbidas. El corrimiento encontrado en nuestros resultados es un poco menor indicando un confinamiento parcial de los estados de superficie. Este resultado concuerda con el comportamiento de la función de onda en la región de vacío. Si hubiera un confinamiento total la amplitud de la función de onda debería ser cero sobre los átomos que forman el corral y eso no se observa. La barrera creada por los adátomos no impide la propagación de los electrones de superficie en dirección perpendicular a los corrales. Resultados contradictorios han sido reportados sobre el confinamiento total o parcial de los electrones de superficie en los distintos sistemas que presentan estructuras cerradas ya sea artificialmente construídas o naturales como islas o escalones [69].

El análisis de la energía y la función de onda de los estados de superficie presentado para el punto Γ se repitió en otros puntos k . Encontramos cualitativamente los mismos resultados para la proyección del peso de la función de onda sobre los átomos de la superficie en función de la energía.

En la Fig 6.8 (a) mostramos la relación de dispersión de las tres primeras subbandas de superficie en dirección perpendicular a los corrales para los sistemas cuyos corrales están separados por 16, 24 y 32 a_s . A medida que aumenta la separación entre cadenas de Cu disminuye la longitud de la primera zona de Brillouin en esa dirección. Las líneas verticales de la Fig 6.8 (a) indican los bordes de zona para los tres sistemas. En el mismo gráfico también presentamos la dispersión de la banda Shockley de la superficie de Cu limpia. Como ya hemos mencionado para cada punto k se observa que el corrimiento en energía disminuye a medida que aumenta el ancho del corral. Pero este corrimiento de energía de la banda con respecto a los valores en la superficie limpia no es rígido, no es el mismo para todos los puntos k .

De la dispersión de la banda de superficie en dirección perpendicular también se puede concluir que la barrera de potencial representada por los corrales tiene altura finita. Si la presencia de los corrales hiciera que los electrones de los estados de superficie se comportaran como si estuvieran dentro de una caja, no habría interacción entre pozos. Entonces una evidencia de barreras infinitas periódicamente espaciadas sobre la superficie sería la pérdida de dispersión en el estado de superficie en dirección perpendicular. Se obtendrían los estados de un pozo infinito degenerados debido al número de pozos en la dirección de confinamiento. Como puede observarse en la Fig 6.8 (a) los niveles cuánticos presentan dispersión, indicando que el confinamiento de los electrones de la banda Shockley no es perfecto. Sin embargo a medida que aumentamos la distancia entre las cadenas de defecto, los estados correspondientes a cada subbanda de superficie bajan en energía y por lo tanto se vuelven más confinados como en el caso del sistema con corrales de ancho 32 a_s , donde se puede considerar que la primera y segunda subbandas no tienen prácticamente dispersión, convirtiéndose en bandas con características unidimensionales. La tercera subbanda, más alta en energía tiene más dispersión. Esto es lo que sucede con los niveles de energía dentro de una barrera finita, para energías más bajas los átomos actúan como una pared más dura que a energías más altas.

La Fig. 6.8 (a) muestra que cerca del borde de zona la energía de la primera subbanda de estados de superficie en los sistemas con corrales es menor que la energía de la banda Shockley para el mismo k de la superficie limpia. Sin embargo la energía de la primera subbanda para todo k se mantiene siempre por encima que el mínimo de la banda Shockley. Esto muestra que el corral se comporta como una barrera repulsiva para los electrones de la banda de superficie.

Otra característica de la banda en los sistemas confinados que puede apreciarse en la Fig 6.8 (a) son los saltos o discontinuidades que se presentan a medida que se progresa en la zona de Brillouin bidimensional. Esto es un rasgo de las resonancias de superficie. Una resonancia difiere de un estado de volumen en que la amplitud de su función de onda es grande en la superficie pero no cae en un gap de estados de volumen como lo hacen los verdaderos estados de superficie. Las resonancias suelen presentar estos saltos de banda a banda a lo largo de la zona de Brillouin [70]. El gap alrededor del punto Γ de la estructura de banda de la superficie del Cu en el cual se encuentra la banda de superficie Shockley se llena de estados debido al plegado de las bandas.

En la Fig 6.9 (b) graficamos la banda de estados de superficie de menor energía en dirección paralela a los corrales para los sistemas con corrales separados por 16 y 24 a_s . La periodicidad de la superficie limpia se preserva en esta dirección, muestra de ello es que la dispersión de la banda no se ve alterada por la presencia de los defectos, únicamente se observa el corrimiento de energía de la banda en ambos sistemas.

Hasta aquí hemos visto que el corrimiento de la energía de la banda Shockley y las características de la función de onda indican que las filas de Cu adsorbido actúan como una barrera de potencial finita y repulsiva para los electrones de la banda de estados de superficie. Sin embargo, experimentalmente se miden mapas espaciales de dI/dV que en primera aproximación son proporcionales a la LDOS en la posición de la punta del STM. Entonces el siguiente paso es, usando el modelo de enlaces fuertes, calcular la LDOS en los sistemas descritos por la Fig. 6.3 y compararla cualitativamente con resultados experimentales. Graficamos para distintas energías la LDOS de cada átomo dentro del corral a 2.1 Å sobre la superficie, que es la región del espacio barrida por la punta del microscopio. Encontramos que el aspecto de las LDOS cambia para energías por encima y por debajo del mínimo de la banda Shockley. La LDOS dentro del corral presenta una fuerte

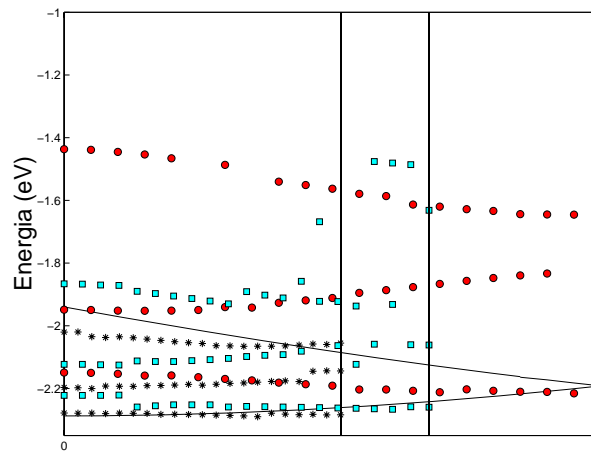


FIGURA 6.8: Evolución de la relación de dispersión en dirección perpendicular a los corrales de la banda de superficie de menor energía en función del ancho del corral. Las dispersiones mostradas corresponden a los sistemas con corrales de $16 a_s$, $24 a_s$ y $32 a_s$. La línea continúa indica la banda Shockley de la superficie de cobre limpia. Las líneas verticales representan los bordes de zona perpendiculares a los corrales para los sistemas con corrales de anchos de $16 a_s$, $24 a_s$ y $32 a_s$.

modulación para aquellas energías donde está presente la banda de estados de superficie. El rango de energía donde la LDOS presenta este comportamiento puede dividirse en intervalos, de forma tal que en cada intervalo de energía creciente, el número de máximos en la LDOS aumenta en uno. La existencia de estos intervalos es una consecuencia de la modulación periódica del potencial de superficie debido a las filas de átomos de Cu adsorbida. El potencial periódico genera pequeños gaps de energía en los bordes de zona correspondientes a la superred, es decir en π/L siendo L la distancia entre las filas de Cu que forman el corral. La banda Shockley de la superficie del Cu(111) se separa en una serie de subbandas en la zona de Brillouin lateral reducida. El mínimo de energía y el tamaño de los gaps dependen de la intensidad y estructura detallada del potencial de las filas de defectos. La extensión en energía de cada una de estas subbandas corresponde a uno de los intervalos donde la función de onda presenta un número fijo de máximos.

Para mostrar un ejemplo del comportamiento de la LDOS en función de la energía elegimos el sistema con las cadenas de átomos de Cu separadas por $24 a_s$. Debido a la simetría translacional a lo largo de las cadenas de Cu adsorbidas, la LDOS del sistema depende únicamente de la distancia perpendicular a los defectos. Graficamos la LDOS en esa dirección para distintas energías. La Fig 6.10 (a) muestra el aspecto típico de la LDOS a 2.1 \AA de la superficie para energías por debajo del mínimo de la banda Shockley. No se observa estructura. La Fig 6.10 (b)-(h) presenta la LDOS dentro del corral a energías crecientes por encima del mínimo de la banda Shockley. Las energías elegidas pertenecen a uno de los intervalos mencionados. El aspecto cualitativo de estos gráficos concuerda con las curvas dI/dV experimentales obtenidas para superficies de metales nobles sobre las cuales se han construido estructuras cerradas. Es decir que el comportamiento encontrado para la LDOS en el vacío es consistente con la idea del confinamiento lateral de los electrones que ocupan los estados de superficie debido a la presencia de las filas de defectos de Cu. Puede pensarse que el origen de las oscilaciones es la interferencia de los electrones de los estados de superficie incidentes y dispersados por las filas de Cu adsorbidas.

En estos sistemas, el acoplamiento de los estados de superficie con estados del volumen se refleja en un decaimiento más lento de la función de onda de los estados de superficie hacia el centro del film. En la Fig 6.12 mostramos el peso de la función de onda para el estado de superficie de más baja energía en el punto Γ correspondiente a los sistemas con $N = 15, 20$ y $24 a_s$. En el mismo

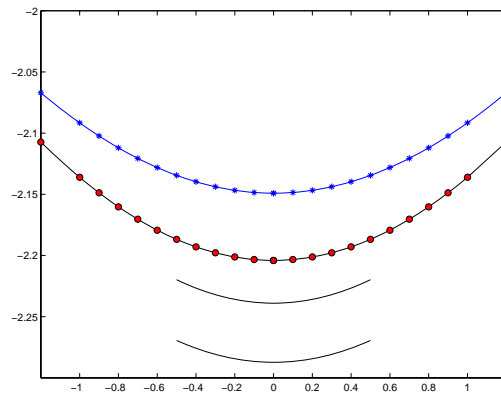


FIGURA 6.9: Evolución de la relación de dispersión en dirección paralela a los corrales de la banda de superficie de menor energía en función del ancho del corral. Las dispersiones mostradas corresponden a los sistemas con corrales de $16 a_s$, y $24 a_s$. La línea continua indica la banda Shockley de la superficie de cobre limpia.

gráfico aparece el decaimiento del estado correspondiente en la superficie perfecta. También este acoplamiento se manifiesta en que no es posible reconocer todos los estados de superficie, algunos pierden las características de localización en superficie y composición orbital.

Otra huella de la interacción entre estados de superficie y estados de volumen a través de las impurezas es la dispersión negativa de la primer subbanda, como puede verse en la Fig ???. Si el comportamiento de la banda de estados Shockley en presencia de las filas de átomos adsorbidos periódicamente pudiera ser descrito por un modelo bidimensional con un potencial periódico podría usarse el modelo de Kronig-Penney para explicar su comportamiento. Sin embargo con este modelo no se puede obtener una pendiente negativa en la relación de dispersión.

6.1.4 Estado de defecto

Además de describir los estados de superficie de la banda Shockley, nuestros cálculos predicen que estos sistemas presentan alrededor del punto Γ una banda de estados de carácter sp_z asociada con los defectos lineales. La característica de estos estados es que su función de onda está principalmente localizada sobre las filas de átomos de Cu adsorbidos. Es razonable esperar la formación de nuevos estados electrónicos localizados sobre los defectos. Estados asociados a steps han sido reportados experimentalmente para la superficie $(7 \times 9 \times 11)$ del Ni [71].

En la Fig. 6.12 graficamos la energía del estado en el punto Γ en función de la separación entre cadenas adsorbidas. Se observa un comportamiento oscilatorio con un período aproximadamente de 13.26 \AA y con una amplitud de 0.4 eV . Este comportamiento podría estar indicando una interacción de largo alcance entre las adsorbancias mediada por los electrones de conducción. Las interacciones entre adsorbancias para distancias grandes son predominantemente indirectas y pueden estar mediadas de tres formas: electrostáticamente (interacción dipolo-dipolo), elásticamente (deformación de la red del sustrato) y por los electrones de conducción. Los dos primeros tipos de interacciones decaen monótonamente con la distancia entre adsorbancias [72] mientras que la última da lugar a una energía de interacción que oscila en función de la distancia entre defectos. Hace más de 40 años, Friedel mostró que el apantallamiento de impurezas en volumen resulta en un comportamiento oscilatorio de largo alcance en la densidad electrónica [73]. Similarmente, imperfecciones en superficies, como las cadenas de átomos adsorbidas, generan también oscilaciones espaciales periódicas en la densidad de carga. El comportamiento oscilatorio se debe a que los electrones tratan de apantallar la carga de la impureza mediante su carga pero las funciones de onda de los electrones tienen un rango limitado de longitudes de onda. Entonces el proceso de apantallamiento es análogo a la representación de una función no oscilatoria por un conjunto

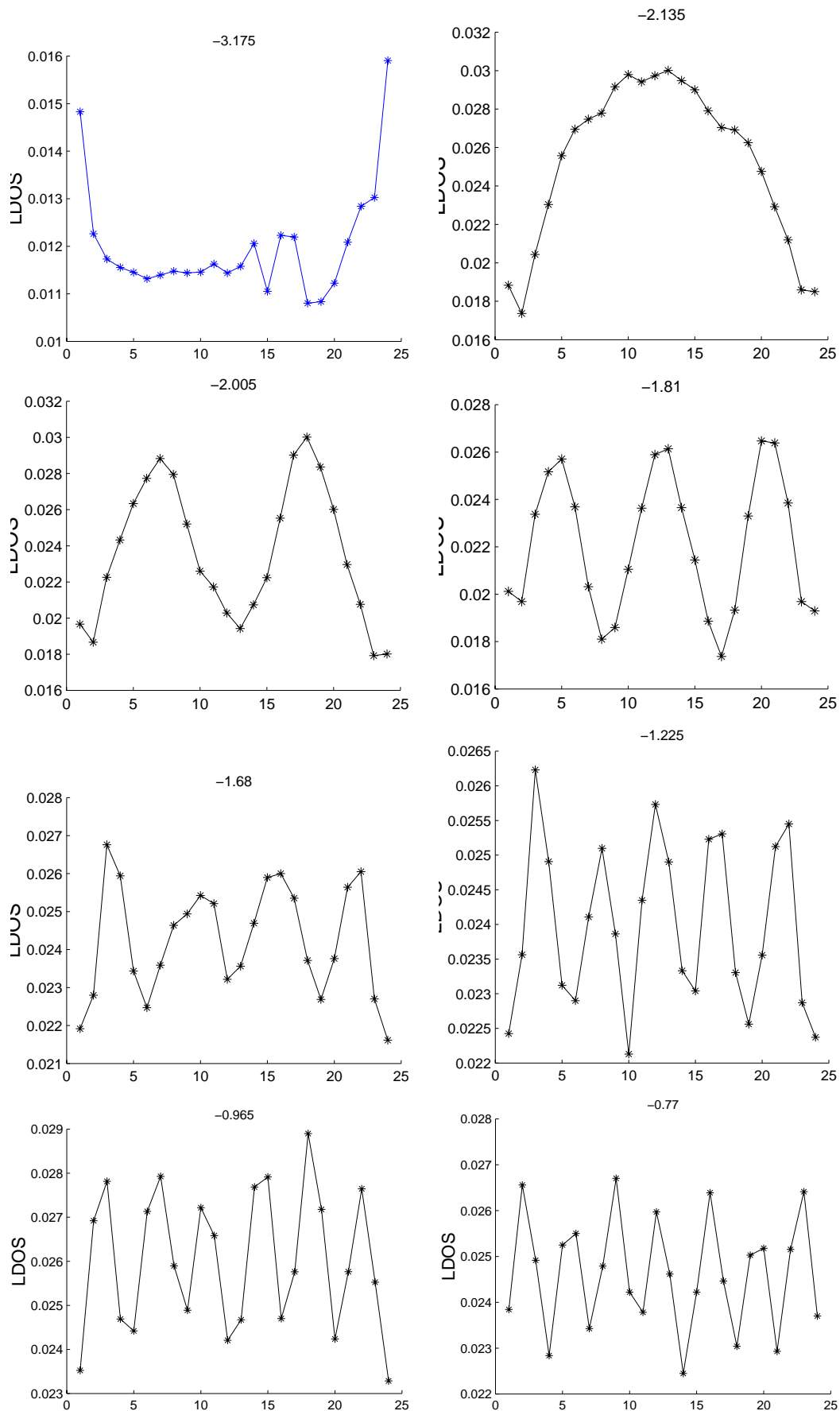


FIGURA 6.10: Visualización en el espacio real de la LDOS teórica obtenida a una distancia de 2.1 Å de la superficie de un sistema con filas de Cu adsorbidas periódicamente sobre el Cu(111) en dirección $[1\bar{1}0]$ separadas por 24 átomos de Cu para distintas energías. a) $E = eV$, b) $E = eV$, c) $E = eV$, d) $E = eV$, e) $E = eV$, f) $E = eV$, g) $E = eV$ y h) $E = eV$.

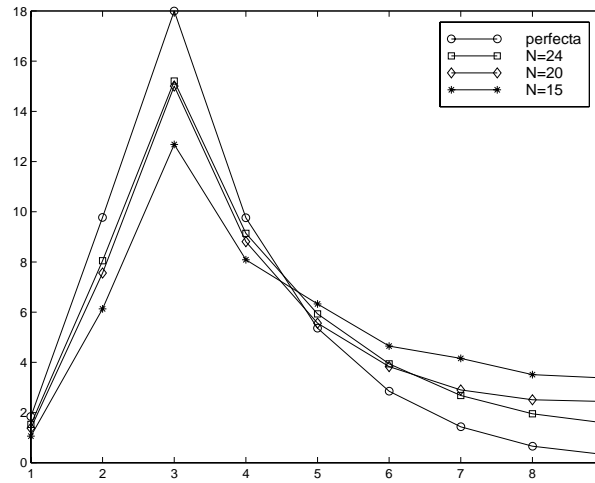


FIGURA 6.11: Peso de la función de onda del estado de superficie de menor energía presente en el punto Γ en función del número de capas del slab para los sistemas con $N = 24, 20$ y $15 a_s$ y para la superficie perfecta.

incompleto de componentes de Fourier, al final queda un comportamiento oscilatorio residual en la representación. La intensidad de esta polarización de carga debida al apantallamiento decrece al alejarnos de la impureza pero su efecto es de largo alcance. Es razonable esperar que otra impureza localizada dentro del alcance sienta esta polarización modulada de carga en los electrones de conducción produciendo un acoplamiento indirecto entre ellas. Las impurezas pueden interactuar vía estas oscilaciones de carga porque la energía de una adsorbancia depende de la densidad electrónica del sustrato [74]. Este tipo de interacciones entre adsorbancias en superficies fueron estudiadas por Lau *et al* para un sistema que presenta una banda de estados de superficie. En estos casos la interacción presenta un período igual a $\lambda_F/2$, donde λ_F es la longitud de onda de los electrones de superficie en el nivel de Fermi [74]. Para la banda de estados de superficie del cobre $\lambda_F/2$ es aproximadamente 15 \AA . Es decir, el período que presenta la oscilación del mínimo de la banda de defecto en función de la distancia entre cadenas está dentro del rango típico de la interacción oscilatoria de largo alcance entre defectos absorbidos.

Para verificar la existencia de esta clase de estados comparamos nuestros resultados con los que se obtienen de cálculos *ab initio* usando el código WIEN2k. El sistema estudiado consiste de cadenas de átomos de Cu depositados sobre la superficie del Cu(111) con la misma geometría que los sistemas estudiados con el método de enlaces fuertes pero debido a limitaciones computacionales la densidad atómica adsorbida es igual a la mitad que la correspondiente a los planos (111). Observamos la aparición de un estado de defecto de carácter sp_z a una energía de aproximadamente 1 eV por encima del E_F en Γ mientras que la banda de estados Shockley naturalmente no está formada. Los resultados *ab initio* confirman que la aparición de una banda de estados de defecto no es un artificio de nuestro modelo. Si bien no podemos asegurar su energía con precisión, su comportamiento oscilatorio con la separación entre defectos está bien descrito por el método de enlaces fuertes.

Estudiamos su relación de dispersión en dirección perpendicular y paralela a las cadenas. A lo largo de la cadena, la forma de la banda es aproximadamente parabólica con una masa efectiva un poco mayor que la correspondiente a la banda Shockley mientras que en dirección perpendicular prácticamente no presenta dispersión. Estas características indican el carácter unidimensional de la banda de defecto. Recientemente, Folsch *et al* [75] reportaron la existencia de estados electrónicos unidimensionales en cadenas de Cu sobre Cu(111) construídas usando el STM. El valor experimental para el mínimo de energía es de 1.5 eV , que es del mismo orden que nuestros resultados.

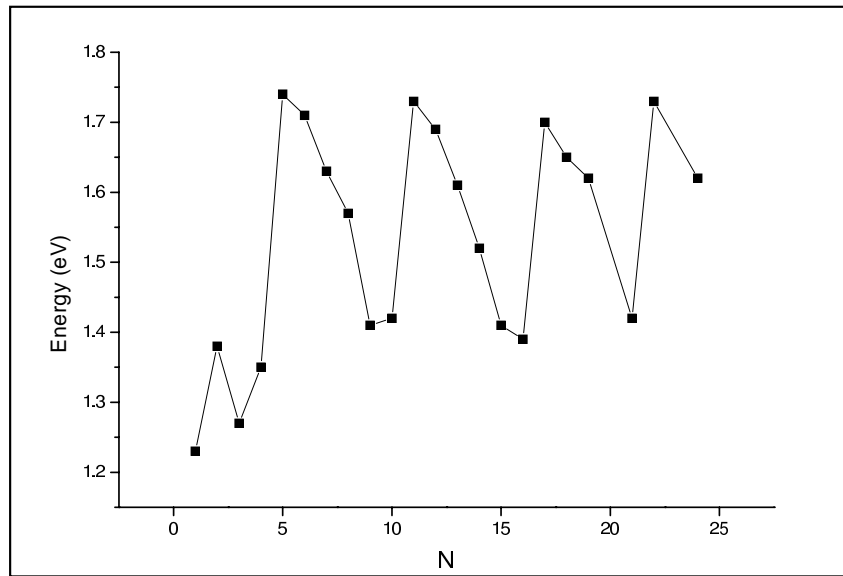


FIGURA 6.12: Energía del estado de defecto de composición sp_z en el punto Γ en función del ancho de los corrales. Las energías están dadas con respecto al E_F .

6.2 Corrales de Fe, Co y Ni sobre Cu(111)

Generalmente los átomos usados para construir corrales cuánticos sobre superficies (111) de metales nobles son Fe o Co. Para estudiar si existía alguna diferencia cualitativa en el comportamiento de la banda de estados de superficie en presencia de corrales construídos con diferentes átomos, reemplazamos las cadenas de átomos de cobre por átomos de distintos metales de transición: hierro, cobalto y níquel. Repetimos el estudio realizado para los corrales de cobre. Los sistemas con hierro y cobalto son magnéticos. El comportamiento de la banda de superficie Shockley, mayoritaria y minoritaria, es el mismo que el descrito para el caso de corrales de cobre. La diferencia en energía encontrada entre las bandas de superficie de los distintos sistemas es del orden de $2 \cdot 10^{-2}$ eV. La banda Shockley no puede diferenciar entre estos tipos de átomos. La explicación es que al ser los electrones de superficie de carácter sp_z se acoplan principalmente con los orbitales sp_z de los átomos de las cadenas y en todos los casos las bandas sp , mayoritaria y minoritaria, están muy cercanas en energía y son similares.

En estos sistemas también encontramos bandas de estados de composición sp_z relacionadas con la presencia de los defectos para ambos espines. Su energía tiene el mismo comportamiento oscilatorio en función de la separación entre cadenas adsorbidas, aunque la energía promedio es diferente para cada tipo de átomo. Debido a su naturaleza sp_z este estado tiene el mismo período en los 4 casos. Esta banda presenta un polarización de espín mostrando en Γ un splitting en energía de 0.1 eV para el Fe, 0.07 eV para el Co y cero para Ni y Cu ya que en estos últimos dos casos los sistemas resultan no magnéticos.

Por completitud mencionamos que para estos sistemas aparecen otro tipo de estados de defecto de carácter d minoritario cerca del nivel de Fermi. Su energía aumenta al ir del Ni al Fe como es esperado de la posición relativa de sus bandas d minoritarias. La energía de estos estados no oscila con la distancia entre las cadenas de defectos, son de carácter estrictamente unidimensional y sus funciones de onda están localizadas a lo largo de las cadenas.

6.3 Defectos absorbidos

Estudiamos la estructura electrónica de superficies de Cu(111) en las cuales se reemplazó filas de Cu por filas de átomos de Fe, Co y Ni dipuestas en un arreglo periódico. En estos sistemas las filas de átomos de defecto están absorbidas en la superficie del Cu(111) con la misma disposición que en el caso de los corrales.

Encontramos que en estos sistemas la banda de superficie Shockley está formada para toda separación entre filas de defectos. Tanto la energía como el decaimiento de la función de onda de los estados de superficie es prácticamente igual a la que presenta esta banda en la superficie limpia. Los estados de la banda Shockley no sienten diferencia entre átomos de Fe, Co, Ni y Cu, en total acuerdo a lo encontrado en sistemas con corrales de este tipo de átomos, debido a que las bandas *sp* con las cuales se hibridiza mayormente la banda de superficie son muy similares.

6.4 Conclusiones

En este capítulo estudiamos el comportamiento de los electrones de la banda de superficie Shockley dentro de corrales cuánticos. Generalmente los modelos usados para describirlos son bidimensionales y no tienen en cuenta explícitamente los estados de volumen ni las adsorbancias. El procedimiento estándar consiste en asumir un potencial modelo cuyos parámetros son ajustados fiteando las curvas experimentales de conductancia diferencial obtenidas usando el microscopio de barrido de efecto túnel. En este trabajo usamos un hamiltoniano de Hubbard parametrizado dentro de la aproximación de enlaces fuertes resuelto autoconsistentemente que trata en las mismas condiciones a los átomos de la superficie, del sustrato y los átomos que forman el corral.

Estudiamos la evolución de la banda de estados Shockley de la superficie (111) del Cu, cuando sobre ella se depositan hileras de átomos de cobre periódicamente adsorbidos, representando los corrales. Encontramos que la distribución espectral y espacial de los electrones de los estados de superficie dentro de los corrales se modifica con respecto a la superficie limpia. Los corrimientos en energía, la forma de la función de onda sobre la superficie y la relación de dispersión indican que el efecto de los corrales sobre el comportamiento de los estados de superficie puede representarse por un potencial repulsivo de altura finita. Es decir que nuestros resultados teóricos confirman la imagen física de los corrales como sistemas en los cuales se logra el confinamiento de los electrones de los estados de superficie a través del scattering con los adátomos. No es un hecho trivial que los electrones de la banda Shockley se vean confinados por estas estructuras artificiales ya que hemos mostrado que la densidad de carga del estado de superficie del Cu(111) no está restringida a la capa de superficie.

Sin embargo cuando hablamos de confinamiento estamos refiriéndonos a un confinamiento parcial. Del peso de la función de onda sobre los defectos y de la dispersión perpendicular a los corrales se concluye que los electrones de los estados de superficie se transmiten lateralmente a través de los corrales. El confinamiento lateral no es perfecto.

El potencial efectivo creado por los corrales no puede ser descrito por un modelo de una partícula en una caja 2D debido al acoplamiento entre los estados de superficie y los estados de volumen por la presencia de las impurezas. De ser así, podríamos reproducir los resultados obtenidos para la banda de estados de superficie por un modelo de Kronig-Penney y encontramos que no era posible. La disminución del número de estados de superficie y la modificación del decaimiento hacia el volumen de la función de onda de los estados de superficie son también indicios de este acoplamiento.

También verificamos que la densidad local de estados en el vacío está dominada por los estados de superficie y que los patrones de ondas estacionarios encontrados en la LDOS se deben al confinamiento de los estados de superficie. Este resultado es interesante porque confirma que el STM está midiendo la LDOS en la región de vacío.

Reemplazando los corrales de Cu por átomos de Fe, Co y Ni no encontramos diferencias en el comportamiento de la banda de estados de superficie, ni tampoco diferencias entre bandas mayoritaria y minoritaria. Esto es una clara indicación que la banda Shockley se acopla principalmente

con los orbitales sp_z que son similares en estos átomos.

Además encontramos que la configuración lineal de adsorbancias desarrolla bandas electrónicas unidimensionales. Estos estados de defecto localizados sobre las filas adsorbidas tienen carácter sp_z y presentan interacciones de largo alcance entre filas. La energía de estos estados está alrededor de 1 eV por encima del E_F y oscila como función del tamaño del corral. Estos estados de impureza están presentes aún en ausencia de la banda de superficie Shockley. Es interesante estudiarlos porque los sistemas electrónicos de baja dimensión presentan propiedades fundamentalmente distintas que en el volumen.

Esperamos encontrar los mismos resultados para las superficies de Ag(111) y Au(111) debido a la similitud entre sus estructuras electrónicas y la del Cu(111).

Parte de los resultados expuestos en este capítulo fueron publicados en las referencias [76, 77].

Efecto del entorno en el confinamiento: islas de Cu/Cu(111)

La función de onda de los estados electrónicos de la banda Shockley está espacialmente localizada cerca de la superficie. Esta característica los convierte en estados apropiados para monitorear el estado físico y químico de la superficie. Si la banda está ocupada contribuye a la densidad de carga cerca de la superficie y a la energía total del sistema. En este caso, los estados de superficie pueden contribuir activamente en las propiedades de la superficie y modificarlas. La influencia es particularmente pronunciada para procesos que ocurren en el vacío frente a la superficie donde la densidad de carga debida a los estados de volumen es baja. En los últimos años han aparecido varios trabajos tanto teóricos como experimentales que proponen que los estados de superficie Shockley juegan un rol importante en una gran variedad de procesos físicos como por ejemplo en el crecimiento capa por capa de films [1], catálisis de superficie [2], reconstrucciones [78], magnetismo de superficie [79].

Una condición necesaria para lograr un crecimiento epitaxial es una rápida difusión entre capas de los adátomos depositados. El principal obstáculo para este proceso es la barrera de activación adicional, ΔE , para que un adátomo salte el borde de las islas. La existencia de la barrera ΔE está bien documentada para las superficies (111) del Pt, Rh, Ag y Cu [80–84]. La Fig. 7.1 representa esquemáticamente el potencial de difusión sobre un escalón. Si la barrera ΔE es pequeña, los adátomos depositados sobre una isla pueden dejarla y completar la terraza inferior. En cambio si ΔE es mucho mayor que $k_B T$, los adátomos quedan confinados sobre la isla y crece una nueva capa antes que la capa inferior esté completa, obteniéndose una superficie rugosa. Se ha propuesto que los estados de superficie Shockley pueden influenciar el modo de crecimiento de films modificando las barreras para la difusión sobre superficies planas y sobre escalones. Los electrones de la banda Shockley pueden considerarse como un gas de electrones libres cuasi-bidimensional. Un gas de electrones libres no presenta corrugación paralela a la superficie, entonces cuando la superficie consiste sólo de un gas de electrones libres, la barrera de difusión E_T sobre la superficie es cero. Por lo tanto, la contribución de la banda Shockley a la densidad de carga de la superficie reduce la barrera de difusión sobre la terraza E_T . Si esta banda se despuebla, la corrugación en la superficie y por lo tanto la barrera E_T para la difusión sobre la superficie crece. Las estimaciones para E_T del Cu(111) indican un aumento del 10% con el despoblamiento de la banda Shockley.

En vista de los resultados obtenidos para los corrales cuánticos, el cambio de potencial inducido por la presencia del escalón con respecto al potencial de la superficie limpia producirá oscilaciones en la densidad local de estados y en la densidad de carga total debido al scattering de los electrones de los estados Shockley. Se supone, en analogía con los resultados para electrones dentro de los corrales, que la densidad de carga se verá reducida cerca de los escalones. Algunos trabajos intentan

correlacionar esta disminución de la carga con la barrera para la difusión ΔE . Dentro de la teoría del átomo embebido, la energía de unión de un átomo está principalmente determinada por la función energía cohesión. Esta función depende sólo de la densidad del gas de electrones homogéneo en el cual el átomo está embebido. Los adátomos que difunden sobre la superficie sienten las oscilaciones de carga, entonces la energía de adsorción y la barrera de difusión dependerán de la distancia al escalón. La reducción de la densidad de carga del estado de superficie en el escalón produce una disminución en la energía de unión del adátomo y esto favorece el crecimiento capa por capa de los films. Si el estado Shockley se vacía, la energía de unión sobre la terraza también se debilita y por lo tanto la difusión entre capas (ΔE) se ve reducida.

Resumiendo, de acuerdo a consideraciones basadas en el modelo de átomo embebido, los estados de superficie ocupados pueden afectar el crecimiento de films. Los datos experimentales disponibles en la literatura son compatibles con estas predicciones sin embargo no son suficientes para demostrarlas.

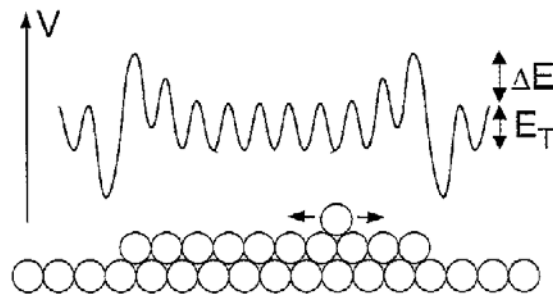


FIGURA 7.1: Representación esquemática del potencial para la difusión de un adátomo sobre la superficie. La barrera de difusión adicional ΔE en el borde del step dificulta el transporte de masa a la terraza inferior y puede causar un crecimiento de islas tridimensional.

Otro proceso donde la presencia de la banda Shockley es importante es la fisisorción. La fisisorción es la unión relativamente débil entre adsorbancias con capa electrónica cerrada a una superficie. Los dos mecanismos de interacción que contribuyen al potencial de fisisorción son la interacción atractiva de van der Waals y la repulsión de Pauli. La interacción de van der Waals domina el potencial a grandes distancias de la superficie. Mientras que la repulsión de Pauli lo hace a distancias cercanas donde las funciones de onda de la adsorbancia y del sólido comienzan a superponerse. El principio de Pauli requiere la ortogonalización entre las funciones de onda. Cuando la adsorbancia consiste en un átomo de capa cerrada con una diferencia de energía importante entre el último orbital ocupado y el primero desocupado, la ortogonalización cuesta mucha energía causando un rápido crecimiento del potencial de fisisorción en la superficie. Obviamente, el principio de repulsión de Pauli depende de la densidad de carga frente a la superficie. Debido al decaimiento lento de la función de onda de los estados de la banda Shockley, estos estados pueden contribuir significativamente a la densidad de carga de interés y así al potencial de fisisorción [85]. Si la densidad de carga se extiende lejos en la región de vacío, como sucede cuando está la banda Shockley ocupada, la repulsión de Pauli se siente más lejos de la superficie, dando un mínimo más débil en el potencial de fisisorción y por lo tanto una unión también más débil. La razón para la contribución relativamente fuerte de los estados de superficie al potencial de fisisorción es que los procesos relevantes ocurren relativamente lejos de la superficie, donde la densidad de carga debida a los estados de volumen es baja. Varios resultados experimentales apoyan esta propuesta del debilitamiento de la unión debido a los estados de superficie ocupados.

Como hemos visto en el capítulo anterior, los electrones de los estados de superficie Shockley se ven confinados lateralmente debido a la presencia de filas de átomos sobre la superficie. Una de las consecuencias encontradas debido al confinamiento es el corrimiento de las energías de

los estados de superficie Shockley que en principio podría dar lugar a un desdoblamiento de la banda. Los dos ejemplos mencionados en los párrafos anteriores ilustran la importancia de estudiar el posible desdoblamiento que podría resultar en una modificación de distintas propiedades de la superficie. Sin embargo en la literatura falta un estudio del confinamiento de la banda de superficie Shockley en estructuras pequeñas a pesar que estas estructuras existen naturalmente sobre las superficies, especialmente durante los procesos de crecimiento epitaxial y son las que resultarían en un desdoblamiento más significativo. En este capítulo presentamos un estudio sistemático del confinamiento de los estados de superficie dentro de nanoestructuras depositadas sobre Cu(111), que nos permite simular el comportamiento de los electrones de estados de superficie en islas de Cu sobre Cu(111) y sobre los valles que quedan formados entre las islas. Presentamos cálculos de estructura electrónica usando el hamiltoniano de enlaces fuertes descrito en el capítulo 2 que nos permite trabajar con un gran número de átomos en la celda unidad. Encontramos que la existencia y las condiciones de confinamiento de los estados de superficie son altamente dependientes del entorno y que estas condiciones no son sólo una función del tamaño de las islas o de los valles.

7.1 Islas de Cu sobre Cu(111) separadas por una fila de vacancias

Los sistemas estudiados consisten de films de Cu(111) sobre los cuales depositamos periódica y epitaxialmente a lo largo de la dirección $[1,-1,0]$ islas de Cu con una altura de una capa atómica y ancho variable. Consideramos a las islas separadas por una hilera de vacancias, que llamaremos valle. Además para no tener celdas unidad demasiado grandes tomamos una de las dimensiones de las islas como infinita. La Fig. 7.2 representa esquemáticamente estos sistemas. Consideramos films de 18 monocapas de Cu(111). Este espesor es suficiente para que la banda de estados de superficie Shockley esté bien definida en energía.

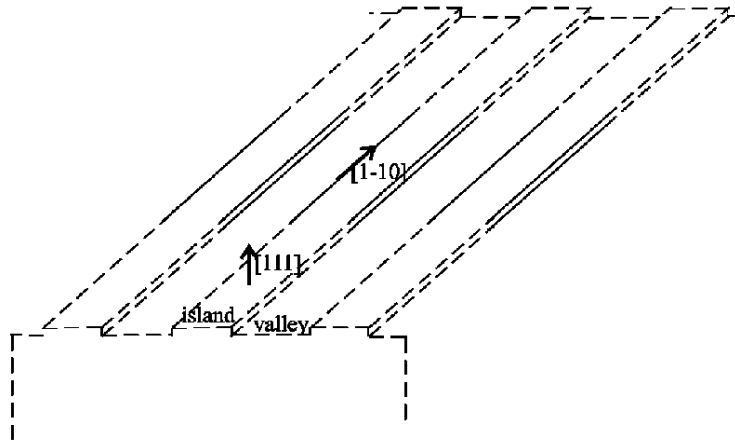


FIGURA 7.2: Diagrama esquemático de los sistemas estudiados. Este sistema presenta islas de ancho ω_I y valles de ancho ω_v dispuestos periódicamente sobre la superficie del Cu(111) a lo largo de la dirección $[1,-1,0]$. Tanto las islas como los valles están depositados epitaxialmente sobre la superficie.

Comenzamos estudiando islas con anchos que varían entre 2 y 20 parámetros de red de superficie, a_s . Después de hacer un cálculo autoconsistente para obtener la estructura electrónica de los sistemas, identificamos los estados de superficie desarrollados en las islas. Para caracterizar los estados de superficie Shockley analizamos la composición orbital de las autofunciones en distintos puntos k . Siguiendo el mismo criterio que en los capítulos anteriores, los consideramos bien definidos si el peso de su función de onda decae por lo menos en un 65% dentro de las dos primeras

capas a cada lado del film y si su composición es sp_z .

Análogamente a lo que sucedía cuando depositábamos periódicamente filas de átomos adsorbidos sobre la superficie para representar los corrales, la superred lateral que se forma sobre la superficie (111) del Cu debido a la presencia de las islas, altera la periodicidad de la red de superficie e introduce nuevos vectores de red recíproca debido a los cuales los estados de superficie y de volumen de diferentes puntos de la zona de Brillouin de superficie original son rebatidos sobre un mismo punto de la nueva zona de Brillouin de superficie. Por lo tanto en cada punto k de la nueva zona de Brillouin encontramos un serie de estados de superficie.

El comportamiento de los estados de superficie desarrollados sobre las islas es similar al obtenido para los estados de superficie dentro de los corrales. En el primer caso estudiamos los estados de superficie sobre las islas, mientras que en el segundo caso estudiamos los estados que aparecen sobre los valles. El peso de las funciones de onda de los estados de superficie sobre los átomos de las islas y sobre la región de vacío presenta la misma estructura de nodos que la observada para los estados de superficie dentro de los corrales. En cada punto k el número de nodos de las funciones de onda aumenta para energías crecientes. En la Fig. 7.3 mostramos la función de onda al cuadrado de los primeros estados de superficie sobre islas formadas por 24 filas de átomos de Cu para un punto k arbitrario en dirección perpendicular a los bordes de las islas. Graficamos el peso correspondiente a los átomos de la superficie y la región del *spill over* a 2.1 Å de la superficie. Este comportamiento de las autofunciones nos habla de un confinamiento parcial de los estados de superficie debido al potencial generado por la filas de vacancias.

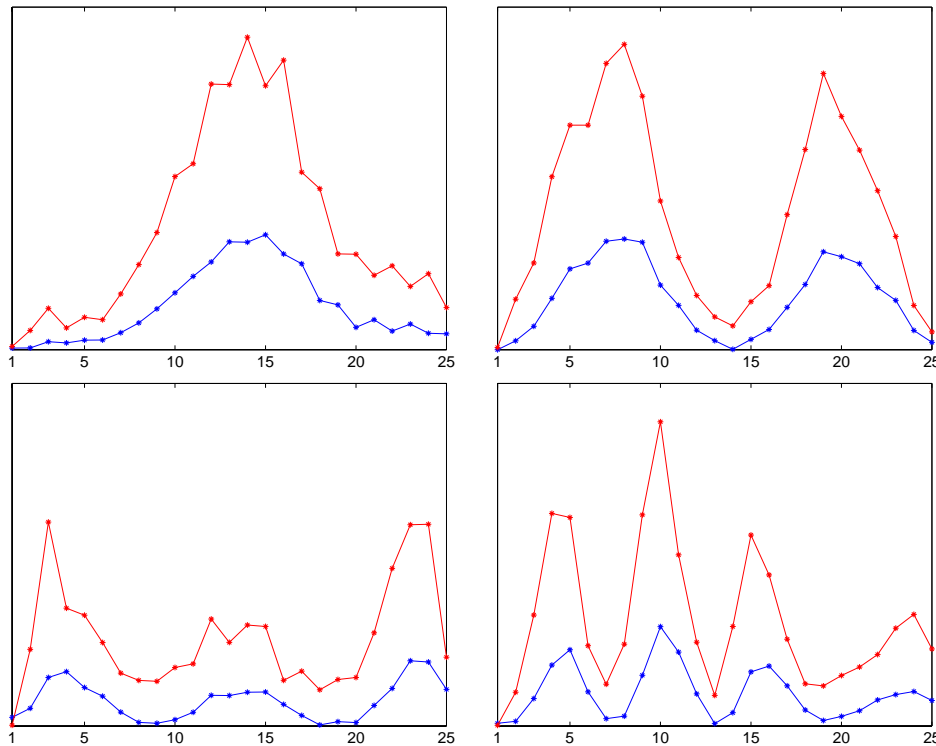


FIGURA 7.3: Peso de las funciones de onda para los primeros estados de superficie sobre los átomos de la isla formada por 24 filas de átomos de Cu y sobre la región de vacío cercana a la superficie.

También estudiamos la evolución de las energías de los estados de superficie sobre las islas en función del ancho de las mismas y las comparamos con las energías de la superficie perfecta. La Fig. 7.4 muestra la energía de estos estados en el punto Γ en función del ancho de la isla. Indicamos con la letra i el número de nodos que presentan las autofunciones de esas autoenergías. En el mismo gráfico también ploteamos las energías correspondientes a la banda Shockley de la superficie perfecta que caen en el punto Γ , tanto el mínimo de la banda como los estados debidos

al plegado.

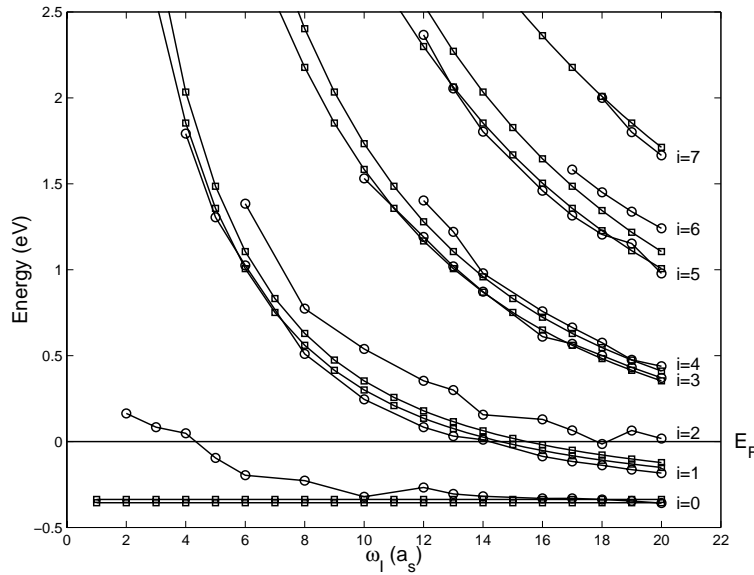


FIGURA 7.4: Autoenergías de los primeros estados de superficie en el punto Γ (círculos) en función del ancho de las islas manteniendo la separación entre islas fija en $1 a_s$ para el Cu(111). También se grafican las energías correspondientes a los estados de la banda de superficie adecuadamente plegados de la superficie limpia (cuadrados). Cada curva corresponde a estados con un número de nodos dado, i , sobre las islas. Las energías están dadas respecto al nivel de Fermi.

Las energías de los estados de la superficie limpia que al plegarlos caen en el punto Γ son doblemente degeneradas. Si miramos las funciones de onda de estos estados degenerados, encontramos que una de ellas tiene una amplitud cero sobre los sitios que van a ser ocupados por los defectos y que corresponde a una función con número impar de nodos mientras que la otra autofunción tiene un máximo sobre esos sitios y un número par de nodos. De forma tal que ambas autofunciones sumadas dan el mismo peso sobre todos los átomos de la superficie ya que en la superficie limpia todos los átomos son equivalentes. Creamos las filas de vacancias para representar las islas. Es razonable esperar que los estados que tenían un mínimo sobre los sitios ahora ocupados por vacancias no sean los más apropiados para sentir la presencia de los defectos unidimensionales. Es por eso que en el punto Γ la energía de los estados de superficie de las islas con número impar de nodos prácticamente no cambia con respecto a su valor en la superficie limpia. En cambio los estados que presentaban máximos en la superficie limpia sobre los sitios ahora ocupados por defectos modifican su energía. Ésta crece con respecto a su valor en la superficie limpia, indicándonos que el potencial de las vacancias se comporta como un potencial repulsivo.

Queremos comparar las energías de los estados de superficie para las dos situaciones espejo descritas previamente, los estados de superficie sobre islas o sobre valles del mismo ancho separados por defectos unidimensionales, valles e islas respectivamente. Encontramos que los corrimientos de energía relativos a la superficie limpia son mayores si el confinamiento se debe a islas unidimensionales que a valles unidimensionales. Como ejemplo, mostramos en la Tabla 7.1 los corrimientos de energía pertenecientes a dos sistemas complementarios: islas y valles con anchos iguales a $20 a_s$. Nuestros resultados indican que los estados de superficie sufren una perturbación mayor en presencia de las filas de átomos de Cu periódicamente adsorbida que en presencia de filas de vacancias. Un entendimiento cualitativo de la diferencia entre los efectos producidos por átomos adsorbidos, que llamaremos defectos 'steps-up', o por filas de vacancias, que llamaremos 'steps-down', puede lograrse pensando que el peso de la función de onda del estado de superficie

CUADRO 7.1: Corrimientos de energía de los primeros estados de superficie en el punto Γ , cuyas funciones de onda tienen un número par de nodos, con respecto a los estados de la superficie limpia convenientemente plegada para dos tipos de sistemas: $\Delta E_I(eV)$ corresponde a sistemas con islas de $\omega_I = 20a_s$ y $\Delta E_I(eV)$ corresponde a valles con $\omega_v = 20a_s$.

nodos	$\Delta E_I(eV)$	$\Delta E_v(eV)$
0	0,00	0,05
2	0,14	0,27
4	0,03	0,40
6	0,13	0,26

es casi cero sobre los sitios de defectos y sobre los átomos debajo de éstos. La presencia del defecto introduce una condición nodal sobre el estado de superficie, esto eleva su energía comparada con la energía correspondiente a los estados de la superficie limpia. En el caso de los defectos 'steps-up' una cantidad comparativamente más grande de peso tiene que ser reubicada que en el caso de defectos con 'steps-down' porque más átomos están involucrados dando lugar a mayores corrimientos de energía. Haciendo una analogía con los corrimientos de energía producidos por una barrera de potencial finito decimos que los defectos unidimensionales 'steps-up' dan un mejor confinamiento que los 'steps-down'.

La mayor perturbación inducida por los defectos 'steps-up' también se ve reflejada en los diferentes anchos mínimos necesarios para que el estado de superficie se desarrolle sobre islas y sobre valles. En la Fig. 7.4 vemos que en el caso de las islas, el ancho crítico es muy pequeño, $\omega_{cI} = 2a_s$, mientras que en la situación complementaria, defectos 'steps-up' son necesario valles más anchos, el ancho crítico encontrado, como fue mostrado en el capítulo anterior, es $\omega_{cv} = 10a_s$.

Estudiamos la relación de dispersión de los estados de superficie en dirección perpendicular y paralela a los bordes de islas. La Fig. 7.5 muestra la energía de los dos primeros estados de superficie para una isla de ancho $24 a_s$ en dirección perpendicular. En el mismo gráfico aparece la banda Shockley correspondiente a la superficie limpia plegada dentro de la nueva zona de Brillouin. El comportamiento de la dispersión es similar al encontrado para los estados de superficie dentro de los corrales. Los estados originales y los plegados pueden interactuar unos con otros, dado que ellos tienen el mismo grupo de simetría puntual con respecto de la superred. Esta interacción es mayor si ellos están energéticamente degenerados y si sus funciones de onda tienen una superposición espacial grande. Esta condición se satisface para estados de superficie en los nuevos contornos de la zona de Brillouin de superficie. Así que se esperan corrimientos de energía relativamente grandes cercanos a las líneas especiales en el espacio k . En el borde de zona en dirección perpendicular a las islas se abre un gap de hibridización inducido por la superred, convirtiendo a la banda Shockley en un conjunto de subbandas. En la Fig. 7.5 están presentes las dos primeras subbandas. Estas subbandas carecen prácticamente de dispersión pero las de más alta energía presentan una clara pendiente que confirma la altura finita de la barrera. Pensando que los bordes de las islas pueden representarse por una barrera infinita, el ancho de las islas para que se produzca el desdoblamiento de la banda Shockley debido al confinamiento ha sido predicho igual a $\lambda_F/2$, donde λ_F es la longitud de onda de Fermi para la banda en la superficie limpia [1]. Sin embargo, los resultados que se obtienen para la superficie de Ag(111) y del Cu(111) no son consistentes con esta predicción, para islas con anchos menores la banda de superficie está parcialmente ocupada [86, 87]. Estos

datos experimentales están de acuerdo con nuestros resultados.

Comparando las relaciones de dispersión para islas y valles con anchos de $24 a_s$ puede verse, a partir del corrimiento de energía a lo largo de esta dirección y del gap de hibridización en el borde de zona, que la barrera de potencial generada por los corrales es mayor que la generada por la fila de vacancias que separa las islas.

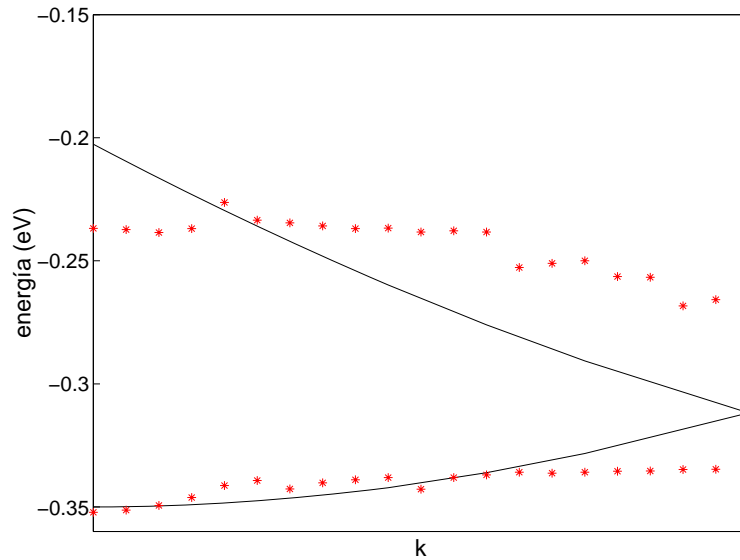


FIGURA 7.5: Relación de dispersión en dirección perpendicular a los bordes de las islas de los estados de superficie de menor energía. La dispersión mostrada es para islas de ancho igual a $24 a_s$. La banda Shockley de la superficie limpia plegada en la nueva zona de Brillouin está representada por la línea continua.

Como el plegado de los estados de volumen usualmente llena los gaps, los estados de superficie se convierten en resonancias de la superred. Las discontinuidades que presentan las subbandas de superficie son muestra de ello.

Como la periodicidad en dirección paralela a los bordes de las islas se conserva, en esa dirección el único cambio en la relación de dispersión con respecto a la de la superficie limpia es un corrimiento rígido en la energía de la banda, análogo a lo encontrado en los sistemas con corrales.

7.2 Efecto del entorno sobre los estados de superficie

En la sección anterior concluimos que, al igual que las filas de átomos adsorbidas sobre la superficie del Cu(111), los bordes de las islas constituyen barreras de potencial de altura finita para los estados de superficie de la banda Shockley. Es interesante entonces analizar los efectos de una variación en el entorno de las islas sobre estos estados. Calculamos autoconsistentemente la estructura electrónica de sistemas formados por islas y valles de anchos variables para estudiar la evolución de los estados de superficie desarrollados sobre las islas. Elegimos un tamaño fijo de islas y variamos el ancho de los valles, ω_v , entre 1 y $10 a_s$. En la Fig. 7.6 se observa el corrimiento de energía del estado de superficie fundamental para islas pequeñas con respecto a la energía en la superficie limpia en función de ω_v . Si el confinamiento del estado de superficie debido al borde de la isla, defecto 'steps-down', fuera ideal la energía de este estado como una función de ω_v sería constante, es decir independiente del entorno. Encontramos que no es esto lo que sucede, la energía correspondiente al estado fundamental de superficie sobre las islas, para un dado tamaño de isla, depende del ancho del valle que lo rodea, como puede verse en la Fig. 7.6. En el capítulo anterior ya hemos encontrado estados de defectos unidimensionales dependientes del entorno. En ese caso la función de onda correspondiente estaba localizada principalmente sobre las

filas de átomos adsorbidas y las energías presentaban un comportamiento oscilatorio. El período de estas oscilaciones estaba en el rango típico de las oscilaciones de interacciones indirectas de largo alcance entre defectos adsorbidos. Cuando el ancho de los corrales crece, estos estados de defecto unidimensionales evolucionan hacia los estados de islas que estamos estudiando en este capítulo. Creemos que las variaciones observadas en los corrimientos de energía de los estados de superficie tienen el mismo origen que el comportamiento oscilatorio de los estados de defecto unidimensionales. Este comportamiento está relacionado con las interacciones entre los bordes de islas a través del gas de electrones de conducción sobre los valles.

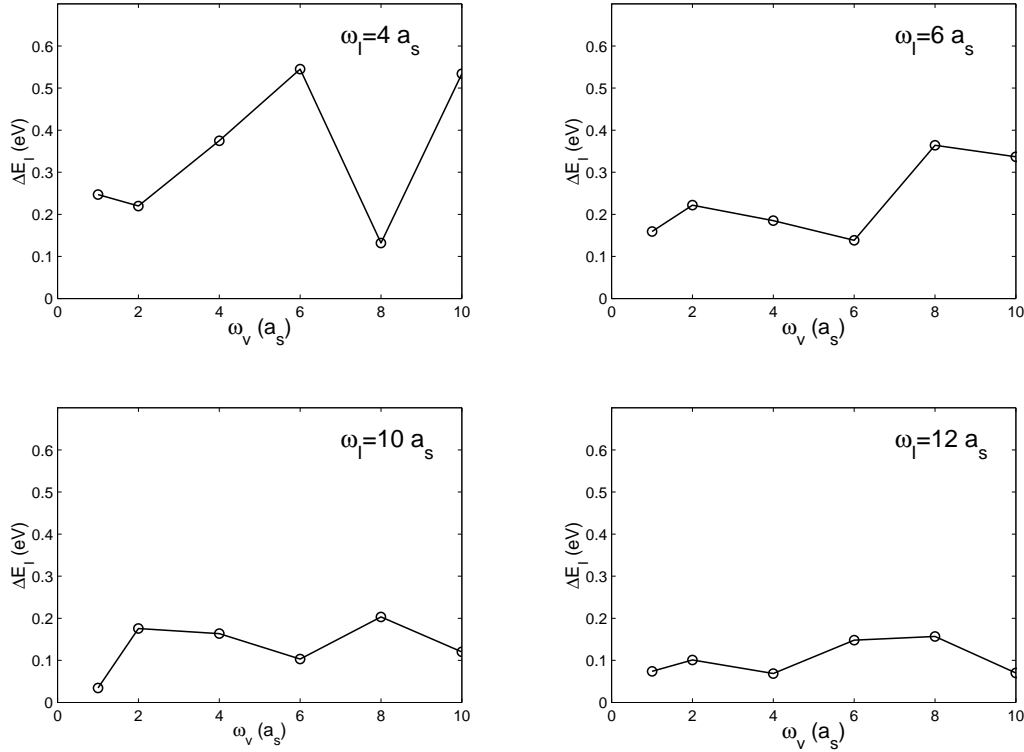


FIGURA 7.6: Autoenergías de los primeros estados de superficie en función del ancho de las islas.

El efecto de estas interacciones mediada por los valles sobre los corrimientos de energía de los estados de superficie sobre las islas disminuye con el aumento del ancho de las islas. Definimos la amplitud de las variaciones en el corrimiento como la diferencia entre la energía máxima y mínima para un dado ω_I , descartando los primeros dos datos en cada caso. La Fig. 7.7 muestra estas amplitudes versus el ancho de las islas ω_I . Esta amplitud decae exponencialmente con el tamaño de la isla. En otras palabras, el efecto del entorno sobre los estados de superficie de islas decrece exponencialmente con el tamaño de la isla.

Para tamaños de islas menores que 10 átomos, los estados de superficie se pueblan y se despueblan en función de la separación entre islas como puede verse en la Fig. 7.6. La banda Shockley está vacía si su mínimo, graficado en la Fig. 7.6, es mayor que 0.35 eV que es el mínimo de la banda en la superficie limpia. Obviamente este tamaño límite para el despoblamiento de la banda de estados de superficie depende de la geometría de las islas. Esperamos que el efecto del entorno sea más importante sobre islas bidimensionales.

Hasta ahora, hemos considerado estados de superficie localizados sobre islas. Sin embargo, algunos de los sistemas estudiados presentan valles con tamaños suficientemente grandes para que la banda de estados de superficie se desarrolle sobre ellos, es decir $\omega_v \geq 10a_s$. Encontramos que para $\omega_I > 2a_s$ y $\omega_v > 10a_s$ coexisten estados de superficie sobre las islas y sobre los valles del sistema.

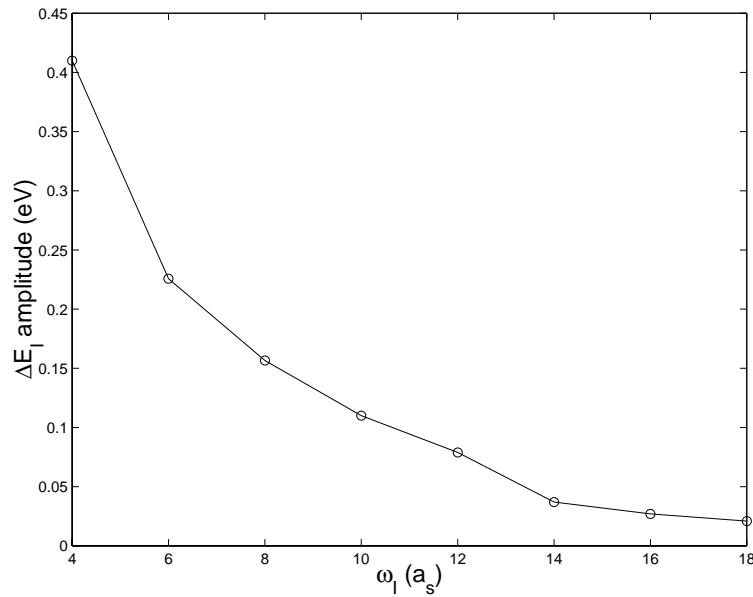


FIGURA 7.7: Amplitud de la oscilación de los corrimientos de energía del estado Shockley de menor energía en función del ancho de las islas.

Estudiando la localización de la función de onda de los estados de superficie es posible distinguir entre estados de superficie de islas y de valles. En el primer caso, el peso de la función de onda es mayor sobre los átomos que forman la isla y en el otro caso la función de onda está principalmente localizada sobre los átomos de Cu que se encuentran entre islas. Un ejemplo de esta situación se muestra en la Fig. 7.8. Graficamos la amplitud al cuadrado de la función de onda para los dos estados de superficie correspondientes a un sistema con $\omega_I = 8a_s$ y $\omega_v = 16a_s$. Las amplitudes están normalizadas al peso de los estados de volumen. En la Fig. 7.8 es claramente visible que hay dos estados de superficie con cero nodos, uno localizado en las islas y otro en los valles. Debido a la altura finita de las barreras, hay naturalmente alguna pérdida de los estados en las otras regiones. Esta distinción entre estados de islas y de valles sólo es posible para los estados de baja energía. Como es razonable esperar, al crecer la energía los estados se vuelven deslocalizados. Esto es nuevamente una manifestación de la altura finita de las barreras representadas por los bordes de las islas. Sin embargo, se observa que la función de onda de los estados de superficie siempre presenta un kink sobre los bordes de las islas, aún para los estados con un alto número de nodos, indicando que los estados de superficie siempre sienten la presencia de los defectos.

Encontramos que los estados de superficie desarrollados sobre los valles dependen parcialmente del entorno. Sus energías cambian con el tamaño de las islas, es decir con la separación entre valles. En la Fig. 7.9 presentamos el corrimiento en energía de los estados de superficie de menor energía desarrollado sobre los valles para los sistemas con valles de tamaños $\omega_v = 10a_s$ y $\omega_v = 16a_s$ en función de la separación entre ellos. Como hemos mencionado el ancho crítico para los valles es $10a_s$. Dentro de la precisión de nuestros cálculos podemos decir que la dependencia con el entorno no es tan importante como en el caso de las islas pequeñas, a pesar de que es perceptible. Este comportamiento es una vez más una indicación que el confinamiento es mayor en los valles que en las islas. Consistente con esta diferencia en la altura de los potenciales confinantes, la amplitud de las oscilaciones de la energía de los estados de superficie en función del entorno para el caso de una isla con ancho $\omega_I = 10a_s$ es de 0.17 eV mientras que para los estados de valle con $\omega_v = 10a_s$ es 0.08 eV.

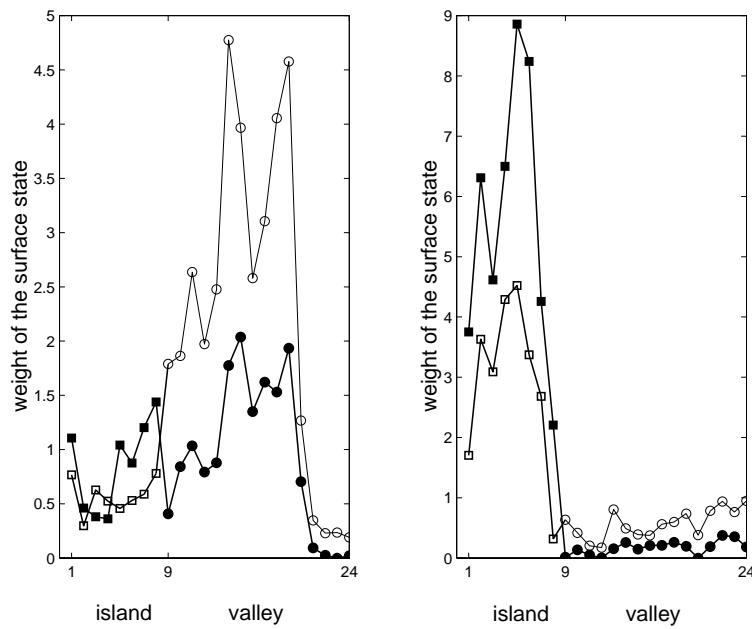


FIGURA 7.8: Peso de la función de onda correspondiente a los estados de superficie de menor energía de isla y de valle del sistema con $\omega_I = 8a_s$ y $\omega_v = 16a_s$. Los cuadrados representan el peso sobre el valle y los círculos el peso sobre las islas. Los símbolos llenos corresponden a la primera capa del sistema, dada por los orbitales s' en el caso de los valles y por una capa de cobres en el caso de las islas. Los símbolos vacíos representan la segunda capa del sistema, para los valles es la primera capa de átomos de cobre y para las islas es la segunda capa de cobre. Las líneas son sólo una guía para los ojos.

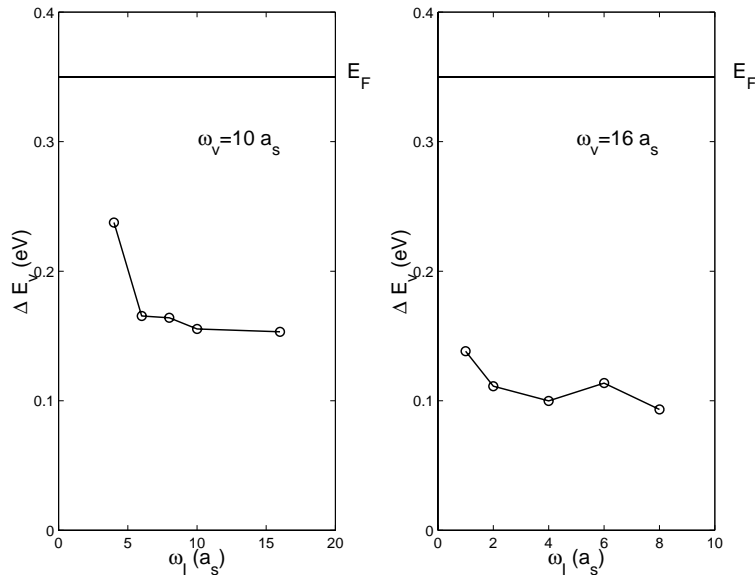


FIGURA 7.9: Corrimientos de energía ΔE_v del estado fundamental de la banda de estados de superficie sobre los valles con respecto a la energía sobre la superficie limpia de Cu(111) para valles con ancho fijo, ω_v , en función del ancho de las islas, ω_I . La energía de Fermi está en 0.35 eV.

7.3 Conclusiones

En este capítulo presentamos los resultados de cálculos de estructura electrónica para estudiar la evolución de los estados de superficie en islas de Cu depositadas sobre la superficie del Cu(111). A partir del comportamiento de la función de onda de los estados de superficie sobre las islas, del corrimiento de energía de los estados en función del ancho de las islas y de las relaciones de dispersión, encontramos que los bordes de las islas representan una barrera de altura finita para los estados de superficie produciendo un confinamiento parcial de los mismos en las islas.

Los sistemas estudiados consisten de un número variable de filas de Cu adsorbidas que representan las islas junto a un número también variable de filas faltantes que representan los valles. Mostramos que el confinamiento de la banda Shockley es diferente en función del tipo de defecto nanoscópico presente en la superficie. El confinamiento debido a filas de Cu adsorbidas (defectos step-up) es más efectivo que el confinamiento producido por los bordes de las islas (defectos step-down). Cuando hablamos de confinamiento más efectivo nos referimos a una barrera de potencial más alta. Esto se refleja en un corrimiento de energía mayor con respecto a sus valores sobre la superficie limpia para los estados de superficie dentro de los corrales que dentro de las islas.

La altura finita de los potenciales de confinamiento sobre el Cu(111) se manifiesta por un comportamiento dependiente del entorno mostrado por el estado de superficie de menor energía. La energía de los estados de superficie desarrollados sobre las islas no depende únicamente de la geometría y tamaño de las islas. Debido a la interacción entre islas mediada por el gas de electrones de conducción de los valles, este estado presenta un comportamiento oscilatorio en función del ancho de los valles. Este efecto es más importante en las islas de menor tamaño porque produce el poblamiento y despoblamiento de la banda de estados Shockley que hemos visto que juega un rol relevante en muchas propiedades físicas de superficie.

Debido al hecho que los defectos step-up generan mejores barreras confinantes, una vez que el estado de superficie se formó sobre el valle su energía no es altamente dependiente del entorno como en el caso de islas pequeñas. Realmente, en el caso del Cu(111), una vez que el estado de superficie se desarrolla sobre los valles no se despuebla en función del entorno.

El comportamiento observado para esta clase de estructuras nanoscópicas unidimensional debería ser observado sobre estructuras bidimensionales donde esperamos que el efecto del entorno sea más importante.

Esperamos que este comportamiento también este presente para sistemas de Ag y Au. Los tamaños críticos de islas para que el estado de superficie se pueble y se despueble en función de los tamaños de valle del entorno dependerá de la posición en energía con respecto al nivel de Fermi del mínimo de la banda Shockley en la superficie del sistema limpio para cada material considerado.

Estos resultados fueron publicados en Ref. [88].

Estados de superficie de superficies vecinales al Cu(111)

Las superficies vecinales son superficies que forman un pequeño ángulo con un plano cristalino de alta simetría. Están compuestas generalmente por terrazas de bajo índice de ancho seleccionable, limitadas por escalones con una orientación preferencial. En los últimos años ha habido un intenso trabajo de investigación sobre este tipo de superficies por varias razones. Por un lado, son usadas como sustratos funcionales para el crecimiento de nuevas estructuras de baja dimensión con propiedades electrónicas controladas [89] y también son usadas como sistemas modelo para el estudio de la catálisis heterogénea debido al aumento de la actividad catalítica en los sitios del escalón [90]. Por otro lado, son sistemas naturales para investigar las propiedades electrónicas en nanoestructuras laterales, debido a que es posible variar en gran extensión la periodicidad lateral cambiando el plano de corte.

Las superficies vecinales a la dirección [111] de los metales nobles merecieron una atención especial en la investigación de las propiedades electrónicas por la presencia de la banda de estados de superficie Shockley. Los electrones de esta banda se comportan como un gas de electrones cuasi-bidimensional dispersando sobre defectos de la superficie. Los estados electrónicos en estos sistemas pueden ser fácilmente testeados en el espacio real usando el microscopio de barrido de efecto túnel y en el espacio recíproco por fotoemisión resuelta en ángulo.

Probablemente la observación experimental más interesante sobre las superficies vecinales sea el cambio en la naturaleza de la función de onda de los estados de superficie que aparece al variar la constante de la superred del arreglo de escalones. En principio la función de onda de los estados de superficie sobre las superficies vecinales está modulada por las dos periodicidades presentes: la periodicidad de la superred y la periodicidad atómica de las terrazas. A partir de estudios realizados por fotoemisión sobre superficies vecinales del Cu(111) se encontró que, para distancias grandes entre escalones, la función de onda está dominada por la periodicidad atómica de la terraza, es decir los electrones de los estados de superficie se propagan paralelamente a las terrazas (111). Mientras que para una separación relativamente pequeña entre escalones, la periodicidad dominante en la función de onda es la de la superred. El ángulo crítico encontrado para estas superficies está cerca de los 7° que corresponde a una separación crítica entre escalones de 17 \AA . La explicación habitualmente dada para la transición observada en la naturaleza de la función de onda de los estados de superficie está relacionada con la hibridización de los estados de superficie con estados de volumen.

En este capítulo presentamos los resultados obtenidos a partir de un cálculo autoconsistente de la estructura electrónica de dos superficies vecinales del Cu(111), la Cu(332) y la Cu(665). El primer sistema presenta un ángulo de corte que está por encima del ángulo crítico experimental mientras que el ángulo de corte para el segundo sistema es menor al ángulo crítico. Estudiamos desde el punto de vista teórico la relación de dispersión de la banda de estados de superficie y la localización espacial de su función de onda.

8.1 Estructura geométrica de las superficies vecinales

Las superficies vecinales están caracterizadas por un pequeño ángulo de corte con respecto a un plano de alta simetría. Si la orientación azimutal se elige en una dirección de alta simetría, la superficie vecinal limpia usualmente presenta terrazas planas de bajo índice separadas por escalones rectos. Debido a la interacción repulsiva entre escalones, generalmente los escalones están regularmente espaciados, como puede verse en la Fig. 8.1. Los parámetros geométricos más importantes para una superficie vecinal son la periodicidad d del arreglo de escalones, el ancho de las terrazas L , la altura del escalón h y el ángulo de corte α . La superficie óptica se define como la superficie macroscópica promedio, es decir el plano definido por el ángulo α con respecto al plano de bajo índice. Este plano está representado por la línea de puntos en la Fig. 8.1.

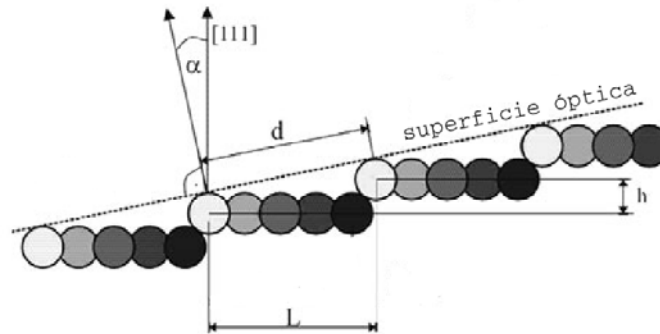


FIGURA 8.1: Vista lateral de una superficie vecinal en la cual se indican los parámetros relevantes.

Las dos superficies vecinales del Cu(111) elegidas para estudiar el comportamiento de la banda de estados de superficie son el Cu(332) y Cu(665). Consisten de terrazas (111) de ancho 12 Å y 24 Å aproximadamente, separadas por escalones monoatómicos. El ángulo alrededor de la dirección azimutal [-112] formado por estas superficies relativo a las terrazas (111) es 10,02° y 4,75° respectivamente. La Fig. 8.2 es un esquema de las superficies vecinales estudiadas.

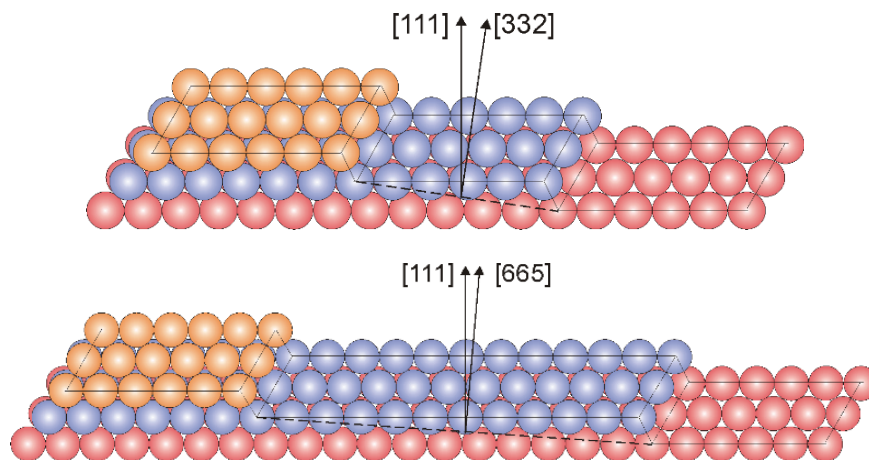


FIGURA 8.2: Dibujo esquemático de las superficies vecinales: (a) Cu(332) y (b) Cu(665), ambas presentan terrazas (111) separadas por escalones monoatómicos. Los distintos colores tienen como única intención facilitar la visualización de las distintas terrazas.

8.2 Antecedentes del problema: resultados de fotoemisión

Debido a que las superficies vecinales son nanoestructuras que presentan un arreglo macroscópico de escalones dispuestos regularmente sobre una superficie, su estructura electrónica puede estudiarse por experimentos de fotoemisión de ángulo resuelto. Como hemos mencionado en la introducción de este capítulo, usando esta técnica se ha encontrado que existe un ángulo de corte crítico a partir del cual se observa una transición en la naturaleza de la función de onda de los estados de superficie. Los dos regímenes que presenta la función de onda están graficados cualitativamente en la Fig. 8.3. Para ángulos de corte menores al ángulo crítico los electrones se propagan sobre la superficie de las terrazas (111) y para ángulos de corte mayores al crítico los electrones de los estados de superficie sienten la presencia de los escalones y se propagan con respecto a la superficie macroscópica promedio. Este comportamiento define dos tipos de componentes de Fourier en la función de onda, aquellas definidas a lo largo de la superficie promedio (modulación por los escalones) y aquellas definidas con respecto a la terraza (modulación atómica).

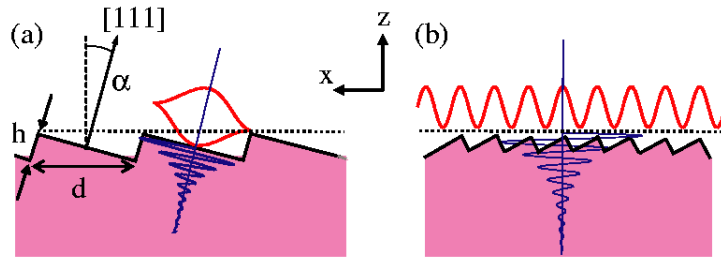


FIGURA 8.3: Vista lateral de un arreglo de escalones con constante de red d sobre una superficie vecinal con un ángulo de corte α . (a) Cuando d es relativamente grande, los electrones de los estados de superficie se propagan paralelos a la terraza, mientras que (b) para valores pequeños del parámetro d , los electrones se propagan a través de la superred de escalones. La descripción esquemática de la función de onda incluye el decaimiento hacia adentro del film, el cual define un eje de simetría distinto (recta azul) con respecto al cristal.

La Fig. 8.4 está tomada de la Ref. [91] y la incluimos porque permite entender claramente cómo se obtiene a partir de los resultados de fotoemisión el comportamiento de la función de onda de los electrones de la banda de superficie. Los datos experimentales de la Fig. 8.4 representan las dos componentes del vector de onda del estado final de fotoemisión para electrones excitados desde el mínimo de energía de la banda de estados de superficie. En el Capítulo 1 explicamos brevemente cómo se obtiene la relación de dispersión a partir de los datos de fotoemisión. La componente paralela del fotoelectrón k_{\parallel} se obtiene suponiendo la conservación del vector de onda paralelo a la superficie promedio. La componente perpendicular k_{\perp} se deduce de la conservación de la energía y del k_{\parallel} usando una banda de electrón libre para el estado final en un potencial interno V_0 . k_{\perp} representa el vector de onda perpendicular a la superficie dentro del cristal. Aumentando el ángulo de corte se puede observar una evolución cualitativa de los puntos experimentales en la Fig. 8.4. Para un ángulo de corte de 9° los datos se alinean a lo largo de la normal a la superficie promedio con $k_{\parallel} = \pi/d$ pero para un ángulo de 5° los datos parecen seguir la dirección [111].

A partir del vector de onda total para el estado de superficie a una energía fija, el mínimo de la banda en el caso de la Fig. 8.4, se pueden sacar conclusiones sobre la naturaleza de la función de onda. Para un verdadero estado de superficie 2D la función de onda decae perpendicular a la superficie dando lugar a una distribución de k en dirección perpendicular a la superficie promedio (k_{\perp}) [92, 93]. Esto está indicado en el gráfico por las áreas sombreadas. Para el estado de superficie Shockley del Cu(111) la distribución de k está centrada en el punto L de la estructura de bandas del volumen, que corresponde al punto del espacio recíproco donde las bandas de volumen están más cerca a la banda de superficie. Si la función de onda de superficie está modulada por la red de escalones, debería decaer perpendicular a la superficie promedio. Variando la energía del fotón

se seleccionan distintas componentes de Fourier y se observa que los datos en la Fig. 8.4 (b) se alinean en $k_{\parallel} = \pi/d$. Es decir que el valor de k_{\parallel} es un buen número cuántico y como tal es independiente de cualquier parámetro de la medición como la energía del fotón. Se puede decir que en la dirección paralela a la superficie promedio y perpendicular a los escalones, el estado de superficie es una onda de Bloch de la superred con $k_{\parallel} = \pi/d$. En la dirección perpendicular a la superficie, el ensanchamiento de k_{\perp} corresponde a una onda evanescente (cola exponencial que decae dentro del bulk) con frecuencia fundamental $k_{\perp} = k_L$. Mientras k_{\parallel} es un buen número cuántico para la descripción de las bandas de estado de superficie en este caso, k_{\perp} está fuertemente ensanchado debido al confinamiento del electrón en la región de superficie.

Por otro lado los datos de la Fig. 8.4 (a) son sólo compatibles con un estado de superficie que decae perpendicular a la terraza, es decir, un estado de superficie que se propaga paralelo a las terrazas (111), ignorando la modulación de los escalones. En este caso los estados de superficie pueden tomar distintos valores de k_{\parallel} a una energía de unión fija, entonces k_{\parallel} ya no es un buen número cuántico. En el caso de la Fig. 8.4 (a) se encuentra que la distribución de k del estado de superficie está confinada a un área alineada paralela a la normal a la terraza. De lo cual se puede concluir que la función de onda decae perpendicular a las terrazas y no a la superficie promedio.

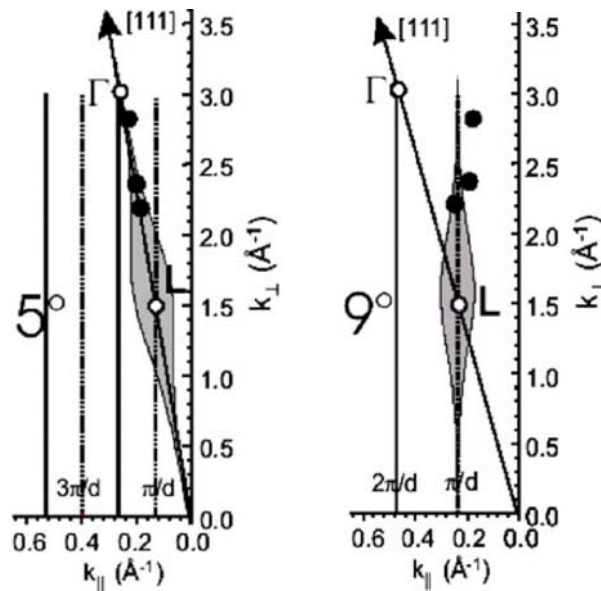


FIGURA 8.4: Descripción del experimento de fotoemisión sobre las superficies vecinales del Cu(111). Los puntos son los valores del vector de onda \vec{k} tridimensional correspondientes al mínimo de la banda de estados de superficie, obtenidos a partir del modelo explicado en el Capítulo 2. Las áreas sombreadas representan la distribución de la función de onda en el espacio k . Esta figura está reproducida de la Ref.

El mecanismo propuesto para que se produzca la transición en la naturaleza de la función de onda de los estados de superficie es el acoplamiento entre estados de superficie y estados de volumen via vectores de la red recíproca de la superred dados por $G_x = 2\pi/d$. Los círculos de la Fig. 8.5 representan las superficies de energía constante para los estados de volumen cerca del nivel de Fermi mostrando el característico cuello de los metales nobles. Los estados de volumen proyectan sobre el plano de superficie, que está representado por la línea gruesa que rota con el ángulo de corte. Sobre este plano, las regiones de la zona de Brillouin de superficie donde se proyectan bandas de volumen de ambos lados de la superficie de Fermi del bulk están sombreadas en gris oscura, mientras que las regiones con proyección de solo una mitad de la superficie de Fermi del bulk están sombreadas en gris claro. La proyección del punto L indica el borde de la zona de Brillouin de superficie en π/d . Sobre la superficie del Cu(111), la proyección deja un gap alrededor del punto Γ , donde se encuentra el estado de superficie. Cambiando el ángulo de corte, el plano de superficie

rota y también la proyección de las bandas sobre la zona de Brillouin de superficie. Al aumentar el ángulo, el gap en la proyección se angosta hasta cerrarse para algún ángulo crítico. Este ángulo da el rango correcto para el ángulo de corte crítico encontrado experimentalmente. A partir de esta coincidencia geométrica se considera a la desaparición del gap como un posible mecanismo que determina la transición observada en la función de onda de los estados de superficie.

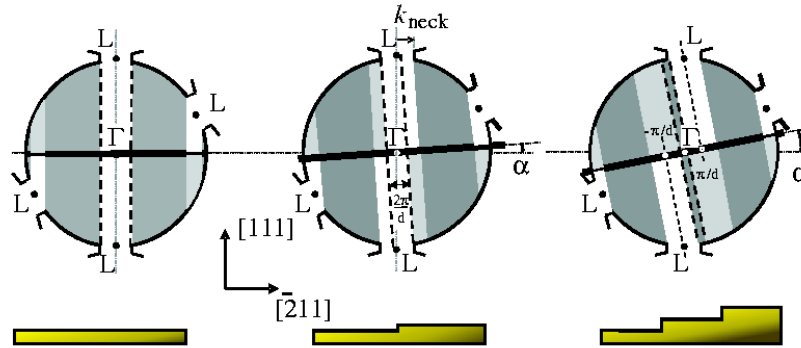


FIGURA 8.5: Proyección esquemática de las bandas de volumen alrededor de la energía de Fermi para superficies vecinales con distintos ángulos de corte. El gap en Γ de la superficie (111) del Cu en (a) se angosta en (b) y desaparece en (c). El tamaño reducido del gap da lugar a un overlap progresivo entre los estados de volumen y de superficie. Un overlap efectivo en L puede ocurrir via vectores $2\pi/d$ con ángulos de corte chicos, como se muestra en (b).

Básicamente los resultados presentados en esta sección fueron recopilados de la Ref. [94]

8.3 Banda de estados Shockley

Presentamos cálculos autoconsistentes de la estructura de bandas del Cu(332) y Cu(665) obtenidos usando el modelo descrito en el Capítulo 2. Ambos sistemas los representamos por films de 18 capas de cobre. Queremos identificar la banda de estados de superficie y estudiar su comportamiento. De acuerdo a los resultados experimentales, los estados de superficie del Cu(332) deberían estar gobernados por la periodicidad de la superred mientras que los del Cu(665) deberían estarlo por la periodicidad de la terraza.

8.3.1 Corrimiento de la banda de superficie en el espacio recíproco

La Fig. 8.6 muestra la relación de dispersión de la banda de estados de superficie en dirección perpendicular a los escalones del Cu(332). La banda fue identificada estudiando el decaimiento de las funciones de onda de los distintos estados hacia el centro del film junto con su composición orbital. Obtenemos una banda dispersiva con su mínimo en el punto $M = \pi/d$, el cual corresponde al contorno de la zona de Brillouin de superficie en esa dirección. Este corrimiento del mínimo de la banda de estados de superficie en el espacio k coincide con los datos experimentales para las superficies vecinales con ángulos mayores al ángulo crítico.

Para entender la localización del mínimo de la banda sobre las superficies vecinales es necesario examinar la proyección de la estructura de bandas del volumen sobre la zona de Brillouin bidimensional de cada superficie específica. En el caso de la superficie (111) del cobre, el gap sp del volumen se proyecta en el centro de la zona de Brillouin hexagonal de la superficie, es decir que el centro del gap de volumen está en la dirección [111]. Como ya sabemos la banda Shockley tiene su mínimo en Γ y su dispersión es simétrica alrededor de la normal a la superficie. Para las superficies vecinales la estructura cristalina de la superficie cambia. La celda unidad pasa de ser un hexágono correspondiente al Cu(111) a una red rectangular. La zona de Brillouin de estos

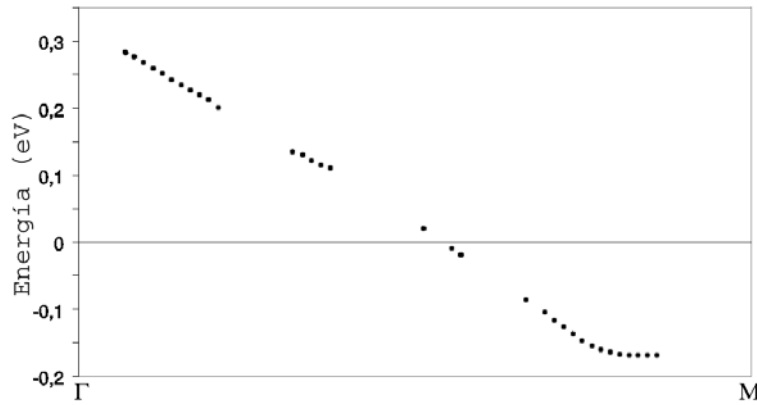


FIGURA 8.6: Relación de dispersión de la banda de estados de superficie para el Cu(332) en dirección perpendicular a los escalones. El borde de la zona de Brillouin en esa dirección corresponde al punto M . Las energías están dadas con respecto al nivel de Fermi.

sistemas se reduce en la dirección perpendicular a los escalones con respecto a la zona de Brillouin del Cu(111). Este angostamiento junto con la inclinación de las superficies vecinales con respecto a la superficie del Cu(111) generan que la proyección del gap de volumen caiga en el contorno de la zona de Brillouin. Ahora el centro del gap sp proyectado está en el contorno de la zona de Brillouin de superficie en la dirección perpendicular a los escalones. La energía de unión máxima de la banda de estados de superficie ocurre en el centro del gap, en $k_{\parallel} = \pi/d$. La Fig. 8.7 muestra un corte de la zona de Brillouin tridimensional del Cu junto con 4 zonas de Brillouin bidimensionales donde se ve claramente en qué rango de k_{\parallel} se proyecta el gap sp del volumen.

La Fig. 8.8 presenta la relación de dispersión perpendicular a los escalones para la superficie del Cu(665). En este caso la banda también está centrada en el contorno de la zona de Brillouin 2D. Nuestros resultados no concuerdan con la interpretación dada a los datos experimentales en la literatura. Si las terrazas (111) actuaran independientemente como sugieren los experimentos de fotoemisión, las contribuciones de las distintas terrazas se sumarían incoherentemente. En este caso el estado de superficie debería mostrar la misma relación de dispersión que la superficie del Cu(111). En particular, la energía de unión máxima debería estar a lo largo de la dirección [111], es decir centrada en el punto Γ . Es importante notar el cambio de escala en la energía del gráfico de la dispersión de la banda del Cu(665) con respecto a la del Cu(332). También hay que tener en cuenta que a medida que aumenta el tamaño de las terrazas (111) el punto M del espacio recíproco se acerca al punto Γ . En el límite de terrazas Cu(111) ambos puntos coinciden.

En resumen, la relación de dispersión teórica de la banda de estados de superficie sobre dos superficies vecinales, cuyos ángulos de corte son menor y mayor que el ángulo de corte crítico experimental, no presenta cambios cualitativos en el comportamiento de la banda. Solo se observan cambios graduales que tienden a llevar el comportamiento de la banda sobre superficies vecinales al comportamiento de la banda Shockley del Cu(111) al crecer el tamaño de las terrazas, como es razonable que suceda.

8.3.2 Corrimiento en energía de la banda de estados de superficie

En las Fig. 8.6 y Fig. 8.8 puede observarse que nuestros resultados presentan un corrimiento en la energía del mínimo de la banda con respecto al estado Shockley en la superficie limpia de Cu(111). Estos corrimientos están de acuerdo con los datos experimentales, a medida que decrece el ancho de las terrazas disminuye la energía de unión del mínimo de la banda. La tabla 8.3.2 muestra los corrimientos del mínimo de la banda con respecto a su valor en la superficie limpia del Cu(111). Este comportamiento suele ser explicado como una respuesta al confinamiento de los

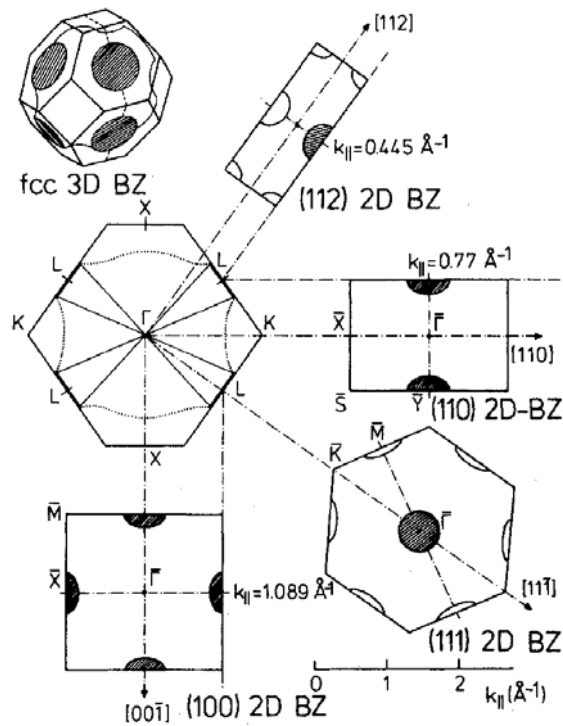


FIGURA 8.7: Zona de Brillouin 3D y 2D del Cu. En la zona de Brillouin 3D el cuello en la superficie de Fermi aparece sombreado. En la zona de Brillouin 2D se muestra la proyección del cuello.

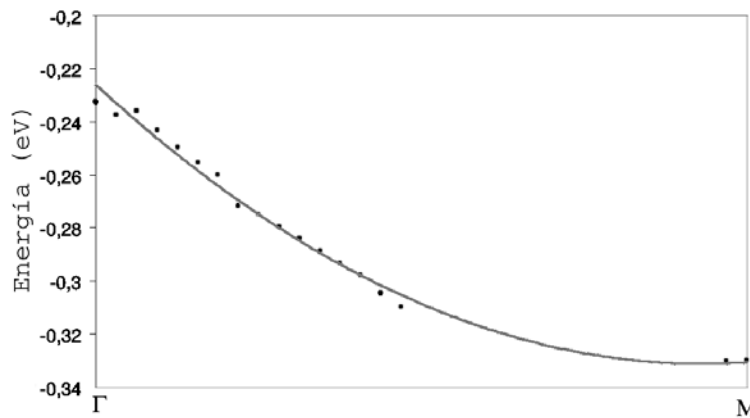


FIGURA 8.8: Relación de dispersión de la banda de estados de superficie para el Cu(665). Las energías están dadas con respecto al nivel de Fermi.

electrones de los estados de superficie debido al potencial creado por los escalones. Se considera a los escalones como potenciales repulsivos para estos electrones y cuánto más angostas son las terrazas más efectivo se supone el confinamiento.

Para considerar que los electrones de superficie están confinados por la presencia de la superred de escalones es necesario estudiar la función de onda sobre la superficie. En la próxima sección veremos que por lo menos para el Cu(332) el cuadrado de la amplitud de la función de onda no se ve reducida en los bordes de los escalones. Este comportamiento no es compatible con la idea de que los escalones se comportan como potenciales repulsivos.

CUADRO 8.1: Corrimientos del mínimo de la banda de superficie con respecto a la banda Shockley del Cu(111) para las superficies vecinales del Cu: Cu(332) y Cu(665).

Superficie	ΔE_I (eV)
Cu(111)	0.00
Cu(665)	0.07
Cu(332)	0.25

No creemos que un simple análisis del corrimiento en energía del mínimo de la banda pueda interpretarse como un confinamiento. Debe estudiarse si se producen cambios en la proyección de la estructura de bandas de volumen en cada superficie específica, si los hubiera se podrían esperar cambios similares en la banda de superficie. Por ejemplo un caso extremo sería la superficie del Cu(001) en la cual el gap L se proyecta en el punto X . En este caso la banda de estados de superficie sp se encuentra localizada alrededor de X y la energía de su mínimo es 0.06 eV por debajo del nivel de Fermi, aproximadamente 0.34 eV corrida hacia energías mayores comparada con la banda en la superficie Cu(111) y en este sistema no existe confinamiento alguno. Además el borde de la proyección de las bandas de volumen también sufre un corrimiento si comparamos ambas superficies. Por lo tanto creemos que es necesario un estudio más exhaustivo de la estructura electrónica para determinar si el corrimiento se debe a cambios en la proyección de la estructura de bandas de las superficies vecinales o una influencia directa del potencial generado por los escalones sobre la banda de superficie.

8.4 Función de onda

En esta sección estudiamos el comportamiento de los autovectores de los estados de superficie en ambas superficies vecinales. En la Fig. 8.9 se observa el decaimiento del peso de la función de onda hacia el centro del film para un estado de superficie del Cu(332) y del Cu(665). Encontramos que a medida que aumenta el ángulo de corte, las funciones de onda decaen más lentamente. Este comportamiento está de acuerdo con un aumento en la hibridización entre los estados de volumen y de superficie. Al aumentar el ángulo de corte la banda de estados de superficie se convierte en una resonancia.

Para comparar con los experimentos de fotoemisión estudiamos el comportamiento de la función de onda en el espacio real. La Fig. 8.10 y la Fig. 8.11 muestran el peso de la función de onda en las capas sucesivas del film para el Cu(332) y Cu(665) respectivamente. Las capas se toman paralelas a la terrazas (111). El primer gráfico de cada figura corresponde al peso sobre la capa de orbitales s' , el segundo corresponde al peso sobre los átomos de la superficie, es decir los átomos de la terraza y así sucesivamente hasta terminar en la capa central del film.

Lo primero que podemos observar, como ya hemos mencionado en la sección anterior, es que para la superficie Cu(332) no se observa una reducción en el peso de la función de onda sobre el átomo del escalón, indexado con el número 1. El peso de la función de onda sobre los átomos de la terraza no indica que los bordes de los escalones se comporten como potenciales repulsivos para los electrones de superficie. Con lo cual la hipótesis del confinamiento de los electrones debido al potencial creado por los escalones no nos parece apropiada.

El modelo usado para calcular las propiedades electrónicas de estas superficies vecinales desprecia cualquier efecto de interacción entre electrones o entre electrones y fonones. Estamos trabajando con un cristal ideal, ignorando cualquier variación en la longitud de las terrazas o imperfecciones en los bordes de los escalones. El único mecanismo posible dentro de nuestro formalismo de ban-

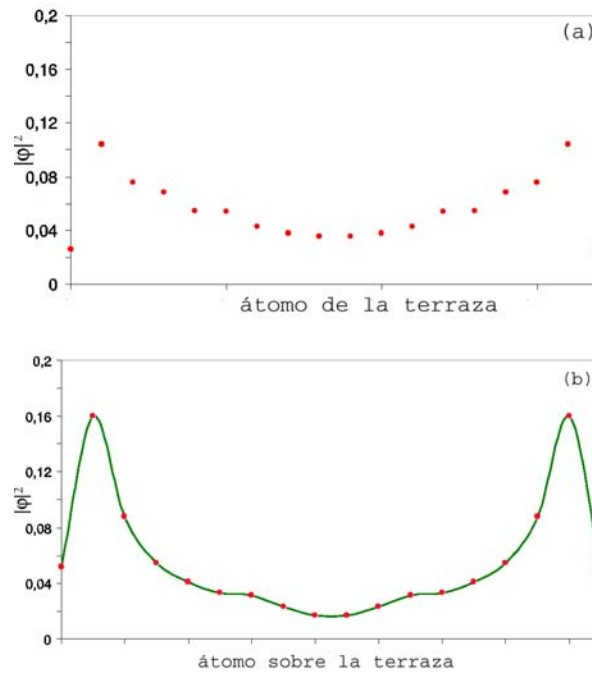


FIGURA 8.9: Decaimiento de la función de onda hacia el centro del film. (a) estado de superficie del Cu(332) y (b) estado de superficie del Cu(665).

das para explicar la transición en la naturaleza de la función de onda es la hibridización de los estados de superficie con los estados de volumen. Por lo tanto nuestro método es apropiado para comprobar si la hibridización es el mecanismo responsable.

La alta asimetría que presenta la función de onda sobre la superficie Cu(332), entre los dos extremos de la terraza puede interpretarse como que el estado decae perpendicularmente a la superficie promedio. Mientras que en la Fig. 8.11 se observa que la función de onda sobre cada capa del film de Cu(665) es más simétrica, indicando que empieza a jugar un papel más importante la periodicidad de las terrazas que la periodicidad de la superred.

Sin embargo el cambio encontrado en el comportamiento de la función de onda con el ancho de la terraza es un cambio gradual. Nada en nuestro cálculo indica la existencia de una transición en el carácter de la función de onda como se observa en los experimentos. Esta transición debería también observarse en la relación de dispersión y no es el caso. Si bien es cierto que nuestros cálculos muestran claramente un aumento en la hibridización entre los estados de superficie y de volumen en las superficies vecinales con ángulos de corte chicos manifestándose en el decaimiento lento de la función de onda hacia el centro del film, no vemos una pérdida de coherencia de fase en los estados de superficie sobre el ancho de las terrazas que básicamente es lo reportado experimentalmente. Podemos concluir que el cambio cualitativo encontrado por experimentos de fotoemisión en la función de onda de los estados de superficie sobre superficies vecinales del Cu(111) cuando la longitud de las terrazas excede los 17 Å no puede deberse a la mezcla entre estados de superficie y de volumen como se supone usualmente. Un mecanismo posible podrían ser fluctuaciones en el tamaño de las terrazas que promovieran la localización de los estados de superficie sobre las terrazas.

8.5 Conclusiones

En este capítulo presentamos cálculos preliminares de la estructura electrónica de superficies vecinales al Cu(111). Encontramos estados de superficie derivados de la banda Shockley del

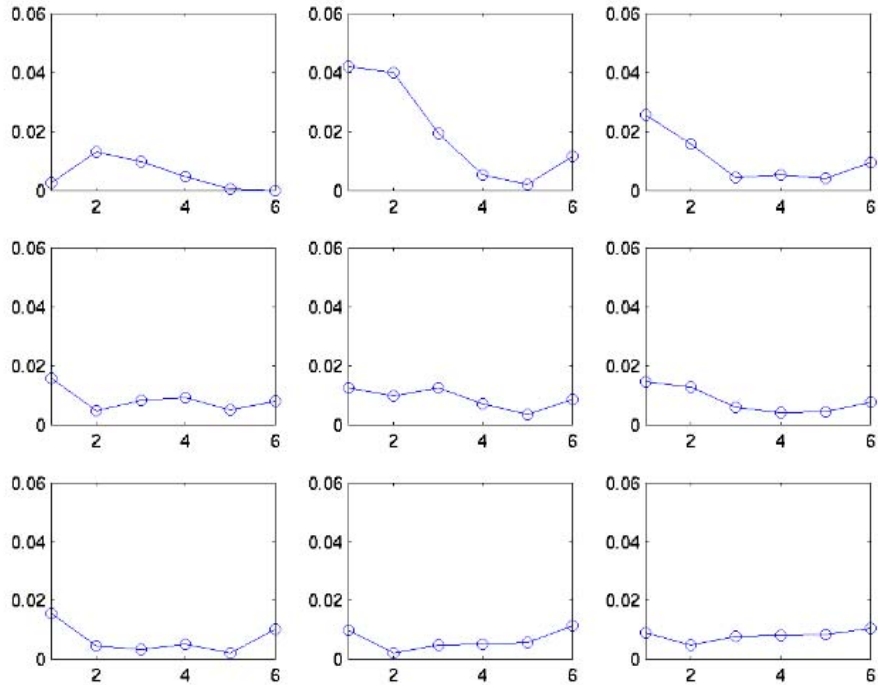


FIGURA 8.10: Peso de la función de onda en las distintas capas del film de Cu(332). Las capas están tomadas a lo largo de las terrazas. El primer gráfico corresponde a la capa de orbitales s' , el segundo a la terraza superficial y así sucesivamente hasta llegar a la capa central del film.

Cu(111) para las superficies Cu(332) y Cu(665). Nuestros resultados muestran que el mínimo de estas bandas sufre un corrimiento creciente en energía hacia el nivel de Fermi al aumentar el ángulo de corte de las superficies en comparación con la banda Shockley del Cu(111), en total acuerdo con los datos experimentales. En analogía con lo que le sucede a la banda de estados Shockley de una superficie cuando es confinada dentro de corrales cuánticos, el corrimiento usualmente es interpretado como un signo de que los escalones se comportan como potenciales repulsivos para los electrones de superficie. Sin embargo el comportamiento de la función de onda teórica sobre los escalones nos dice que no existe tal confinamiento por lo menos en la superficie vecinal Cu(332), que a pesar de presentar el mayor corrimiento en energía, su función de onda presenta un máximo sobre los escalones.

A partir del decaimiento de la funciones de onda hacia el centro del film encontramos que a medida que aumenta el ángulo relativo entre las superficie vecinales del Cu(111) y las terrazas, el estado de superficie se convierte en una resonancia. Este resultado está de acuerdo con que en la proyección de las bandas de volumen sobre las superficies promedio se va cerrando el gap alrededor de la dirección $\Gamma - L$, permitiendo una mayor hibridación entre los estados de superficie y los de volumen.

Además del corrimiento en energía del mínimo de la banda de superficie en las superficies vecinales, observamos un desplazamiento de la misma en el espacio k con respecto a la banda Shockley del Cu(111). En estos sistemas la banda está centrada alrededor del punto M que corresponde a la proyección del punto L en la superficie de Brillouin específica. El punto M cae en el borde de zona en dirección perpendicular a los escalones, dirección en la cual la zona de Brillouin se contrae a medida que crece el tamaño de las terrazas en las superficies vecinales, de forma tal que el punto M paulatinamente se acerca al Γ . Este desplazamiento del mínimo de la banda en el espacio k

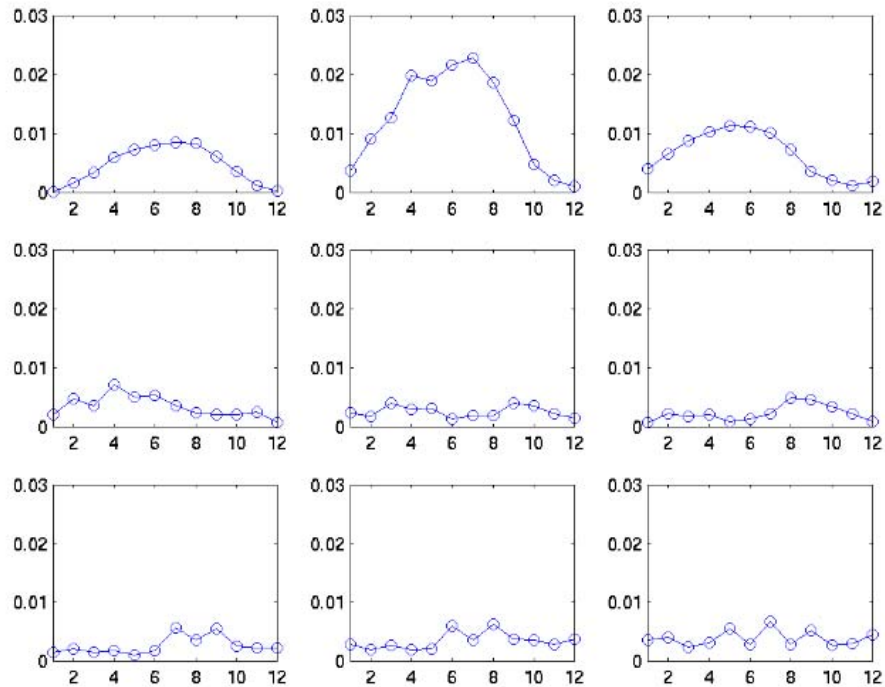


FIGURA 8.11: Peso de la función de onda en las distintas capas del film de Cu(665). Las capas están tomadas a lo largo de las terrazas. El primer gráfico corresponde a la capa de orbitales s' , el segundo a la terraza superficial y así sucesivamente hasta llegar a la capa central del film.

es observado por fotoemisión sólo para superficies vecinales al Cu(111) con longitudes de terraza menores que 17 \AA . Para longitudes de terraza mayores los experimentos de fotoemisión muestran una transición en el carácter de la función de onda, de ser modulada por la periodicidad de los escalones pasa a estar modulada por la periodicidad de la terraza. Quiere decir que para longitudes de terrazas mayores a 17 \AA , los electrones de los estados de superficie se propagan independientemente en cada terraza. Esta transición en función del tamaño de las terrazas no está presente en nuestros resultados teóricos. Nosotros observamos un cambio gradual en el comportamiento de los estados de superficie con el aumento del ángulo de corte. Ya que nuestro método de cálculo tiene en cuenta la hibridación entre estados de superficie y estados de volumen podemos concluir que la hibridación no es un mecanismo posible para que se produzca esta transición, contrariamente a lo que usualmente se sostiene en la literatura.

Los resultados de este capítulo forman parte de un trabajo en preparación que será próximamente enviado a publicar.

Impurezas aisladas de Co sobre Cu(111)

El comportamiento electrónico en metales habitualmente puede ser tratado con teorías de campo medio para dar una descripción efectiva dentro del formalismo de una partícula. Sin embargo, hay fenómenos físicos que sólo admiten una descripción adecuada en términos de interacción de muchos cuerpos. Este es el caso del efecto Kondo que aparece cuando se introduce un átomo magnético aislado en un sustrato metálico no magnético [95]. Las fuertes interacciones presentes en este sistema hacen que un tratamiento de campo medio falle. El resultado de dichas interacciones es la formación de un estado singlete altamente correlacionado localizado en el sitio de la impureza, con energía cercana al nivel de Fermi, E_F . Este estado resulta de un comportamiento de muchos cuerpos en el cual los electrones y huecos de la banda de conducción compensan colectivamente lo que sería el momento magnético de la impureza atómica. Este apantallamiento está casi completamente desarrollado por debajo de una temperatura característica, conocida como la temperatura de Kondo, T_K . Estas excitaciones de baja energía generan una resonancia en la densidad local de estados (LDOS) de la impureza de ancho $k_B T_K$ en E_F . Este fenómeno ha capturado la atención de los físicos por varias décadas, interés que ha resurgido en los últimos años debido al reciente avance experimental en el estudio de sistemas mesoscópicos y a nuevas técnicas experimentales que permiten estudiar cantidades físicas antes inaccesibles para impurezas diluídas en metales.

Como función de la temperatura los coeficientes de transporte de sistemas Kondo, como la resistividad, el calor específico y la susceptibilidad magnética, dependen de T/T_K . La formación de la resonancia en E_F dan origen a propiedades especiales en los coeficientes de transporte. La primera evidencia experimental del efecto Kondo se logró por los años 70 justamente en mediciones de la resistividad de metales no magnéticos con pequeñas cantidades de impurezas magnéticas, las cuales mostraban un comportamiento anómalo debajo de T_K . Las propiedades de transporte resultan, entonces, una prueba indirecta de la resonancia Kondo. Estas mediciones involucran promedios estadísticos, sin embargo una impureza Kondo es una perturbación extremadamente local en el sólido. Tradicionalmente la fotoemisión ha sido usada para estudiar la densidad de estados de los niveles localizados de tipo d en aleaciones magnéticas diluídas pero estos estudios no han sido capaces de resolver ninguna señal atribuible al efecto Kondo.

Las ideas del efecto Kondo han sido desarrolladas hace más de 30 años y han permitido explicar una gran cantidad de datos experimentales sobre aleaciones magnéticas y compuestos de tierras raras, sin embargo una observación espectroscópica directa de la resonancia Kondo sobre una impureza aislada que confirme la teoría se ha conseguido sólo recientemente con el uso del microscopio de barrido de efecto túnel (STM). La espectroscopía túnel (STS) es una técnica poderosa para estudiar la densidad local de estados alrededor de impurezas magnéticas individuales debido

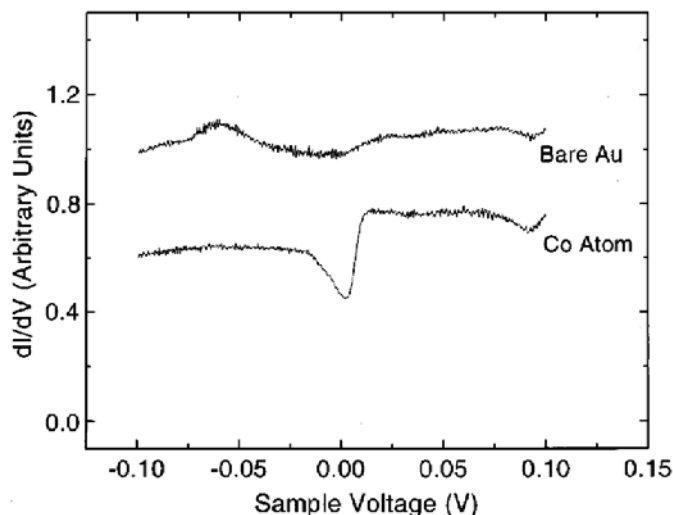


FIGURA 9.1: Espectros de conductancia diferencial dI/dV obtenidos sobre un átomo de Co adsorbido sobre la superficie Au(111) (curva inferior) y sobre la superficie limpia del Au(111) (curva superior). La depresión identificada como la resonancia Kondo se observa sobre el espectro tomado sobre el átomo de Co aislado pero está ausente del espectro correspondiente a la superficie limpia. Los datos fueron tomados de Ref. [98]

a su alta resolución en energía, del orden de los meV y a su resolución espacial a escala atómica. Por lo tanto, STS es ideal para ser usada como prueba local de la interacción de impurezas con los electrones de conducción del sustrato y para estudiar la estructura de baja energía alrededor del E_F .

Los primeros datos espectroscópicos del efecto Kondo de átomos individuales han sido obtenidos con el STM sobre átomos de Co depositados sobre la cara (111) del Au limpio a una temperatura de 4 K [96]. Como hemos dicho, en el régimen de baja temperatura, por debajo de la T_K , se desarrolla el pico Kondo y cambian las propiedades espectroscópicas locales de baja energía del sistema. Cuando se coloca la punta del STM cerca o sobre la impureza, la curva corriente-voltaje presenta una antiresonancia en E_F , que en términos del fenómeno de interferencia de Fano [97], puede ser interpretada como la huella digital del efecto Kondo. La Fig. 9.1 muestra un espectro dI/dV típico obtenido con el STM sobre una impureza. Estas mediciones revelan una resonancia electrónica centrada alrededor del nivel de Fermi con un ancho de energía de sólo 11 meV. Además levantando espectros a distintas distancias laterales de la impureza puede verse que la resonancia está localizada alrededor de un radio de 10 Å del centro del átomo de Co. Debido a que el sistema Co-Au es un sistema Kondo conocido, estos datos fueron interpretados como evidencia de una resonancia Kondo. Esta característica fue observada para cientos de átomos de Co diferentes y para una variedad de puntas distintas. Mediciones espectroscópicas sobre átomos de Cu no magnéticos depositados sobre Au(111) no presentan la resonancia característica en el nivel de Fermi.

Una explicación alternativa para la resonancia observada es que se deba al tunneling de electrones de la punta del STM en un resonancia d desnuda de la impureza que caería en el nivel de Fermi. Sin embargo el ancho de la resonancia observada es mucho más angosta que el ancho típico de una resonancia d desnuda, usualmente de cientos de meV mientras que la resonancia Kondo, un efecto colectivo, tiene un ancho del orden de $k_B T_K$. Temperaturas de Kondo típicas para una impureza en volumen son del orden de 400 K mientras que se esperan temperaturas menores para impurezas en superficies.

A partir de la primer medición sobre impurezas magnéticas individuales, han aparecido una serie de trabajos experimentales que han identificado y estudiado el comportamiento Kondo de

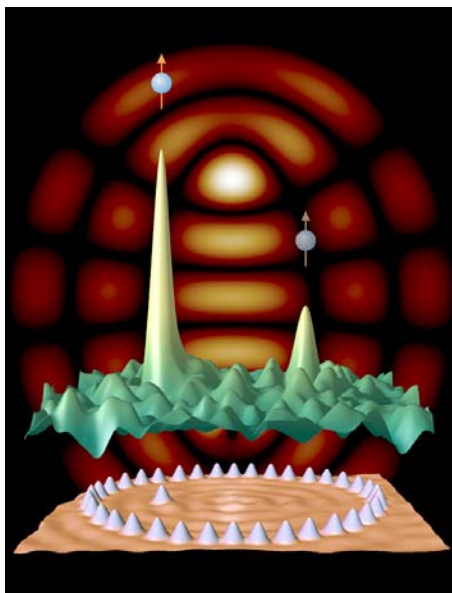


FIGURA 9.2: Montaje de figuras que muestran el experimento de espejismo cuántico. La base muestra la imagen realizada con un STM de un corral cuántico formado por 36 átomos de Co posicionados sobre la superficie (111) del Cu. Los picos de la base corresponden a los átomos del corral y al átomo colocado en el foco izquierdo del corral. En el interior de la elipse se ven las densidades electrónicas de la superficie del Cu. En el centro se muestra una imagen lateral donde se ve claramente el pico principal donde está el átomo (izquierda) y su imagen (derecha).

varias impurezas de metales de transición sobre diferentes superficies de metales nobles [98–102].

El experimento de espejismos cuánticos [5], *quantum mirage*, es una combinación entre la física de los corrales cuánticos y el efecto Kondo. Un átomo de Co que actúa como una impureza magnética es colocado en uno de los focos de un corral elíptico construido sobre la superficie del Cu(111). La señal de Kondo es observada no sólo en el lugar de la impureza sino también en el foco vacío con intensidad reducida (ver Fig. 9.2). Es decir que dentro del corral se logra proyectar una imagen de la respuesta espectroscópica espacialmente localizada de la impureza Kondo donde no hay impureza. Esto se consigue usando la densidad electrónica localmente modificada dentro del corral y las propiedades de scattering de la impureza Kondo. Solo ciertas elipses dan un buen efecto mirage, aquellas que tienen amplitudes grandes del estado de superficie en los focos y esto depende de las dimensiones relativas de la elipse y de la longitud de onda de los electrones de superficie en el E_F . El efecto de espejismo cuántico no se restringe a una elipse ni a una estructura cerrada, cualquier arreglo de átomos que se pueda construir que genere una amplitud electrónica de los estados de superficie en dos posiciones que estén dentro de la longitud de coherencia de los electrones servirá para proyectar una imagen.

Estos dos tipos de experimentos han generado una enorme cantidad de trabajos teóricos basados en modelos de una partícula [103–105] o de muchos cuerpos [106–109]. Sin embargo aún hay preguntas relacionadas con estos experimentos que generan controversia en la literatura. Una de ellas es si los estados de superficie contribuyen significativamente al apantallamiento del efecto Kondo [100, 102, 110–112]. Para hacer contacto con los experimentos, se deberían hacer estimaciones realistas de los parámetros usados en los hamiltonianos modelo. Sin embargo aún faltan cálculos que aporten un conocimiento completo de los orbitales que juegan un rol relevante en la física de este problema. Para construir hamiltonianos modelo que permitan estudiar la respuesta espectroscópica de átomos magnéticos sobre superficies de metales nobles, es necesario tener una descripción completa de la estructura de bandas de la superficie en presencia de impurezas.

Solamente cálculos que usen una base suficientemente grande como para permitir el desarrollo de los estados de superficie van a brindar información sobre la intensidad de la hibridización relativa entre las impurezas magnéticas y los estados de superficie Shockley versus la hibridización con los estados de volumen.

En este capítulo presentamos un estudio, dentro de la aproximación de una partícula, de las características de la banda de estados de superficie del Cu(111) en presencia de átomos de Co aislados adsorbidos sobre su superficie. Particularmente estamos interesados en la hibridización de los estados $3d$ del Co con los estados de superficie y de volumen.

Con este propósito hicimos cálculos polarizados en espín para un arreglo bidimensional de Co sobre Cu(111). Usamos el hamiltoniano de enlaces fuertes descrito en el capítulo 3. A pesar que esta aproximación no es capaz de explicar propiedades de origen dinámico como es el efecto Kondo, es un buen método para determinar cantidades estáticas como ser la hibridización entre los orbitales del Co y los estados de conducción del sustrato, la ocupación promedio de la impureza, etc. Estas magnitudes se determinan sobre escalas temporales mucho más cortas que los tiempos de fliepo de espines $\tau = h/k_B T_K$ y son cantidades efectivamente estáticas para estos propósitos.

9.1 Estados de superficie sobre el Cu(111) con impurezas de Co adsorbidas

Estudiamos el comportamiento de la banda de estados Shockley del Cu(111) en presencia de impurezas aisladas de Co adsorbidas sobre su superficie. Una posibilidad para estudiar la estructura electrónica de sistemas con impurezas aisladas es trabajar con sistemas periódicos. En nuestro caso, el sistema queda representado por un film de Cu(111) que contiene átomos de Co depositados periódicamente sobre la superficie. Cuanto más grandes sean las dimensiones laterales de la celda unidad más diluídas estarán las impurezas y entonces más cercano estaría el cálculo a la configuración deseada, donde los átomos de Co no se ven unos con otros.

Sobre la superficie (111) de una estructura FCC pueden depositarse átomos en dos posiciones inequivalentes, la FCC y la HCP. Elegimos ubicar las impurezas en las vacancias del tipo FCC basándonos en trabajos experimentales que encuentran que, a bajo recubrimiento, el Co sigue preferentemente la geometría FCC del sustrato de Cu(111) [53]. Dispusimos a los adátamos formando una red triangular bidimensional sobre ambas superficie del slab de Cu con constante de red variable. Un gráfico esquemático del sistema se muestra en la Fig. 9.3.

No consideramos relajación de la superficie del Cu ni de las impurezas de Co. Cálculos recientes muestran que la primera capa de un film ideal de Cu(111) sufre una contracción de sólo 0.014 Å es decir, menor al 1 % de la distancia entre planos (111) [113]. Por otro lado, cálculos *ab initio* en los cuales se permite la relajación de la posición del Co en dirección perpendicular a la superficie encuentran que esta distancia disminuye aproximadamente en un 10 % [114]. Estas relajaciones no tienen un efecto relevante sobre la estructura electrónica de superficie.

Calculamos la estructura de bandas del sistema descrito variando el parámetro de red del arreglo bidimensional de Co, a_{Co} , entre 2 y 10 veces el parámetro de red de la superficie (111) del Cu, a_s^{Cu} . Esta variación en el parámetro a_{Co} equivale a tener entre 4 y 100 átomos por capa en la celda unidad. El parámetro de red máximo corresponde a una separación mínima entre impurezas de 25.5 Å.

En todos los sistemas, los átomos de Co tienen la banda d mayoritaria completamente ocupada y al estar sobre la superficie el momento magnético de espín es más alto que el que presentan en volumen. Los valores encontrados están entre 1.7 y 2.0 μ_B mientras que en volumen es 1.6 μ_B . Debido al alto valor del momento magnético de espín, la banda d minoritaria contiene al E_F y es muy angosta, alrededor de 0.4 eV, pero bastante más ancha que los anchos típicos de las resonancias encontradas en los espectros dI/dV sobre las impurezas. Prácticamente no observamos cambios en las características relevantes de la densidad de estados del Co, como su ancho y posición con respecto al nivel de Fermi y en el momento magnético de espín del Co para los sistemas con

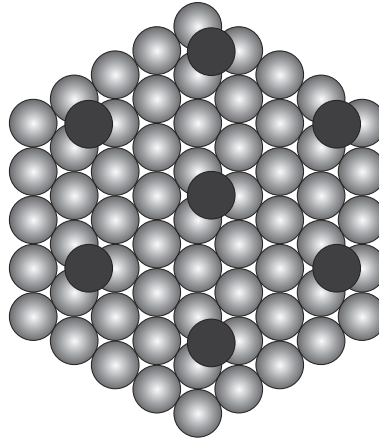


FIGURA 9.3: Diagrama esquemático de una vista superior del sistema estudiado. Los átomos de Co adsorbidos en posiciones FCC de la superficie de un slab de Cu(111) están representados por esferas oscuras. Las esferas claras indican los átomos de Cu que forman el sustrato. Los adátomos forman una red triangular. En este gráfico, la constante de red del arreglo 2D de Co es igual a $3a_{Cu}$.

distintas celdas unidad. Estos resultados acuerdan muy bien con los obtenidos usando el código WIEN97, descrito en el capítulo 3, para átomos de Co adsorbidos sobre films de Cu(111) [114].

La diferencia más importante que encontramos entre la estructura de bandas de los distintos sistemas es que si la constante de red a_{Co} es menor que $10 a_s^{Cu}$, la banda de estados Shockley no se desarrolla. Este valor crítico para la separación entre impurezas está de acuerdo con el valor encontrado para el ancho crítico de corrales cuánticos sobre Cu(111). Este es un resultado interesante, que podría ser observado experimentalmente y que limita la densidad máxima de impurezas que puede usarse si el objeto de estudio son los estados de superficie. Esto significa que son necesarias celdas unidad con al menos 100 átomos por capa para poder estudiar estos estados. Este resultado nos impone un compromiso entre el tamaño de la celda de superficie y el espesor del slab de Cu para que nuestros cálculos sean manejables. Consideramos un film formado por 6 capas de Cu(111). Sobre ambas superficies del slab depositamos los átomos de Co. Como vimos en el capítulo 4, el espesor de estos films es demasiado angosto como para que las dos superficies estén perfectamente desacopladas. Esto provoca un splitting de energía de las bandas Shockley originadas en ambas superficies, pero no inválida las conclusiones que obtendremos.

Estudiamos la evolución de las bandas Shockley mayoritaria y minoritaria en varios puntos k para el sistema formado por la red triangular de Co con $a_{Co} = 10a_s^{Cu}$. Como es de esperar a partir de los resultados presentados en los capítulos anteriores, encontramos que los electrones de la banda de superficie son dispersados por las impurezas. El resultado del scattering se refleja en la forma de las funciones de onda de los estados de superficie. A partir del análisis de los autovalores y autovectores pueden identificarse dos tipos de comportamientos dependiendo de la longitud de onda asociada con los electrones de la banda de superficie, λ_{ES} .

Para energías cercanas al mínimo de la banda Shockley, es decir λ_{ES} grandes comparadas con la distancia entre impurezas, los estados de superficie se ven poco modificados. Su decaimiento hacia el volumen es levemente más suave, indicando que las impurezas permiten la hibridización entre estados de superficie y de volumen. Las funciones de onda de los estados de superficie mayoritarios y minoritarios presentan un máximo sobre los átomos de Co, contrariamente a lo supuesto en algunas modelizaciones para estos sistemas [100]. El peso de la función de onda de los estados de superficie sobre los átomos de Co para la banda up y down es de 6 y 10 veces mayor que el peso promedio por átomo de un estado de volumen, respectivamente. En los capítulos previos [77, 88], mostramos que cuando existen defectos extendidos, tales como islas o hileras de átomos adsorbidos sobre la superficie del Cu(111), la amplitud de la función de onda de los estados de la banda Shockley era

despreciable sobre los defectos. Esto fue interpretado como una manifestación del confinamiento lateral que sufren los estados de superficie debido a la presencia de este tipo de nanoestructuras. Sin embargo, en este caso observamos que los defectos puntuales dan lugar a efectos de scattering sobre los electrones de estos estados pero no a confinamiento. La disposición de los átomos de Co no produce una estructura confinante. Este resultado es importante porque algunos trabajos [100] desestiman la participación de los estados de superficie en la formación de la resonancia Kondo argumentando que la banda de superficie Shockley no puede ser detectada sobre las impurezas. Sostienen que los electrones de los estados de superficie dispersan en estados de volumen sobre los adátomos y como la resonancia Kondo es detectable sólo hasta una distancia lateral de 10 Å de la impureza sería razonable suponer que estos estados juegan sólo un rol menor en la formación del espectro Kondo. Nuestros resultados le quitan validez a estos razonamientos.

En este rango de energías los estados de superficie se hibridizan con peso similar con los orbitales s y d del Co, sin presentar mayores diferencias entre la banda mayoritaria y minoritaria. Esto se debe a que la banda d mayoritaria del Co cae prácticamente por debajo del mínimo de la banda Shockley mientras que la banda d minoritaria cae por encima del rango de energía que estamos analizando. Por otro lado, las bandas s up y down del Co son similares.

Debido a la hibridización con los átomos de Co, la composición orbital de los estados de superficie comparada con la que presentan en la superficie perfecta, tiene un incremento de un 10% a un 15% en la contribución d , a expensas de la contribución s y p_z .

Cuando la longitud de onda asociada a los electrones de superficie es del orden de la distancia entre adsorbancias, se espera que la presencia de impurezas tenga un mayor efecto sobre la banda Shockley. El parámetro de red del arreglo bidimensional de átomos de Co es de 25.5 Å que es del mismo orden que la longitud de onda asociada a los electrones que ocupan los estados de superficie que cruzan la superficie de Fermi. Entonces, debido al arreglo particular de átomos de Co con el que trabajamos, efectivamente observamos que los estados de superficie cercanos al E_F presentan un fuerte acoplamiento con los estados de volumen, tanto para la banda up como para la down. Este acoplamiento se manifiesta en la ausencia de algunos estados de la banda Shockley presentes en la superficie limpia. Aquellos estados de superficie correspondientes al sistema perfecto, cuyas funciones de onda tengan máximos en los sitios de la superficie que van a ser ocupados por las impurezas, son dispersados en el volumen y no aparecen cuando los adátomos están presentes. Es importante resaltar que sólo desaparece una fracción de los estados de superficie cercanos al E_F .

La fracción de estados minoritaria que no dispersan en el volumen, es decir que preservan las características de estados de superficie, se hibridiza con los orbitales d del Co y muestra una amplitud máxima sobre los sitios de defecto. En este rango de energía, el peso sobre los adátomos de Co de las funciones de onda de los estados de superficie es de 15 a 35 veces más grande que el peso de estados de bulk por átomo. Esto se debe a que cerca del nivel de Fermi la banda Shockley se superpone en energía con los orbitales d minoritarios del Co hibridizándose fuertemente con ellos.

En la vecindad de la energía de Fermi, observamos una modificación en el carácter orbital de algunos de los estados de superficie minoritarios, comparados con los estados de superficie de un sistema perfecto. Algunos de ellos muestran un aumento en la composición orbital p_x , p_y pero el carácter del estado de superficie es claro, más del 65% de la densidad de carga se encuentra cerca de la superficie y en la región de vacío.

Los estados de superficie mayoritarios que no dispersan en el bulk prácticamente no sufren hibridización con las impurezas de Co. La función de onda de estos estados mayoritarios presenta un mínimo sobre el Co. Debido al acoplamiento indirecto con estados de bulk se observa el mismo aumento de la composición orbital p_x , p_y que fue encontrada para los estados minoritarios.

Es interesante señalar que, mientras la amplitud de la función de onda de los estados de superficie minoritarios presenta un máximo en los átomos de Co, en la región del spill over se observa una depresión en la densidad de carga arriba del Co con respecto a la densidad de carga existente arriba de los átomos de Cu alejados de la impureza. Esto sucede para todos los estados de superficie presentes. Como un ejemplo, en la Fig. 9.4 graficamos la amplitud al cuadrado de

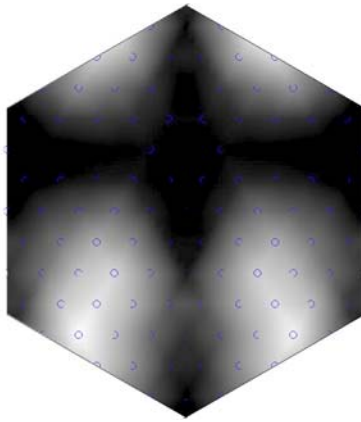


FIGURA 9.4: Amplitud al cuadrado de la función de onda de uno de los estados correspondientes a la banda de superficie en la región de vacío a una altura igual a a_{\perp} de los átomos de la superficie. La energía del estado elegido está cerca al nivel de Fermi. La función de onda está graficada dentro de la celda de Wigner-Seitz. El adátomo de Co está localizado en el centro de la celda mostrada. El color negro significa ningún peso de la función de onda, mientras que el blanco significa peso máximo.

la función de onda en la zona del spillover de un estado de superficie cuya energía está cerca del nivel de Fermi. La región del spillover mostrada corresponde a la zona de vacío que se encuentra a una altura de los átomos de la superficie igual a la distancia entre planos (111) del Cu, a_{\perp} . El gráfico está representado dentro de la celda de Wigner-Seitz dentro de la cual el adátomo de Co está localizado en el centro de la celda. La escala de color de la figura se mueve entre negro y blanco en la dirección de peso creciente de la función de onda. Puede observarse una amplitud pequeña de la función de onda sobre el Co. Si uno moviera la punta del STM sobre la superficie alrededor del átomo de Co, nuestros resultados indican que se obtendría un espectro con las características de la Fig. 9.4. A priori esta curva podría inducir a pensar que la función de onda de los estados de superficie no tiene peso en la impureza sin embargo esta conclusión no es correcta.

Nuestros cálculos muestran que la densidad local de estados sobre el Co tiene una contribución del estado de superficie que debería ser experimentalmente detectada. Calculando la densidad local de estados en la región del spill over sobre el Co encontramos que la contribución de la banda Shockley existe aunque es alrededor de 5 veces más chica que la correspondiente sobre los átomos de Cu. La Fig. 9.5 muestra la densidad local de estados (a) sobre el átomo de Co a una distancia igual a la distancia entre planos (111) del Cu, a_{\perp} , (b) sobre un átomo de Cu posicionada en el medio de dos impurezas de Co a la misma distancia vertical a_{\perp} , (c) sobre la superficie perfecta del Cu(111) a una distancia vertical igual a $2 a_{\perp}$ y (d) sobre un átomo de Cu de la superficie perfecta Cu(111) a distancia a_{\perp} . Las densidades locales son la suma de las contribuciones mayoritarias y minoritarias. Todas las densidades se han calculado dentro de la misma celda unidad para tener la misma precisión. La banda de estados Shockley tiene una contribución a la densidad local de estados sobre la impureza. El comienzo de la banda de estados de superficie está indicada con una flecha en la Fig. 9.5.

Finalmente queremos destacar que del análisis de la composición de las autofunciones para los distintos puntos k , se encuentra que los orbitales d del Co se mezclan mayormente con estados de volumen del Cu.

9.2 Hibridización de la impureza de Co

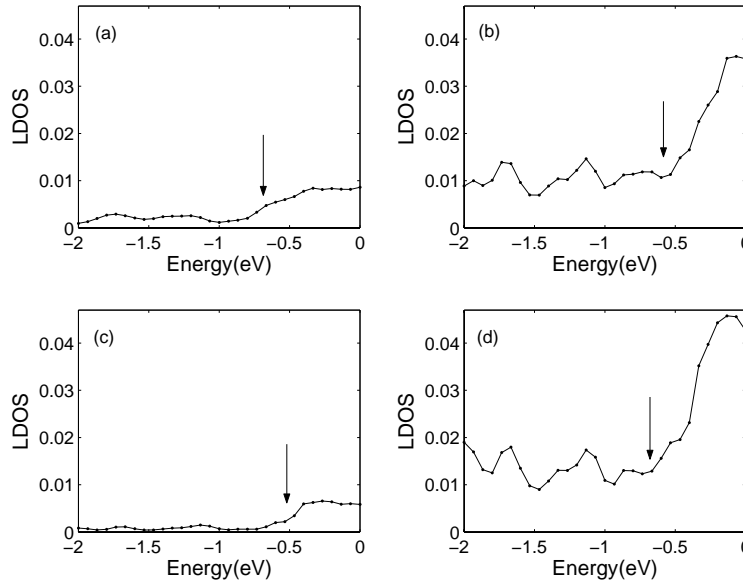


FIGURA 9.5: Densidad local de estados (a) sobre la impureza de Co a una distancia vertical igual al espaciamiento entre planos (111) del Cu, a_{\perp} , (b) sobre un átomo de Cu ubicado en el medio entre dos adátomos de Co a distancia vertical igual a a_{\perp} , (c) y (d) sobre un átomo de Cu de una superficie perfecta Cu(111) a una altura igual a $2a_{\perp}$ y a a_{\perp} respectivamente. La densidad local de estados está dada en estados/celda unidad - eV. Las energías están referidas al nivel de Fermi. Las flechas indican el comienzo de la banda de superficie.

Como hemos mencionado, el estudio de una impureza magnética aislada sobre la superficie (111) de metales nobles es actualmente un tema de gran interés, particularmente debido a la manifestación directa de la resonancia Kondo en algunos experimentos con STM. Un cálculo del efecto Kondo de superficie requiere técnicas de muchos cuerpos y por lo tanto está fuera del alcance del modelo usado en esta tesis, sin embargo un conocimiento de la importancia relativa de los diferentes orbitales d de la impureza y de los estados de superficie versus los de volumen es crucial para una descripción realista del fenómeno. Nuestra aproximación nos permite calcular la intensidad de la hibridización relativa de los 5 orbitales d con la banda de superficie y con las bandas de volumen.

Para cuantificar el grado relativo de la hibridización de los orbitales d del Co calculamos la función hibridización $\Gamma_{d_i}(E)$. Con este propósito encontramos primero los autoestados para el caso de una superficie perfecta, sin impurezas de Co, representada por un slab de 18 capas de Cu. Al depositar un átomo de Co sobre la superficie, sus orbitales pueden interactuar con los átomos de Cu más cercanos y con los orbitales s' que representan el spillover. Con un cambio de base obtenemos los hoppings efectivos, $V_{kd_i} = \langle k|H|d_i\rangle$ entre un autoestado de la superficie perfecta $|k\rangle$ y el orbital d de simetría i del Co, $|d_i\rangle$. La importancia de los distintos orbitales del Co puede expresarse a través de $\Gamma_{d_i}(E)$:

$$\Gamma_{d_i}(E) = \pi \sum_k \text{Im} \frac{|V_{kd_i}^2|}{(E + i\epsilon - E_k)} \quad (9.1)$$

donde E_k es la energía de la autofunción $|k\rangle$. Estos estados $|k\rangle$ incluyen los estados de volumen y los estados que pertenecen a la banda Shockley.

Esta suma fue hecha con 100000 puntos k barridos sobre toda la zona de Brillouin 2D de la superficie perfecta. Dividimos esta sumatoria en dos contribuciones, una que contiene sólo la banda de estados de superficie y otra que proviene de los estados de volumen, $\Gamma_{d_i}^S$ y $\Gamma_{d_i}^B$ respectivamente. En la Fig. 9.6 se muestran las funciones de hibridización de los orbitales del Co de simetría d_{xy} ,

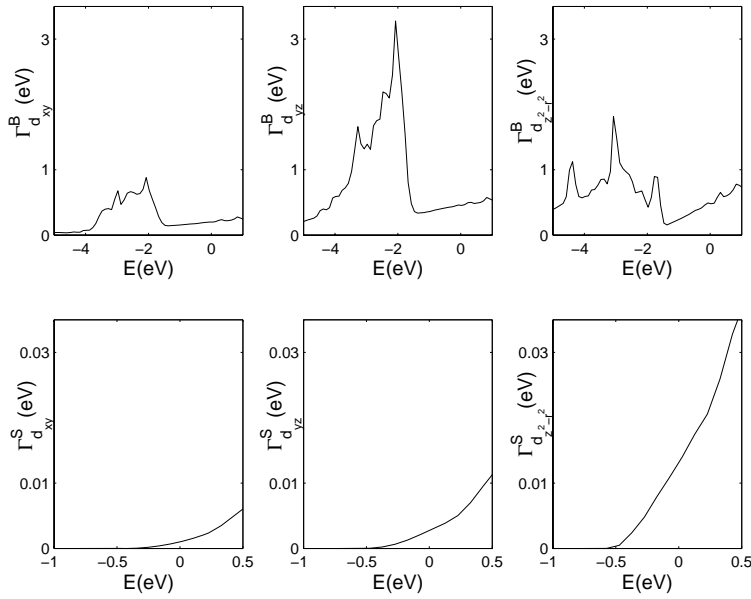


FIGURA 9.6: Función de hibridización para los orbitales d_{xy} , d_{yz} and $d_{z^2-r^2}$ del Co con las bandas de volumen y de superficie. Las energías están referidas al nivel de Fermi.

d_{yz} y $d_{z^2-r^2}$ con las bandas de volumen y la banda de superficie. La magnitud y la forma de la función hibridización correspondiente a la simetría d_{zx} es similar a la de la simetría d_{yz} y $\Gamma_{d_{x^2-y^2}}$ es similar a $\Gamma_{d_{xy}}$ para ambas contribuciones. La intensidad de la función hibridización del orbital $d_{z^2-r^2}$ del Co con la banda de estados Shockley en el nivel de Fermi es un orden de magnitud mayor que la correspondiente a los otros orbitales d del Co. Los orbitales d del Co que se hibridizan mayormente con las bandas de volumen en el nivel de Fermi son los d_{yz} , d_{zx} y $d_{z^2-r^2}$, siendo su valor de hibridización más del doble que el correspondiente a los otros orbitales d . Es útil notar que el vector k_{\parallel} en la energía de Fermi para el estado Shockley es pequeño y para $k_{\parallel} = 0$, sólo el orbital $d_{z^2-r^2}$ puede hibridizar por simetría.

En la tabla 9.1 mostramos los resultados obtenidos para la hibridización relativa de los orbitales d del Co con los estados de volumen y con los de superficie evaluados en la energía de Fermi $\Gamma_{d_i}^B(E_F)/\Gamma_{d_i}^S(E_F)$. El valor promedio de la hibridización con los estados de volumen versus los estados de superficie en E_F es alrededor de 150. La hibridización con los estados de volumen es mucho más grande que con los estados de superficie. Este resultado no es sorprendente si se tiene en cuenta que las bandas d del Co barren toda la zona de Brillouin, mientras que la banda de estados de superficie corta la superficie de Fermi en un círculo de radio 0.215 \AA^{-1} alrededor del punto Γ . El hecho que el valor relativo de la función hibridización con los estados de volumen versus los estados de superficie es tan grande indica que la contribución de los estados de superficie a la formación de la resonancia Kondo no debe ser dominante. Realmente, los valores de V_{kd_i} son del mismo orden de magnitud para los estados de superficie que para los estados de volumen, pero la función hibridización está dada por la suma de $|V_{kd_i}|^2$ multiplicada por la contribución a la densidad local de estados de los diferentes vectores k , esto conduce a que los estados de superficie contribuyan mucho menos a la función de hibridización resultante que el resto de los estados de conducción. Esta contribución es en promedio dos órdenes de magnitud menor que la de los estados de bulk como se ve de la tabla 9.1.

Es interesante descomponer la LDOS de una superficie perfecta Cu(111) en contribuciones que provienen de la banda de estados de superficie y del resto de los estados. En la Fig. 9.7 graficamos estas contribuciones parciales (contribuciones de la banda de superficie y de los estados sp de volumen) (a) $2a_{\perp}$, (b) $1a_{\perp}$, (c) sobre un átomo de Cu de la superficie y (d) sobre un átomo de Cu

CUADRO 9.1: Hibridización relativa de los orbitales d del Co con los estados de volumen y de superficie calculada en el nivel de Fermi.

	d_{xy}	d_{yz}	d_{zx}	$d_{x^2-y^2}$	$d_{z^2-r^2}$
$\Gamma_{d_i}^B/\Gamma_{d_i}^S$	200	150	135	220	35

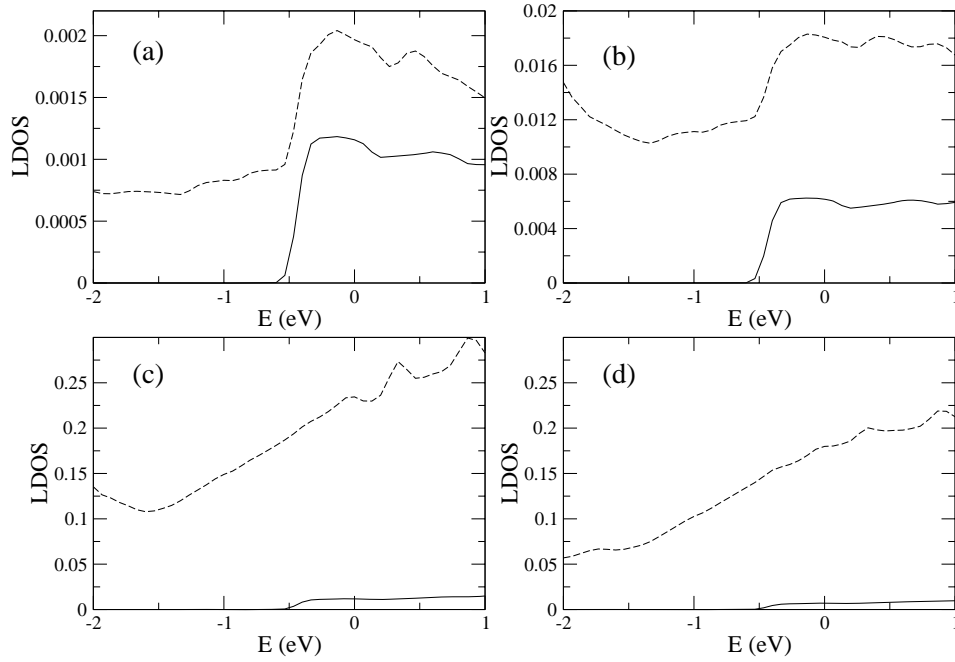


FIGURA 9.7: Contribuciones parciales de la banda de superficie (línea llena) y de la banda de volumen sp (línea punteada) a la densidad local de estados (a) a $2a_{\perp}$, (b) a $1a_{\perp}$, (c) sobre un átomo de Cu de la superficie y (d) sobre un átomo de Cu de la segunda capa del slab de 18 capas de Cu(111). La LDOS está dada en unidades de estados/celda unidad eV. El nivel de Fermi es el cero de energía.

de la segunda capa del slab de 18 capas de Cu(111). (a) y (b) corresponden a la región del spill over. El peso relativo de la contribución de la banda de estados de superficie a la LDOS aumenta drásticamente cuando entramos en la región del spill over, que es donde se mueve la punta del STM. A $1a_{\perp}$ y $2a_{\perp}$ de la superficie, la contribución de la banda de superficie a la LDOS es casi el 50% de la altura del escalón. Puede verse el principio del escalón a -0.5 eV del E_F en las Figs. 9.7 (a) y (b). Por otro lado la hibridización de los orbitales d del Co es mayormente debido a la capa de átomos de Cu sobre la cual está absorbida, donde la LDOS de volumen parcial sp es ya más de un orden de magnitud mayor que la LDOS de la banda de superficie. Esto ayuda a entender los pequeños valores de Γ^S comparados con Γ^B , de acuerdo con lo anteriormente establecido.

Debe tenerse cuidado al comparar las Fig. 9.5 y Fig. 9.7. Los datos de la Fig. 9.5 corresponden a cálculos hechos sobre un slab de 6 capas de Cu con una celda unidad de superficie con 100 átomos, mientras que los datos de la Fig. 9.7 corresponden a un slab de 18 capas con una celda unidad de superficie de 1 átomo. Debido a esta diferencia en los espesores de los slabs, la banda de estados de superficie Shockley no muestra exactamente el mismo decaimiento hacia el bulk capa por capa en ambos cálculos de slabs. Esta es la razón de las diferencias observadas en las dos LDOSs.

9.3 Conclusiones

Hemos usado un hamiltoniano parametrizado de enlaces fuertes para calcular la estructura de bandas de un sistema formado por impurezas aisladas de Co sobre la superficie del Cu(111). Estudiamos el comportamiento de la banda de estados Shockley del Cu frente a la presencia de las impurezas y las funciones de hibridización de los orbitales d de los adátomos con los estados de volumen y de superficie. Este cálculo incluye un tratamiento apropiado del spillover electrónico de las superficies metálicas y trata en el mismo nivel de aproximación a los estados de superficie y a los estados de volumen.

Con respecto al comportamiento de la banda de estados Shockley, encontramos que debido a la falta de confinamiento por los adátomos aislados, la amplitud de la función de onda de los estados de superficie presenta un máximo sobre los átomos de Co, contrariamente a lo que es supuesto en algunos trabajos. Sin embargo el peso en la región de vacío sobre la impureza es significativamente menor que en la zona de vacío correspondientes a los átomos de Cu alejados del Co. Aún así, nuestros cálculos predicen que en la región del spill over la contribución de la banda de superficie a la LDOS sobre la impureza es más importante que la contribución del resto de los estados de conducción. El inicio de la banda de superficie debería ser experimentalmente detectado sobre el adátomo.

Con respecto a la hibridización de los orbitales d del Co con los estados del sustrato, concluimos que la hibridización es menor con los estados de superficie comparada a la hibridización con los estados de volumen. Nuestros resultados indican que los estados de superficie pueden ser relevantes para sensar la resonancia Kondo pero no para determinarla. Este resultado apoya un trabajo experimental reciente llevado a cabo por Knorr *et al* [100], en el cual comparan una resonancia del tipo Fano en la conductancia diferencial en función de la distancia lateral entre la punta y una impureza de Co adsorbida sobre las superficies de Cu(111) y Cu(001), que sugiere que el efecto Kondo está dominado por los estados de volumen. Muchas teorías que tratan de explicar la formación de la resonancia Kondo sobre una impureza individual tienden a despreciar la contribución de los estados de volumen, creemos que deben ser incluidos junto con los estados de superficie.

Otro resultado interesante que obtenemos del cálculo es que los estados de superficie del Cu(111) se hibridizan más fuertemente con los orbitales $3d_{z^2-r^2}$ del Co mientras que los estados de volumen lo hacen con los $3d_{xz}$ y $3d_{yz}$.

Los resultados de este capítulo fueron publicados en Ref. [115].

Conclusiones finales

En esta tesis estudiamos la respuesta de la banda de estados de superficie de tipo Shockley a la presencia de estructuras o impurezas aisladas adsorbidas sobre la superficie del Cu(111). Calculamos la estructura electrónica de los distintos sistemas usando un hamiltoniano de enlaces fuertes resuelto autoconsistentemente en la aproximación de Hartree-Fock irrestricta, usando una base de orbitales s , p y d . La parametrización de la superficie describe adecuadamente el *spill over* electrónico presente en superficies metálicas.

Calculamos la estructura electrónica de distintas superficies limpias para testear la capacidad del hamiltoniano de enlaces fuertes para describirlas y estudiar la influencia de los parámetros de superficie. Nuestros resultados concuerdan muy bien con los datos experimentales y con resultados de cálculos de primeros principios, confirmando que el método es apropiado para estudiar estructuras electrónicas de superficies.

Comenzamos interpretando resultados experimentales de films de Co(0001) e islas delgadas de Co crecidas sobre Cu(111). A partir de los cálculos de la estructura electrónica de estos sistemas pudimos dar una visión unificada de datos experimentales contradictorios existentes en la literatura. Muchas veces es imprescindible disponer de cálculos teóricos para la interpretación adecuada de los experimentos.

Estudiamos el comportamiento de la banda Shockley dentro de corrales lineales formados por átomos de Cu. Del cálculo de la estructura electrónica de estos sistemas encontramos un corrimiento positivo de la energía de la banda de superficie, una redistribución del peso de la función de onda y un cambio en la relación de dispersión que nos permiten concluir que los electrones de la banda Shockley se sienten confinados lateralmente en la dirección perpendicular a los corrales. Mostramos que la LDOS en la región de vacío está dominada por la banda de superficie y que el confinamiento de los electrones se refleja en una modulación de esta LDOS que concuerda con los experimentos. Nuestros resultados validan la imagen física de que los electrones de los estados de superficie están confinados lateralmente por el fuerte scattering con los átomos de la superficie. La distribución espectral y espacial de los estados electrónicos confinados dentro de los corrales cuánticos puede variarse controlando las dimensiones y la estructura geométrica de los contornos de los adátomos. Esto da la oportunidad de usar a los corrales como laboratorios cuánticos.

Encontramos que la hilera de adsorbancias presenta bandas electrónicas unidimensionales y que existen interacciones de largo alcance entre las hileras adsorbidas que se manifiestan en un comportamiento oscilatorio de la energía de estos estados de defecto. Muy recientemente este tipo de estados han sido observados experimentalmente y son intensamente estudiados.

También estudiamos la evolución de la banda de estados de superficie del Cu(111) en presencia de islas de Cu. En estas estructuras los electrones de la banda Shockley se comportan esencialmente

de la misma forma que dentro de los corrales, presentando un confinamiento lateral. En ambas nanoestructuras el confinamiento es parcial. El potencial repulsivo que sienten los electrones de la banda Shockley debido a la presencia de los corrales es mayor que el representado por los bordes de las islas.

Una de las consecuencias del confinamiento es un corrimiento de la energía de la banda que podría llevar a un desdoblamiento de la misma y una modificación de las propiedades de superficies en las cuales la banda juega un rol importante. Para el caso de pequeñas islas, que generalmente se encuentran presentes en el proceso de crecimiento epitaxial, observamos un comportamiento oscilatorio en el desdoblamiento y poblamiento de la banda en función del tamaño de las islas. Este comportamiento es un indicio de la interacción entre islas mediada por el gas de electrones de conducción existente entre ellas.

Posteriormente estudiamos el comportamiento de los estados de superficie en superficies vecinales, que con su arreglo regular de escalones lineales están entre las nanoestructuras laterales más simples. Calculamos la estructura electrónica de dos superficies vecinales al Cu(111): Cu(332) y Cu(665). En ambos sistemas reconocimos una banda de estados de superficie derivada de la banda Shockley de la superficie limpia de Cu(111). El mínimo de la banda sobre las superficies vecinales está localizado en el borde de zona en dirección perpendicular a los escalones mientras que en la superficie del Cu(111) el mínimo está en el centro de la zona de Brillouin. Este corrimiento en el espacio k puede entenderse a partir de la proyección de las bandas de volumen sobre la zona de Brillouin bidimensional correspondiente. Además al aumentar el ancho de las terrazas (111) de las superficies vecinales, la banda de estados de superficie presenta un corrimiento creciente en energía comparada a la energía en la superficie limpia. Estos resultados concuerdan con los datos experimentales. En la literatura este corrimiento es interpretado como una señal del confinamiento de los electrones de la banda de superficie por los escalones, en analogía a lo que sucede con los electrones de la banda Shockley dentro de corrales cuánticos. Los cálculos de estructura electrónica nos permitieron estudiar el comportamiento de la función de onda de los estados de superficie sobre los escalones. A partir de nuestros resultados concluimos que no alcanza observar un corrimiento en energía para tener confinamiento, es necesario evaluar otros factores, como por ejemplo el cambio en la proyección de las bandas de volumen en la zona de Brillouin bidimensional correspondiente. En la superficie Cu(332) los electrones de la banda de superficie no están confinados.

Experimentalmente ha sido observado un cambio cualitativo en el carácter de la función de onda de los estados de superficie. Para superficies vecinales con ángulos de corte menores a un determinado ángulo crítico, 7° en las superficies vecinales del Cu(111), los electrones de los estados de superficie se propagan independientemente en cada terraza mientras que para ángulos mayores sienten la periodicidad de los escalones. La hibridización existente entre los estados de superficie y los estados de volumen es el argumento propuesto para explicar esta transición en la modulación de la función de onda. Este mecanismo está bien representado por el hamiltoniano de enlaces fuertes usado, sin embargo los resultados muestran un cambio gradual en la función de onda y en la relación de dispersión de la banda de estados de superficie en función del ángulo de corte. Podemos concluir que la hibridización entre estados de superficie y de volumen no es el mecanismo que genera la transición observada experimentalmente. Creemos que una explicación podría ser la existencia de fluctuaciones en el tamaño de las terrazas que promuevan la localización de los estados de superficie sobre las mismas.

Finalmente, estudiamos la respuesta de los electrones de superficie a la presencia de adátomos de Co aislados sobre la superficie de Cu(111). Existe una controversia en la literatura acerca de cuáles son los estados relevantes para la formación de la resonancia Kondo. Una de las explicaciones para sostener que los estados de volumen son los responsables es que el peso de la función de onda de los estados de superficie es prácticamente nula en el sitio de la impureza, análogamente a lo que se observa en corrales cuánticos. Por lo tanto como la resonancia Kondo es detectada sólo alrededor de 10 \AA de la impureza puede pensarse que estos estados no pueden participar activamente en el espectro Kondo. Sin embargo, nuestros cálculos predicen que la función de onda de los estados de superficie presenta un máximo sobre el sitio de la impureza y que la mayor contribución a la

LDOS sobre la impureza se origina en los estados de superficie. Experimentalmente debería ser detectado el inicio de la banda Shockley sobre el adátomo usando el STM.

Por otro lado, calculamos la función hibridización de los orbitales d de la impureza de Co con los estados del sustrato. Si bien nuestro método de cálculo no es adecuado para estudiar el efecto Kondo, que es un fenómeno que involucra correlaciones fuertes entre electrones, la función hibridización es una cantidad estática y está bien determinada por nuestro modelo. Comparando la contribución de los estados de volumen versus los estados de superficie a la hibridización con los distintos orbitales d del Co, concluimos que los estados de volumen son los responsables de la formación de la resonancia Kondo. Esperamos que los estados de superficie que decaen más lentamente en la zona de vacío sean importantes para el sensado de la resonancia por medio del STM. Además encontramos que los estados de superficie se hibridizan más fuertemente con los orbitales d de simetría $d_{z^2-r^2}$ mientras que los de volumen lo hacen con los orbitales d_{xz} y d_{yz} . El conocimiento de la hibridización entre orbitales d del Co con los estados del Cu(111) y la importancia relativa entre los distintos orbitales d de la impureza es crucial para obtener un modelo realista para la descripción del fenómeno de Kondo en superficies.

En estos últimos años han aparecido una enorme cantidad de trabajos experimentales sobre el tema de trabajo de esta tesis. Nos ha alegrado observar que los experimentos confirman resultados obtenidos por nosotros hace varios años y tales que al momento de hacer los cálculos no se estaba en condiciones de hacer las experiencias correspondientes. Empezamos a trabajar en este tema de tesis cuando había muy poco hecho desde el lado de la modelización y unos pocos resultados experimentales muy resonantes. Hoy, después de varios años de trabajo y con la tesis terminada, este tema sigue siendo de mucha actualidad y podemos decir con satisfacción que con nuestra descripción realista de los defectos estudiados hemos podido colaborar en la interpretación de varios resultados experimentales.

Autoconsistencia en el código WIEN2k

En la figura A.1 se muestra el proceso autoconsistente que se lleva a cabo en este programa con el objetivo de encontrar la densidad electrónica. El proceso iterativo se separa en cuatro zonas:

Zona 1: es la parte del código de inicialización. Únicamente ingresando la estructura cristalina y los tipos de átomos el programa calcula la densidad electrónica inicial que usará para comenzar el ciclo autoconsistente. Esta densidad electrónica será una simple superposición de las densidades atómicas ya que todavía no se realizó ningún cálculo que involucre al sólido. También se inicializan los dos únicos parámetros que utiliza el código: el radio del *muffin tin* y el K_{max} que está relacionado con la cantidad de ondas planas que tendrá la base en la cual se expande la densidad electrónica en las zonas intersticiales.

Zona 2: se genera el potencial coulombiano a partir de la densidad electrónica a través de la ecuación de Poisson y dentro de la aproximación de densidad local de espín (LDA) se calcula el potencial de intercambio y correlación.

Zona 3: teniendo el potencial del sistema se puede calcular, usando la ecuación de Kohn-Sham la nueva densidad electrónica del sistema. Por un lado se computa la densidad en el intersticio con un hamiltoniano cuya base está expandida en ondas planas y por otro lado la densidad dentro del *muffin tin* que se calcula en base a funciones que surgen de resolver el problema atómico dentro del *muffin tin*.

Zona 4: en el final del ciclo autoconsistente, se suman las densidades electrónicas del intersticio y del *muffin tin* y se verifica si es la misma que la de la entrada dentro de un error predeterminado. Si es así se ha encontrado la estructura electrónica del sistema. Si no es así, el código realiza una nueva iteración a partir de la zona 2 poniendo como densidad de entrada un promedio pesado de densidades obtenidas en iteraciones anteriores.

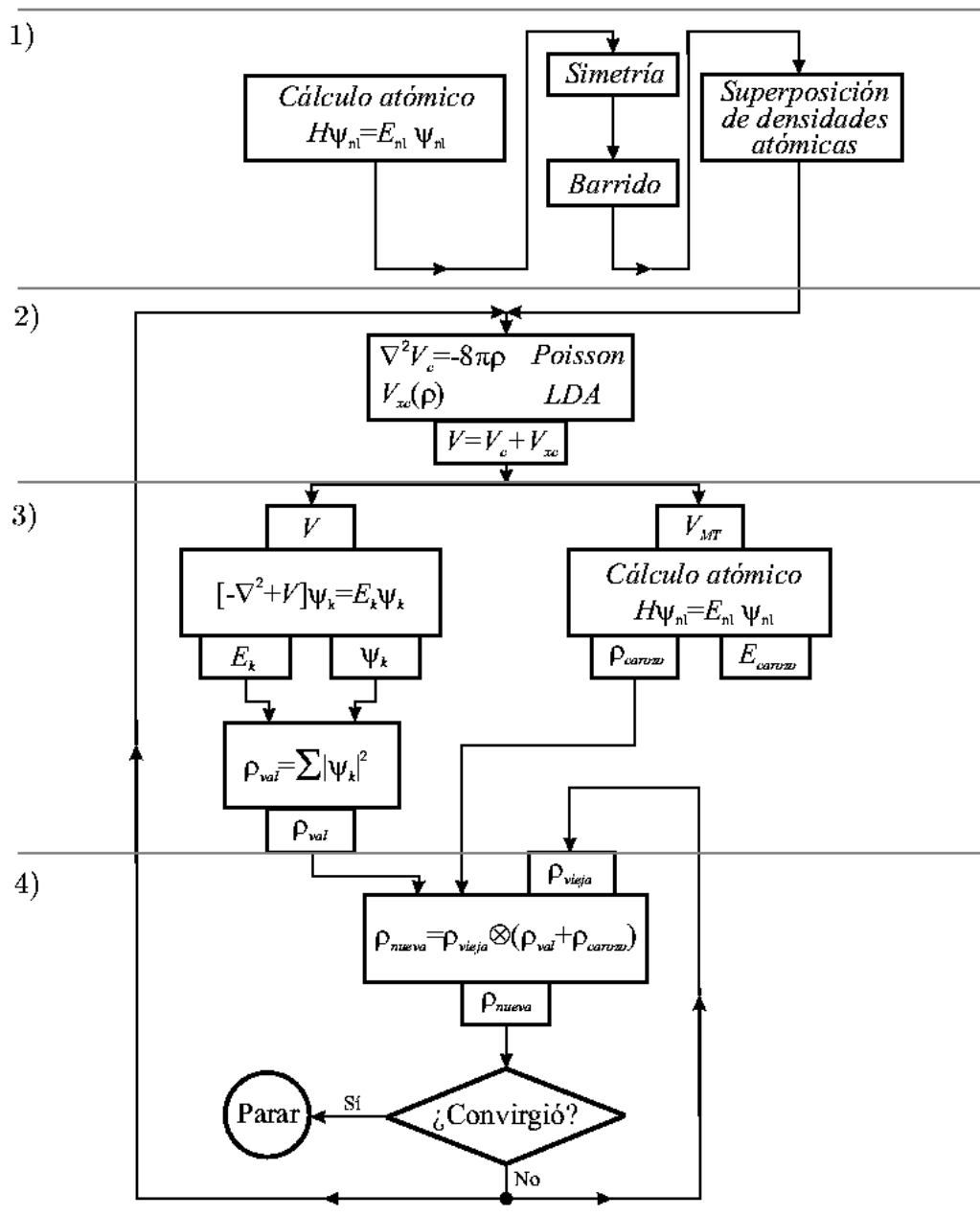


FIGURA A.1: Diagrama de flujo del proceso autoconsistente del código WIEN2k.

APÉNDICE B

Parámetros usados en el método de enlaces fuertes

La siguiente tabla presenta los parámetros utilizados en esta tesis para el hamiltoniano de enlaces fuertes para los distintos materiales.

CUADRO B.1: Energías de sitio, parámetros de Slater-Koster e integrales coulombianas efectivas del Cu, Ni, Co y Fe en eV

	ϵ_s	ϵ_p	ϵ_d^{T2g}	ϵ_d^{Eg}	$ss\sigma$	$pp\sigma$	$pp\pi$	$dd\sigma$	$dd\pi$
Cu	0.22	5.34	-4.41	-4.50	-1.00	1.78	-0.22	-0.41	0.17
Ni	1.67	6.65	-3.02	-3.13	-1.06	1.88	-0.23	-0.55	0.24
Co	2.15	6.94	-2.61	-2.61	-1.06	1.87	-0.23	-0.63	0.27
Fe	2.42	7.00	-2.07	-2.21	-1.04	1.82	-0.23	-0.70	0.30
	$dd\delta$	$sp\sigma$	$sd\sigma$	$pd\sigma$	$pd\pi$	U_{ss}	U_{sd}	U_{dd}	J
Cu	-0.01	1.33	-0.61	-0.83	0.20	1.00	1.20	3.01	0.70
Ni	-0.02	1.41	-0.74	-1.00	0.24	2.00	2.40	3.29	1.00
Co	-0.02	1.40	-0.79	-1.06	0.25	1.16	1.40	3.06	1.20
Fe	-0.03	1.38	-0.82	-1.10	0.26	0.75	0.97	2.33	1.16

Bibliografía

- [1] N. Memmel and E. Bertel, Phys. Rev. Lett. **75**, 485 (1995).
- [2] E. Bertel, P. Roos, and J. Lehmann, Phys. Rev. B **52**, R14384 (1995).
- [3] M.F. Crommie, C.P. Lutz, and D.M. Eigler, Nature **363**, 524 (1993).
- [4] M.F. Crommie, C.P. Lutz, and D.M. Eigler, Science **262**, 218 (1993).
- [5] H.C. Manoharan, C.P. Lutz, and D.M. Eigler, Nature **403**, 512 (2000).
- [6] M. Born and J.R. Oppenheimer, Ann. Physik **84**, 457 (1927).
- [7] I. Tamm, Z. Phys. **76**, 849 (1932).
- [8] J. Tersoff and D.R. Hamann, Phys. Rev. B **31**, 805 (1985).
- [9] C. Bracher, M. Riza, and M. Klever, Phys. Rev. B **56**, 7704 (1997).
- [10] J.A. Knapp, F.J. Himpsel, and D.E. Eastman, Phys. Rev. B **19**, 4952 (1979).
- [11] F.J. Himpsel, Advances in Physics **32**, 1 (1983).
- [12] A. Szabo and N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory* (Dover, Mineola, New York, ADDRESS, 1996).
- [13] C.C.J. Roothaan, Rev. of Modern Phys. **23**, 69 (1951).
- [14] C.C.J. Roothaan, Rev. of Modern Phys. **32**, 179 (1960).
- [15] P.O. Lowdin, J. Chem. Phys. **18**, 365 (1950).
- [16] J.C. Slater and G.F. Koster, Phys. Rev. **94**, 1498 (1954).
- [17] J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. A **276**, 238 (1963).
- [18] J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. A **277**, 237 (1963).
- [19] J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. A **281**, 401 (1964).
- [20] J. Tersoff and L.M. Falicov, Phys. Rev. B **24**, 754 (1981).
- [21] G.M. Pastor, J. Dorantes-Dávila, and K.H. Bennemann, Phys. Rev. B **40**, 7642 (1989).
- [22] R. Riedinger *et al.*, Phys. Rev. B **39**, 13175 (1989).
- [23] G. Fabricius, A.M. Llois, and M. Weissmann, Phys. Rev. B **49**, 2121 (1994).
- [24] G. Fabricius, *Tesis Doctoral* (PUBLISHER, ADDRESS, YEAR).
- [25] O. Andersen and O. Jepsen, Phys. Rev. Lett. **53**, 2571 (1984).

- [26] O. Andersen, O. Jepsen, and D. Goetzel, *Highlights of Condensed Matter Theory* (PUBLISHER, ADDRESS, YEAR).
- [27] H. Shiba, *Prog. Theor. Phys.* **46**, 77 (1971).
- [28] T. Bandyopadhyay and D.D. Sarma, *Phys. Rev. B* **39**, 3517 (1989).
- [29] O. Sánchez *et al.*, *Phys. Rev. B* **52**, 7894 (1995).
- [30] E.C. Stoner, *Proc. Roy. Soc. A* **169**, 339 (1939).
- [31] D.J. Chadi and M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* **8**, 5747 (1973).
- [32] J. Hama and M. Watanabe, *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 4583 (1992).
- [33] S.Y. Ren and J.D. Dow, *Phys. Rev. B* **29**, 1999 (1988).
- [34] C.L. Fu and K.M. Ho, *Phys. Rev. B* **28**, 5480 (1983).
- [35] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [36] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [37] P. Blaha *et al.*, *An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (PUBLISHER, ADDRESS, YEAR).
- [38] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and B. Trickey, *Comput. Phys. Commun.* **59**, 399 (1990).
- [39] J.C. Slater, *Phys. Rev.* **51**, 846 (1937).
- [40] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
- [41] D.J. Singh, *Planes waves, pseudopotentials and the LAPW methods* (Kuwler Academic Publishers, Boston, ADDRESS, 1994).
- [42] P.P. Gartland and B.J. Slagsvold, *Phys. Rev. B* **12**, 4047 (1975).
- [43] Diekhoner L. *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 236801 (2003).
- [44] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [45] Donath M., Passek F., and Dose V., *Phys. Rev. Lett.* **70**, 2802 (1993).
- [46] Kutzner J. *et al.*, *Phys. Rev. B* **56**, 16003 (1997).
- [47] S. Pons, P. Mallet, L. Magaud, and J.Y. Veuillen, *Europhys. Lett.* **61**, 375 (1997).
- [48] Pietzsch O., Kubetzka A., Bode M., and Wiesendanger R., *Phys. Rev. Lett.* **92**, 57202 (2004).
- [49] Prinz G., *Science* **282**, 1660 (1998).
- [50] J. de la Figuera, J.E. Prieto, C. Ocal, and R. Miranda, *Phys. Rev. B* **47**, 13043 (1993).
- [51] Pederson M.O. *et al.*, *Surf. Sci.* **387**, 86 (1997).
- [52] Rath C. *et al.*, *Phys. Rev. B* **55**, 10791 (1997).
- [53] Vázquez de Parga A.L., García-Vidal F.J., and Miranda R., *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4365 (2000).
- [54] A. Rabe, N. Memmel, A. Steltenpohl, and Th. Fauster, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2728 (1994).
- [55] S.N. Okuno, T. Kishi, and K. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 066803 (2002).
- [56] J.A. Stroschio, D.T. Pierce, A. Davies, and R.J. Celotta, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2960 (1995).

- [57] F.J. Himpsel and D.E. Eastman, *Phys. Rev.* **20**, 3217 (1979).
- [58] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, *WIEN97* (Vienna University of Technology, Vienna, ADDRESS, 1997).
- [59] J. Wiebe *et al.*, *Phys. Rev. B* **70**, 035404 (2004).
- [60] M. A. Barral, A. M. Llois, and M. Weissmann, *Phys. B* **354**, 161 (2004).
- [61] S.G. Louie *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **44**, 549 (1980).
- [62] M. A. Barral, M. Weissmann, and A.M. Llois, *Phys. Rev. B* **72**, 125433 (2005).
- [63] G. Binnig and H. Rohrer, *Helv. Phys. Acta* **55**, 726 (1982).
- [64] Y. Hasegawa and Ph. Avouris, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1071 (1993).
- [65] D.M. Eigler and E.K. Schweizer, *Nature* **344**, 524 (1990).
- [66] S. D. Kevan, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 526 (1983).
- [67] E. J. Heller, M. F. Crommie, C. P. Lutz, and D. M. Eigler, *Nature* **369**, 464 (1994).
- [68] H. H. Gortler and J. B. Pendry, *Phys. Rev. B* **50**, 18607 (1994).
- [69] F. Baumberger *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 16803 (2004).
- [70] D. G. Demsey, Leonard Kleinman, and Ed Caruthers, *Phys. Rev. B* **12**, 2932 (1975).
- [71] H. Namba, N. Nakanishi, T. Yamaguchi, and H. Kuroda, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 4027 (1993).
- [72] K.H. Lau and W. Kohn, *Surf. Sci.* **65**, 607 (1977).
- [73] J. Friedel, *Nuovo Cimento Suppl.* **7**, 287 (1958).
- [74] K.H. Lau and W. Kohn, *Surf. Sci.* **75**, 69 (1978).
- [75] S. Folsch, P. Hyldgaard, R. Koch, and K.H. Ploog, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 056803 (2004).
- [76] M. A. Barral and A. M. Llois, *Computational Materials Science* **10**, 154 (1998).
- [77] M. A. Barral and A. M. Llois, *Phys. Rev. B* **62**, 12668 (2000).
- [78] J.W Chung *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2228 (1992).
- [79] N. Memmel, *Surf. Sci. Rep.* **32**, 91 (1998).
- [80] R. Kunkel, B. Poelsema, L.K. Verheij, and G. Comsa, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 733 (1990).
- [81] H.A. van der Vegt *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3335 (1992).
- [82] J. Vrijmoeth *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3843 (1994).
- [83] F. Tsui, J. Wellman, C. Uher, and Roy Clarke, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3164 (1996).
- [84] W. Wulfhekel *et al.*, *Surf. Sci.* **348**, 227 (1996).
- [85] P. Roos, E. Bertel, and K.D. Rendulic, *Chem. Phys. Lett.* **232**, 537 (1995).
- [86] K. Mongenstern, K-F Braun, and K-H Rieder, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 226801 (2002).
- [87] F. Baumberger, T. Greber, and J. Osterwalder, *Phys. Rev. B* **64**, 195411 (2001).
- [88] M. A. Barral and A. M. Llois, *Phys. Rev. B* **65**, 235407 (2003).

- [89] P. Segovia, D. Purdie, M. Hagsberger, and Y. Baer, *Nature* **402**, 504 (1999).
- [90] C.E. Tripa and J.T. Yates, Jr., *Nature* **398**, 591 (1999).
- [91] A. Mugarza and J.E. Ortega, *J. Phys.:Condens. Matter* **15**, S3281 (2003).
- [92] S.D. Kevan, N.G. Stoffel, and N.V. Smith, *Phys. Rev. B* **31**, 1788 (1985).
- [93] S.D. Kevan, N.G. Stoffel, and N.V. Smith, *Phys. Rev. B* **31**, 3348 (1985).
- [94] J.E. Ortega *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 6110 (2000).
- [95] J. Kondo, *Prog. Theor. Phys.* **32**, 37 (1964).
- [96] V. Madhavan *et al.*, *Science* **280**, 567 (1998).
- [97] U. Fano, *Phys. Rev.* **124**, 1866 (1961).
- [98] T. Jamneala, V. Madhavan, W. Chen, and M. F. Crommie, *Phys. Rev. B* **61**, 9990 (2000).
- [99] Jiutao Li, W. Schneider, R. Berndt, and B. Delley, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2893 (1998).
- [100] N. Knorr *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 096804 (2002).
- [101] M. A. Schneider, L. Vitali, N. Knorr, and K. Kern, *Phys. Rev. B* **65**, 121406 (2002).
- [102] M. A. Schneider, L. Vitali, N. Knorr, and K. Kern, *Phys. Rev. B* **65**, 121406 (2002).
- [103] O. Agam and A. Schiller, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 484 (2001).
- [104] D. Porras, J. Fernández-Rossier, and C. Tejedor, *Phys. Rev. B* **63**, 155406 (2001).
- [105] M. Weissmann and H. Bonadeo, *Physica E (Amsterdam)* **10**, 44 (2001).
- [106] A.A. Aligia, *Phys. Rev. B* **64**, 121102(R) (2001).
- [107] Y. Shimada *et al.*, *Surface Science* **89**, 514 (2002).
- [108] A. Correa, K. Hallberg, and C.A. Balseiro, *Europhys. Lett.* **58**, 899 (2002).
- [109] P.S. Cornaglia and C.A. Balseiro, *Phys. Rev. B* **66**, 115303 (2002).
- [110] P.S. Cornaglia and C.A. Balseiro, *Phys. Rev. B* **67**, 205420 (2003).
- [111] C.Y. Lin, A.H. Castro Neto, and B.A. Jones, *cond-mat/* **0307185**, (2003).
- [112] M.A. Schneider *et al.*, *cond-mat/* **0409390**, (2004).
- [113] Z. Crljen, P. Lazic, D. Sokcevic, and R. Brako, *Phys. Rev. B* **68**, 195411 (2003).
- [114] M. Weissmann, A. Saúl, A. M. Llois, and J. Guevara, *Phys. Rev. B* **59**, 8405 (1999).
- [115] M. A. Barral, A.A. Aligia, and A. M. Llois, *Phys. Rev. B* **70**, 035416 (2004).