

10561



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN**

---

**Efectos de la reconstrucción de superficies en la estructura electrónica y propiedades magnéticas de monocapas de la serie 4d ( Tc, Ru, Rh y Pd) crecidas sobre Au y Ag en la dirección (001)**

**Por  
IQ. Leticia Zúñiga Gómez**

**TESIS**  
para obtener el grado de:

**MAESTRA EN FISICOQUÍMICA  
(Métodos y Metrología)**

**Dirigida por el:  
Dr. Víctor Manuel González Robles**

**Septiembre del 2001**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA**



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN  
COORDINACION GENERAL DE ESTUDIOS DE POSGRADO

CARTA DE VOTOS APROBATORIOS

Coordinación General de Estudios de Posgrado  
FES-Cuautitlán  
Presente.

Por medio de la presente nos permitimos comunicar a usted que revisamos la tesis titulada "EFECTOS DE LA RECONSTRUCCION DE SUPERFICIES EN LA ESTRUCTURA ELECTRONICA Y PROPIEDADES MAGNETICAS DE MONOCAPAS DE LA SERIE 4d (Tc, Ru, Rh Y Pd) CRECIDAS SOBRE Au Y Ag EN LA DIRECCION (001)"

que presenta el (la) alumno (a) LETICIA ZUÑIGA GOMEZ

con número de cuenta 8337373-0 y número de expediente 100932003

para obtener el grado de MAESTRIA

EN FISICOQUIMICA (METODOS Y METROLOGIA)

Consideramos que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el Examen de Grado correspondiente, otorgamos el voto aprobatorio.

**Atentamente**  
**"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"**

CUAUTITLAN IZCALLI, Edo de Méx. a 30 de AGOSTO del 2001

NOMBRE DE LOS SINODALES

Presidente	<u>DRA. ESTHER AGACINO VALDES</u>	
Vocal	<u>DR. VICTOR MANUEL GONZALEZ ROBLES</u>	
Secretario	<u>M.C. GUILLERMO VAZQUEZ COUTIÑO</u>	
Primer Suplente	<u>DR. RICARDO GAITAN LOZANO</u>	
Segundo Suplente	<u>M.C. GLORIA CRUZ LEON</u>	

# Contenido

<b>List of Figures</b>	<b>5</b>
<b>List of Tables</b>	<b>6</b>
Dedicatoria . . . . .	7
Agradecimientos. . . . .	8
Resumen. . . . .	9
<b>1 INTRODUCCIÓN.</b>	<b>1</b>
Nota Aclaratoria . . . . .	4
<b>2 ESTRUCTURA DE BANDAS.</b>	<b>5</b>
Estructura Cristalina . . . . .	5
Celda Primitiva. Celda de Wigner-Seitz . . . . .	6
Red recíproca . . . . .	6
Difracción de Bragg . . . . .	8
Zona de Brillouin . . . . .	9
Electrones en potenciales periódicos . . . . .	9
Métodos Empíricos y Ab initio . . . . .	13
<b>3 TIGHT-BINDING (El método de enlace fuerte).</b>	<b>15</b>
Introducción. . . . .	15
Formulación. . . . .	16
La aproximación de dos centros. . . . .	18
Ejemplo. La estructura cúbica simple. . . . .	20
<b>4 LA TEORÍA S.G.F.M.</b>	<b>30</b>
Introducción al formalismo de las Capas Principales. . . . .	30
Funciones de Green de superficie y volumen. . . . .	33
Cálculo de las matrices de transferencia. . . . .	37
Función de Green de la interface: . . . . .	40
Obtención de $\mathcal{G}_S$ (el acoplamiento) . . . . .	46
<b>5 MAGNETISMO.</b>	<b>48</b>
Diamagnetismo y Paramagnetismo. . . . .	48
Magnetismo en metales de transición. . . . .	53
Modelo de ferromagnetismo de Stoner. . . . .	55
Energía de intercambio. . . . .	56
Criterio de ferromagnetismo . . . . .	58

<i>CONTENIDO</i>	3
<b>6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.</b>	<b>61</b>
Nota al lector: . . . . .	61
Introducción . . . . .	61
El método. . . . .	62
Resultados. . . . .	66
MONOCAPAS DE RUTENIO . . . . .	66
Monocapa Ru sobre Ag (001) . . . . .	69
Monocapa de Rutenio sobre Au. . . . .	69
MONOCAPAS DE RODIO. . . . .	73
MONOCAPAS DE TECNECIO Y PALADIO. . . . .	73
<b>7 RESUMEN Y CONCLUSIONES.</b>	<b>79</b>
Bibliografía	77

# Lista de Figuras

2.1	Ejemplos de celdas primitivas y no-primitivas y la celda de Wigner-Seitz para la estructura fcc . . . . .	6
2.2	Difracción de Bragg . . . . .	8
2.3	Zona de Brillouin para la estructura fcc . . . . .	9
4.1	Definición de Capa Principal . . . . .	31
4.2	Sólido bidimensional, mostrando el concepto de capa principal y atómica. Si se asume que una capa principal contiene 2 capas atómicas se observará que la interacción a nivel atómica a terceros vecinos equivale a la interacción a primeros vecinos a nivel de capas principales . . . . .	34
4.3	<i>Análisis de dispersión de la interface con geometría arbitraria de un sistema discreto . . . . .</i>	43
5.1	Gráfica de susceptibilidad magnética vs. $Z_a r_a^2$ para iones o átomos con capas cerradas. . . . .	52
5.2	Desplazamiento $\Delta$ de las bandas de energía de los electrones en un metal por interacción de intercambio $E_{xch.}$ para el estado paramagnético y ferromagnético . . . . .	58
5.3	Desplazamiento $\Delta$ de las bandas de energía debido a la interacción de intercambio $E_{Exch.}$ . En este caso el nivel de Fermi se mantiene constante para los estados paramagnético y ferromagnético. . . . .	59
6.1	Construcción de una monocapa ideal. a) volumen del material de la monocapa b) volumen del material del sustrato c) Acoplamiento de interfaces d) se desecha el material sobrante. . . . .	64
6.2	Comparación gráfica de los Momentos magnéticos obtenidos por los métodos SGFM y FLAPW para monocapas de Tc, Ru, Rh y Pd sobre Au en la dirección (001) . . . . .	65
6.3	Comparación gráfica de los Momentos magnéticos obtenidos por los Métodos FLAPW y SGFM para las monocapas de Tc, Ru, Rh y Pd sobre Ag (001) sin considerar efectos de reconstrucción . . . . .	65
6.4	Evolución de la LDOS para monocapas de Tc, Ru, Rh y Pd sobre Ag (001). . . . .	67
6.5	Evolución de la LDOS para monocapas de Tc, Ru, Rh y Pd sobre Au (001). . . . .	68
6.6	Efecto de la variación de la distancia sustrato-monocapa sobre el momento magnético para monocapas de Tc, Ru y Rh sobre Ag (001) . . . . .	70
6.7	Efecto de la variación de la distancia sustrato-monocapa sobre el momento magnético para monocapas de Tc, Ru y Rh sobre Ag (001) . . . . .	71

6.8	Gráfica comparativa, mostrando diferencias en DOS vs. variación de la distancia sustrato monocapa de -10% a 10%, para la monocapa de Ru sobre Ag (001) . . . . .	72
6.9	Variación de la energía total vs. Momento magnético para la monocapa de Ru sobre Ag (001) . . . . .	73
6.10	Evolución de la DOS al variar la distancia sustrato monocapa de -6, -5.0, +10% para el sistema Rutenio sobre Au (001) . . . . .	74
6.11	Efecto de la variación de la distancia sustrato-monocapa sobre el momento magnético para la monocapa Ru sobre Au (001) . . . . .	75
6.12	DOS vs. energía de la monocapa 1Ru /Au (001) correspondiente a una variación distancia sustrato monocapa de 10% (mostrando desplazamiento magnético máximo) . . . . .	76
6.13	Energía vs. Momento magnético para monocapa de Ru sobre Au (001), correspondiente a un 10% de variación sustrato monocapa.	77
7.1	Gráfica comparativa de Momento magnético contra el porcentaje de variación en de la distancia sustrato monocapa para las monocapas de Tc, Ru, Rh y Pd sobre sustrato Ag(001) . . . . .	81
7.2	Gráfica comparativa de Momento magnético contra el porcentaje de variación de la distancia sustrato monocapa para las monocapas de Tc, Ru, Rh y Pd sobre sustrato Au(001) . . . . .	82



# Lista de Tablas

3.1	Vecinos en la celda cúbica simple . . . . .	21
3.2	Integrales de la energía para cristales en términos de dos centros .	23
3.3	Componentes de la matriz energía ara cristales cúbicos simples . .	25
3.4	Componentes de la matriz energía para cristales cúbicos simples en la aproximación de dos centros. . . . .	27
6.1	De izquierda a derecha, el cambio en la distancia sustrato monocapa, el desplazamiento magnético, la DOS en el nivel de Fermi y del momento magnético para el sistema 1Ru/Ag(001) . . . . .	69
6.2	De izquierda a derecha, el cambio en la distancia sustrato monocapa, el desplazamiento magnético, la DOS en el nivel de Fermi y el momento magnético para el sistema 1Ru/Au(001). . . . .	70
6.3	De izquierda a derecha, el cambio en la distancia sustrato monocapa, el desplazamiento magnético, la DOS en el nivel de Fermi y el momento magnético para el sistema 1Rh/Ag(001). . . . .	75
6.4	De izquierda a derecha, el cambio en la distancia sustrato monocapa, el desplazamiento magnético, la DOS en el nivel de Fermi y el momento magnético para el sistema 1Rh/Au(001). . . . .	77
6.5	De izquierda a derecha, el cambio en la distancia sustrato monocapa, el desplazamiento magnético, la DOS en el nivel de Fermi y el momento magnético para el sistema 1Tc/Ag(001). . . . .	78

## Dedicatoria

*A Nacho, Angélica y Angela*

*A la memoria de*

*Balbina Nieves Médina*

*Apolinar Gómez M. y Juan Gómez Nieves*

### **Agradecimientos.**

A mi familia quienes se llevaron la peor parte, pero les debo el reconocimiento de quién se sabe acompañado en un camino no siempre fácil, no siempre interesante, pero maravilloso e irreplicable.

Al Dr. Victor Manuel González Robles, mi maestro, por sus enseñanzas.

A los miembros del jurado, Dra. Esther Agacino V., Dr. Ricardo Gaytan L., M.C. Guillermo Vazquez C., M.C. Gloria Cruz, por el análisis, las contribuciones hechas y su paciencia.

Y a tantos más y tantos más! quienes con la convivencia de una manera u otra han contribuido a que sea lo que soy y este donde estoy, de antemano pido disculpas a todos tanto por la inclusión como por la omisión y en el debido desorden:

A la familia Guzmán Gómez, Francisco, Diana, Edna D., J. Alberto y Fernando, por el cariño que le tienen a mi familia y su apoyo constante y sincero.

A J. Emiliano Ramírez, Maura Hernandez, J. Juan Ramírez, Fernando Uribe, por la disposición y solidaridad que han tenido con los míos en los momentos más difíciles y sencillamente porque los estimo.

A mi madre Sra. Rosa Ma. Gómez y mis hermanos, Jorge, Edgar, Elena y Jazmín por las vivencias y apoyo que en conjunto ahora forman un lazo que perdura en la distancia y el tiempo.

A mis amigos, I.Q. Guadalupe Franco y Sr. Rafael Manzo, con quienes desde hace años no sólo comparto el trabajo sino también un vínculo de amistad, gracias por la solidaridad y apoyo brindados siempre.

A la UNAM, FESC, Sección de Fisicoquímica, por la oportunidad y apoyo que desde mi ingreso a las filas universitarias me han brindado.

A mis maestros y compañeros de posgrado.

Al Dr. Jaime Keller Torres, Dra. Suemi Rodríguez Romo, Dr. Adolfo Obaya Valdivia, Dr. René Miranda R. Q. Bertha Rodríguez S. y I.Q. Alvaro Leo.

Y a I.Q. Gloria Borjon, M.C. Gustavo Tavizon, I.Q. Claudia Ramírez, I.Q. Felipe Dueñas Domínguez.

## Resumen.

*En este trabajo se presenta desde el punto de vista teórico, un estudio sistemático del efecto de la reconstrucción de superficies, ie, el cambio en la distancia sustrato monocapa, sobre las propiedades magnéticas de monocapas de Tecnecio, Rutenio Rodio y Paladio, todos elementos de la serie de metales de transición  $4d$ , crecidas sobre los sustratos Plata y Oro, tomando sistemáticamente la dirección (001).*

*Todos los elementos que constituyen los sistemas estudiados, tienen estructura cúbica centrada en la cara (fcc) y existe una diferencia no mayor del 10% entre las constantes de red del sustrato y monocapa. La situación usual, que es la asumida en este trabajo, consiste en que la monocapa adopta la constante de red del sustrato y en consecuencia, esta generalmente tensionada.*

*Los metales Au y Ag tienen llena la capa  $d$  y por consiguiente presentan una pequeña hibridación de orbitales con las monocapas. El hecho anterior así como el bajo número de coordinación producen un estrechamiento de la banda  $d$  con el consiguiente aumento en la densidad de estados (DOS) en el nivel de Fermi, incrementándose la probabilidad de encontrar manifestaciones ferromagnéticas. La DOS fue calculada por el método de acoplamiento de las funciones de Green, (Surface Green Function Matching). Todos los metales han sido descritos con Hamiltonianos de Slater y Koster en la aproximación de dos centros y usando una base ortonormal  $spd$ , con interacciones hasta terceros vecinos. Las propiedades magnéticas se calcularon mediante el modelo de ferromagnetismo de Stoner.*

*Inicialmente se cálculo los momentos magnéticos de las monocapas de Tecnecio, Rutenio, Rodio y Paladio sobre los metales Ag(001) y Au(001) como sustratos, sin considerar efectos de reconstrucción y los resultados concuerdan con los obtenidos por otros métodos teóricos diferentes, este hecho mide el rango de confianza del método SGFM aquí usado. Como una extensión natural, en este trabajo se estudiaron las variaciones en los momentos magnéticos de tales monocapas, causadas por los efectos de una posible reconstrucción de las superficies que se manifiesta en la variación de la distancia sustrato-monocapa, hemos tomado una variación de ésta de hasta un  $\pm 10\%$  respecto de la distancia no reconstruida. (o bien desde otro punto de vista se puede considerar que los sistemas estan sujetos a tensiones externas que originan las variaciones en dicha distancia). Nuestro método tiene la particularidad de ser muy adecuado para tales consideraciones geométricas.*

*Gran parte de los resultados se inscriben dentro del caso, que siempre llama la atención, es decir, el de tener un metal (Tecnecio, Rutenio o Rodio en este caso) que no siendo magnético en el volumen, lo es en estos sistemas artificiales.*

*La monocapa de Paladio sobre Au (001) y Ag (001), lo mismo que Tecnecio sobre Au (001), no presentaron propiedad magnética alguna. La monocapa de*

*Tecnecio sobre Ag(001), la menos magnética de las tres, presenta en magnetones de Bohr ( $\mu_B$ ), un momento magnético igual a 0.36. Este momento magnético se anula al disminuir la distancia sustrato monocapa en un 7% y se incrementa hasta  $0.39 \mu_B$  al aumentarla en un 10%. En la monocapa de Rutenio sobre el sustrato Ag(001) se encontró un momento magnético igual a  $1.87 \mu_B$ , para la distancia sustrato monocapa de referencia, sin embargo al considerar una variación -10% a +10% en dicha distancia, el valor del momento magnético barre un rango que va de  $1.43$  a  $2.31 \mu_B$  con una dependencia practicamente lineal. El sistema Rutenio sobre sustrato Au(001) tiene un momento magnético de  $1.80 \mu_B$  cuando no se consideran los efectos de reconstrucción. Este valor se anula al disminuir la distancia sustrato monocapa en un 6% y aumenta a  $2.30 \mu_B$  al incrementar la distancia en un 10%. En lo que respecta a una monocapa de Rodio sobre Ag(001), ésta mostró un momento magnético de 1.06 magnetones de Bohr, en el caso no reconstruido, con un rango de variación de entre  $1.03$  a  $1.30 \mu_B$  al considerar la variación de -10% al +10% en la distancia sustrato monocapa respectivamente. Finalmente la monocapa de Rodio sobre Au(001) mostró un momento magnético de  $1.14 \mu_B$ , valor que disminuye 1.21 y aumenta a  $1.30 \mu_B$  al disminuir y aumentar, el consabido 10%, la distancia sustrato monocapa.*

# Capítulo 1

## INTRODUCCIÓN.

Actualmente es bien sabido que el ferromagnetismo itinerante es consecuencia de una competencia entre el incremento en la energía de las bandas que resulta de invertir el espín de una pequeña fracción de electrones y la ganancia en la energía de intercambio (negativa) que esto produce [1].

Así en sistemas de baja dimensión, tales como superficies, interfaces y películas ultra-delgadas ocurren fenómenos muy interesantes debido a que sus propiedades pueden ser radicalmente diferentes de las del volumen y más aún, es posible modularlas. Por ejemplo el magnetismo de una monocapa de Vanadio sobre Plata,  $1V/Ag(001)$ [3], considerando que el Vanadio es paramagnético en el volumen, o el cambio sorprendente de la actividad catalítica del sistema  $Au/Pt(001)$  con el número de monocapas de  $Au$  de una a tres [4].

Una razón de mucho peso en el estudio de tales sistemas es el avance en la tecnología de deposición de unas cuantas capas atómicas de un material sobre otro, pudiéndose obtener muestras con un alto grado de coherencia en la estructura, en interfaces abruptas [5].

Falicov en su *review* del estado del arte [6] en el campo del magnetismo en superficies y películas delgadas, ha discutido la posibilidad de que el Paladio adquiera propiedades magnéticas en condiciones adecuadas.

Así, por ejemplo, se ha observado un gran incremento en la susceptibilidad magnética de películas ultradelgadas de  $Pd$  entre películas más gruesas de  $Au$ [7].

Durante la década de los 70's se estudiaron extensivamente las propiedades magnéticas de las superficies de metales de transición de la serie  $3d$ , encontrándose que hay un incremento en el momento magnético de la superficie respecto del volumen y que éste es una consecuencia directa del bajo número de coordinación y de la reducción en la simetría, lo que produce un estrechamiento de la banda  $d$ , incrementándose con ello la densidad electrónica en el nivel de Fermi,  $N(E_f)$ , [3, 8].

En la década de los 80's los estudios de estos sistemas se centraron en las monocapas de metales de transición de la serie  $3d$  sobre metales nobles ( $Au$ ,  $Ag$ ,  $Cu$ ) [3, 9, 10], en este caso, existe un parámetro adicional que ayuda a reducir el ancho de banda y a aumentar la densidad local de estados, (LDOS por sus siglas

en inglés) en el nivel de Fermi, es la pequeña interacción o hibridación de orbitales atómicos del metal de transición con el sustrato; debido a que la banda  $d$  de los metales nobles está completamente llena y se encuentra varios  $eV$  por debajo del nivel de Fermi. El momento magnético que presentan estos sistemas (monocapas) es, en general, mayor que el correspondiente a la superficie del metal de transición y aún más; metales que son paramagnéticos en el volumen muestran un momento magnético muy grande, por ejemplo  $1.73 \mu_B$  en el sistema  $1V/Ag(001)$  o en el  $1V/Au(001)$  [11, 12], aunque como es de esperar, el momento magnético en la capa mas externa converge rápidamente al valor correspondiente al de la superficie a medida que el número de capas se incrementa. Existen algunas excepciones a esta regla tales como  $Ni/Cu(001)$ , [13, 14], donde el momento magnético es menor que el de la superficie del  $Ni(001)$ , este efecto es producido por la fuerte interacción de los estados  $d$  del  $Ni$  con los estados  $sp$  y  $d$  del  $Cu$  y adicionalmente debido a que la constante de red del  $Ni$  es mayor que la del  $Cu$  y esto induce una tensión al interior de la monocapa.

Resulta entonces que en monocapas de metales de transición  $3d$  sobre metales nobles hay un efecto de localización debido al bajo número de coordinación, a la simetría reducida y en general a la poca hibridación (interacción) metal de transición y metal noble.

Partiendo de los resultados anteriores y con el objeto de buscar condiciones para inducir la presencia de momentos magnéticos en metales que son paramagnéticos en el volumen, durante los 90's se inició el estudio de los metales de transición  $4d$  y  $5d$  sobre metales nobles [11, 12]. Siendo todos los metales  $4d$  y  $5d$  paramagnéticos tanto en volumen como en superficie, debido a que el ancho de la banda  $d$  ( $W_d$ ) es mayor que la de los metales  $3d$ , ie ( $W_{5d} > W_{4d} > W_{3d}$ ). Existen resultados teóricos que muestran la existencia del magnetismo en monocapas de algunos metales  $4d$  y  $5d$  sobre  $Ag(001)$  y  $Au(001)$  [11, 12], sin embargo son resultados muy controvertidos ya que algunos experimentos de películas ultradelgadas de  $Rh$  sobre  $Ag(001)$  [15, 16] y sobre  $Au(001)$  [15]- [17] no encontraron evidencias de ordenamiento magnético o bien fueron inconclusas, en cambio *Cox et. al.* [18] encontraron que pequeños aglomerados de  $Rh$  consistentes de algunas decenas de átomos mostraron algún ordenamiento magnético. *Blügel* [11] ha sugerido varias razones como las posibles fuentes de discrepancia entre la teoría y el experimento. Entre ellas, menciona el desprecio de los efectos de relajación en la teoría, aunque *Wu y Freeman* [19] estudiaron sus efectos en monocapas de  $Ru$  y  $Rh$ , encontrando que su efecto sobre los momentos magnéticos es pequeño. En general se piensa que la pobre calidad de las multicapas es la que origina realmente dicha controversia tal y como lo afirman *Pfandzelter, Steirl and Rau* [20]. Estos autores reportaron la primera observación de magnetismo bidimensional en una monocapa de  $Ru$  crecida sobre  $C(001)$ .

Los efectos magnéticos en estos sistemas de baja dimensión pueden ser descritos usando el modelo de ferromagnetismo de Stoner [21]- [23]. En este modelo los conceptos fundamentales son: Los electrones  $d$  tienen una probabilidad finita de pasar de un sitio a otro en el cristal, pero localmente interactúan fuertemente entre si. Las ideas anteriores pueden también expresarse en términos de la función de onda que describe al sistema y cuya forma refleja las dos tendencias principales en el acoplamiento de un electrón en un campo periódico: localización y deslocalización (o colectivización). *Slater y Stoner* [24, 25] fueron los que desarrollaron con mayor detalle un modelo colectivo para el ferromagnetismo previamente sugerido por *Frenkel y Bloch* [26], haciendo el modelo de bandas  $d$  más específico para los metales de transición. Las consideraciones eran tales que la banda de energía para los electrones  $s$  es considerablemente más amplia que la banda  $d$ . Los cálculos modernos de estructura de bandas confirman ampliamente estas expectativas.

Las bandas  $s$  y  $d$  quedan así superpuestas, aunque con un nivel de Fermi común. En el marco de estas ideas, el ferromagnetismo de los metales de transición queda explicado al tomar en cuenta la energía de intercambio que origina un desplazamiento  $\pm \frac{1}{2} \Delta_{Exch}$  en cada sub banda  $d$  para los electrones de la misma proyección de espín y minimizando con ello la energía del gas electrónico, lo que da como resultado un estado espontáneamente magnetizado.

El objetivo de este trabajo es el de hacer un estudio teórico y sistemático de las propiedades ferromagnéticas de monocapas de los metales de la serie  $4d$  ( $Tc$ ,  $Ru$   $Rh$  y  $Pd$ ) crecidas sobre los sustratos nobles ( $Ag$  y  $Au$ ), todos con estructura cúbica centrada en las caras (fcc) en la dirección (001) y considerando los efectos de reconstrucción de superficies en lo que respecta a la distancia sustrato monocapa.

Respecto a estas monocapas crecidas sobre los metales nobles existen ya reportes [11, 12] indicando una actividad ferromagnética pequeña para el  $Tc$  ( $0.35 \mu_B$ ) que se incrementa en el caso del  $Ru$  ( $1.76 \mu_B$ ) para luego disminuir a ( $1.05 \mu_B$ ) en el caso de la monocapa de  $Rh$  y finalmente a ( $0.00 \mu_B$ ) en el caso del  $Pd$ . Es importante observar que estos estudios fueron realizados fundamentalmente con el método Full Linear Augmented Plane Waves (FLAPW) o bien otros métodos *ab-initio* equivalentes que necesitan un gran soporte computacional. Nuestros cálculos con S.G.F.M. y modelo de *Stoner* reproducen con bastante precisión los valores reportados, dando así validez al método por un lado y por otro sustentando nuestros cálculos al hacer variaciones sistemáticas en la distancia sustrato monocapa.

El resto de esta tesis ha sido organizado como sigue: En el capítulo dos, se hace un repaso de los fundamentos teóricos de la Física del Estado Sólido, comenzando con una descripción de lo que es un sólido cristalino y pasando por diversos tópicos como la red recíproca, la celda de *Wigner-seitz*, etc., sin dejar



de tocar el Teorema de *Bloch* que es una de las principales herramientas para describir el comportamiento de los electrones en potenciales periódicos. Además se describen con brevedad los principales métodos para encontrar la estructura de bandas de los sólidos. En el capítulo tres, se describen las características del método de enlace fuerte (Tight-binding). En el capítulo cuatro, se describe el método S.G.F.M. y además se encuentran las funciones de Green de superficie, de volumen y de una monocapa, descritas en el formalismo de las capas principales y que son las que finalmente conducen a la determinación de las densidades locales de estados correspondientes. En el capítulo cinco, se repasan los fundamentos teóricos del magnetismo y se describe el modelo de ferromagnetismo de *Stoner*. Los resultados y su discusión se presentan en el capítulo seis y finalmente en el capítulo siete se enuncian las conclusiones.

### Nota Aclaratoria

*En el capítulo seis se intenta, paralelamente a la presentación de los resultados, hacer un borrador de artículo que se enviará a alguna revista para fines de publicación. Por lo anterior el capítulo seis es autocontenido y pueden parecer redundantes algunos de los conceptos.*

## Capitulo 2

# ESTRUCTURA DE BANDAS.

Los mecanismos electrónicos son responsables de las distintas propiedades físicas de los sólidos (conductividades eléctrica y térmica, orden magnético, función dieléctrica, espectros vibracionales, etc.), lo que hace indiscutiblemente primordial el cálculo de los niveles de energía o determinación de la estructura de bandas, ya que también en base a ésta se puede efectuar una clasificación de los sólidos; es así como la determinación de la estructura electrónica o de bandas es un problema fundamental de la física del estado sólido.

Aunado a esto y como se mencionó, los sistemas de baja dimensión exhiben propiedades diferentes en la interface, respecto a las del volumen, enfatizando aún más la necesidad del conocimiento de la estructura electrónica particular de estos sistemas para entender y modular a los fenómenos que los caracterizan.

Con el objeto de que la tesis sea autocontenida, revisaremos algunos principios y conceptos fundamentales que sustentan la teoría bandas y ayudan a comprender el comportamiento de los sólidos cristalinos.

### Estructura Cristalina

Los sólidos pueden dividirse en dos grupos: cristalinos y amorfos. Los átomos de los sólidos amorfos no forman estructuras regulares y no nos ocuparemos de ellos.

Un sólido cristalino puede modelarse como un arreglo regular de partículas o iones (en realidad, los núcleos más los electrones de los primeros niveles que, literalmente, van ligados al núcleo), inmerso en un gas de electrones, formado por los electrones de valencia. Los cristales pueden ser descritos entonces por una red periódica, en la cual, a cada punto de la red se le asigna un átomo en los cristales simples o un grupo de átomos en los cristales complejos. Este grupo de átomos recibe el nombre de *base* que al repetirse en el espacio forma el cristal. Así, se tiene que toda estructura cristalina está formada por una *red + base*. La posición de cada punto de la red está dada por el vector  $\mathbf{R} = u_1\mathbf{r}_1 + u_2\mathbf{r}_2 + u_3\mathbf{r}_3$  donde  $u_1$ ,  $u_2$  y  $u_3$  son enteros y los vectores  $\mathbf{r}_1$ ,  $\mathbf{r}_2$  y  $\mathbf{r}_3$  definen un paralelepípedo primitivo, llamado celda unitaria y forman un conjunto no necesariamente ortogonal. Al conjunto de puntos definidos por todas las combinaciones lineales enteras de los

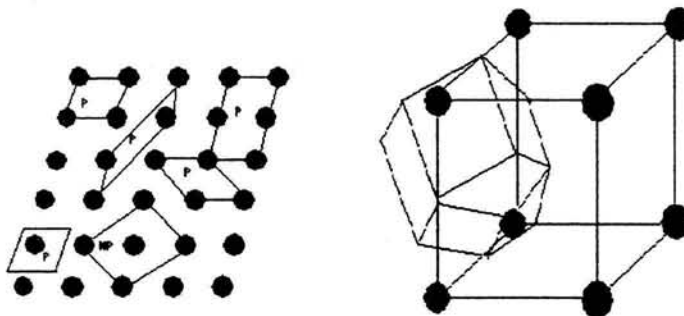


Figura 2.1: Ejemplos de celdas primitivas y no-primitivas y la celda de Wigner-Seitz para la estructura fcc

vectores de translación primitivos se le llama *Red de Bravais* que, enfatizando, conforma el armazón sobre el cual se construye la estructura de cualquier sólido cristalino.

### Celda Primitiva. Celda de Wigner-Seitz

Supongase una red bidimensional. El paralelogramo definido por los vectores  $\mathbf{r}_1$ ,  $\mathbf{r}_2$  conforma una celda unitaria, pero como puede observarse, ésta no es única (2.1). A una celda unitaria de volumen mínimo se le llama *celda primitiva* y contiene uno sólo punto de la red. Una forma de escoger una celda primitiva es trazar segmentos de rectas desde un punto de la red hacia los puntos vecinos que lo rodean y por los puntos medios de estos segmentos de recta se hacen pasar planos perpendiculares (rectas en el caso bidimensional) a dichos segmentos. El volumen mínimo que está encerrado en esta figura es la *Celda de Wigner-Seitz*. Esta celda contiene claramente un punto de la red y es una herramienta importante en el estudio de los sólidos.

### Red recíproca

La red recíproca es una red auxiliar asociada a toda red de Bravais. Al trabajar en el espacio de la red recíproca se facilita la descripción de fenómenos tales como difracción con cristales o la conservación del momento. La red recíproca se define de la siguiente manera: Si  $\mathbf{r}_1$ ,  $\mathbf{r}_2$  y  $\mathbf{r}_3$  son los vectores primitivos de translación de una red cristalina, los vectores primitivos de translación de la red recíproca  $\mathbf{k}_1$ ,  $\mathbf{k}_2$  y  $\mathbf{k}_3$  se definen por la condición:

$$\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{k}_j = 2\pi\delta_{ij}. \quad (2.1)$$

De acuerdo con esta ecuación  $\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_2 = 0$  y  $\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_3 = 0$ , por lo tanto  $\mathbf{k}_1$  es paralelo a  $\mathbf{r}_2 \times \mathbf{r}_3$  y por ende:

$$\mathbf{k}_1 = A(\mathbf{r}_2 \times \mathbf{r}_3) \quad (2.2)$$

donde  $A$  es una constante. Sin embargo, también de acuerdo a (2.1),

$$\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_1 = A\mathbf{k}_1 \cdot (\mathbf{r}_2 \times \mathbf{r}_3) = 2\pi, \quad (2.3)$$

de donde se obtiene el valor de  $A$  resultando que:

$$\mathbf{k}_1 = \frac{2\pi(\mathbf{r}_2 \times \mathbf{r}_3)}{\mathbf{r}_1 \cdot (\mathbf{r}_2 \times \mathbf{r}_3)} \quad (2.4)$$

análogamente,

$$\mathbf{k}_2 = \frac{2\pi(\mathbf{r}_3 \times \mathbf{r}_1)}{\mathbf{r}_1 \cdot (\mathbf{r}_2 \times \mathbf{r}_3)}; \quad \mathbf{k}_3 = \frac{2\pi(\mathbf{r}_1 \times \mathbf{r}_2)}{\mathbf{r}_1 \cdot (\mathbf{r}_2 \times \mathbf{r}_3)}, \quad (2.5)$$

quedando así definidos los vectores primitivos de la red recíproca y si un punto,  $\mathbf{R}$ , de la red directa está dado por:

$$\mathbf{R} = u_1\mathbf{r}_1 + u_2\mathbf{r}_2 + u_3\mathbf{r}_3 \quad (u_1, u_2, u_3 \text{ enteros}), \quad (2.6)$$

un punto,  $\mathbf{G}$ , de la red recíproca estará dado por:

$$\mathbf{G} = v_1\mathbf{k}_1 + v_2\mathbf{k}_2 + v_3\mathbf{k}_3 \quad (v_1, v_2, v_3 \text{ enteros}). \quad (2.7)$$

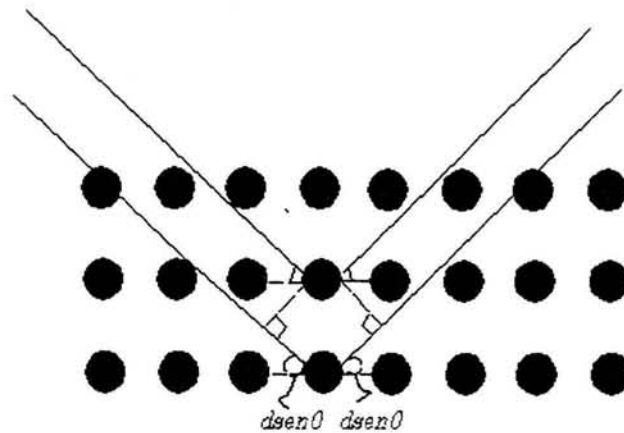


Figura 2.2: Difracción de Bragg

### Difracción de Bragg

En el conocido fenómeno de la *difracción de Bragg* (veasé la Figura 2.2), en una red periódica, cualquier  $\Delta_{\mathbf{k}}$  permitido debe de ser igual a algún vector  $\mathbf{G}$  de la red recíproca perpendicular al plano de incidencia, es decir,

$$\Delta \mathbf{k} = \mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{G} \quad (2.8)$$

donde  $\mathbf{k}$ ,  $\mathbf{k}'$  son los vectores de onda de los haces incidente y dispersado respectivamente; cada uno de ellos forma un ángulo  $\theta$  con el plano de incidencia. En la dispersión elástica de un fotón se conserva la energía,  $\hbar\omega$ , de forma que la frecuencia,  $\omega' = ck'$ , del haz dispersado es la misma que la del haz incidente, así  $k'^2 = k^2$  y la condición de Bragg (2.8) se escribe como:

$$2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} + G^2 = 0 \quad (2.9)$$

Esta representación de la condición de Bragg es a veces más conveniente que la tradicional,

$$2a \sin(\theta) = n\lambda \quad (2.10)$$

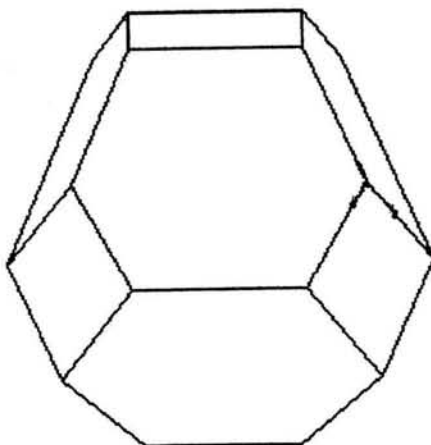


Figura 2.3: Zona de Brillouin para la estructura fcc

la cual se puede obtener de la ecuación (2.9) si se toma en consideración que  $a = 2\pi/|\mathbf{G}|$  [28] es la distancia entre planos paralelos de átomos de la red.

### Zona de Brillouin

Una zona de Brillouin se define como una celda de Wigner-Seitz en la red recíproca. La figura (2.3) muestra la Zona de Brillouin de una red fcc. El concepto de zona de Brillouin suministra una interpretación geométrica vital de la condición de difracción y también es de especial interés en el análisis de las bandas de energía y propiedades de los cristales [27, 28].

### Electrones en potenciales periódicos

El problema de los electrones de un sólido es un problema de *muchos cuerpos*, ya que el hamiltoniano contiene todas las interacciones electrón-electrón, todas las interacciones electrón-ión y todas las interacciones ión-ión y por lo tanto el problema real es verdaderamente complejo y sin esperanzas de solución. Admitiendo que los iones son mucho más masivos que los electrones y sustituyendo las interacciones electrón-electrón por un potencial efectivo  $U(\mathbf{r})$  con la periodicidad de la red de *Bravais*, es decir,

$$U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = U(\mathbf{r}) \quad (2.11)$$

donde  $\mathbf{r}$  denota la posición del electrón y  $\mathbf{R}$  es un vector de la red, a esta aproximación se le conoce como la aproximación del electrón independiente (o la aproximación de un electrón).

Bajo las consideraciones anteriores, el problema a resolver es:

$$H\Psi = \left( -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right) \Psi = E\Psi \quad (2.12)$$

A cada uno de los electrones en el cristal se les llama electrones de Bloch, ya que satisfacen la ecuación de Schrödinger con un potencial periódico. Para resolver la ecuación (2.12) se usará el *Teorema de Bloch*, el cual establece que la función  $\Psi$ , eigenfunción de la ecuación (2.12) es de la forma:

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.13)$$

donde  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  es una función que tiene la periodicidad de la red.

Los eigenestados  $\Psi$  también se pueden escribir como:

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.14)$$

para toda  $\mathbf{R}$  de la red de *Bravais* y donde  $\mathbf{k}$ , es llamado *el vector de Bloch*. En otras palabras, las eigenfunciones de (2.12) son ondas planas moduladas por la función  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  que tiene la periodicidad de la red.

Las condiciones a la frontera más usuales para la función  $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  son las de *Born-Von Karman*, que demandan periodicidad, esto es:

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (2.15)$$

La condición anterior implica que:

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} = 1, \quad (2.16)$$

y el producto  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}$  se puede expresar como:

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{R} = 2\pi \sum_j^3 k_j u_j. \quad (2.17)$$

Para satisfacer (2.16) se requiere que cada uno de los sumandos sea igual a un múltiplo entero de  $2\pi$ , es decir,

$$2\pi k_j u_j = 2m_j \pi, \quad (2.18)$$

de donde se obtiene que  $k_i = m_i/u_i$  y por lo tanto el vector  $\mathbf{k}$  resulta de la forma

$$\mathbf{k} = \sum_{i=1}^3 \frac{m_i}{u_i} \mathbf{b}_i \quad (2.19)$$

De la ecuación (2.19) resulta que el volumen  $\Delta_{\mathbf{k}}$ , en el espacio recíproco, por valor permitido de  $\mathbf{k}$  es el volumen del paralelepipedo formado por los vectores  $\mathbf{b}_i/u_i$ ,

$$\Delta_{\mathbf{k}} = \frac{\mathbf{b}_1}{u_1} \cdot \left( \frac{\mathbf{b}_2}{u_2} \times \frac{\mathbf{b}_3}{u_3} \right) = \frac{1}{u} \mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3) \quad (2.20)$$

donde  $u = u_1 u_2 u_3$  es el número de sitios de la red. Ya que  $\mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3)$  es el volumen de la celda primitiva de la red recíproca, entonces el número de vectores de onda permitidos en una celda primitiva es igual al número de sitios del cristal.

Ahora bien, al resolver la ecuación de Schrödinger y en virtud de las condiciones de periodicidad, resulta que las eigenfunciones  $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  conforman un conjunto infinito de soluciones para cada  $\mathbf{k}$ , con eigenvalores de energía espaciados discretamente y que son denotados por un subíndice  $n$ , entonces al variar de manera cuasicontinua los valores de  $\mathbf{k}$  permitidos dentro de la celda recíproca primitiva, se recorren los valores  $E_n(k)$  para un valor particular de  $n$ .

Este conjunto de eigenvalores  $E_n(\mathbf{k})$  es una función denominada banda de energía. Para esto se escoge como celda primitiva recíproca la primera zona de Brillouin.

Es posible demostrar, como una consecuencia importante del teorema de Bloch, que los eigenestados cuyos vectores de onda difieren por un vector  $\mathbf{G}$  de la red recíproca son idénticos,



$$\Psi_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = \Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (2.21)$$

Además los eigenvalores resultan funciones periódicas en el espacio recíproco,

$$E_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = E_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.22)$$

Por todo lo anterior, es claro que para un electrón en un potencial periódico sus niveles de energía son una familia de funciones cuasicontinuas,  $E_{n,\mathbf{k}}$ , cada una, con la periodicidad de la red recíproca. A la información contenida en estas funciones se le conoce como *estructura de bandas del sólido*. Para cada  $n$ , al conjunto de niveles electrónicos especificados por  $E_n(\mathbf{k})$  al variar los valores de  $\mathbf{k}$  se le llama *banda de energía*.

Dado que  $E_n(\mathbf{k})$  es continua y periódica en  $\mathbf{k}$ , debe tener una cota inferior y una superior, de tal manera que para cada  $\mathbf{k}$  los valores  $E_{n,\mathbf{k}}$  están entre estas dos cotas. Puede ocurrir que una banda  $n$  esté separada de la banda  $n + 1$  por una brecha de energía prohibida  $\Delta E$ , similar a la que existe entre los niveles de energía de un átomo. Puede ocurrir también que no exista tal brecha o *gap* de energía y en ese caso las dos bandas se traslapan.

En un sólido, al llenar de electrones las bandas  $E_n(\mathbf{k})$ , puede suceder que la última banda en que hay electrones quede totalmente llena y que la siguiente esté separada por un *gap* de energía,  $\Delta E$ . si éste  $\Delta E \gg k_B T$ , donde  $T$  es la temperatura ambiente y  $k_B$  la constante de Boltzman, entonces el sólido es un aislante.

si  $\Delta E \approx k_B T$  el sólido es un semiconductor. si sucede que la última banda en que hay electrones está parcialmente llena, se tiene entonces un metal. si en un sólido esta banda se traslapa con la superior, el sólido es un semimetal.

En un semiconductor, a la última banda de energía llena se le llama *banda de valencia* y a la inmediata superior, vacía a  $T = 0^\circ K$ , se le llama *banda de conducción*.

Generalmente el máximo de la banda de valencia está en  $k = 0$ , si el mínimo de la banda de conducción también está en  $k = 0$ , se dice que el semiconductor es de *gap directo*. En caso contrario, si el mínimo de la banda de conducción ocurre para  $k \neq 0$ , el semiconductor es llamado de *gap indirecto*.

## Métodos Empíricos y Ab initio

En el campo teórico existe una amplia variedad de métodos que se han empleado para estudiar las propiedades electrónicas de superficies y de los sistemas que nos ocupan, es decir, las heteroestructuras en general. Los distintos enfoques teóricos pueden dividirse en dos categorías: Métodos Empíricos y Métodos *Ab initio*.

En los métodos empíricos, la estructura electrónica de los materiales constituyentes, así como los parámetros del volumen se asumen conocidos; se supone además que estos parámetros cambian de una forma conocida al formar la heteroestructura. Estos métodos se pueden subclasificar a su vez en dos enfoques: *La aproximación de supercelda* y *la aproximación de condiciones de contorno*.

En el primero de estos enfoques, la heteroestructura es descrita mediante un hamiltoniano con una celda unitaria más grande y los eigenestados se calculan por métodos convencionales de estructura de bandas. En la aproximación de condiciones de contorno, los eigenestados del hamiltoniano se encuentran empalmando las funciones de onda de cada material constituyente en cada interface del sistema. Aunque en principio ambas aproximaciones son equivalentes, en lo formal, conducen a formas diferentes de cálculo. La ventaja de la aproximación de supercelda radica en su simplicidad conceptual, sin embargo, su principal desventaja está en el hecho de que la dimensión de las matrices a diagonalizar aumenta muy rápidamente con el grosor de las multicapas, reduciendo su uso a heteroestructuras mas bien delgadas. En la aproximación de condiciones de contorno, un eigenestado de la superestructura se construye empalmando los eigenestados de los materiales constituyentes en las interfaces presentes del sistema.

Las matrices que aparecen en esta aproximación son generalmente más pequeñas. Dentro de la categoría de los métodos empíricos se pueden señalar como los más importantes al *Método de pseudopotenciales*, al *Método Tight-binding* y al *Método de las funciones envolventes* (o  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ ). Obviamente cada uno de estos métodos posee ciertas ventajas respecto a los otros; por ejemplo, el método de funciones envolventes es adecuado para describir estados cercanos a los bordes de las bandas o en puntos de alta simetría así como para calcular razonablemente las masas efectivas; una desventaja de éste método es que no puede describir heteroestructuras en las que uno de los materiales constituyentes posea gap indirecto.

Por otro lado, la mayoría de los métodos *ab initio* utilizan la aproximación de supercelda y están restringidos a estructuras donde las capas de los constituyentes son muy delgadas. En este tipo de sistemas, los estudios *ab initio* adquieren una importancia relativa respecto de los métodos empíricos, ya que éstos últimos se basan en el conocimiento de antemano de la estructura electrónica de los materiales en el volumen y es precisamente en el caso de sistemas con capas muy

delgadas donde su validez puede ser seriamente cuestionada. Muchos de los estudios *ab initio* se han enfocado más a estudiar las propiedades de las interfaces que la estructura electrónica. El resultado de estos estudios puede proporcionar información acerca de la alineación de las bandas de valencia, lo cual puede ser de gran utilidad cuando se aplican métodos empíricos.

# Capítulo 3

## TIGHT-BINDING (El método de enlace fuerte).

### Introducción.

Desde hace ya varias décadas, ha existido un interés creciente en las propiedades físicas y químicas de superficies, interfaces y sistemas conformados por superposición de capas de metales de transición, llamados superredes. Este interés es debido a que dichas propiedades son en general diferentes a las del volumen.

Ahora bien, el cálculo de los niveles de energía de los electrones en los sólidos en general, es decir, la determinación de las bandas de energía, es un problema teórico central de la física del estado sólido.

El conocimiento de estas energías y de las funciones de onda de los electrones es requisito, en principio, para cualquier cálculo de propiedades más directamente observables. Aunque es frecuente describir estas propiedades usando modelos fenomenológicos que aparentemente no requieren tal información específica, es aún tarea teórica fundamental el dar cuenta de los parámetros usados en tales modelos.

Por supuesto, si como ya se dijo antes, las propiedades de las interfaces son diferentes a las del volumen, es entonces indispensable calcular la estructura electrónica o las bandas de energía de tales sistemas de baja dimensión, para en base a ello estimar el valor de las propiedades observables antes dichas.

Existen varios métodos para determinar la estructura de bandas, tales como, el método Tight-binding o de enlace fuerte que utiliza la teoría del movimiento electrónico en sólidos descrita por una combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO).

Inicialmente el método Tight-Binding resultó útil en la descripción de bandas de energía provenientes de átomos de metales de transición con orbitales  $d$  parcialmente llenos y en la descripción de la estructura electrónica de aislantes; actualmente el método ha comprobado su efectividad al tratar con sistemas constituidos por metales nobles que presentan la banda  $d$  llena. Supone además que los átomos del cristal están tan separados que las funciones de onda de los electrones aislados se superponen sólo en menor grado. Las interacciones entre átomos

cercanos será relativamente débil y las funciones de onda y niveles de energía permisibles en todo el cristal estarán íntimamente relacionados con las funciones de onda y niveles de energía de los átomos aislados.

### Formulación.

El método Tight-Binding se caracteriza porque hace una combinación lineal de orbitales atómicos localizados en varios átomos del cristal, los coeficientes toman valores de una onda plana de la forma  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i}$  en varias posiciones  $\mathbf{R}_i$  en las cuales se localizan los átomos.

Consideremos que partimos de un orbital atómico  $\phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ , localizado en un átomo en el vector de posición  $\mathbf{R}_i$ , de tal forma que en este punto se pueden formar sumas de Bloch:

$$\sum_{\mathbf{R}_i} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} [\phi_n(i\mathbf{k} - \mathbf{R}_i)] \quad (3.1)$$

para cada orbital en un átomo y para cada átomo en la celda del cristal, la suma se extiende en átomos con posiciones equivalentes en todas las celdas del cristal. Es importante observar que estas sumas no son ortogonales ni están normalizadas.

El problema sin embargo se puede resolver tomándose nuevos orbitales atómicos o bien una combinación lineal de los originales, mediante el uso del método de Löwdin [29], los orbitales resultantes  $\psi_n$  conservan las propiedades de simetría de los orbitales originales  $\phi_n$ , sin embargo hasta el momento solo se ha salvado un pequeño obstáculo en la solución del problema del potencial periódico.

A partir de las nuevas funciones  $\psi_n$  se pueden construir sumas de Bloch de la forma:

$$u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = N^{-\frac{1}{2}} \sum_{\mathbf{R}_i} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i)} \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \quad (3.2)$$

$\mathbf{R}_i$ , es el vector de posición del átomo sobre el cual el orbital esta localizado. Remarcando: estas sumas de Bloch estan normalizadas y son ortogonales.

Ahora bien, se deben encontrar las componentes de la matriz de la energía entre dos sumas de Bloch, si  $H$  es el operador Hamiltoniano (consistente de una función de energía cinética y potencial entre dos sumas de Bloch con diferente  $k$ ) que tiene un potencial periódico que puede aproximarse por una suma de pozos de potencial esféricamente simétricos, localizados en los átomos del cristal. La componente  $H_{nm}$  será:

$$\mathcal{H}_{nm} = \langle n | \mathcal{H} | m \rangle \quad (3.3)$$

$$\mathcal{H}_{nm} = N^{-1} \sum_{ij} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)} \int \psi_n^\dagger(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \mathcal{H} \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) dv \quad (3.4)$$

Es necesario hacer una diferenciación entre  $\mathbf{R}_i$  y  $\mathbf{R}_j$  ya que los orbitales  $\psi_n$  y  $\psi_m$  deben localizarse en átomos diferentes de la celda unitaria:

$\mathbf{R}_i$ : Barrido sobre las posiciones de los átomos sobre los cuales se localizan los orbitales  $\psi_n$

$\mathbf{R}_j$ : Barrido sobre las posiciones de los átomos sobre los cuales están situados los orbitales  $\psi_m$ .

Puede reducirse la doble sumatoria a una, considerando que la suma sobre un sitio arbitrario es equivalente a las demás y sólo basta multiplicar por  $N$ , de tal forma que la simplificación resulta:

$$\mathcal{H}_{nm} = \sum_j e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)} \int \psi_n^\dagger(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \mathcal{H} \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) dv \quad (3.5)$$

$$\mathcal{H}_{nm} = \sum_j e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)} E_{nm} \quad (3.6)$$

donde:

$$E_{nm} = \int \psi_n^\dagger(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \mathcal{H} \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) dv \quad (3.7)$$

$(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)$ : Vector desplazamiento de un sitio sobre el cual esta localizado  $\psi_n$  a un átomo vecino sobre el cual se localiza  $\psi_m$ .

Recapitulando, primero se deberá encontrar las funciones ortogonalizadas de Löwdin  $\psi_n$  de los orbitales atómicos  $\phi_n$ , una vez hecho esto, cada  $\psi_n$  en la ecuación en (3.5) es una combinación de orbitales atómicos de muchos átomos cercanos, en otras palabras; la integral (3.5) se constituye como una combinación de muchas integrales de la forma:  $\int \phi_n^\dagger(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \mathcal{H} \phi_m(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) dv$  donde las  $\phi_n$  son los orbitales atómicos.

Considerando además, como ya se mencionó anteriormente, que la energía potencial involucrada en el Hamiltoniano es una suma de potenciales simétricos esféricamente bien localizados en todos los átomos del cristal.

Resultan entonces que la integral (3.5) es una combinación de integrales de un producto de una función  $\phi_n^\dagger(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$  localizada sobre un átomo en la posición  $\mathbf{R}_i$  otra función atómica  $\phi_m(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$  sobre el átomo en la posición  $\mathbf{R}_j$  y una función de potencial esférico localizada sobre un tercer átomo; con esto se conforma la presencia de integrales de tres centros.

El trabajo matemático involucrado en la aplicación rigurosa del método puede visualizarse como extremadamente complicado y su aplicación rigurosa presenta una contribución menor que cuando se considera que el potencial está centrado en una de las posiciones  $\mathbf{R}_i$  o  $\mathbf{R}_j$  y en consecuencia la expresión se reduce a un problema de dos centros, estas simplificaciones acortan el tiempo de trabajo durante el cálculo, proporcionando resultados precisos y convirtiendo al método en uno de rápida y simple interpolación

### La aproximación de dos centros.

Se ha presumido que las integrales de tres centros son más pequeñas respecto a las de dos centros; de manera que se pueden despreciar en algunos cálculos. Con esta consideración como punto de partida, en la ecuación (3.5) se conservarán los términos de  $H$  que contengan a uno u otro centro correspondiente a las funciones.

Las integrales resultantes son similares a las obtenidas por moléculas diatómicas. Ahora bien, si se considera el vector  $(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)$  como el eje de una molécula diatómica cabe expresar a cada una de las funciones de Löwdin como una suma de funciones cuantizadas en el espacio respecto a tal eje.

Como se indicó antes, las funciones de Löwdin no son tácitamente funciones atómicas sino funciones ortonormalizadas, sin embargo, conservan las mismas propiedades de simetría respecto al cristal que los orbitales atómicos; de manera que no es una mala aproximación la extensión. Así, si  $\psi$  fuese un orbital atómico tipo  $p$ , se puede expresar como una combinación lineal de orbitales  $p\sigma$  y  $p\pi_\pm$  respecto al eje, o bien si fuese un orbital atómico tipo  $d$ , sería una combinación lineal de orbitales  $d\sigma, d\pi_\pm, d\delta_\pm$ . ( $\sigma, \pi, \delta$  son componentes del momento angular alrededor del eje.)

En la integral (3.5) se obtienen elementos no nulos únicamente si se trabaja con componentes  $\sigma$  de ambas funciones  $\psi_m$  y  $\psi_n$  o bien con componentes  $\pi_-$  de ambas funciones, etc., así se reduce en gran medida el número de integrales de la ecuación (3.5).

Las propiedades de simetría de las integrales restantes se pueden encontrar a través de las propiedades de simetría de los armónicos esféricos pasando de un sistema de ejes coordenados a otro. Así si se fija un sistema de ejes, las funciones  $p_x, p_y, p_z$  se denotan respectivamente  $x, y, z$ ; las funciones de  $d$  por  $xy, yz, x^2 - y^2$

y  $3z^2 - r^2$ . Finalmente para calcular las integrales de (3.5), es necesario un orbital atómico de alguno de los mencionados en  $\mathbf{R}_i$ ; otro en el sitio  $\mathbf{R}_j$  y potenciales esféricos localizados en alguno de estos sitios. Denotando a los cosenos directores de la dirección  $\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j$  por  $(l, m, n)$  se pueden denotar estas integrales por los símbolos  $E_{n,m} = E_{x,xy}(l, m, n)$  lo que significa, una integral en la cual la función  $\psi_n$ , es del tipo  $p_x$  y  $\psi_m$  es del tipo  $d$  con propiedades de simetría  $xy$ .

Este caso en particular puede escribirse de manera aproximada como la suma de dos integrales; una entre un orbital  $p\sigma$  en primer lugar y un orbital  $d\sigma$ , en el segundo y otra integral con un orbital  $p\pi$  en el primero y  $d\pi$  en el segundo. La primer integral se simboliza mediante  $(pd\sigma)$  y la segunda por  $(pd\pi)$ .

En esta notación de manera general se asume que el primer subíndice indica el tipo de orbital que hay en el primer sitio, mientras que el segunda subíndice indica el tipo de orbital del segundo sitio; hay que resaltar que el intercambio de índices no tiene sentido si la suma de las paridades de los dos orbitales es par, y cambia de signo si es non.

Realizando el análisis para  $E_{x,xy}(l, m, n)$  encontramos que:

$$E_{x,xy}(l, m, n) = \sqrt{3}l^2m(pd\sigma) + m(1 - 2l^2)(pd\pi) \quad (3.8)$$

Se obtienen formulas similares para cada combinación posible de funciones, las cuales se enlistan en la tabla 3.1. Las combinaciones faltantes en esta tabla se obtienen haciendo permutaciones cíclicas de las coordenadas y de los cosenos directores.

Observemos que las integrales del tipo  $(pd\sigma)$  dependen de la distancia entre átomos, en consecuencia se obtienen distintos valores para primeros, segundos y terceros vecinos; indicandose mediante los subíndices 1, 2, etc.

En ocasiones resulta conveniente expresar los argumentos  $(l, m, n)$  de este tipo de funciones por las coordenadas  $(p, q, r)$  del segundo átomo respecto del primero, incluso expresados como múltiplos de la constante de red.

Así, utilizando la tabla 3.1 es posible transformar las integrales  $E$  de un problema en particular, en términos de un número menor de integrales del tipo  $(pd\sigma)$ , etc. Debe tenerse cuidado de seleccionar el tipo de integral más conveniente.



### Ejemplo. La estructura cúbica simple.

El objetivo es expresar las componentes del Hamiltoniano dados por la suma de Bloch de la ecuación (3.5) en términos de integrales de dos centros para el caso de una estructura cúbica simple. Los átomos quedan localizados en la estructura cúbica por:

$$\mathbf{R} = pa\hat{i} + qa\hat{j} + ra\hat{k}.$$

donde:

$p, q, r$  : son números enteros.

$a$ : Constante de celda de la estructura cúbica simple.

$i, k, j$  : vectores unitarios a lo largo de los ejes  $x, y, z$ .

Las integrales  $E_{n,m}$  están dadas por:

$$E_{n,m}(p, q, r) = \int \psi_n^\dagger(\mathbf{r}) \mathcal{H} \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) dv \quad (3.9)$$

En esta ocasión se están usando las coordenadas atómicas actuales  $p, q, r$  como argumentos de la integral, en lugar de los cosenos directores  $l, m, n$ . Es claro que:

$$\begin{aligned} l &= p/(p^2 + q^2 + r^2)^{1/2} \\ m &= q/(p^2 + q^2 + r^2)^{1/2} \\ n &= r/(p^2 + q^2 + r^2)^{1/2} \end{aligned}$$

Se usan ahora las propiedades de simetría de las integrales a fin de reducir el número de las mismas al mínimo posible.

Los resultados se muestran en la tabla 3.2, en ella los símbolos  $(m/n)$  denotan a la componente  $\mathcal{H}_{n,m}$  del Hamiltoniano. También se usan las abreviaturas  $\zeta = ak_x, \eta = ak_y, \xi = ak_z$ . Los símbolos  $E$  que aparecen en la tabla 3.2 son integrales independientes cuyos valores quedan como parámetros al ser ajustados con valores conocidos de las energías. Posteriormente, estas integrales se transforman en integrales de dos centros mediante el uso de la tabla 3.1, de la manera que se indicó anteriormente. No hay que olvidar que la tabla 3.1 está en términos de los cosenos directores  $l, m, n$ ; y no en términos de las coordenadas  $p, q, r$ . Los resultados obtenidos aparecen en la tabla 3.3.

Para la estructura cúbica simple tomaremos a la constante de red como la unidad:

orden de vecindad (No. de vecinos)	coordenadas
orden cero.....(1)	(000)
orden uno .....(6)	(100),(010),(001),( $\bar{1}00$ ),( $0\bar{1}0$ ),( $00\bar{1}$ )
orden dos .....(12)	(0 $\bar{1}\bar{1}$ ),(011),(0 $\bar{1}1$ ),(01 $\bar{1}$ ),( $\bar{1}01$ ),( $10\bar{1}$ ), ( $\bar{1}0\bar{1}$ ),( $10\bar{1}$ ),( $\bar{1}\bar{1}0$ ),( $110$ ),( $\bar{1}10$ ),( $\bar{1}\bar{1}0$ )
orden tres .....(8)	(111),(1 $\bar{1}\bar{1}$ ),( $\bar{1}\bar{1}1$ ),( $\bar{1}11$ ),( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ),( $\bar{1}\bar{1}1$ ), ( $\bar{1}1\bar{1}$ ),( $1\bar{1}\bar{1}$ )

Tabla 3.1: Vecinos en la celda cúbica simple

$$\mathcal{H}_{00} = \mathcal{H}_{ss} = (s/s) = \sum_{R_j} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j) E_{ss}(\mathbf{R}_j) \quad (3.10)$$

En el caso del elemento (s/s) y tomando en consideración el orden de vecindad:

$$\begin{aligned} (s/s) = & e^{i(k_x k_y k_z) \cdot (000)} E_{ss}(000) + \left\{ \begin{array}{l} e^{i(k_x k_y k_z) \cdot (100)} E_{ss}(100) + \\ e^{i\mathbf{k} \cdot (010)} E_{ss}(010) + \\ e^{i\mathbf{k} \cdot (001)} E_{ss}(001) + \dots \end{array} \right\}_{1^{os} \cdot \text{vecinos}} \\ & + \left\{ e^{i\mathbf{k} \cdot (011)} E_{ss}(011) + e^{i\mathbf{k} \cdot (010)} E_{ss}(010) + \dots \right\}_{2^{os} \cdot \text{vecinos}} \\ & + \left\{ e^{i\mathbf{k} \cdot (111)} E_{ss}(111) + e^{i\mathbf{k} \cdot (1\bar{1}\bar{1})} E_{ss}(1\bar{1}\bar{1}) + \dots \right\}_{3^{os} \cdot \text{vecinos}} \end{aligned}$$

Aprovechando la simetría de las interacciones podemos sacar de factor común a un término  $E_{s/s}$  de cada 1°, 2° y 3° vecino, simplificando la ecuación:

$$\begin{aligned} (s/s) = & e^{i\mathbf{k} \cdot (000) \cdot (000)} E_{ss}(000) + E_{ss}(100) \left[ \begin{array}{l} e^{ik_x} + e^{iky} + e^{ikz} \\ + e^{-ik_x} + e^{-iky} + e^{-ikz} \end{array} \right]_{1^{os} \cdot \text{vecinos}} \\ & + E_{ss}(110) \left[ \begin{array}{l} e^{i(ky-kz)} + e^{i(ky+kz)} + e^{i(-ky+kz)} \\ + e^{i(ky-kz)} + e^{i(-kx-kz)} + e^{i(kx+kz)} e^{i(-kx+kz)} \\ + e^{i(kx+kz)} e^{i(-kx-ky)} + \\ e^{i(kx+ky)} + e^{i(-kx+ky)} + e^{i(kx-ky)} \end{array} \right]_{2^{os} \cdot \text{vecinos}} \\ & + E_{ss}(111) \left[ \begin{array}{l} e^{i(kx+ky+kz)} + e^{i(kx+ky-kz)} + e^{i(kx-ky+kz)} \\ + e^{i(-kx+ky+kz)} + e^{i(-kx-ky-kz)} + e^{i(-kx-ky+kz)} \\ + e^{i(-kx+ky-kz)} + e^{i(kx-ky-kz)} \end{array} \right]_{3^{os} \cdot \text{vecinos}} \end{aligned}$$

Para la integral  $E_{ss}$  en términos de integrales de dos centros según la tabla 3.1 de Slater-Koster, ésta no depende de los cosenos directores en  $m$  por lo cual únicamente habrá que efectuar las simplificaciones correspondientes:

$$\begin{aligned}
(s/s) = & E_{ss}(000) + \left\{ E_{ss}(100) \left[ \begin{array}{c} (e^{ikx} + e^{-ikx}) + (e^{iky} + e^{-iky}) + \\ (e^{ikz} + e^{-ikz}) \end{array} \right] \right\}_{1^{os}.vecinos} \\
& + \left\{ E_{ss}(110) \left[ \begin{array}{c} e^{i(ky+ikz)} + e^{i(kx+kz)} + e^{-i(kx+kz)} + \\ e^{i(kx+ky)} + e^{-i(kx+ky)} \end{array} \right] \right\}_{2^{os}.vecinos} \\
& + \left\{ E_{ss}(111) [e^{i(kx+ky+kz)} + e^{-i(kx+ky+kz)}] \right\}_{3^{os}.vecinos}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(s/s) = & E_{ss}(000) + \left\{ E_{ss}(100) \left[ \begin{array}{c} 2 \cos kx + 2 \cos ky + \\ 2 \cos kz \end{array} \right] \right\} \\
& + \{ E_{ss}(110) [4 \cos ky \cos kz + 4 \cos kx \cos kz + 4 \cos kx \cos ky] \} \\
& + \{ E_{ss}(111) [8 \cos kx \cos ky \cos kz] \}
\end{aligned}$$

reordenando:

$$\begin{aligned}
(s/s) = & E_{ss}(000) + \{ 2E_{ss}(100) [\cos kx + \cos ky + \cos kz] \} \\
& + 4E_{ss}(110) [\cos ky \cos kz + \cos kx \cos kz + \cos kx \cos ky] \\
& + \{ 8E_{ss}(111) [\cos kx \cos ky \cos kz] \}
\end{aligned}$$

Sacando factores comunes, la expresión se reduce a:

$$\begin{aligned}
(s/s) = & E_{ss}(000) + \{ 2E_{ss}(100) [\cos kx + \cos ky + \cos kz] \} + \\
& \left\{ 4E_{ss}(110) \left[ \begin{array}{c} \cos kx \cos ky + \cos kx \cos kz + \\ \cos ky \cos kz \end{array} \right] \right\} \\
& \{ 8E_{ss}(111) [\cos kx \cos ky \cos kz] \}
\end{aligned}$$

Denominando,  $kx = \xi$ ,  $ky = \eta$ ,  $kz = \zeta$  tenemos que:

$$\begin{aligned}
(s/s) = & E_{ss}(000) + 2E_{ss}(100) [\cos \xi + \cos \eta + \cos \zeta] + \\
& 4E_{ss}(110) [\cos \xi \cos \eta + \cos \xi \cos \zeta + \cos \eta \cos \zeta] + \\
& 8E_{ss}(111) [\cos \xi \cos \eta \cos \zeta]
\end{aligned}$$

Tabla 3.2: Integrales de la energía para cristales en términos de dos centros

$$\begin{aligned}
E_{s,s} &\rightarrow (ss\sigma) \\
E_{s,x} &\rightarrow l(sp\sigma) \\
E_{x,x} &\rightarrow l^2(pp\sigma) + (1-l^2)(pp\pi) \\
E_{x,y} &\rightarrow lm(pp\sigma) - lm(pp\pi) \\
E_{x,z} &\rightarrow ln(pp\sigma) - ln(pp\pi) \\
E_{s,xy} &\rightarrow \sqrt{3}lm(sd\sigma) \\
E_{s,x^2-y^2} &\rightarrow \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right)(l^2-m^2)(sd\sigma) \\
E_{s,3z^2-r^2} &\rightarrow \left[n^2 - \frac{1}{2}(l^2+m^2)\right](sd\sigma) \\
E_{x,xy} &\rightarrow \sqrt{3}l^2m(pd\sigma) + m(1-2l^2)(pd\pi) \\
E_{x,xx} &\rightarrow \sqrt{3}l^2n(pd\sigma) + n(1-2l^2)(pd\pi) \\
E_{x,x^2-y^2} &\rightarrow \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right)l(l^2-m^2)(pd\sigma) + l(1-l^2+m^2)(pd\pi) \\
E_{y,x^2-y^2} &\rightarrow \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right)m(l^2-m^2)(pd\sigma) - m(1+l^2-m^2)(pd\pi) \\
E_{z,x^2-y^2} &\rightarrow \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right)n(l^2-m^2)(pd\sigma) - n(l^2-m^2)(pd\pi) \\
E_{x,3z^2-r^2} &\rightarrow l\left[n^2 - \frac{1}{2}(l^2+m^2)\right](pd\sigma) - \sqrt{3}ln^2(pd\pi) \\
E_{y,3z^2-r^2} &\rightarrow m\left[n^2 - \frac{1}{2}(l^2+m^2)\right](pd\sigma) - \sqrt{3}mn^2(pd\pi) \\
E_{z,3z^2-r^2} &\rightarrow n\left[n^2 - \frac{1}{2}(l^2+m^2)\right](pd\sigma) - \sqrt{3}n(l^2+n^2)(pd\pi) \\
E_{xy,xy} &\rightarrow 3l^2m^2(dd\sigma) + (l^2+m^2-4l^2m^2)(dd\pi) + (n^2+l^2m^2)(dd\delta) \\
E_{xy,xx} &\rightarrow 3l^2mn(dd\sigma) + mn(1-4l^2)(dd\pi) + mn(l^2-1)(dd\delta) \\
E_{xy,x^2-y^2} &\rightarrow (3lm/2)l(l^2-m^2)(dd\sigma) + 2lm(m^2-l^2)(dd\pi) + \\
&\quad (lm/2)(l^2-m^2)(dd\delta) \\
E_{yz,x^2-y^2} &\rightarrow (3mn/2)l(l^2-m^2)(dd\sigma) - mn[1+2(l^2-m^2)](dd\pi) \\
&\quad + mn\left[1 + \frac{1}{2}(l^2-m^2)\right](dd\delta) \\
E_{x^2-y^2,x^2-y^2} &\rightarrow \left(\frac{3}{4}\right)(l^2-m^2)(dd\sigma) + [l^2+m^2-(l^2-m^2)]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& (dd\pi) + \left[ n^2 + \frac{1}{4} (l^2 - m^2)^2 \right] (dd\delta) \\
E_{x^2-y^2, 3z^2-r^2} & \rightarrow \left( \frac{\sqrt{3}}{2} \right) (l^2 - m^2) \left[ n^2 - \frac{1}{2} (l^2 + m^2) \right] (dd\sigma) + \\
& \sqrt{3}n^2 (m^2 - l^2) (dd\pi) + \\
& \left( \frac{\sqrt{3}}{4} \right) (1 + n^2) (l^2 - m^2) (dd\delta) \\
E_{3z^2-r^2, 3z^2-r^2} & \rightarrow \left[ n^2 - \frac{1}{2} (l^2 + m^2) \right] (dd\sigma) + \\
& 3n^2 (l^2 + m^2) (dd\pi) + \left( \frac{3}{4} \right) (l^2 + m^2) (dd\sigma)
\end{aligned}$$

Tabla 3.3: Componentes de la matriz energía ara cristales cúbicos simples

$$\begin{aligned}
(s/s) &\rightarrow E_{s,s}(000) + 2E_{s,s}(100)(\cos \zeta + \cos \eta + \cos \xi) + \\
&4E_{s,s}(110)(\cos \xi \cos \eta + \cos \xi \cos \zeta + \cos \eta \cos \zeta) + \\
&8E_{s,s}(111)(\cos \xi \cos \eta \cos \zeta) \\
(s/x) &\rightarrow 2iE_{s,x}(100) \sin \xi + 4iE_{s,x}(110)(\sin \xi \cos \eta + \sin \xi \cos \zeta) \\
&+ 8iE_{s,x}(111) \sin \xi \cos \eta \cos \zeta \\
(s/xy) &\rightarrow -4E_{s,xy}(110) \sin \xi \sin \eta - 8E_{s,xy}(111) \sin \xi \sin \eta \sin \zeta \\
(s/x^2 - y^2) &\rightarrow \sqrt{3}E_{s,3z^2-r^2}(001)(\cos \xi - \cos \eta) \\
&+ 2\sqrt{3}E_{s,3z^2-r^2}(110)(-\cos \xi \cos \zeta + \cos \zeta \cos \eta) \\
(s/3z^2 - r^2) &\rightarrow E_{s,3z^2-r^2}(001)(-\cos \xi \cos \eta + 2 \cos \zeta) - \\
&2E_{s,3z^2-r^2}(110)(-2 \cos \xi \cos \eta + \cos \xi \cos \zeta + \cos \eta \cos \xi) \\
(x, x) &\rightarrow E_{x,x}(000) + 2E_{x,x}(100) \cos \xi + 2E_{y,y}(100)(\cos \eta + \cos \zeta) \\
&+ 4E_{x,x}(110)(\cos \xi \cos \eta + \cos \xi \cos \zeta) + \\
&+ 4E_{x,x}(011) \cos \eta \cos \zeta \\
(x, y) &\rightarrow -4E_{x,y}(110) \sin \xi \sin \eta - 8E_{x,y}(111) \sin \xi \sin \eta \cos \zeta \\
(x, xy) &\rightarrow 2iE_{x,xy}(010) \sin \eta + 4iE_{x,xy}(110) \cos \xi \sin \eta + \\
&4iE_{x,xy}(011) \sin \eta \cos \zeta + 8iE_{x,xy}(111) \cos \xi \sin \eta \cos \zeta \\
(x/yz) &\rightarrow -8iE_{x,yz}(111) \sin \xi \sin \zeta \sin \xi \\
(x/x^2 - y^2) &\rightarrow \sqrt{3}iE_{z,3z^2-r^2}(001) \sin \xi + \\
&2\sqrt{3}iE_{z,3z^2-r^2}(011)(\sin \xi \cos \eta + \sin \xi \cos \zeta) + \\
&2iE_{z,x^2-y^2}(011)(\sin \xi \cos \eta - \sin \xi \cos \zeta) + \\
&8iE_{z,x^2-y^2}(111) \sin \xi \cos \eta \cos \zeta \\
(x/3z^2 - r^2) &\rightarrow -iE_{z,3z^2-r^2}(001) \sin \xi \\
&- 2iE_{z,3z^2-r^2}(011)(\sin \xi \cos \eta + \sin \xi \cos \zeta) \\
&+ 2iE_{z,x^2-y^2}(011)(\sin \xi \cos \eta - \sin \xi \cos \zeta) \\
&- (8/\sqrt{3})E_{z,x^2-y^2}(111) \sin \xi \cos \eta \cos \zeta \\
\\
(xy/xy) &\rightarrow E_{xy,xy}(000) + 2E_{xy,xy}(100)(\cos \xi + \cos \eta) + \\
&2E_{xy,xy}(001) \cos \zeta + 4E_{xy,xy}(110) \cos \xi \cos \eta + \\
&4E_{xy,xy}(011)(\cos \xi \cos \zeta + \cos \eta \cos \zeta) + \\
&8E_{xy,xy} \cos \xi \cos \eta \cos \zeta
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(xy/xz) &\rightarrow -4E_{xy,xz}(011) \sin \eta \sin \zeta - 8E_{xy,xz}(111) \cos \xi \sin \eta \sin \zeta \\
(xy/x^2 - y^2) &\rightarrow \text{cero} \\
(xy/3z^2 - r^2) &\rightarrow -4E_{yz,3z^2-r^2}(110) \sin \xi \sin \eta \\
&\quad -8E_{xy,3z^2-r^2}(111) \sin \xi \sin \eta \cos \zeta \\
(xy/x^2 - y^2) &\rightarrow 2\sqrt{3}E_{xy,3z^2-r^2}(110) \sin \xi \sin \zeta \\
&\quad +4\sqrt{3}E_{xy,3z^2-r^2} \sin \xi \cos \eta \sin \zeta \\
(xz/3z^2 - r^2) &\rightarrow 2E_{xy,3z^2-r^2}(110) \sin \xi \sin \zeta + 4E_{xy,3z^2-r^2} \sin \xi \cos \eta \sin \zeta \\
(x^2 - y^2/x^2 - y^2) &\rightarrow E_{3z^2-r^2,3z^2-r^2}(000) + \frac{3}{2}E_{3z^2-r^2,3z^2-r^2}(101)(\cos \xi + \cos \eta) \\
&\quad +2E_{x^2-y^2,x^2-y^2}(001)\left(\frac{1}{4} \cos \xi + \frac{1}{4} \cos \eta + \cos \zeta\right) \\
&\quad +3E_{3z^2-r^2,3z^2-r^2}(110)(\cos \xi \cos \zeta + \cos \eta \cos \zeta) \\
&\quad +4E_{x^2-y^2,x^2-y^2}(110)\left(\cos \xi \cos \eta + \frac{1}{4} \cos \xi \cos \zeta + \dots\right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{4} \cos \eta \cos \zeta\right) \\
&\quad +8E_{3z^2-r^2,3z^2-r^2}(111) \cos \xi \cos \eta \cos \zeta \\
(3z^2 - r^2/3z^2 - r^2) &\rightarrow E_{3z^2-r^2,3z^2-r^2}(000) + \\
&\quad +2E_{3z^2-r^2,3z^2-r^2}(001)\left(\frac{1}{4} \cos \xi + \frac{1}{4} \cos \eta + \cos \zeta\right) \\
&\quad +\frac{3}{2}E_{x^2-y^2,x^2-y^2}(001)(\cos \xi + \cos \eta) \\
&\quad +4E_{3z^2-r^2,3z^2-r^2}(110)\left(\cos \xi \cos \eta + \frac{1}{4} \cos \xi \cos \zeta + \dots\right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{4} \cos \eta \cos \zeta\right) \\
&\quad +3E_{x^2-y^2,x^2-y^2}(110)(\cos \xi \cos \zeta + \cos \eta \cos \zeta) \\
&\quad +8E_{3z^2-r^2,3z^2-r^2}(111) \cos \xi \cos \eta \cos \zeta \\
(x^2 - y^2/3z^2 - r^2) &\rightarrow \frac{1}{2}\sqrt{3}E_{3z^2-r^2,3z^2-r^2}(001)(-\cos \xi + \cos \eta) \\
&\quad -\frac{1}{2}\sqrt{3}E_{x^2-y^2,x^2-y^2}(001)(-\cos \xi + \cos \eta) \\
&\quad +\sqrt{3}E_{3z^2-r^2,3z^2-r^2}(110)(\cos \xi \cos \zeta - \cos \eta \cos \zeta) \\
&\quad -\sqrt{3}E_{x^2-y^2,x^2-y^2}(110)(\cos \xi \cos \zeta - \cos \eta \cos \zeta)
\end{aligned}$$

Tabla 3.4: Componentes de la matriz energía para cristales cúbicos simples en la aproximación de dos centros.

$$\begin{aligned}
(s/s) &: s_0 + 2(ss\sigma)_1 + (\cos \xi + \cos \eta + \cos \zeta) \\
&\quad + 4(ss\sigma)_2(\cos \xi \cos \eta + \cos \xi \cos \zeta + \cos \eta \cos \zeta)_1 \\
&\quad + 8(ss\sigma)_3(\cos \xi \cos \eta \cos \zeta) \\
(s/x) &: 2i(sp\sigma)_1 \sin \xi + 2\sqrt{2}i(sp\sigma)_2(\sin \xi \cos \eta + \sin \xi \cos \zeta) \\
&\quad + (8/\sqrt{3})i(sp\sigma)_3 \sin \xi \cos \eta \cos \zeta \\
(s/xy) &: -2\sqrt{3}(sp\sigma)_2 \sin \xi \sin \eta - (8/\sqrt{3})(sp\sigma)_3 \sin \xi \sin \eta \sin \zeta \\
(s/x^2 - y^2) &: \sqrt{3}(sd\sigma)_1(\cos \xi - \cos \eta) + \sqrt{3}(sd\sigma)_2(\cos \xi \cos \zeta - \cos \eta \cos \zeta) \\
(s/3z^2 - r^2) &: (sd\sigma)_1(-\cos \xi - \cos \eta + 2 \cos \zeta) + \\
&\quad (sd\sigma)_2(-2 \cos \xi \cos \eta + \cos \xi \cos \zeta + \cos \eta \cos \zeta) \\
(x/x) &: p_0 + 2(pp\sigma)_1 \cos \xi + 2(pp\pi)_1(\cos \eta + \cos \zeta) \\
&\quad + 2(pp\sigma)_2(\cos \xi \cos \eta + \cos \xi \cos \zeta) + \\
&\quad 2(pp\pi)_2(\cos \xi \cos \eta + \cos \xi \cos \zeta + 2 \cos \eta \cos \zeta) \\
&\quad + \left[ \frac{8}{3}(pp\sigma)_3 + \frac{16}{3}(pp\pi)_3 \right] \cos \xi \cos \eta \cos \zeta \\
(x/y) &: 2[(pp\sigma)_2 - (pp\pi)_2] \sin \xi \sin \eta \\
&\quad - \frac{8}{3} [(pp\sigma)_3 (pp\pi)_3] \sin \xi \sin \eta \cos \zeta \\
(x/y) &: 2[(pp\sigma)_2 - (pp\pi)_2] \sin \xi \sin \eta - \frac{8}{3} [(pp\sigma)_3 (pp\pi)_3] \sin \xi \sin \eta \cos \zeta \\
(x/xy) &: 2i(pd\pi)_1 \sin \eta + \sqrt{6}i(pd\sigma)_2 \cos \xi \sin \eta + 2\sqrt{2}i(pd\pi)_2 \sin \eta \cos \zeta \\
&\quad + \left[ \frac{8}{3}(pd\sigma)_3 + \frac{8}{3\sqrt{3}}(pd\pi)_3 \right] i \cos \xi \sin \eta \cos \zeta \\
(x/yz) &: \left[ -\frac{8}{3}(pd\sigma)_3 + \frac{16}{3\sqrt{3}}(pd\pi)_3 \right] i \sin \xi \sin \eta \sin \zeta \\
(x/x^2 - y^2) &: \sqrt{3}(pd\sigma)_1 \sin \xi - \left( \frac{3}{2} \right)^{1/2} (pd\sigma)_2 i \sin \xi \cos \zeta + \\
&\quad 2\sqrt{2}(pd\pi)_2 i \left[ \sin \xi \cos \eta + \frac{1}{2} \sin \xi \cos \zeta \right] + \\
&\quad \frac{8}{\sqrt{3}}(pd\pi)_3 i \sin \xi \cos \eta \cos \zeta \\
(x/3z^2 - r^2) &: -i(pd\sigma)_1 \sin \xi + \sqrt{2}(pd\sigma)_2 i \left[ \frac{\sin \xi \cos \eta -}{\frac{1}{2} \sin \xi \cos \zeta} \right] -
\end{aligned}$$



$$\sqrt{6}(pd\pi)_2 i \sin \xi \cos \zeta - \frac{8}{3}(pd\pi)_3 i \sin \xi \cos \eta \cos \zeta$$

$$\begin{aligned} (z/3z^2 - r^2) &: 2i(pd\sigma)_1 \sin \zeta + \left[ \frac{1}{\sqrt{2}} 8(pd\sigma)_2 + \sqrt{6}(pd\pi)_2 \right] \\ &\quad i [\cos \xi \sin \zeta + \cos \eta \sin \zeta] + \frac{16}{3}(pd\pi)_3 i \cos \xi \cos \eta \sin \zeta \\ (xy/xy) &: d_0 + 2(dd\pi)_1(\cos \xi + \cos \eta) + 2(dd\delta)_1 \cos \zeta + \\ &\quad 3(dd\sigma)_2 \cos \xi \cos \eta + 2(dd\pi)_2(\cos \xi \cos \zeta + \cos \eta \cos \zeta) + \\ &\quad (dd\delta)_2(\cos \xi \cos \eta + 2 \cos \xi \cos \zeta + 2 \cos \eta \cos \zeta) + \\ &\quad [(8/3)(dd\sigma)_3 + (16/9)(dd\pi)_3 + (32/9)(dd\delta)_3] \cos \xi \sin \eta \sin \zeta \\ (xy/xz) &: 2[-(dd\pi)_2 - (dd\delta)_2] \sin \eta \sin \zeta + \\ &\quad [(-8/3)(dd\sigma)_3 + (8/9)(dd\pi)_3 + (16/9)(dd\delta)_3] \cos \xi \sin \eta \sin \zeta \\ (xy/x^2 - y^2) &: \text{cero} \\ (xy/3z^2 - r^2) &: \sqrt{3}[(dd\sigma)_2 - (dd\delta)_2] \sin \xi \sin \eta + \\ &\quad \left(\frac{16}{3\sqrt{3}}\right) [(dd\pi)_3 - (dd\sigma)_3 \sin \xi \sin \eta \cos \zeta] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (xz/x^2 - y^2) &: -\frac{3}{2} [(dd\sigma)_2 - (dd\delta)_2] \sin \xi \sin \zeta \\ &\quad - (8/3) [(dd\pi)_3 - (dd\delta)_3] \sin \xi \cos \eta \sin \zeta \\ (xz/3z^2 - r^2) &: \frac{1}{2} \sqrt{3} [-(dd\sigma)_2 + (dd\delta)_2] \sin \xi \sin \zeta \\ &\quad - \left(\frac{8}{3\sqrt{3}}\right) [(dd\pi)_3 - (dd\delta)_3] \sin \xi \cos \eta \sin \zeta \\ (x^2 - y^2/x^2 - y^2) &: d_0 + \frac{3}{2}(dd\sigma)_1(\cos \xi + \cos \eta) + \\ &\quad (dd\delta)_1 \left(\frac{1}{2} \cos \xi + \frac{1}{2} \cos \eta + 2 \cos \zeta\right) + 4(dd\pi)_2 \cos \xi \cos \eta \\ &\quad + \left[ \frac{3}{4}(dd\sigma)_2 + (dd\pi)_2 + \frac{9}{4}(dd\delta)_2 \right] (\cos \xi \cos \zeta + \cos \eta \cos \zeta) \\ &\quad + \left[ \frac{16}{3}(dd\pi)_3 + (8/3)(dd\delta)_3 \right] \cos \xi \cos \eta \cos \zeta \\ (3z^2 - r^2/3z^2 - r^2) &: d_0 + (dd\sigma)_1 \left(\frac{1}{2} \cos \xi + \frac{1}{2} \cos \eta + 2 \cos \zeta\right) \\ &\quad + \frac{3}{2}(dd\delta)_1(\cos \xi + \cos \eta) + \\ &\quad (dd\sigma)_2(\cos \xi \cos \eta + \frac{1}{4} \cos \xi \cos \zeta + \frac{1}{4} \cos \eta \cos \zeta) \\ &\quad + 3(dd\pi)_2(\cos \xi \cos \zeta + \cos \eta \cos \zeta) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& +3(dd\delta)_2(\cos \xi \cos \eta + \frac{1}{4} \cos \xi \cos \zeta + \frac{1}{4} \cos \eta \cos \zeta) \\
& + [(16/3)(dd\pi)_3 + (8/3)(dd\delta)_3] \cos \xi \cos \eta \cos \zeta
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(x^2 - y^2/3z^2 - r^2) : & \frac{\sqrt{3}}{2} [-(dd\sigma)_1 + (dd\delta)_1] (\cos \xi - \cos \eta) + \\
& \left[ \frac{\sqrt{3}}{4} (dd\sigma)_2 - \sqrt{3} (dd\pi)_2 + (3/4)\sqrt{3} (dd\delta)_2 \right] \\
& (\cos \xi \cos \zeta - \cos \eta \cos \zeta)
\end{aligned}$$

# Capítulo 4

## LA TEORÍA S.G.F.M.

La teoría del acoplamiento de las funciones de Green (S.G.F.M. por sus siglas en inglés) es una alternativa al tratamiento de sistemas cristalinos inherentemente discretos, tales sistemas tradicionalmente son tratados por el cálculo diferencial.

La Física del Estado Sólido se interesa, entre muchos otros, en problemas relacionados con superficies o con interfaces y muchos de ellos pueden ser expresados concibiéndolos como tales. Por ejemplo pueden plantearse problemas como los siguientes:

1. Superficie
2. Interface A-B
3. Sistemas estructurados A-B-C:
  - (a) Capa B sobre sustrato C con A = vacío
  - (b) A = C ( pozo cuántico electrónico)
  - (c) Estructura tipo sandwich
  - (d) Superredes ...A-B-A-B-A-B...

Así, las interfaces plantean el problema de acoplamiento entre dos medios. A tal problema cuando es formulado en términos del cálculo diferencial, se imponen como condiciones a la frontera la continuidad de las funciones y sus derivadas; sin embargo en este apartado se propondrá el tratamiento de estos sistemas mediante la teoría SGFM como una alternativa de trabajo para los sistemas discretos.

### **Introducción al formalismo de las Capas Principales.**

Para introducir el concepto de capas principales consideraremos una estructura periódica infinita, figura 4.1. Eligiendo un plano atómico como referencia, nombrándolo  $n$ -ésimo y último plano atómico de alguna capa principal tendremos hacia arriba y abajo los planos  $n \pm 1$ ,  $n \pm 2$ ,  $n \pm 3$ , etc.

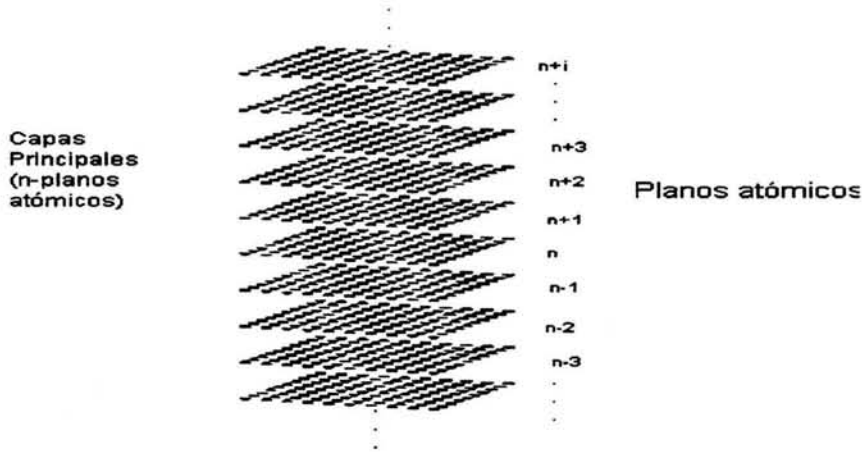


Figura 4.1: Definición de Capa Principal

López -Sancho et al. [31, 32] definen una capa principal: como el conjunto mínimo de planos atómicos tal que la interacción a nivel de capas principales resulta sólo a nivel de primeros vecinos, así, el alcance de la interacción define el número de planos atómicos que contiene una capa principal.

Supongamos que todos y cada uno de los sitios del cristal están caracterizados por una superposición de  $m$  orbitales atómicos pertenecientes a una base conveniente [30]. Es evidente que en el Hamiltoniano del sistema deben aparecer hasta el orden de vecindad  $r$ , definido para el sistema, todas las interacciones interatómicas posibles. Debido a la periodicidad del sistema basta considerar las interacciones entre dos capas principales.

Se define  $h_{i,j}$  como el conjunto de todas las interacciones atómicas hasta el orden de vecindad  $r$  entre un átomo situado en el plano  $i$  y los situados en el plano  $j$  (figura 4.2). En el esquema de capas principales, todas las interacciones posibles se pueden clasificar en un arreglo matricial, como el siguiente:

$$h_{i,j} = \begin{pmatrix} (s/s) & (s/x) & \dots & (s/3z^2 - r^2) \\ (x/s) & (x/x) & \dots & (x/3z^2 - r^2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ (3z^2 - r^2/s) & (3z^2 - r^2/x) & \dots & (3z^2 - r^2/3z^2 - r^2) \end{pmatrix}$$

Recordando que los sitios del cristal están descritos, como ya se mencionó, por una combinación lineal de  $(m)$  orbitales atómicos  $\phi_i (i \leq m)$ . Así por ejemplo, la

$h_{i,j}$  planteada es una combinación de un orbital  $s$ , tres orbitales  $p$  ( $p_x, p_y, p_z$ ) y cinco orbitales  $d$  ( $d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}, x^2 - y^2, 3z^2 - r^2$ ).

De tal forma que el Hamiltoniano total  $H$  resulta una supermatriz de dos por dos:

$$\begin{bmatrix} H_{00} & H_{01} \\ H_{10} & H_{11} \end{bmatrix}$$

Aquí por ejemplo,  $H_{00}$  describe las interacciones de la capa principal cero consigo misma, mientras que la  $H_{01}$  contiene todas las interacciones de la capa principal cero con la capa principal vecina denotada por el subíndice 1, etc., a su vez  $H_{00}, H_{01}, H_{10}, H_{11}$  son super matrices de  $n \times n$ , ( $n$  es el número de capas atómicas que contiene cada capa principal) las cuales describen las interacciones a nivel de capas principales y cuyos elementos  $h_{ij}$  describen la interacción a nivel de planos atómicos ya descritos. Así:

$$H_{00} = \begin{pmatrix} h_{00} & \cdots & h_{0,-n+1} \\ h_{-1,0} & \cdots & h_{-1,-n+1} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ h_{-n+1,0} & \cdots & h_{-n+1,-n+1} \end{pmatrix}$$

$$H_{01} = \begin{pmatrix} h_{0,-n} & \cdots & h_{0,-2n+1} \\ h_{-1,-n} & \cdots & h_{-1,-2n+1} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ h_{-n+1,-n} & \cdots & h_{-n+1,-2n+1} \end{pmatrix}$$

$$H_{10} = \begin{pmatrix} h_{-n,0} & \cdots & h_{-n,-n+1} \\ h_{-n-1,0} & \cdots & h_{-n-1,-n+1} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ h_{-2n+1,0} & \cdots & h_{-2n+1,-n+1} \end{pmatrix}$$

$$H_{11} = \begin{pmatrix} h_{-n,-n} & \cdots & h_{-n,-2n+1} \\ h_{-n-1,-n} & \cdots & h_{-n-1,-2n+1} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ h_{-2n+1,-n} & \cdots & h_{-2n+1,-2n+1} \end{pmatrix}$$

Ahora bien, en este punto es conveniente desarrollar la teoría S.G.F.M. utilizando el lenguaje previamente definido.

Como se verá mas tarde resultará conveniente hacer algunas consideraciones utilizando los postulados hechos para el sistema, con el objeto de simplificar el cálculo de las supermatrices.

### Funciones de Green de superficie y volumen.

Una vez establecido el Hamiltoniano del sistema entonces la función de Green se define por:

$$(w - H)G = I \quad (4.1)$$

donde:

$w$ : Eigenvalor de la energía.

$I$ : Matriz unidad.

Se utilizará la descripción de capas principales adoptada en el apartado anterior.

Considerando que se conserva la periodicidad en el volumen paralela a la interface, entonces resulta  $k_{\parallel}$  un buen número cuántico, a si para cada  $k_{\parallel}$  el problema de interface se reduce a uno unidimensional en la dirección ( $z$ ) perpendicular a la superficie. Para tal caso se construyen orbitales de Bloch para cada orbital atómico  $\phi_{\alpha}$  sobre cualquier plano atómico.

Considerando  $m$  orbitales por átomo y suponiendo que cada capa principal contiene  $l$  planos atómicos, entonces el estado  $|n\rangle$  correspondiente a la  $n$ -ésima capa principal, pudiéndose escribir como un vector columna de estados de Bloch:

$$|n\rangle = \Psi_n(k_{\parallel}) = \begin{bmatrix} \phi_n^{11}(k_{\parallel}) \\ \vdots \\ \phi_n^{\lambda\alpha}(k_{\parallel}) \\ \vdots \\ \phi_n^{lm}(k_{\parallel}) \end{bmatrix} \quad (4.2)$$

donde:

$$\phi_n^{\lambda\alpha}(k_{\parallel}) = \frac{1}{\sqrt{N_{\parallel}}} \sum_{R_{\parallel}} \exp(ik_{\parallel} \cdot R_{\parallel}) \phi_n^{\lambda\alpha}(R_{\parallel}) \quad (4.3)$$

$N_{\parallel}$  y  $R_{\parallel}$  denotan el número de átomos y vectores de la red de un plano atómico respectivamente.

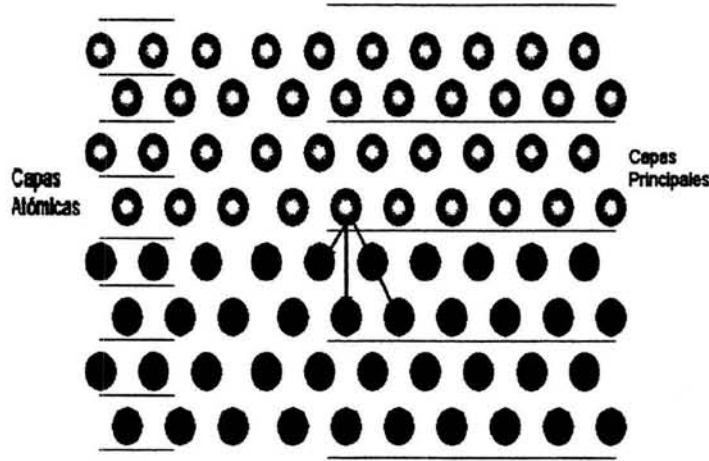


Figura 4.2: Sólido bidimensional, mostrando el concepto de capa principal y atómica. Si se asume que una capa principal contiene 2 capas atómicas se observará que la interacción a nivel atómica a terceros vecinos equivale a la interacción a primeros vecinos a nivel de capas principales

Considerando un elemento de matriz de la ecuación (4.1) tal como el  $(n, m)$  en el espacio de Hilbert generado por el conjunto de funciones  $|n\rangle$ , se obtiene:

$$\langle n | (w - H)G | m \rangle = \langle n | m \rangle = \delta_{nm} \quad (4.4)$$

Insertando en esta ecuación la matriz unidad  $|i\rangle \langle i|$  tendremos:

$$\sum_i \langle n | (w - H) | i \rangle \langle i | G | m \rangle = \delta_{nm} \quad (4.5)$$

o bien puede escribirse:

$$\begin{aligned} \langle n | (w - H) | i \rangle &= (wI - H)_{ni} \\ \langle i | G | m \rangle &= G_{im} \end{aligned}$$

Por lo tanto:

$$(w - H)_{ni} G_{im} = \delta_{nm} \quad (4.6)$$

No olvidar que  $w$  es una matriz diagonal puesto que  $w = wI$ , es decir:

$$\begin{bmatrix} w & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & w & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & w & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & w & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & w \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H_{11} & H_{12} & H_{13} & H_{14} & \dots \\ H_{21} & H_{22} & H_{23} & H_{24} & \dots \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} & H_{34} & \dots \\ H_{41} & H_{42} & H_{43} & H_{44} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \dots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} w - H_{11} & -H_{12} & -H_{13} & -H_{14} & \dots \\ -H_{21} & w - H_{22} & -H_{23} & -H_{24} & \dots \\ -H_{31} & -H_{32} & w - H_{33} & -H_{34} & \dots \\ -H_{41} & -H_{42} & -H_{43} & w - H_{44} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \dots \end{bmatrix} \quad (4.7)$$

En este punto se plantea sobre el sistema el siguiente postulado físico:  
*Se asumen las interacciones atómicas sólo hasta terceros vecinos.*

Asumiendo entonces que este método considera que sólo hay interacciones entre vecinos más cercanos entre capas principales figura 4.2, la suma sobre  $i$  de la ecuación 4.6 se reduce a la suma sobre  $i = n - 1, n, n + 1$  que aunado a que  $w$  es una matriz diagonal, se obtiene como resultado:

$$-H_{n,n-1}G_{n-1,m} + (wI - H)_{n,n}G_{n,m} - H_{n,n+1}G_{n+1,m} = \delta_{nm} \quad (4.8)$$

Los elementos  $H_{nm}$ , del Hamiltoniano que aparecen en la última ecuación son supermatrices  $l \times l$ , siendo sus elementos matrices  $m \times m$  ( $l$  es el número de planos atómicos de cada capa principal y  $m$  el número de orbitales atómicos asociados a cada sitio del cristal). Por ejemplo, si se asume que hay dos planos atómicos por cada capa principal,  $H_{01}$  sería una supermatriz de  $2 \times 2$ .

$$H_{01} = \begin{pmatrix} h_{0-2} & h_{0-3} \\ h_{-1-2} & h_{-1-3} \end{pmatrix}$$

Los renglones se marcan con índices de la capa principal 0 (la cual contiene los planos atómicos 0 y -1), las columnas están indexadas con la primera capa principal (capas atómicas -2 y -3). Marcándose las capas principales con números positivos y las capas atómicas con números negativos.

Adoptando una superficie ideal no reconstruida y en tal caso  $H_{00} = H_{11} = \dots = H_{nn}$  y  $H_{01} = H_{12} = \text{etc.}$  También  $h_{0-2} = h_{-1-3}$  y  $h_{-1-2} = h_{0-1}$ .



Tomando la selección de una superficie ideal:  $n = m = 0$  y además  $H_{0-1} = 0$ , esto último es equivalente a considerar que se eliminan las capas principales -1, -2, ... etc. quedando una superficie libre, se tiene:

$$(wI - H)_{00}G_{00} = 1 + H_{01}G_{10} \quad (4.9)$$

Se definen ahora las matrices de transferencia T y  $\tilde{T}$

$$\begin{aligned} G_{10} &= TG_{00} \\ G_{n0} &= T^n G_{00} \\ G_{n+1,m} &= TG_{n,m} \end{aligned} \quad (4.10)$$

$$\begin{aligned} G_{01} &= \tilde{T}G_{00} \\ G_{0n} &= \tilde{T}^n G_{00} \\ G_{n,m+1} &= \tilde{T}G_{n,m} \end{aligned} \quad (4.11)$$

Las matrices de transferencia se calculan posteriormente. Definiendo ahora la función de Green de Superficie como:  $G_s = G_{00}$ , e invirtiendo la ecuación (4.9) obtenemos:

$$G_s^{-1} = wI - H_{00} H_{10}T \quad (4.12)$$

Elijiendo ahora  $m = n$ , definiendo la función de Green de volumen proyectada en una capa principal por  $G_b = G_{nn}$  y usando (4.11) y (4.12) en (4.8) se obtiene:

$$G_b^{-1} = G_s^{-1} - H_{01}^\dagger \tilde{T} \quad (4.13)$$

La función de Green proyectada en la capa principal enésima desde la superficie es:

$$G_{nn} = G_b + \tilde{T}^n (G_s - G_b) \tilde{S}^n \quad (4.14)$$

donde las matrices de transferencia S y  $\tilde{S}$  están definidas por:

$$G_{k+1,p} = G_{kp}S \quad (k \geq p \geq 0) \quad (4.15)$$

$$G_{i,j+1} = G_{ij}\tilde{S} \quad (j \geq i \geq 0) \quad (4.16)$$

donde las matrices de transferencia  $T$ ,  $\tilde{T}$ ,  $S$  y  $\tilde{S}$  posteriormente se calcularán y están definidas por:

$$T = t_0 + \tilde{t}_0 t_1 + \cdots + \tilde{t}_0 \tilde{t}_1 \cdots \tilde{t}_{n-1} t_n + \cdots \quad (4.17)$$

$$\tilde{T} = \tilde{t}_0 + t_0 \tilde{t}_1 + \cdots + t_0 t_1 \cdots t_{n-1} \tilde{t}_n + \cdots$$

$$S = s_0 + s_1 \tilde{s}_0 + \cdots + s_n \tilde{s}_{n-1} \cdots \tilde{s}_1 \tilde{s}_0 + \cdots$$

$$\tilde{S} = \tilde{s}_0 + \tilde{s}_1 s_0 + \cdots + \tilde{s}_n s_{n-1} \cdots s_1 s_0 + \cdots \quad (4.18)$$

donde:

$$t_0 = (w - H_{00})^{-1} H_{01}^\dagger$$

$$t_i = M_{i-1} t_{i-1}^2$$

$$\tilde{t}_0 = (w - H_{00})^{-1} H_{01}$$

$$\tilde{t}_i = M_{i-1} \tilde{t}_{i-1}^2$$

$$\text{con : } M_{i-1} = (1 - t_{i-1} \tilde{t}_{i-1} - \tilde{t}_{i-1} t_{i-1})^{-1}$$

$$s_0 = H_{01}^\dagger (w - H_{00})^{-1}$$

$$s_i = s_{i-1}^2 N_{i-1}$$

$$\tilde{s}_0 = H_{01} (w - H_{00})^{-1}$$

$$\tilde{s}_i = \tilde{s}_{i-1}^2 N_{i-1}$$

$$\text{con } N_{i-1} = (1 - s_{i-1} \tilde{s}_{i-1} - \tilde{s}_{i-1} s_{i-1})^{-1}$$

El  $i$ -ésimo término de la relación (4.18) es del orden  $2^{i+1} - 1$  en  $H_{01}$  y tiende rápidamente a cero, obteniéndose así una buena aproximación para las matrices de transferencia. Una vez calculadas las matrices de transferencia, es directo obtener  $G_s$ ,  $G_b$  y  $G_{nm}$  con las formulas anteriores.

### Cálculo de las matrices de transferencia.

En la obtención de las matrices de transferencia  $T$  y  $\tilde{T}$  se utiliza el algoritmo de *M.P. López-Sancho et.al* [31].

Si a partir de (4.8) se fija  $m = 0$  y se toma sucesivamente  $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ , se obtiene, respectivamente, la siguiente sucesión de ecuaciones:

$$(wI - H)_{00}G_{00} = 1 + H_{01}G_{10} \quad (4.19)$$

$$(wI - H)_{11}G_{10} = H_{0-1}G_{0,0} + H_{01}G_{10}$$

$$(wI - H)_{22}G_{20} = H_{21}G_{1,0} + H_{23}G_{30}$$

$$\vdots = \vdots$$

$$(wI - H)_{nn}G_{n0} = H_{n,n-1}G_{n-1,0} + H_{n,n+1}G_{n+1,0} \quad (4.20)$$

adoptando el concepto de superficie ideal, tal como se mencionó antes:

$$H_{00} = H_{11} = \dots$$

$$H_{01} = H_{12} = \dots \quad (4.21)$$

así la sucesión de ecuaciones (4.20) se transforma en:

$$(wI - H_{00})G_{00} = 1 + H_{01}G_{10}$$

$$(w - H_{00})G_{10} = H_{0,1}^\dagger G_{00} + H_{01}G_{20}$$

$$(w - H_{00})G_{20} = H_{0,1}^\dagger G_{10} + H_{01}G_{30}$$

$$\vdots = \vdots$$

$$(wI - H_{00})G_{10} = H_{0,1}^\dagger G_{n-1,0} + H_{01}G_{n+1,0} \quad (4.22)$$

se observa inmediatamente que:

$$G_{n,0} = (w - H_{00})^{-1}(H_{0,1}^\dagger G_{n-1,0} + H_{01}G_{n+1,0}) \quad (4.23)$$

o bien:

$$G_{n0} = t_0 G_{n-1,0} + \tilde{t}_0 G_{n+1,0} \quad (4.24)$$

donde:

$$t_0 = (w - H_{00})^{-1} H_{0,1}^\dagger$$

$$\tilde{t}_0 = (w - H_{00})^{-1} H_{0,1} \quad (4.25)$$

Haciendo respectivamente  $n = n - 1$  y  $n = n + 1$ , la ecuación (4.24) se puede reescribir como:

$$G_{n-1,0} = t_0 G_{n-2,0} + \tilde{t}_0 G_{n,0} \quad (4.26)$$

y

$$G_{n+1,0} = t_0 G_{n,0} + \tilde{t}_0 G_{n+2,0} \quad (4.27)$$

Sustituyendo estas expresiones en (4.24) resulta:

$$G_{n0} = t_0(t_0 G_{n-2,0} + \tilde{t}_0 G_{n,0}) + t_0(t_0 G_{n,0} + \tilde{t}_0 G_{n+2,0}) \quad (4.28)$$

que reordenando es:

$$\begin{aligned} (1 - t_0 \tilde{t}_0 - \tilde{t}_0 t_0) G_{n0} &= t_0^2 G_{n-2,0} + \tilde{t}_0^2 G_{n+2,0} \\ G_{n0} &= t_1 G_{n-2,0} + \tilde{t}_1 G_{n+2,0} \end{aligned} \quad (4.29)$$

Así para  $n \geq 2$  y en donde se define:

$$t_1 = (1 - t_0 \tilde{t}_0 - \tilde{t}_0 t_0)^{-1} t_0^2 \quad (4.30)$$

$$\tilde{t}_1 = (1 - t_0 \tilde{t}_0 - \tilde{t}_0 t_0)^{-1} \tilde{t}_0^2 \quad (4.31)$$

A partir de la ecuación (4.29) se repite el análisis empleado en la ecuación (4.24), obteniendo:

$$G_{n0} = t_2 G_{n-4,0} + \tilde{t}_1 G_{n+4,0} \quad (4.32)$$

donde:

$$t_2 = (1 - t_1 \tilde{t}_1 - \tilde{t}_1 t_1)^{-1} t_1^2 \quad (4.33)$$

$$\tilde{t}_2 = (1 - t_1 \tilde{t}_1 - \tilde{t}_1 t_1)^{-1} \tilde{t}_1^2 \quad (4.34)$$

Al repetir  $n$  veces el argumento se obtiene:

$$G_{n,0} = t_2 G_{n-2^i,0} + \tilde{t}_1 G_{n+2^i,0} \quad (4.35)$$

que para un  $n \geq 2^i$  y en la cual:

$$t_i = (1 - t_{i-1} \tilde{t}_{i-1} - \tilde{t}_{i-1} t_{i-1})^{-1} t_{i-1}^2 \quad (4.36)$$

$$\tilde{t}_{i-1} = (1 - t_{i-1} \tilde{t}_{i-1} - \tilde{t}_{i-1} t_{i-1})^{-1} \tilde{t}_{i-1}^2$$

Si en (4.35) se elige  $n = 2^i$  se obtiene:

$$\begin{aligned}
 G_{10} &= t_{00}G_{00} + \tilde{t}_0G_{20} \\
 G_{20} &= t_1G_{00} + \tilde{t}_1G_{40} \\
 &\vdots = \vdots \\
 G_{2^n,0} &= t_nG_{00} + \tilde{t}_nG_{2^{n+1},0}
 \end{aligned} \tag{4.37}$$

Realizando sustituciones sucesivas resulta:

$$G_{10} = t_0G_{00} + \tilde{t}_0G_{20} \tag{4.38}$$

$$\begin{aligned}
 &= t_0G_{00} + \tilde{t}_0(t_1G_{00} + \tilde{t}_1G_{40}) \\
 &= (t_0 + \tilde{t}_0t_1)G_{00} + \tilde{t}_1G_{40} \\
 &= (t_0 + \tilde{t}_0t_1 + \tilde{t}_0\tilde{t}_1t_2)G_{00} + \tilde{t}_2G_{80}
 \end{aligned} \tag{4.39}$$

$$\begin{aligned}
 &\vdots = \vdots \\
 &= (t_0 + \tilde{t}_0t_1 + \dots + \tilde{t}_0\tilde{t}_1\dots\tilde{t}_{n-1}t_n)G_{80} + \tilde{t}_nG_{2^{n+1},0}
 \end{aligned} \tag{4.40}$$

siguiendo el proceso hasta la condición:  $t_{n+1}, \tilde{t}_{n+1} < \epsilon$  ( $\epsilon$  se elige arbitrariamente, tan pequeña como se desee), obteniendo:

$$G_{2^{n+1},0} = 0 \tag{4.41}$$

$$G_{2^n,0} = t_nG_{00} \tag{4.42}$$

Comparando la última ecuación de (4.40) con la primera de las ecuaciones (4.11) resulta:

$$T = t_0 + \tilde{t}_0t_1 + \dots + \tilde{t}_0\tilde{t}_1\dots\tilde{t}_{n-1}t_n + \dots \tag{4.43}$$

con

$$t_n = T^{2^n} \tag{4.44}$$

Análogamente, para  $\tilde{T}$  se obtiene:

$$\tilde{T} = \tilde{t}_0 + t_0\tilde{t}_1 + \dots + t_0t_1\dots t_{n-1}\tilde{t}_n + \dots \tag{4.45}$$

### Función de Green de la interface:

Consideremos ahora una interface entre dos medios con una geometría arbitraria (figura 4.3), asumiendo conocidas las funciones de Green de ambos medios  $G_A$  y  $G_B$ . El Hamiltoniano del sistema  $H_s$  describe a los átomos del medio A, B y el acoplamiento através de la interface.

El espacio de Hilbert de las funciones de onda y sus subespacios, relevantes al sistema, tienen una equivalencia uno a uno con el espacio físico real del mismo, se expresará con la notación siguiente:

$P_A$  : Subespacio generado por las funciones de todos los átomos del medio A, incluida la superficie, así como el proyector correspondiente.

$P_B$  : Subespacio generado por las funciones de todos los átomos del medio B y al proyector correspondiente.

$I = P_A + P_B$ : Unidad en el espacio de Hilbert generado por todas las funciones de todo el sistema.

$\mathcal{I}$ : Interface (contiene a todos los átomos de los dos medios que son afectados por la creación de la interface), así como el proyector y a la unidad del subespacio correspondiente.

$\mathcal{I}_A$  : Subespacio de  $\mathcal{I}$  que contiene únicamente átomos del medio A.

$\mathcal{I}_B$  : Subespacio de  $\mathcal{I}$  que contiene únicamente átomos del medio B.  
Se satisface que:

$$\mathcal{I} = \mathcal{I}_A + \mathcal{I}_B \quad (4.46)$$

Se introduce ahora la notación de objetos de interface como objetos que sólo existen dentro del espacio  $\mathcal{I}$ . Tales objetos pueden ser definidos de manera exclusiva para la interface, o bien, a partir de un objeto de volumen  $\mathcal{O}$ , que existe en un dominio más extendido y que luego es proyectado al subespacio  $\mathcal{I}$ . Cualquier álgebra realizada con objetos de interface debe ser hecha en el espacio  $\mathcal{I}$ , en el cual están definidos. Se definen el objeto de interface  $\mathcal{O}$  y su inverso  $\mathcal{O}^{-1}$  por:

$$\mathcal{O} \equiv \mathcal{I}\mathcal{O}\mathcal{I} \quad (4.47)$$

$$\mathcal{O} \equiv \mathcal{I}\mathcal{O}\mathcal{I}$$

$$\mathcal{O}^{-1} \equiv \mathcal{I}\mathcal{O}^{-1}\mathcal{I}$$

$$\mathcal{O}\mathcal{O}^{-1} \equiv \mathcal{I} \quad (4.48)$$

Resulta conveniente recordar que en el álgebra de proyectores que se usará, el producto de dos proyectores da como resultado el proyector del subespacio intersección, por ejemplo:

$$\begin{aligned} \mathcal{I}P_A &= \mathcal{I}_A \\ \mathcal{I}_A P_A &= \mathcal{I}_A \dots \text{etc} \end{aligned}$$

Utilizando el lenguaje anterior ya es posible comenzar el análisis de la interface.

El Hamiltoniano del sistema  $H_s$  se expresa como:

$$H_s = P_A H_A^S P_A + P_B H_B^S P_B + P_A H^X P_B + P_B H^X P_A$$

Donde los términos  $P_A H_A^S P_A$  y  $P_B H_B^S P_B$  pueden desviarse del valor correspondiente al cristal perfecto y completo  $P_A H_A^0 P_A$ ,  $P_B H_B^0 P_B$ , por alguna *perturbación superficial*  $\mathcal{I}_A \Delta H_A \mathcal{I}_A$ ,  $\mathcal{I}_B \Delta H_B \mathcal{I}_B$  las cuales por definición se localizan dentro del subespacio  $\mathcal{I}_A$  e  $\mathcal{I}_B$  respectivamente.

$$H_s = P_A H_A^0 P_A + P_B H_B^0 P_B + \mathcal{I}_A \Delta H_A \mathcal{I}_A + \mathcal{I}_B \Delta H_B \mathcal{I}_B + \mathcal{I}_A H^X \mathcal{I}_B + \mathcal{I}_B H^X \mathcal{I}_A$$

Los términos cruzados  $\mathcal{I}_A H^X \mathcal{I}_B$ ,  $\mathcal{I}_B H^X \mathcal{I}_A$ ; acoplan átomos  $\mathcal{I}_A/\mathcal{I}_B$  con átomos  $\mathcal{I}_B/\mathcal{I}_A$ .

Una parte importante del análisis se puede realizar sin referencia a un sistema particular, pero antes se hace necesario enfatizar que objetos como  $H_A$  y  $G_A$  están definidos sólo para átomos del medio A.

El problema en fin, consiste en encontrar la función de Green  $G_s$  de la ecuación:

$$(\omega - H_s)G_s = P_A + P_B \quad (4.49)$$

asumiendo  $G_A$  y  $G_B$  conocidas.

$G_s$  puede escribirse como:

$$P_B G_s P_B = P_B G_B P_B + P_B G_B R G_B P_B \quad (4.50)$$

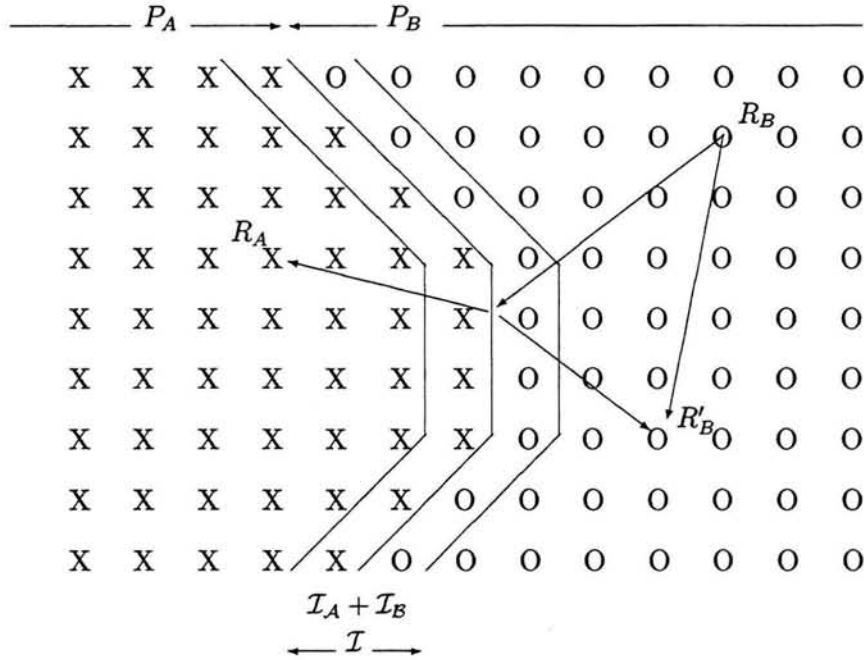


Figura 4.3: Análisis de dispersión de la interface con geometría arbitraria de un sistema discreto

Para una perturbación propagandose desde un átomo  $\mathbf{R}_B$  en el subespacio de  $P_B$  a otro situado en  $\mathbf{R}'_B$  en el mismo dominio y como:

$$P_A G_s P_B = P_A G_A T G_B P_B \quad (4.51)$$

si la propagación es desde el sitio  $R_B$  a un sitio  $R'_A$  del medio A. En las mismas expresiones anteriores aparecen los objetos  $\mathcal{R}$  y  $\mathcal{T}$  que son exclusivos de la interfaz y representan algo como la reflexión y la transmisión respectivamente.

Los objetos de interfaz son definidos explícitamente, o también pueden expresarse como proyecciones de objetos de volumen, de tal forma que se debe seguir al pie de la letra la regla sobre la noción de objetos de interfaz como objetos que sólo existen dentro del espacio  $\mathcal{I}$  establecido anteriormente en el párrafo siguiente a la ecuación (4.46).

Cosiderando en principio a:

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_A &= \mathcal{I}_A G_A \mathcal{I}_A \\ \mathcal{G}_A^{-1} \mathcal{G}_A &= \mathcal{I}_A \end{aligned}$$



ya que  $\mathcal{I}_A$  es el espacio natural de  $\mathcal{G}_A$ , en el cual se debe realizar toda el álgebra que involucre a  $\mathcal{G}_A$ . En alguna representación explícita,  $\mathcal{G}_A$  y  $\mathcal{G}_A^{-1}$  son en general matrices de forma tal que cuando se usan en el análisis de interface A/B, se transforman en supermatrices de  $2 \times 2$  con A y B como índices para los super-renglones (o columnas). En el formato  $2 \times 2$   $\mathcal{G}_A$  y  $\mathcal{G}_A^{-1}$  aparecen como:

$$\mathcal{G}_A = \begin{pmatrix} \mathcal{I}_A \mathcal{G}_A \mathcal{I}_A & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathcal{G}_A & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.52)$$

$$\mathcal{G}_A^{-1} = \begin{pmatrix} \mathcal{I}_A \mathcal{G}_A^{-1} \mathcal{I}_A & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathcal{G}_A^{-1} & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.53)$$

Se obtienen expresiones similares para B. Por las mismas razones en el formato de las supermatrices  $2 \times 2$ ,  $\mathcal{R}$  y  $\mathcal{T}$  tienen la forma:

$$\mathcal{R} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \mathcal{R} \end{pmatrix}, \mathcal{T} = \begin{pmatrix} 0 & \mathcal{T} \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.54)$$

Se puede observar que el único elemento no nulo de la supermatriz asociada a  $\mathcal{R}$  es  $\mathcal{I}_B \mathcal{R} \mathcal{I}_B$ , mientras que para  $\mathcal{T}$  es  $\mathcal{I}_A \mathcal{T} \mathcal{I}_B$ , sin embargo cuando algún objeto es representado en el superformato  $2 \times 2$  y se escribe  $\mathcal{I} \mathcal{R} \mathcal{I}$  e  $\mathcal{I} \mathcal{T} \mathcal{I}$  se sobre entienden las expresiones anteriores. Cualquier objeto de la interface que aparezca en el análisis puede concebirse multiplicando a la derecha e izquierda por el factor  $\mathcal{I}$  de acuerdo con las reglas anteriores, aunque no se puede generalizar, así por ejemplo para el término  $G_B \mathcal{R} G_B$  es suficiente indicar que los términos de G que entran en esta expresión son realmente  $G_B \mathcal{I} \mathcal{R} \mathcal{I} G_B$  donde debe recordarse las expresiones (4.53) y (4.54). Finalmente, para cada una de las fórmulas anteriores, a partir de (4.50) existe una fórmula dual, con A intercambiada por B, junto con los cambios correspondientes de posición en el formato de las supermatrices  $2 \times 2$ .

Aclarado esto el análisis es directo:

Se toma la proyección de (4.50) sobre el subespacio  $\mathcal{I}_B$ , obteniéndose sucesivamente:

$$\begin{aligned} \mathcal{I}_B P_B G_S P_B \mathcal{I}_B &= \mathcal{I}_B P_B G_B P_B \mathcal{I}_B + \mathcal{I}_B P_B G_B \mathcal{R} G_B P_B \mathcal{I}_B \\ \mathcal{I}_B G_S \mathcal{I}_B &= \mathcal{I}_B G_B \mathcal{I}_B + \mathcal{I}_B G_B \mathcal{I}_B \mathcal{R} \mathcal{I}_B G_B \mathcal{I}_B \\ \mathcal{G}_S &= \mathcal{G}_B + \mathcal{G}_B \mathcal{R} \mathcal{G}_B \end{aligned}$$

invirtiendo:

$$\mathcal{R} = \mathcal{G}_B^{-1} (\mathcal{G}_S - \mathcal{G}_B) \mathcal{G}_B^{-1}. \quad (4.55)$$

Análogamente proyectando (4.51):

$$\begin{aligned} \mathcal{I}_A P_A \mathcal{G}_S P_B \mathcal{I}_B &= \mathcal{I}_A P_A \mathcal{G}_A \mathcal{T} \mathcal{G}_B P_B \mathcal{I}_B \\ \mathcal{I}_A \mathcal{G}_S \mathcal{I}_B &= \mathcal{I}_A \mathcal{G}_A \mathcal{I}_A \mathcal{T} \mathcal{I}_B \mathcal{G}_B \mathcal{I}_B \\ \mathcal{G}_S &= \mathcal{G}_A \mathcal{T} \mathcal{G}_B \end{aligned} \quad (4.56)$$

invirtiendo:

$$\mathcal{T} = \mathcal{G}_A^{-1} \mathcal{G}_S \mathcal{G}_B^{-1} \quad (4.57)$$

Sustituyendo las expresiones (4.55) y (4.57) en (4.50) y (4.51), se obtiene:

$$P_B \mathcal{G}_S P_B = P_B \mathcal{G}_B P_B + P_B \mathcal{G}_B \mathcal{G}_B^{-1} (\mathcal{G}_S - \mathcal{G}_B) \mathcal{G}_B^{-1} \mathcal{G}_B P_B \quad (4.58)$$

$$P_A \mathcal{G}_S P_B = P_A \mathcal{G}_A \mathcal{G}_A^{-1} \mathcal{G}_S \mathcal{G}_B^{-1} \mathcal{G}_B P_B \quad (4.59)$$

De tal forma que si se conoce la proyección de interface  $\mathcal{G}_S$  las funciones intercambiadas para A y B muestran que la función de Green  $\mathcal{G}_S$  de todo el sistema A-B esta completamente determinada; siendo el significado físico el que en el pequeño subespacio  $\mathcal{I}$  se puede describir en detalle la física del sistema. En la practica basta con determinar  $\mathcal{G}_S$  y a partir de ella se pueden escribir las fórmulas necesarias para determinar las propiedades físicas de interés.

Usando la expresión para (4.55) a (4.59) se puede probar fácilmente que las amplitudes de transmisión y de reflexión son respectivamente:

$$f_T = \mathcal{G}_A \mathcal{T} = \mathcal{I}_A \mathcal{G}_S \mathcal{G}_B^{-1} \quad (4.60)$$

$$f_R = \mathcal{G}_B \mathcal{R} = \mathcal{I}_B (\mathcal{G}_S - \mathcal{G}_B) \mathcal{G}_B^{-1} \quad (4.61)$$

Por ejemplo, la ecuación secular para los estados de acoplamiento de la interface propiamente dichos, se determinan por la condición:

$$Det \|\mathcal{G}_S^{-1}\| = 0 \quad (4.62)$$

La densidad de los estados se puede obtener de la traza de  $Im \mathcal{G}_S$  de acuerdo a la formula estándar. Nótese que  $\mathcal{R}$  y  $\mathcal{T}$  tienen la naturaleza de las matrices T

de dispersión (*teoría de scattering*), es decir, todos los efectos de la interface como una perturbación que induce una dispersión de las excitaciones elementales son por definición sumadas a orden infinito. El problema de resolver una ecuación integral, como en las teorías de *Lipmann-Schwinger* o *Dyson* es reemplazada por el de encontrar  $\mathcal{G}_S$ , es decir, por el de hacer un análisis de acoplamiento. Antes de hacerlo es conveniente enunciar unas identidades útiles para.

$$\begin{aligned} P_M G_S \mathcal{I}_{M'} &= P_M G_M \mathcal{G}_M^{-1} \mathcal{G}_S \mathcal{I}_{M'} \\ \mathcal{I}_{M'} G_S P_M &= \mathcal{I}_{M'} \mathcal{G}_S \mathcal{G}_M^{-1} G_M P_M \end{aligned} \quad (4.63)$$

donde:

M, M' = A o B

Sumando ahora sobre M' dejando fija la M se sigue que:

$$P_M G_S \mathcal{I} = P_M G_M \mathcal{G}_M \mathcal{G}_S \mathcal{I} \quad (4.64)$$

$$\mathcal{I} G_S P_M = \mathcal{I} \mathcal{G}_S \mathcal{G}_M^{-1} G_M P_M \quad (4.65)$$

### Obtención de $\mathcal{G}_S$ (el acoplamiento)

Se debe expresar las interacciones y sus efectos en la región de interacción para realizar el acoplamiento. Para medios continuos se debe expresar en términos de campos derivados del campo estudiado, (campos eléctricos, magnéticos) y las condiciones adecuadas de continuidad para los mismos y sus derivadas. La alternativa para sistemas discretos consiste en proyectar la ecuación de movimiento que contiene las interacciones, sobre el subespacio de la interface. Así proyectando (4.49):

$$\omega \mathcal{G}_S - \mathcal{I} H_S (P_A + P_B) G_S \mathcal{I} = \mathcal{I} \quad (4.66)$$

Ahora dentro del espacio  $\mathcal{I}$ , se multiplica por  $\mathcal{G}_S^{-1}$  desde la derecha para obtener:

$$\omega \mathcal{I} - \mathcal{I} H_S (P_A + P_B) G_S \mathcal{I} = \mathcal{G}_S^{-1} \quad (4.67)$$

Usando ahora la identidad (4.65) en cada término de la forma  $P_A G_S \mathcal{I}$  se obtiene:

$$\mathcal{G}_S^{-1} = \omega \mathcal{I} - \mathcal{I} H_S P_A G_A \mathcal{G}_A^{-1} - \mathcal{I} H_S P_B G_B \mathcal{G}_B^{-1} \quad (4.68)$$

Lo cuál es la fórmula de acoplamiento buscada para  $\mathcal{G}_S$ . El problema está resuelto. Insertando ésta en las ecuaciones de la sección anterior de formalismo de capas principales, se pueden calcular los parámetros físicos deseados.

Así para un sistema A-B-C, sustrato-monocapa-vacío, en este caso, la función de Green de una monocapa se obtiene:

$$\mathcal{G}_S^{-1} = \begin{array}{|c|c|c|} \hline & \mathcal{I}_A & \mathcal{I}_B \\ \hline \mathcal{I}_A & \mathcal{G}_{S(A)}^{-1} = \omega - H_{A(00)} - H_{A(01)}\mathcal{I}_A & -\mathcal{I}_A H^X \mathcal{I}_B \\ \hline \mathcal{I}_B & -\mathcal{I}_B H^X \mathcal{I}_A & \mathcal{G}_{S(B)}^{-1} = \omega - H_{B(00)} \\ \hline \end{array}$$

donde:

$$\begin{aligned} H_{A(00)} &= \begin{bmatrix} h_{00}^{(A)} & h_{01}^{(A)} \\ h_{10}^{(A)} & h_{11}^{(A)} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} h_{00}^{(A)} & h_{01}^{(A)} \\ h_{10}^{(A)\dagger} & h_{00}^{(A)} \end{bmatrix} \\ H_{A(01)} &= \begin{bmatrix} h_{02}^{(A)} & h_{03}^{(A)} \\ h_{12}^{(A)} & h_{03}^{(A)} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} h_{02}^{(A)} & 0 \\ h_{01}^{(A)\dagger} & h_{02}^{(A)} \end{bmatrix} \\ H_{B(00)} &= h_{00}^{(B)} \\ \mathcal{I}_A H^X \mathcal{I}_B &= \begin{bmatrix} h_{10}^{(AB)} \\ h_{00}^{(AB)} \end{bmatrix} \\ \mathcal{I}_B H^X \mathcal{I}_A &= \begin{bmatrix} h_{01}^{(BA)} & h_{00}^{(BA)} \end{bmatrix} \end{aligned}$$

donde las letras A, denotan al sustrato y B a la monocapa.

Una vez conocida la función de Green se puede proceder al calculo de la densidad local de estados LDOS proyectada en la interface mediante:

$$N(E) = -\frac{1}{\pi} \int \text{Im}[T_r G(\mathbf{k}, E)] d\mathbf{k}$$

donde la integración se realizo en la 1° zona de brillouin usando el método de Cunningham[2]

# Capitulo 5

## MAGNETISMO.

Durante la exposición sobre estructura electrónica se ha asumido la aproximación de un electrón; con este principio, los niveles de energía y la estructura de bandas se calculan para un electrón en un potencial efectivo debido a la coraza de electrones y a un potencial promedio originado en el resto de los electrones. Como se expuso anteriormente dentro de este modelo se pueden calcular estructuras de bandas aceptables ya sea mediante el uso de SGFM y Hamiltonianos Tight-Binding, o bien por cualquier otro método teórico. Sin embargo hay otro aspecto importante que aún no se ha tratado: Dentro del modelo electrónico también es posible entender conceptualmente los estados excitados del sistema electrónico que resultan por ejemplo de la interacción con fonones y otras partículas o de las excitaciones térmicas.

Así como los niveles de energía del átomo de hidrógeno sirven como modelo para describir los niveles de energía de todos los elementos, de la misma forma el modelo de un electrón, se emplea como modelo básico en la comprensión del estado sólido. Existen fenómenos asociados al comportamiento colectivo de los electrones que sin embargo, pueden modelarse dentro de este marco de trabajo.

En el caso de los fenómenos magnéticos en lo sólidos, particularmente el ferromagnetismo y antiferromagnetismo, los aspectos de un electrón y de muchos electrones están mezclados de tal forma que a pesar de las dificultades, *Stoner* y *Wohlfart* han formulado un modelo básicamente sencillo que permite comprender los pormenores principales del magnetismo cualitativa y cuantitativamente.

### Diamagnetismo y Paramagnetismo.

Una de las ecuaciones fundamentales del magnetismo relacionan a la intensidad de campo magnético  $\mathbf{H}$  y a la inducción magnética en el vacío  $\mathbf{B}$  :

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad (5.1)$$

donde:

$\mu_0$  : es la permeabilidad del espacio libre  
 $= 4\pi \times 10^{-7} \text{Wb/Am}$ .

El estado magnético del sistema será especificado por la magnetización  $\mathbf{M}$ , que se relaciona con  $\mathbf{B}$  y  $\mathbf{H}$  mediante:

$$\mathbf{M} = \frac{\mathbf{B}}{\mu_0} - \mathbf{H} \quad (5.2)$$

La magnetización  $\mathbf{M}$  es igual a la densidad de momentos magnéticos dipolares  $\mathbf{m}$ :

$$\mathbf{M} = \frac{N}{V} \mathbf{m}$$

Para la siguiente discusión es conveniente introducir, en lugar del campo magnético externo  $\mathbf{H}$ , una inducción externa  $\mathbf{B}_0 = \mu_0 \mathbf{H}$  y para mantener el lenguaje tan directo como sea posible, a la cantidad  $\mathbf{B}_0$  se le llamará *intensidad de campo magnético*. En la mayoría de los casos hay una relación lineal entre el campo  $\mathbf{B}_0$  y la magnetización  $\mathbf{M}$ .

$$\mu_0 \mathbf{M} = \chi \mathbf{B}_0 \quad (5.3)$$

donde  $\chi$  es la susceptibilidad magnética del material.

Si  $\chi$  es negativa, la magnetización inducida es de signo contrario al campo aplicado; a tal comportamiento se le denomina diamagnético, mientras que el comportamiento contrario es paramagnético y se caracteriza por:  $\chi > 0$ . En general la susceptibilidad de los átomos, y por ello de la mayoría de los sólidos tienen una componente diamagnética y una paramagnética, que se denotarán por:  $\chi_d$  y  $\chi_p$ . La componente paramagnética está relacionada con la orientación de los momentos magnéticos que se originan en el momento angular y espín de los electrones. Por ejemplo, el momento dipolar magnético de un electrón debido a su momento angular es:

$$\mathbf{m} = -\frac{e}{2m} \sum_i \mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i = -\mu_B \mathbf{L} \quad (5.4)$$

con  $\hbar \mathbf{L} = \sum_i \mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i$  y el magnetón de Bohr  $\mu_B = (e\hbar/2m_e) = 9.2742 \times 10^{-24} \text{ J/T}$ ; ( $1\text{T} = \text{Vs/m}^2$ ).

Junto al momento magnético debido al momento angular, el electrón también posee un momento magnético debido al espín y estos se suman para obtener el momento magnético total del átomo.

$$\mathbf{m} = g_0 \mu_B \sum_i \mathbf{s}^i = g_0 \mu_B \mathbf{S} \quad (5.5)$$

donde:

$g_0$ : Es la constante de proporcionalidad (Factor de Landé)  $g_0 = 2.003$

$s^i$  : espines electrónicos

Como ya se estableció en las ecuaciones (5.4) y (5.5),  $\mathbf{L}$  y  $\mathbf{S}$  pueden tratarse como operadores. La selección de signo del operador de espines es más adecuada si se escoge de manera que tenga el mismo signo que el del momento magnético. Al obtener los valores esperados de los operadores  $\mathbf{L}$  y  $\mathbf{S}$  para átomos, resulta son diferentes de cero sólo en el caso de capas abiertas o no llenas.

En el caso de capas cerradas la suma de momentos angulares y de espines resulta cero. En sólidos los elementos de transición y tierras raras tienen capas no llenas y es de esperar un comportamiento paramagnético.

Junto al paramagnetismo debido a los electrones, debe considerarse también el diamagnetismo. Este último es resultado de la inducción producida por las corrientes de Eddy, éstas son generadas por un campo magnético externo. De acuerdo con la ley de Lenz, el momento magnético inducido por estas corrientes se opone al campo aplicado; por lo cual la susceptibilidad resultante es negativa.

Para calcular esta contribución paramagnética se debe reemplazar el operador momento en la ecuación de Schrödinger  $\hat{P}$ , por  $\hat{P} + e\hat{A}$ , donde  $\hat{A}$  es el vector potencial, que está relacionado al campo  $\mathbf{B}_0$  mediante:

$$\mathbf{B}_0 = \nabla \times \mathbf{A} \quad (5.6)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0. \quad (5.7)$$

Para un campo homogéneo  $\mathbf{B}_0$ , una posible selección del vector potencial es:

$$\mathbf{A} = -\frac{1}{2}\mathbf{r} \times \mathbf{B}_0. \quad (5.8)$$

Es fácil demostrar que la ecuación (5.8) satisface la condición (5.7). La parte del Hamiltoniano correspondiente a la energía cinética, se puede expresar como:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{cin} &= \frac{1}{2m} \sum_i (\mathbf{p}_i + e\mathbf{A})^2 = \frac{1}{2m} \sum_i \left( \mathbf{p}_i - \frac{e}{2}\mathbf{r}_i \times \mathbf{B}_0 \right)^2 \\ \mathcal{H}_{cin} &= \frac{1}{2m} \sum_i \mathbf{p}_i^2 + \frac{e}{2m} \sum_i (\mathbf{r}_i + \mathbf{p}_i)_z \mathbf{B}_0 + \frac{e^2 B^2}{8m} \sum_i (x_i^2 + y_i^2) \end{aligned} \quad (5.9)$$

En el segundo paso del cálculo se ha asumido que  $\mathbf{B}_0$  es paralelo al eje  $z$  y se han utilizado las reglas de conmutación para cambiar términos en el triple producto. El índice en la sumatoria corre sobre todos los electrones. El segundo término en esta última expresión es como se mostró anteriormente el paramagnetismo debido a un momento angular.

Comparando las expresiones (5.9) con (5.4) se observa que el valor esperado del momento magnético en el estado  $|\phi\rangle$  es:

$$m = -\frac{\partial \langle \phi | \mathcal{H} | \phi \rangle}{\partial B} - \mu_B \langle \phi | L_z | \phi \rangle - \frac{e^2}{4m} \mathbf{B}_0 \langle \phi | \sum_i (x_i^2 + y_i^2) | \phi \rangle \quad (5.10)$$

El primer término de la ecuación (5.10) representa un momento magnético que existe aún en ausencia de un campo magnético. Este término junto con la estadística de la ocupación de los niveles de energía para diferentes orientaciones del momento magnético en un campo magnético externo proporciona la dependencia del paramagnetismo con la temperatura y el segundo término es responsable del diamagnetismo. Debido a la distribución de carga esféricamente simétrica de los átomos, se puede mostrar que:

$$\langle \phi | x_i^2 | \phi \rangle = \langle \phi | y_i^2 | \phi \rangle = \frac{1}{3} \langle \phi | r_i^2 | \phi \rangle \quad (5.11)$$

y como resultado la susceptibilidad magnética en el sistema internacional de unidades es;

$$\chi = -\frac{e^2 n}{6m} \mu_0 \langle \phi | r_i^2 | \phi \rangle \quad (5.12)$$

donde  $n$  es el número de átomos por unidad de volumen.

En la suma sobre los elementos de matriz, los elementos de las capas externas son de la mayor importancia porque la distancia cuadrática media al centro del núcleo es la mayor. Si el número de los electrones exteriores es  $Z_a$ , e insertando en lugar de  $r_i^2$  el cuadrado del radio atómico o bien el iónico  $r_a$ , se obtiene:

$$\chi \sim -\frac{e^2}{6m} \mu_0 n Z_a r_a^2. \quad (5.13)$$

Los valores medidos para la susceptibilidad magnética para iones y átomos con capas cerradas están en buena concordancia con  $Z_a r_a^2$  (Figura 5.1), puede observarse que para densidades típicas del estado sólido, del orden de  $0.2 \frac{\text{mol}}{\text{cc}}$ , la susceptibilidad magnética es del orden de  $10^{-4} (SI)$ , es decir, resulta pequeña comparada con la unidad; para las contribuciones paramagnéticas se obtienen ordenes de magnitud semejantes. Por lo anterior, es posible afirmar que excepto para el ferromagnetismo, el cual se tratará posteriormente, las susceptibilidades magnéticas de los sólidos son muy pequeñas.

Hasta el momento el análisis se ha centrado en electrones ligados a electrones; por lo cual se hace hincapié que la expresión (5.10) no es válida para electrones libres, que es el caso de los metales.



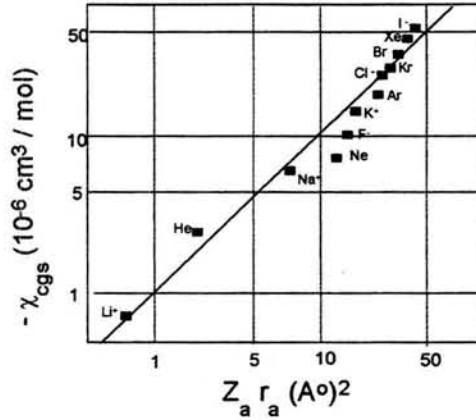


Figura 5.1: Gráfica de susceptibilidad magnética vs.  $Z_a r_a^2$  para iones o átomos con capas cerradas.

En el cálculo del diamagnetismo de electrones libres, se deberá resolver la ecuación de Schrödinger para electrones libres en un campo magnético y a partir de la solución se calcula dicha susceptibilidad magnética; sin embargo, esta última parte es muy laboriosa matemáticamente hablando y aclara poco sobre la física del problema. En cualquier caso, el modelo de electrones libres es una aproximación burda. Debe remarcarse que el diamagnetismo de los electrones libres, es un efecto cuántico genuino. Para una gas clásico de electrones libres, la energía no depende del campo magnético, por lo cual, la susceptibilidad magnética se anula, no es evidente en la expresión (5.9), puesto que el campo magnético cambia en  $e\mathbf{A}$ . Si se integra sobre todos los estados y así sobre todos los momentos, el resultado no depende de  $\mathbf{A}$ , por lo cual es independiente del campo magnético.

Junto al magnetismo debido al momento angular, los electrones libres también presentan una componente paramagnética (*Paramagnetismo de Pauli*). Esta parte resulta fácil de calcular sin necesidad de considerar a la energía libre. En ausencia de campo magnético, los electrones con diferentes números cuánticos de espín tienen la misma energía, en otras palabras hay degeneración. En el campo magnético los espines adoptan uno de dos posibles alineamientos. Los electrones con espines paralelos al campo  $\mathbf{B}_0$  están en estados cuya energía es disminuida en la cantidad  $\frac{1}{2}g_0\mu_0 B_0$ . Los electrones con espines antiparalelos presentan una energía aumentada en la misma cantidad. La parábola de la energía se desdobra en dos parábolas separadas por una cantidad  $g_0\mu_0 B_0$ . Y en la aproximación  $kT \ll E_f$ , la densidad volumétrica de los electrones con espines no compensados, están dadas aproximadamente por:  $\frac{1}{2}D_{E_f} g_0\mu_B B_0$ .

Cada electrón contribuye al momento magnético con  $\frac{1}{2}g_0\mu_B$  y la magnetización resultante es:

$$\mathbf{M} = \frac{1}{2}D_{E_f}g_0\mu_B B_0 + \frac{1}{2}g_0\mu_B \quad (5.14)$$

Obteniéndose la susceptibilidad paramagnética independiente de la temperatura:

$$\chi_0 = \mu_0 \frac{g_0^2}{4} \mu_B^2 D(E_f) - \mu_0 \mu_B^2 D(E_f) \quad (5.15)$$

Si se incluye la componente diamagnética, calculada aquí, se encuentra que:

$$\chi = \mu_0 \mu_B^2 D(E_f) \left[ 1 - \frac{1}{3} \left( \frac{m}{m^*} \right)^2 \right] \quad (5.16)$$

Aquí  $m^*$  se denomina masa efectiva de los portadores de carga, la cual considera el hecho de que los electrones se están moviendo, en una red cristalina y no en el vacío. De acuerdo con el valor de la masa efectiva, los portadores de carga pueden mostrar un comportamiento paramagnético o diamagnético.

Se puede estimar ahora el orden de magnitud de la susceptibilidad de los electrones de conducción. Los valores de la densidad de estados en el nivel de Fermi pueden encontrarse reportados en la literatura. Tomando  $m = m^*$ , la susceptibilidad molar del sodio resulta  $\chi_m = 1.96 \times 10^{-4} \frac{\text{cc}}{\text{mol}}$ . Así que aún el paramagnetismo de Pauli no conduce a grandes valores en la susceptibilidad. Con esto podría cerrarse el capítulo de magnetismo, sin embargo aún falta considerar al ferromagnetismo, un fenómeno impactante que solamente puede explicarse mediante la teoría de muchos cuerpos.

### Magnetismo en metales de transición.

Con el propósito de considerar ordenamientos magnéticos en metales de transición, es necesario ante todo, decidir cuales electrones de las capas atómicas participan en el comportamiento colectivo y cuales no, para entonces determinar cómo los dos tipos de electrones conforman las propiedades magnéticas. Es bien sabido que en un sólido es posible hablar de la conservación de la configuración electrónica de los átomos aislados, sólo para niveles o capas atómicas más cerradas de la nube electrónica. Por el contrario, la configuración de los electrones de valencia y de las capas  $d$  y  $f$  no llenas cambia radicalmente al pasar de un átomo aislado a un sólido cristalino. Durante la condensación, los átomos quedan más cercanos uno a otro tanto que las distancias entre sus centros ( $\approx 2^\circ \text{A}$ ), se hace comparable a sus radios atómicos, por ello las capas externas de las nubes

electrónicas se traslapan y ordenan de manera considerable. Este reordenamiento puede variar dependiendo de la estructura electrónica específica de los átomos, pero en términos generales existen dos alternativas posibles:

1. Una deslocalización prácticamente completa de los electrones externos, que se transforman en un líquido de Fermi de electrones de conducción, fluyendo entre la red de cristales iónicos que conservan las capas internas del átomo prácticamente sin cambio. Este es el caso de los cristales metálicos.
2. El reordenamiento de los electrones externos en el cristal consiste en la formación de *puentes* o enlaces químicos entre iones individuales. Este es el caso de los dieléctricos (semiconductores) y de los cristales iónicos, de valencia y moleculares.

Por lo anterior, nuestro interés debe centrarse en los electrones de valencia  $s$ ,  $p$  de las capas externas y en los electrones  $d$  o  $f$  de las capas internas no llenas.

Hay varias clases de interacciones de intercambio que ocasionan los fenómenos magnéticos. El *intercambio directo* que se origina directamente de la interacción de Coulomb entre los electrones de dos iones. También puede ocurrir que dos iones magnéticos estén separados por uno no magnético (uno con todas las capas llenas). Es posible en este caso que los dos iones tengan una interacción magnética mediada por los electrones de su vecino no magnético y que es más importante que su interacción directa, es la llamada *interacción de superintercambio*.

Existe otra posible fuente de interacción magnética entre los electrones de la capa  $f$  parcialmente llena en los metales pertenecientes a las tierras raras. Junto al acoplamiento de intercambio directo, los electrones  $f$  se acoplan entre sí a través de su interacción con los electrones de conducción. Este mecanismo se denomina *intercambio indirecto*. Puede ser más fuerte que el acoplamiento directo, ya que las capas de los metales  $f$  se traslapan muy poco.

Consideraciones cualitativas generales indican que en los casos en que una capa atómica no llena queda completamente deslocalizada, entonces, es usual que no aparezca ningún ordenamiento magnético en el cristal. En tal caso (por ejemplo un metal alcalino) se presenta el paramagnetismo de Pauli típico de un gas de Fermi. Una buena medida cuantitativa del efecto anterior lo proporciona el valor relativo de las integrales de traslape de las funciones de onda para átomos aislados del elemento correspondiente, localizados en sitios adyacentes del arreglo cristalino. Entre mayor sea esta integral, mayor será el efecto de *colectivización*.

El problema de encontrar el estado base de un sistema de electrones de conducción es muy complicado y no sea resuelto satisfactoriamente. Aún en el modelo de

un gas de Fermi *libre* resulta, por ejemplo en la aproximación de *Hartree Fock* [44] y *Overhauser* [45], que éste es ferromagnético para bajas densidades, sin embargo tal resultado es invalidado por consideraciones teóricas como las siguientes:

1. Aún en el modelo de *Hartree Fock* [44], *Overhauser* [45] descubrió estados de menor energía que resultan antiferromagnéticos, se trata de las denominadas ondas de densidad de espín (SDW)
2. En el límite de bajas densidades, el verdadero estado del gas de electrones *libres* cristaliza en cierta configuración (el cristal de Wigner [46] ) cuya descripción está más allá de la aproximación de un sólo electrón.

Así en el mejor modelo de *Hartree Fock* , el estado base no es obvio en manera alguna, ya que los intentos más simples de mejorarlo pueden alterar drásticamente sus predicciones. En fin, actualmente es usual pensar que el gas de electrones *libres* no es ferromagnético para cualquier densidad; pero aún falta una demostración rigurosa. Todas las dificultades anteriores ocurren en el caso de la denominada *interacción de intercambio itinerante* más elemental.

Los metales de elementos de transición y aleaciones de éstos o bien compuestos con uno o más componentes de los mismos, pueden ser divididos en dos grandes grupos dependiendo de si tienen capas *d* o *f* llenas y se hace referencia a ellas de acuerdo a la situación. La razón de tal clasificación es que el radio efectivo de las capas *f* es mucho menor que un medio de las distancias interatómicas adyacentes ( $r_f \ll \frac{d}{2}$ ), mientras que para las capas *d* las distancias son comparables ( $r_d \geq \frac{d}{2}$ ). Así las funciones *f* de dos vecinos cercanos prácticamente no se traslapan; mientras que en las funciones *d*, el traslape es considerable. La diferencia en los tamaños de los radios *d* y *f* permiten asumir que el efecto de colectivización es más significativo en los metales *d* y prácticamente inexistente en los metales *f*. Por lo anterior como es bien sabido, se espera que los efectos de ferromagnetismo y antiferromagnetismo sea más fácil de encontrar en los metales *f* que en los metales *d*, efectivamente, de los catorce elementos de la serie *4f* prácticamente en todos se ha encontrado alguno de los dos fenómenos, mientras que de los veinticuatro metales de la serie *d*, se ha observado magnetismo en tres (*Fe*, *Co*, *Ni*) y antiferromagnetismo en dos (*Cr*, *Mn*).

Como puede verse en todo lo expuesto anteriormente, los fenómenos magnéticos en los sólidos, en particular el ferromagnetismo y antiferromagnetismo, los aspectos de un electrón y de muchos electrones se mezclan de tal forma, que es muy difícil formular un modelo básico simple. Sin embargo en el modelo de *Stoner* ([21]) se han podido combinar ambos aspectos con resultados en general satisfactorios, al menos para el estado base de un sistema.

### Modelo de ferromagnetismo de Stoner.

Como se sabe, el estado de un electrón en un cristal es descrito por una función de onda cuya forma refleja las dos tendencias principales en el comportamiento de un electrón en un campo periódico: *localización y deslocalización (colectivización)*. Sin embargo, resulta difícil tomar de manera estricta estas dos tendencias, así que se dividen de manera artificial. Lo anterior conduce al uso de dos tratamientos aproximados: *el modelo de bandas* que se concentra en la colectivización y el *modelo de intercambio s-d o s-f*, que toma en cuenta el fenómeno de localización. En estos dos modelos se hace una suposición básica, según la cual, en un metal de transición es posible distinguir dos grupos autónomos de electrones: Un conjunto de electrones *s* (electrones de conducción) y un sistema de electrones *d* o *f* (electrones magnéticos).

Históricamente, el primer trabajo sobre ferromagnetismo colectivo en un metal fué efectuado por *Frenkel* [26] en 1928. Él demostró que el ferromagnetismo es posible en un gas de electrones de conducción si el valor absoluto de la energía de intercambio del gas pertenece en cierta proporción a su energía cinética. Posteriormente en 1929 *Bloch* [47] consideró el problema en detalle, sin embargo, fue duramente criticado por *Bethe* y *Mott* en 1938. El modelo colectivo de ferromagnetismo fue desarrollado con mayor detalle en los trabajos de *Slater* [24] y *Stoner* [25] donde se hicieron intentos por mejorar el criterio de ferromagnetismo sugerido por *Frenkel* y *Bloch* haciendo el modelo de bandas *d* más específico para los metales de transición. Las consideraciones eran tales que la banda de energía para los electrones *s* es considerablemente más amplia que la banda *d*. Los cálculos modernos de estructura de bandas confirman ampliamente estas expectativas.

Las bandas *s* y *d* quedan así superpuestas, aunque con el nivel de Fermi común. En el marco de estas ideas, el ferromagnetismo de los metales de transición queda explicado al tomar en cuenta la energía de intercambio que origina un desplazamiento  $\pm \frac{1}{2} \Delta E_{exch}$  en cada subbanda *d* para los electrones de la misma proyección de espín y con ello minimizando la energía del gas de electrones, lo que genera un estado espontáneamente magnetizado.

### Energía de intercambio.

Partiendo del punto de vista, en el cual, el magnetismo sólo puede entenderse utilizando modelos que describen el acoplamiento entre pares de electrones, el Hamiltoniano de Heisenberg, dado por:

$$H_{Exch} = E_0 - \frac{1}{2} \sum_{i < k} J_{ik} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_k \quad (5.17)$$

donde:

$s_i$  : operadores de espín para electrones individuales con eigenvalores  $s = \frac{1}{2}$   
 $J_{ik} = J(r_i - r_k)$  : las denominadas integrales de intercambio.

Este es el punto de partida tradicional de la mayoría de las teorías modernas sobre magnetismo.

Hablando estrictamente, la expresión (5.17) fue derivada para un sistema de electrones, no obstante actualmente se ha extendido al caso donde los vectores  $s_i$  denotan al espín total de las capas  $d$  o  $f$  medio llenas, de una nube electrónica asociada a un átomo (con  $S \geq \frac{1}{2}$ ), de forma tal que si:

$$\mathbf{S}_\alpha = \sum_i \mathbf{s}_i$$

donde  $\alpha$  denota a un sitio del cristal y el índice  $i$  a los electrones asociados a dicho sitio), entonces:

$$H_{Exch} = E_0 - \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} J_{\alpha, \beta} \mathbf{S}_\alpha \mathbf{S}_\beta \quad (5.18)$$

La justificación para pasar de la expresión (5.17) a (5.18) no es obvia y requiere de demostraciones especiales. Aquí simplemente se asume que (5.18) es una aproximación adecuada al problema de encontrar la energía de intercambio. Si las nuevas integrales de intercambio,  $J_{\alpha, \beta}$  son tales que tienden a cero rápidamente con la distancia, entonces, se justifica reducir la suma en 5.18 sólo a primeros vecinos y para éstos se tiene que:  $J_{\alpha, \beta} = J$  y así:

$$H_{Exch} \approx E_0 - \frac{1}{2} J \sum_{\alpha, \beta} \mathbf{S}_\alpha \mathbf{S}_\beta \quad (5.19)$$

Como el cuadrado del espín total de todo el cristal esta dado por:

$$\left( \sum_{\alpha=1}^N \mathbf{S}_\alpha \right)^2 = \sum_{\alpha=1}^N \mathbf{S}_\alpha^2 + \sum_{\alpha \neq \beta} \mathbf{S}_\alpha \mathbf{S}_\beta = NS(S+1) + \sum_{\alpha \neq \beta} \mathbf{S}_\alpha \mathbf{S}_\beta = S'(S'+1) \quad (5.20)$$

donde  $S'$  es el eigenvalor de espín del sistema total de  $N$  átomos.

Ahora bien como el número de términos de la doble suma de 5.20 es  $N(N-1)$ , entonces el promedio de ellos será:

$$\langle \mathbf{S}_\alpha \mathbf{S}_\beta \rangle = \frac{S'(S'+1) - NS(S+1)}{N(N-1)} \quad (5.21)$$

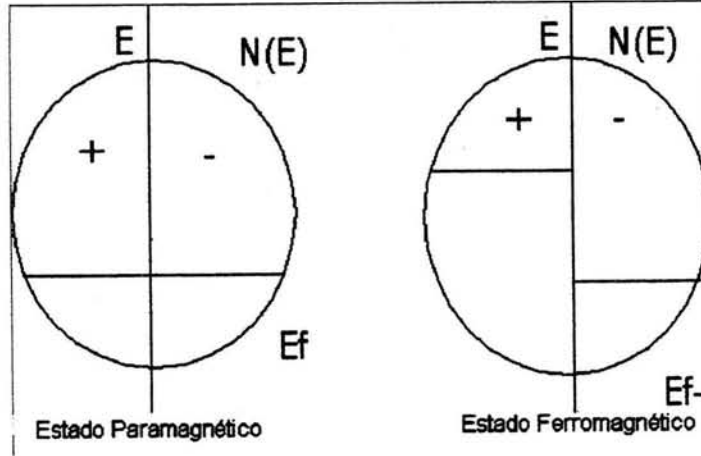


Figura 5.2: Desplazamiento  $\Delta$  de las bandas de energía de los electrones en un metal por interacción de intercambio  $E_{xch}$  para el estado paramagnético y ferromagnético

Considerando que hay  $z$  primeros vecinos por cada sitio de la red, entonces hay  $\frac{Nz}{2}$  términos en la suma de (5.19) y con ello el valor promedio  $\langle H_{Exch} \rangle$  hasta una constante aditiva  $E_0$ , es:

$$\langle H_{Exch} \rangle \approx -\frac{zJ}{4(N-1)} [S'(S'+1) - NS(S+1)] \quad (5.22)$$

Si el momento magnético asociado a cada sitio de la red es  $\mu$ , entonces  $S'$  se escribe como  $N\mu$  y  $S$  como  $\mu$ , así, el segundo término puede despreciarse y la energía de intercambio del sistema total resulta proporcional a  $\mu^2$ :

$$\mathcal{E}_{Exch} = \langle H_{Exch} \rangle \approx -\frac{1}{4} zJN\mu^2 \quad (5.23)$$

### Criterio de ferromagnetismo

Asumiendo entonces, desde un punto de vista completamente cualitativo, que la interacción de intercambio causa un corrimiento  $\pm \frac{1}{2} \Delta E_{xch}$  (véase Fig. 5.2, 5.3) en cada subbanda  $d$  con la misma proyección de espín, es decir, un desplazamiento neto  $\Delta E_{xch}$  ( $\Delta$ , en adelante), se produce como resultado de este cambio el que una cierta cantidad de electrones en un sitio de la red se mueven de la subbanda derecha (espín +) a la subbanda izquierda (espín -), incrementando con ello la

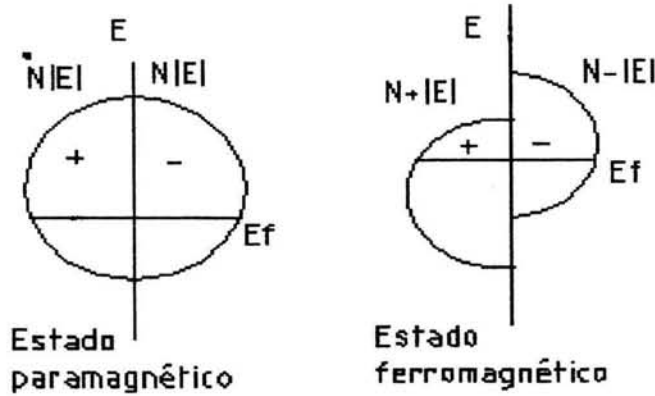


Figura 5.3: Desplazamiento  $\Delta$  de las bandas de energía debido a la interacción de intercambio  $E_{Exch}$ . En este caso el nivel de Fermi se mantiene constante para los estados paramagnético y ferromagnético.

energía cinética del sistema. El término de la energía cinética  $\mathcal{E}_C$  en el caso del ferromagnetismo esta dada por:

$$\mathcal{E}_C = \int_{-\infty}^{E_{f+}} EN(E)dE + \int_{-\infty}^{E_{f-}} EN(E)dE \quad (5.24)$$

donde:

$N(E)$  es la densidad de estados paramagnética.

La energía de intercambio del sistema  $\mathcal{E}_{Exch}$  esta dada por la suma de pares electrónicos con la misma proyección de espín. Pares con espines antiparalelos no contribuyen, debido a la ortogonalidad de las funciones de espín, por ello se puede asumir que la energía de intercambio es proporcional al cuadrado de la diferencia en el número de electrones en cada subbanda, es decir, de acuerdo con Stoner (ver sub-sección anterior):

$$\mathcal{E}_{Exch} = -\frac{1}{4}I(n_+ - n_-)^2 \quad (5.25)$$

donde  $I$  es el parámetro de Stoner que en general depende del vector de onda  $k$  de los electrones y  $n_+$  o  $n_-$  representa el número de electrones de la subbanda correspondiente.

Un estado ferromagnético debe estar caracterizado por un mínimo de la energía total  $E_T$  del sistema que esta dada por la suma de las partes cinética y de intercambio,



$$E_T = \int_{-\infty}^{E_{f+}} EN(E)dE + \int_{-\infty}^{E_{f-}} EN(E)dE - \frac{1}{4}I(n_+ - n_-)^2 \quad (5.26)$$

donde:

$$N^\pm(E) = N(E \pm \frac{\Delta}{2})$$

Con un sencillo cambio de variable la expresión (5.26) puede cambiarse a:

$$E_T = \int_{-\infty}^{E_f} EN^+(E)dE + \int_{-\infty}^{E_f} EN^-(E)dE - \frac{1}{4}I\mu^2 \quad (5.27)$$

donde:

$$N^\pm(E) = N(E \pm \frac{\Delta}{2})$$

$\mu = (n_+ - n_-)$ , el momento magnético por ión se calcula por medio de:

$$\mu = \int_{-\infty}^{E_f} (N^+(E) - N^-(E))dE \quad (5.28)$$

y el nivel de Fermi  $E_f$  se calcula de la forma usual por:

$$n_o = \int_{-\infty}^{E_f(\Delta)} (N^+(E) + N^-(E))dE \quad (5.29)$$

donde  $n_o$  : es el número de ocupación formado por la suma de electrones de valencia  $s$ ,  $p$  y por los electrones  $d$  de la capa no llena.

En consecuencia el sistema de ecuaciones (5.27), (5.28), (5.29) debe resolverse autoconsistentemente para encontrar el, o los mínimos de energía junto con los correspondientes desplazamientos  $\Delta$  y los momentos magnéticos  $\mu$  en el caso de existir estos estados ferromagnéticos.

Aunque en este trabajo de tesis el criterio de energía mínima, descrito antes fué el que determinó la existencia o no de un estado ferromagnético, es posible también determinarlo asumiendo una relación lineal entre el desplazamiento,  $\Delta$ , y el momento magnético  $\mu$  de la forma:

$$\Delta = I\mu \quad (5.30)$$

En este caso el conjunto de ecuaciones (5.28), (5.29) y (5.30) es el que se debe resolver de manera autoconsistente. Los dos métodos coinciden con bastante precisión.

# Capítulo 6

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

### Nota al lector:

En este capítulo se intenta, al presentar los resultados, darle un formato de artículo y por ello puede parecer al lector que se redunda en algunos aspectos mencionados en los capítulos anteriores.

### Introducción

El magnetismo superficial e interfacial de metales de transición en nanoestructuras fabricadas por el hombre en los laboratorios, es ya un campo tradicional de estudio tanto desde el punto de vista teórico como experimental. La simetría reducida, el bajo número de coordinación, así como la posible existencia de estados de superficie o de interface altamente localizados ofrecen la posibilidad de inducir alguna clase de ordenamiento magnético, incluso en el caso de materiales que en el volumen no lo presentan.

El desarrollo de sofisticadas técnicas de síntesis, crecimiento y caracterización hace que la observación de dicho fenómeno en estas estructuras no fabricadas por la naturaleza tales como: monocapas, bicapas, multicapas, estructuras tipo sandwich y superredes se haya convertido en un gran reto.

El libre y vivo juego entre el experimento y la teoría han producido resultados muy interesantes. Así por ejemplo, se ha predicho y detectado una alta actividad magnética en superficies de *Fe*, *Ni* y *Cr*. No obstante en lo que respecta a magnetismo en sistemas bimetálicos, por ejemplo, se cree y así ha sido observado que en ausencia de altos efectos de presión negativa, tales como los que se producen por diferencias en las constantes de red, un metal no-magnético produce una disminución en el magnetismo, si lo hubiera, del otro.

En este capítulo vamos a reportar resultados extensos sobre los efectos que el cambio en la distancia sustrato monocapa (un efecto de la reconstrucción de superficies) puede producir en la estructura electrónica y en las propiedades magnéticas de monocapas con estructura *fcc* de la serie *4d* (tecnecio, rutenio, rodio y paladio) crecidas sobre los metales nobles plata y oro, también con estructura *fcc*, todos ellos en la dirección (001). Desde otro punto de vista, podría decirse que se están reportando las alteraciones de las propiedades magnéticas de dichas

monocapas al ser sujetas a presiones externas que serían la causa o el origen de la variación en la distancia sustrato-monocapa. En la literatura ya existen trabajos sobre las propiedades magnéticas de estos sistemas, pero en ninguno de ellos, hasta donde sabemos, se han estudiado estos efectos de la reconstrucción de superficies.

El resto del capítulo está organizado de la siguiente manera: En la sección 2 se describen las principales características de nuestro método de estudio: Surface Green Function Matching (SGFM) para el cálculo de las estructuras electrónicas. En la sección 3 se discuten los resultados correspondientes a las distintas monocapas y finalmente en el capítulo siete se enuncian las principales conclusiones.

### El método.

En las aproximaciones teóricas usuales se han venido usando -en particular el Full Potential Linearized Augmented Plan-Waves (FLAPW)- métodos que dan descripciones altamente precisas de las propiedades electrónicas, magnéticas y estructurales de tales sistemas, sin embargo estos son métodos que requieren de un gran respaldo en cuanto a equipo de computo se refiere. En contrapartida el método (SGFM), nuestro método de estudio, tiene dos características que lo hacen ideal para el logro de los objetivos de este trabajo, éstas son:

1. El método SGFM es un método Tight-binding y por ende incluye de manera explícita las posiciones reales de los iones. Por lo anterior todos los efectos de simetría quedan automáticamente considerados. En términos de la estructura de bandas, esto implica que las mezclas de bandas, los desdoblamientos (splittings), las degeneraciones o los entrecruzamientos son reproducidos con muy buena aproximación. Por otro lado el método de acoplamiento de las funciones de Green de superficie toma en cuenta la perturbación causada por la interface de manera exacta, al menos en principio. En fin, es un método que ha sido empleado con gran éxito para tratar con superficies, overlayers y superredes, como ya se indicó en el capítulo 5. Para el cálculo de la estructura de bandas se han hecho integraciones sobre 36 puntos de Cunningham en la 1a. zona de Brillouin reducida. Con tal número de puntos se obtuvo una adecuada convergencia en el valor de los momentos magnéticos estimados.
2. La otra característica del método SGFM es el hecho de que el bagaje computacional es mínimo. Todos nuestros cálculos se hicieron en procesadores *pentium*, pero incluso es posible trabajar con equipos 486.

Como ya se mencionó, en este capítulo se reportan resultados extensos sobre la variación de las propiedades magnéticas en algunas monocapas causadas por un cambio en la distancia sustrato-monocapa.

Usualmente la monocapa adopta la constante de red del sustrato y esa es la situación aquí adoptada. En la figura 6.1 se muestra la construcción de una *monocapa ideal*. En la 6.1(a) y (b) se representan los materiales que conforman el volumen del sustrato y el volumen de la monocapa con una diferencia en las constantes de red de hasta un  $\pm 10\%$ . En 6.1(c) se muestra la tensión a la que hay que someter el material que conforma la monocapa. En 6.1 (d) después de acoplar las interfaces se deshecha el material sobrante de la monocapa. Por lo anterior es claro que la distancia ideal sustrato monocapa está dada por:

$$(a_{sML} = \frac{1}{4}(a_s + a_{ML\perp}) = \frac{1}{4}(a_s + (1 + \varepsilon_{\perp})a_{ML}))$$

donde:

$a_s$ : Constante de red del sustrato

$a_{ML\perp}$ : Constante de red de la monocapa deformada.

$\varepsilon_{\perp}$ : Desplazamiento de la monocapa en la dirección perpendicular a la interface.

En este trabajo todas las variaciones en la distancia sustrato-monocapa están referidas a tal distancia ideal.

El cálculo de los momentos magnéticos se hizo monitoreando la energía del estado paramagnético *versus* la energía de los estados ferromagnéticos determinada por el desdoblamiento magnético de las bandas para cada espín.

Como una medida de la validez del método usado era necesario calcular los momentos magnéticos de las distintas monocapas, sin considerar los efectos de reconstrucción de superficies y compararlos con los resultados ya reportados. En las figuras siguientes se muestran gráficamente los resultados obtenidos por Blügel [12] mediante el empleo del método FLAPW y los obtenidos en nuestros cálculos por medio de SGFM. En la figura 6.3 se muestran los valores de los momentos magnéticos obtenidos por los dos métodos para las monocapas de Tc, Ru, Rh y Pd sobre el sustrato Ag(001). En la figura 6.2 se muestran los mismos resultados pero con el sustrato Au(001). La correlación es excelente en ambos casos.

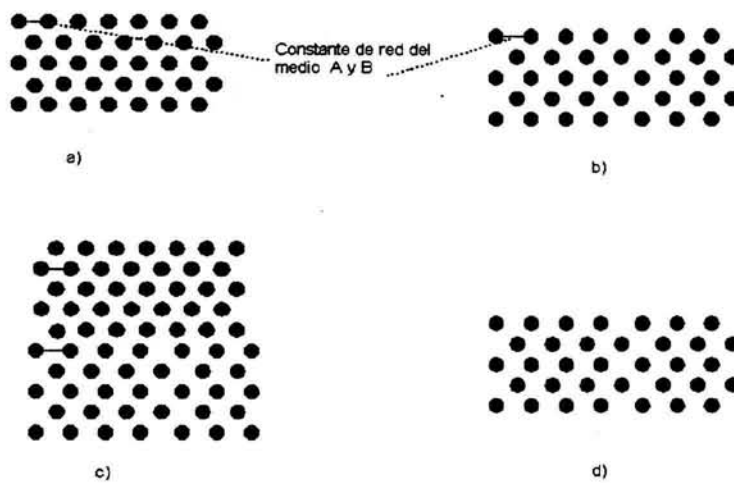


Figura 6.1: Construcción de una monocapa ideal. a) volumen del material de la monocapa b) volumen del material del sustrato c) Acoplamiento de interfaces d) se desecha el material sobrante.

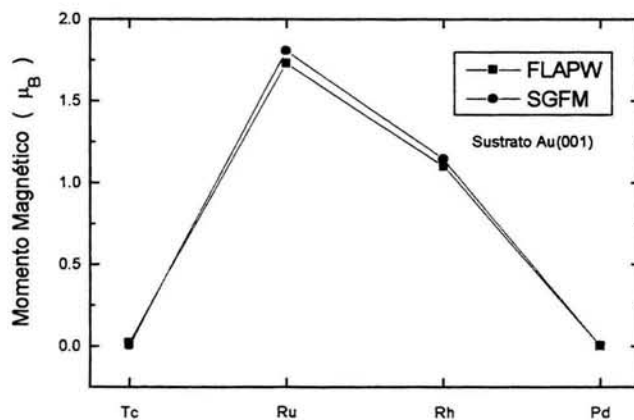


Figura 6.2: Comparación gráfica de los Momentos magnéticos obtenidos por los métodos SGFM y FLAPW para monocapas de Tc, Ru, Rh y Pd sobre Au en la dirección (001)

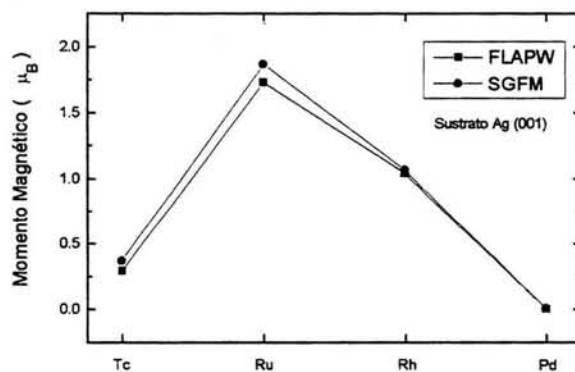


Figura 6.3: Comparación gráfica de los Momentos magnéticos obtenidos por los Métodos FLAPW y SGFM para las monocapas de Tc, Ru, Rh y Pd sobre Ag (001) sin considerar efectos de reconstrucción

## Resultados.

En la figura 6.4 se presenta una composición comparativa de las densidades de estados paramagnéticas de las monocapas de *Tc*, *Ru*, *Rh* y *Pd* sobre el sustrato *Ag(001)* ( sin considerar efectos de reconstrucción ). El nivel de Fermi corresponde al cero de las gráficas. Varios detalles son dignos de llamar la atención: Notesé en primer lugar en todos los casos la contribución despreciable de las bandas *s* y *p*, es decir se confirma que los electrones *d* determinan las propiedades del sistema. El ancho de las bandas disminuye de manera visible al ir de la monocapa de *Tc* (abajo) a la monocapa de *Rh* (arriba) y por ello las densidades de estados en el interior de la banda aumentan, incrementandose así las posibilidades de encontrar propiedades magnéticas ya que de acuerdo con el *Modelo de Ferromagnetismo de Stoner* el ferromagnetismo depende del valor de la densidad de estados en el nivel de Fermi ,  $N(E_f)$ . El nivel de Fermi se desplaza del centro de la banda en el *Tc* hasta el extremo derecho de la misma en el caso del *Pd*.

Especulativamente es razonable esperar que la monocapa de *Tc* presente, si lo hay, un momento magnético pequeño debido a que aunque el nivel de Fermi esta en el centro de la banda la densidad de estados en ese punto es relativamente pequeña 2.30 (Estados / eV / spín) pues la banda es muy ancha. El *Ru* debe presentar propiedades ferromagnéticas mayores pues la  $N(E_f)$  correspondiente es de 2.68 (Estados /eV /spín). El valor numérico de la  $N(E_f)$  del *Rh* es de 2.38 pero el nivel de Fermi esta situado en el extremo derecho de la banda, así que se espera que su ferromagnetismo sea menor que en la monocapa de *Ru*. Finalmente la monocapa de *Pd* tiene pocas esperanzas de presentar propiedades ferromagnéticas debido a que el nivel de Fermi esta muy a la derecha de la banda y el valor numérico de la  $N(E_f)$  es la menor de todos los sistemas, apenas 1.59 estados/ spín/ átomo.

La figura 6.5 es análoga a la figura 6.4, pero con el sustrato *Au(001)* (sin considerar efectos de reconstrucción). Como puede observarse, todas las consideraciones anteriores tienen la misma validez.

## MONOCAPAS DE RUTENIO

Como es de esperarse del análisis anterior las monocapas de *Ru* son las que presentaron mayores propiedades ferromagnéticas. En las tablas 6.1 y 6.2 se presentan a partir de la columna de la izquierda el desplazamiento magnético, la densidad de estados en el nivel de Fermi,  $N(E_f)$  y el momento magnético, en magnetones de Bòhr ( $\mu_B$ ), para las distintas monocapas de *Ru* al variar la distancia sustrato-monocapa de -10% a +10% pasando en el centro por la distancia ideal de referencia.

LDOS

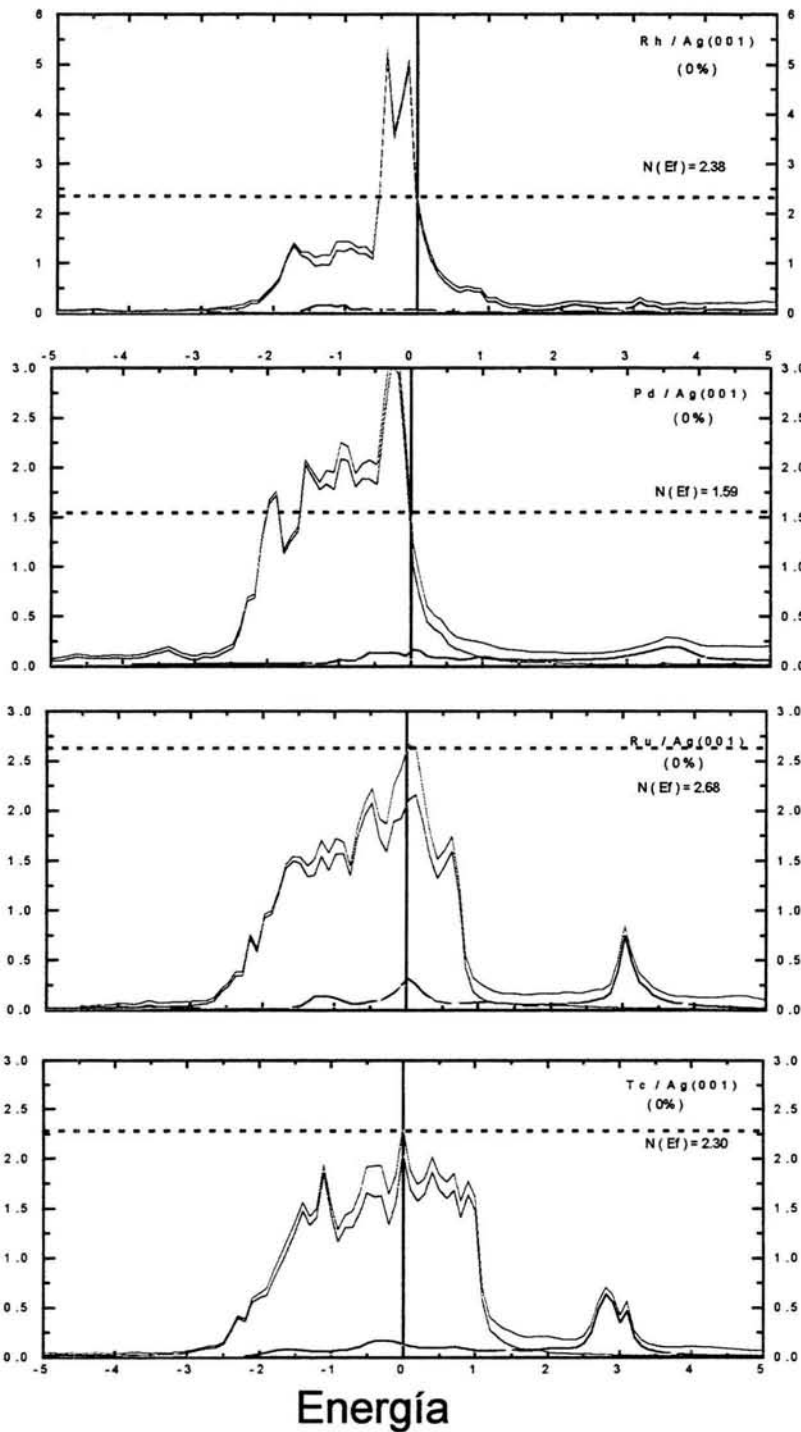


Figura 6.4: Evolución de la LDOS para monocapas de Tc, Ru, Rh y Pd sobre Ag (001).



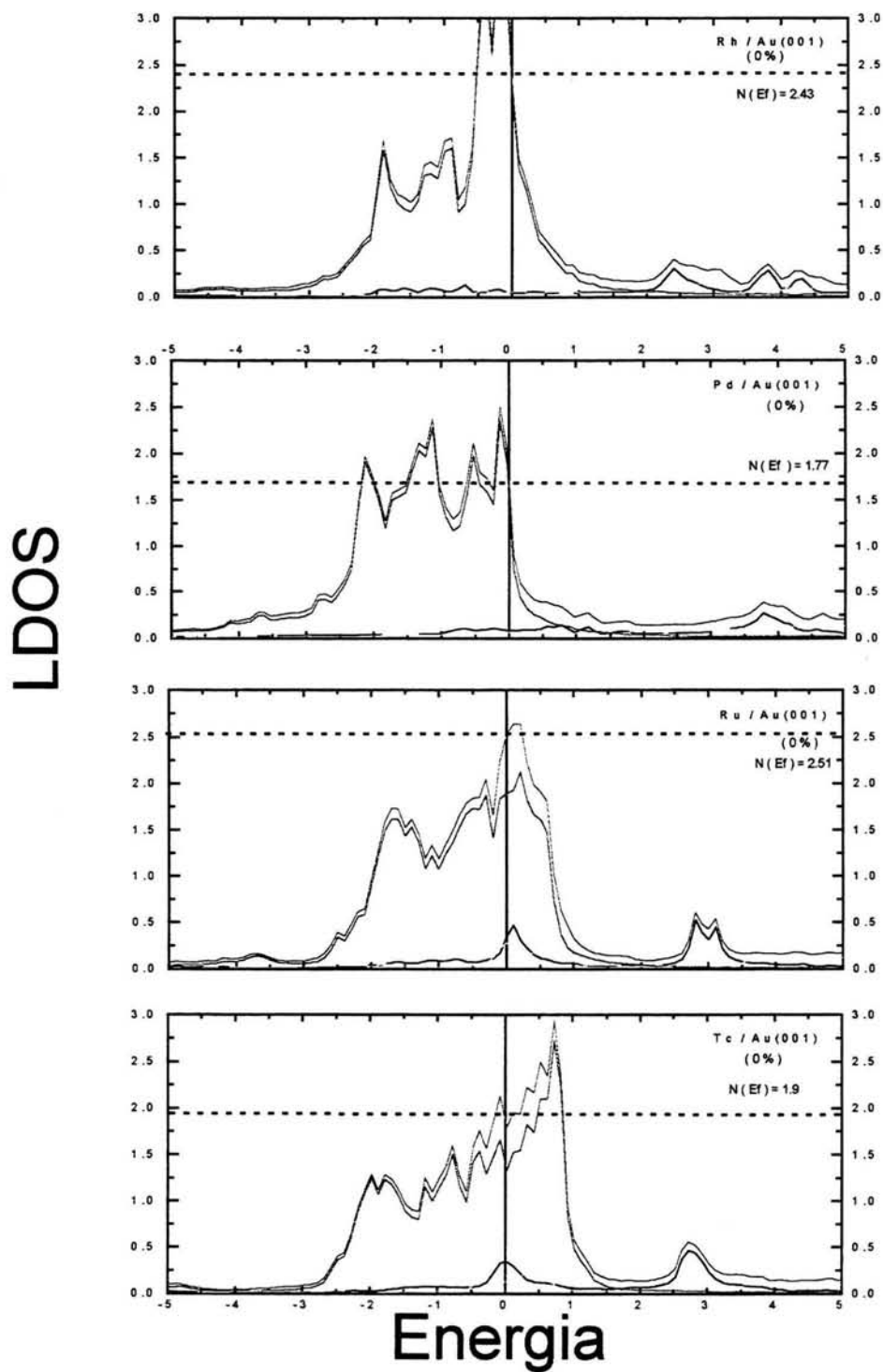


Figura 6.5: Evolución de la LDOS para monocapas de Tc, Ru, Rh y Pd sobre Au (001).

%	$\Delta$	$E_f$	$N(E_f)$	$\mu$
-10	0.80	8.609	2.4759	1.434
-8	0.84	8.599	2.588	1.503
-6	0.88	8.588	2.622	1.575
-4	0.92	8.580	2.637	1.650
0	1.04	8.572	2.618	1.874
+4	1.15	8.560	2.592	2.020
+6	1.22	8.555	2.586	2.184
+8	1.25	8.544	2.562	2.235
+10	1.29	8.536	2.553	2.315

Tabla 6.1: De izquierda a derecha, el cambio en la distancia sustrato monocapa, el desplazamiento magnético, la DOS en el nivel de Fermi y del momento magnético para el sistema 1Ru/Ag(001)

### Monocapa Ru sobre Ag (001)

El momento magnético de la monocapa de *Ru/Ag (001)*, varía cuasilinealmente desde  $1.43 \mu_B$  para una variación de -10% en la distancia sustrato monocapa pasando por  $1.87 \mu_B$  al 0% y llegando a  $2.32 \mu_B$  para una variación del +10%, en dicha distancia. La figura 6.6 muestra gráficamente dicho comportamiento cuasilineal (la curva con círculos).

La figura 6.8 es una composición que muestra las pequeñas diferencias en las densidades de estados paramagnéticas al cambiar la distancia sustrato monocapa de un -10% (abajo) a un 0% (al centro) y a un +10% (arriba) alcanza a distinguirse como las densidades de estados en el nivel de Fermi aumentan de 2.47 a 2.62 y 2.55 (Estados / eV / spín) respectivamente. Esto es consistente con el aumento respectivo de los momentos magnéticos.

En la figura 6.9 se presenta una de las gráficas que muestra la energía total en función del momento magnético, es la correspondiente a un 0% de variación en la distancia sustrato monocapa. Puede observarse como la energía tiene un mínimo para un momento magnético de  $1.87\mu_B$ . Para tal desplazamiento la energía total del sistema resulta mínima.

### Monocapa de Rutenio sobre Au.

La monocapa de Ru sobre Au(001) presenta un comportamiento muy especial. El momento magnético que muestra la monocapa sin considerar efectos de

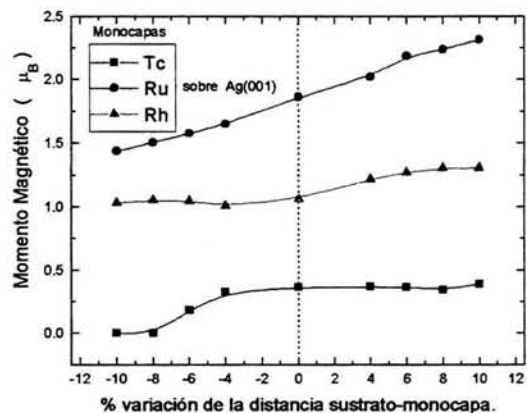


Figura 6.6: Efecto de la variación de la distancia sustrato-monocapa sobre el momento magnético para monocapas de Tc, Ru y Rh sobre Ag (001)

%	$\Delta$	$N(E_f)$	$\mu$
-10	0.00	2.154	0.0
-8	0.00	2.259	0.0
-6	0.00	2.256	0.0
-4	0.80	2.465	1.434
0	1.01	2.509	1.805
+4	1.15	2.592	2.055
+6	1.22	2.586	2.184
+8	1.25	2.561	2.235
+10	1.29	2.553	2.305

Tabla 6.2: De izquierda a derecha, el cambio en la distancia sustrato monocapa, el desplazamiento magnético, la DOS en el nivel de Fermi y el momento magnético para el sistema 1Ru/Au(001).

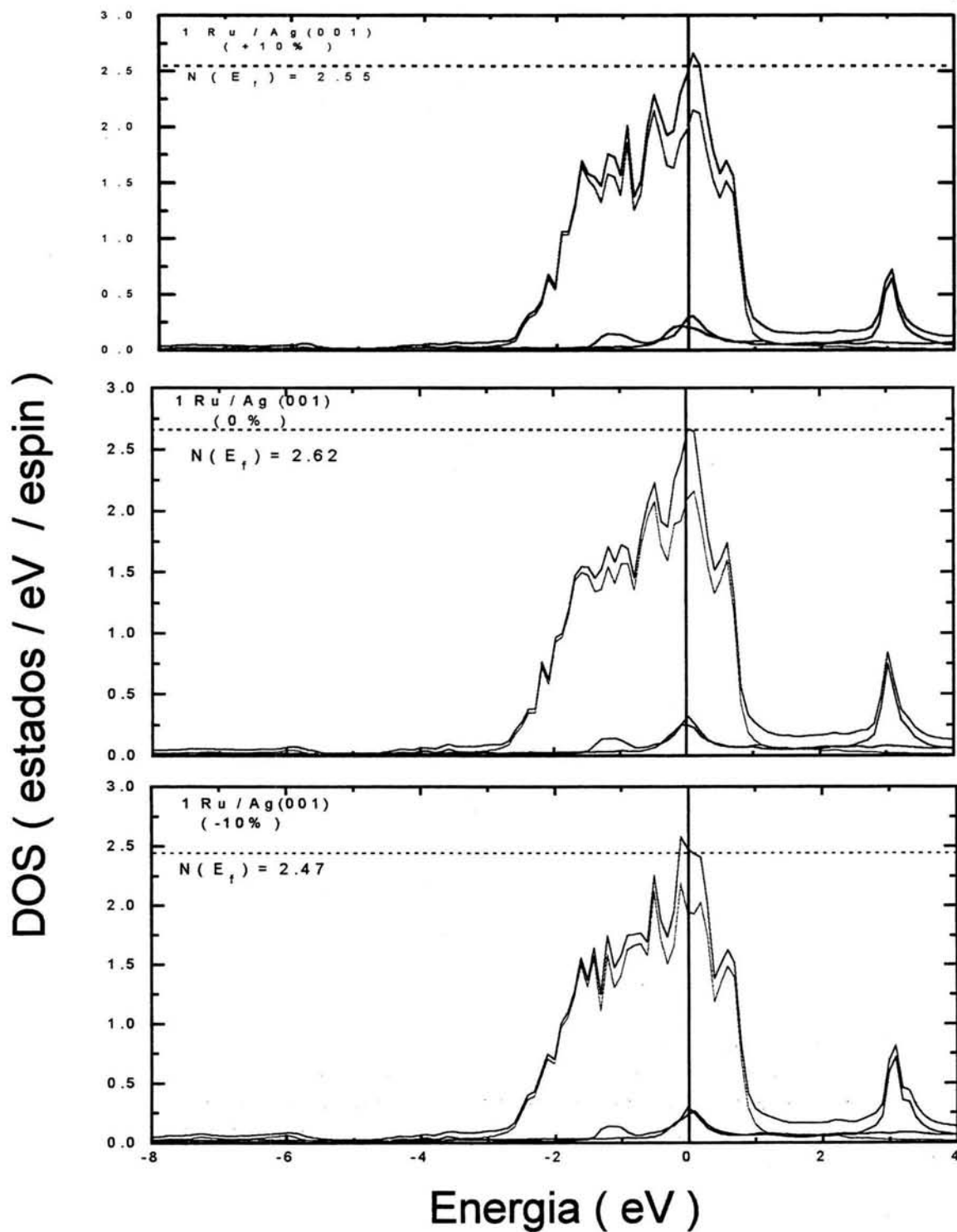


Figura 6.7: Gráfica comparativa, mostrando diferencias en DOS vs. variación de la distancia sustrato monocapa de -10% a 10%, para la monocapa de Ru sobre Ag (001)

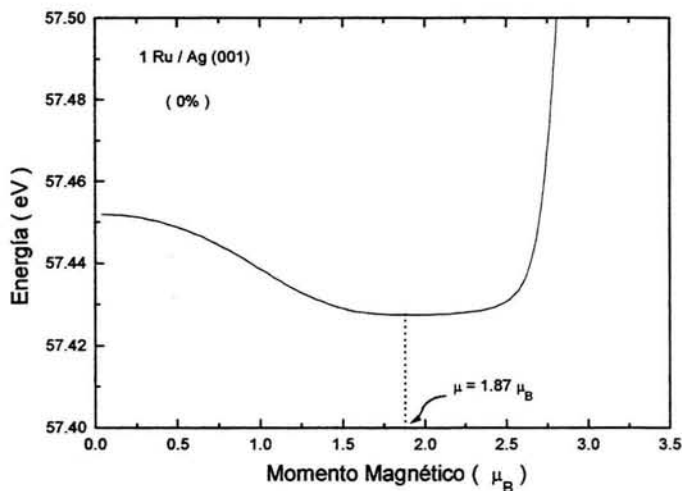


Figura 6.8: Variación de la energía total vs. Momento magnético para la monocapa de Ru sobre Ag (001)

reconstrucción es de  $1.80 \mu_B$  y se incrementa a  $2.30 \mu_B$  al aumentar la distancia sustrato monocapa en un 10%, pero se anula muy rápidamente si por el contrario se disminuye ésta hasta un 6%. Esta variación puede verse gráficamente en la figura 6.10 (curva con cuadrados negros). El origen de tales cambios radica en el hecho de que el nivel de Fermi de la energía se encuentra situado en una zona de gran pendiente. Lo anterior es causa de que el valor de la DOS en el nivel de Fermi,  $N(E_f)$ , varía muy rápidamente ante pequeños desplazamientos del nivel de Fermi respecto de la banda. Esta situación se puede observar en la figura 6.9 que muestra la evolución de las  $N(E_f)$  que cambian de 2.25 a 2.36, 2.51 y 2.55 (Estados / eV / espín) al variar la distancia sustrato monocapa de -6, -5, 0 +10% respectivamente.

Para finalizar ésta sección en la figura 6.11 se muestra el desplazamiento magnético máximo para el sistema 1Ru / Au(001), el que corresponde a una variación de un +10% en la distancia sustrato monocapa. Ese desplazamiento máximo corresponde a una energía mínima para el sistema y a un momento magnético de  $2.30 \mu_B$  (fig 6.12).

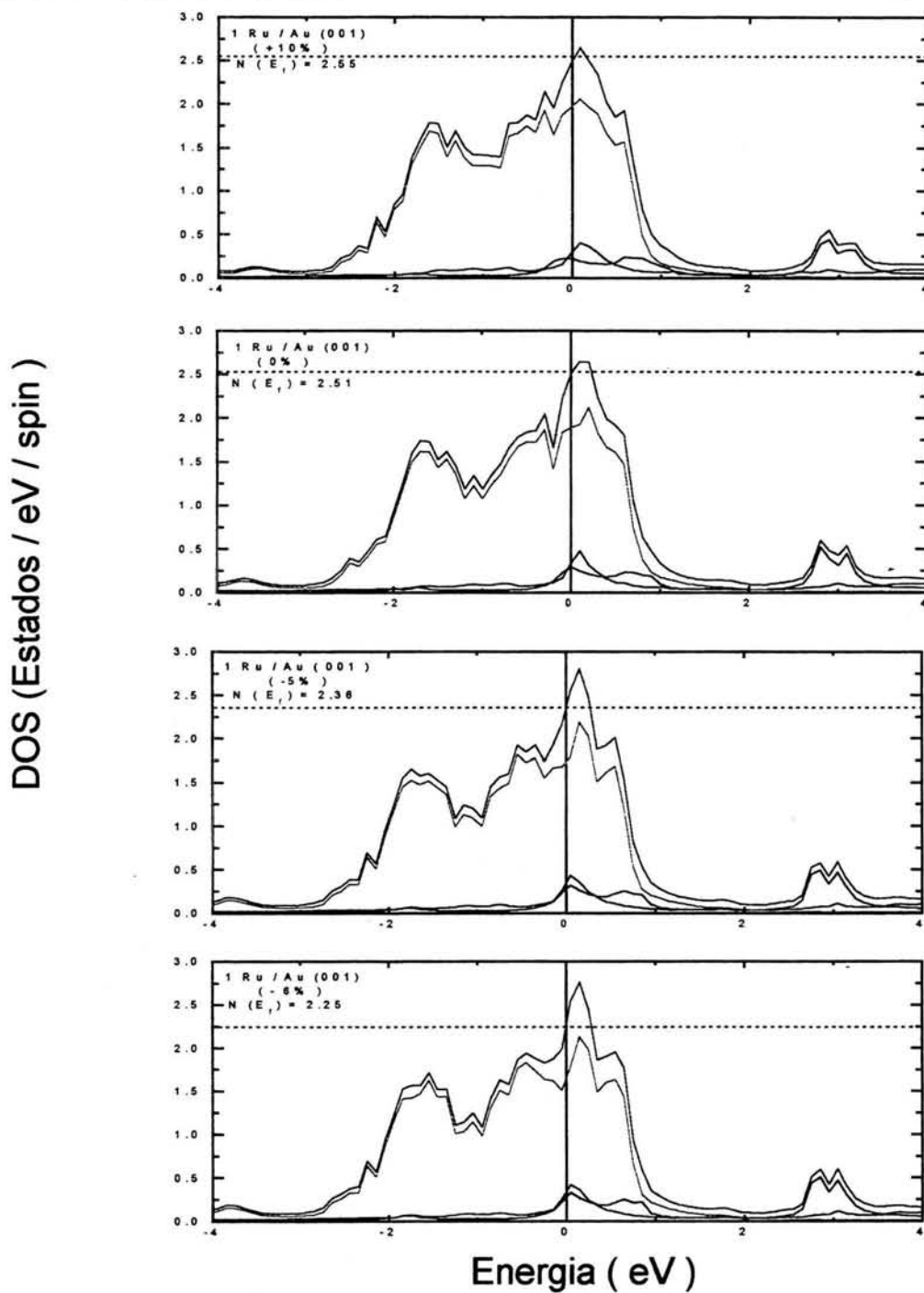


Figura 6.9: Evolución de la DOS al variar la distancia sustrato monocapa de -6, -5.0, +10% para el sistema Rutenio sobre Au (001)

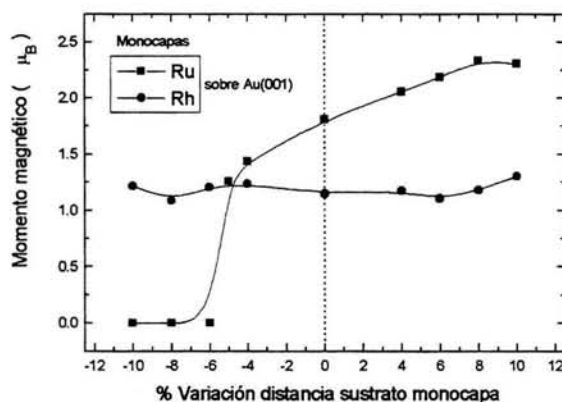


Figura 6.10: Efecto de la variación de la distancia sustrato-monocapa sobre el momento magnético para la monocapa Ru y Rh sobre Au (001)

## MONOCAPAS DE RODIO.

En las tablas 6.3 y 6.4 se enlistan en la cuarta columna los valores estimados para los momentos magnéticos en función de los cambios en la distancia sustrato-monocapa (primera columna) para los sistemas 1 Rh/Ag (001) y 1 Rh/Au (001) respectivamente. En la segunda columna de cada tabla aparecen las densidades de estados en el nivel de Fermi, como una característica general de estas monocapas surge el hecho de que los cambios en los momentos magnéticos en función de los cambios en la distancia sustrato-monocapa son muy suaves y prácticamente se ajustan a un comportamiento lineal ( figuras: 6.6 y 6.10 ). De hecho la monocapa de Rh/Au (001) tiene un momento magnético prácticamente constante de  $1.2 \mu_B$ , mientras que la monocapa de Rh/Ag (001) tiene un valor que aumenta lentamente de  $1.03$  a  $1.3 \mu_B$  a lo largo de todo el intervalo de  $-10\%$  al  $+10\%$  considerado.

## MONOCAPAS DE TECNECIO Y PALADIO.

De estas dos monocapas la única que resulta magnética es, la de 1Tc/Ag (001) con un momento magnético de  $0.37\mu_B$  para la distancia sustrato monocapa de referencia. Este valor que se mantiene prácticamente constante al variar dicha distancia hasta  $+10\%$ . Por el contrario, al efectuar variaciones negativas, la monocapa pierde su magnetismo muy rápidamente a partir del  $-4\%$  y se anula completamente para un  $-8\%$ . Esta situación se observa gráficamente en la figura

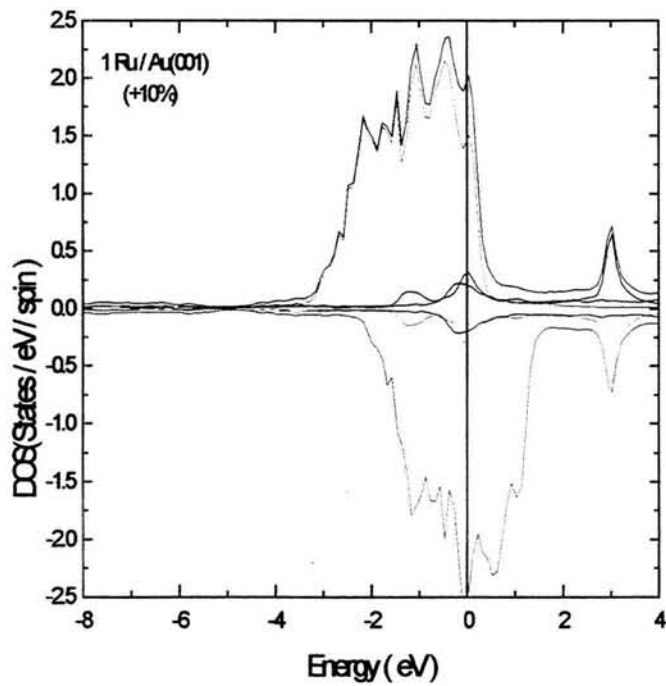


Figura 6.11: DOS vs. energía de la monocapa 1Ru /Au (001) correspondiente a una variación distancia sustrato monocapa de 10% (mostrando desplazamiento magnético máximo)



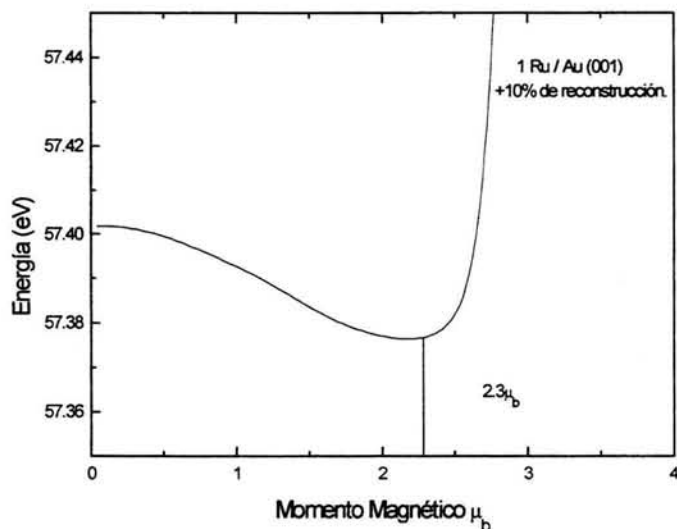


Figura 6.12: Energía vs. Momento magnético para monocapa de Ru sobre Au (001), correspondiente a un 10% de variación sustrato monocapa.

%	$\Delta$	$E_f$	$N(E_f)$	$\mu$
-10	0.62	7.172	2.702	1.03
-8	0.64	7.159	2.635	1.05
-6	0.64	7.149	2.513	1.044
-4	0.62	7.143	2.398	1.007
0	0.64	7.111	2.375	1.063
4	0.74	7.075	2.733	1.215
6	0.78	7.063	2.837	1.269
8	0.80	7.059	2.864	1.298
10	0.80	7.048	2.843	1.302

Tabla 6.3: De izquierda a derecha, el cambio en la distancia sustrato monocapa, el desplazamiento magnético, la DOS en el nivel de Fermi y el momento magnético para el sistema 1Rh/Ag(001).

%	$\Delta$	$E_f$	$N(E_f)$	$\mu$
-10	0.74	7.425	3.400	1.211
-8	0.66	7.407	2.804	1.082
-6	0.74	7.363	2.847	1.201
-4	0.76	7.335	3.045	1.232
0	0.7	7.291	2.429	1.142
4	0.72	7.244	2.639	1.169
6	0.68	7.231	2.370	1.099
8	0.72	7.201	2.264	1.175
10	0.8	7.171	2.504	1.300

Tabla 6.4: De izquierda a derecha, el cambio en la distancia sustrato monocapa, el desplazamiento magnético, la DOS en el nivel de Fermi y el momento magnético para el sistema 1Rh/Au(001).

6.6 y en la tabla 6.5. La monocapa de Tc/Au (001) no resulta magnética en ningún caso.

%	$\Delta$	$E_f$	$N(E_f)$	$\mu$
-10	0.00	9.749	2.045	0.00
-8	0.00	9.731	2.062	0.00
-6	0.10	9.717	2.122	0.180
-4	0.18	9.709	2.195	0.330
0	0.20	9.697	2.302	0.366
4	0.20	9.690	2.298	0.369
6	0.20	9.686	2.258	0.367
8	0.19	9.679	2.186	0.345
10	0.22	9.672	2.140	0.390

Tabla 6.5: De izquierda a derecha, el cambio en la distancia sustrato monocapa, el desplazamiento magnético, la DOS en el nivel de Fermi y el momento magnético para el sistema 1Tc/Ag(001).

Finalmente la monocapa de paladio, tal como se había supuesto, nunca alcanza a ser magnética pues su nivel de Fermi aparece siempre muy a la derecha de la banda ( Figuras 6.4 y 6.5 en el extremo superior).

## Capítulo 7

# RESUMEN Y CONCLUSIONES.

En este trabajo de tesis hemos estudiado desde el punto de vista teórico, los efectos sobre la estructura electrónica y las propiedades magnéticas de monocapas de la serie  $4d$  debidos a un efecto de reconstrucción de superficies, *ie*, la variación en la distancia sustrato-monocapa.

Las monocapas seleccionadas fueron de Tecnecio, Rutenio Rodio y Paladio, todos ellos elementos de la serie de transición  $4d$  crecidas sobre los sustratos Plata y Oro. Todos, monocapas y sustratos, con estructura cúbica centrada en la cara (fcc) y se tomó sistemáticamente la dirección (001).

En todos los sistemas existe una diferencia no mayor del 10% entre la constante de red del sustrato y la constante de la monocapa. La situación usual, que es la asumida en este trabajo, consiste en que la monocapa adopta la constante de red del sustrato y en consecuencia, esta generalmente tensionada. Todos los metales han sido descritos con Hamiltonianos de Slater y Koster (SK) [30] en la aproximación de dos centros y usando una base ortonormal *spd*, con interacciones hasta terceros vecinos. Las propiedades magnéticas se calcularon mediante un modelo de ferromagnetismo de Stoner [30].

Algunos resultados a remarcar son los siguientes:

1. *El método de acoplamiento de la Función de Green, SGFM, por sus siglas en inglés, un método Tight-binding, se compara bastante bien con otros métodos ab initio que entre parentesis, requieren de un gran respaldo en cuanto a equipo de computo se refiere, pues los resultados SGFM reproducen con bastante aproximación los resultados obtenidos por métodos tales como el Full Linear Augmented Plane Waves (FLAPW), en el caso de superficies no reconstruidas como se indicó en la sección 6.*

2. *Gran parte de los resultados se inscriben dentro del caso, que siempre llama la atención, es decir, el de tener un metal (Tecnecio, Rutenio o Rodio en este caso) que no siendo magnético en el volumen, lo es en estos sistemas artificiales.*

3. *Un resultado que, aunque ya sabido, vale la pena resaltar es el hecho de que los sustratos nobles, Ag y Au, por tener la capa  $d$  llena interaccionan mínimamente*

con la monocapa de los metales de transición. Este hecho se manifiesta observando que la *d*-DOS del volumen del metal noble está situada bastante más abajo, varios eV, de la de la *d*-DOS de la monocapa. Aunado a lo anterior la monocapa es un sistema cuasidimensional con un número de vecinos disminuido (menor número de coordinación), lo que lleva finalmente a tener una banda-*d* más angosta y por ende una DOS al nivel de Fermi generalmente mayor. Todo lo anterior incrementa la probabilidad de que en estos sistemas se presente el fenómeno magnético, como se ha visto confirmado a lo largo de este trabajo de tesis.

4. Las monocapas de Ru sobre los sustratos Au(001) o Ag(001) presentan, en general, los momentos magnéticos más altos seguidos por las monocapas de Rodio y Tecnecio, (figuras 7.2 y 7.1) en ese orden. Las monocapas de Paladio no presentaron signo alguno de ferromagnetismo.

5. Sin considerar efectos de reconstrucción los momentos magnéticos de las monocapas de Tc, Ru, Rh y Pd sobre el sustrato Ag(001) fueron de acuerdo a nuestros cálculos SGFM de 0.36, 1.87, 1.06 y 0.0  $\mu_B$  respectivamente. Los momentos magnéticos de las mismas monocapas, pero sobre el sustrato Au(001), fueron de 0.00, 1.86, 1.14, y 0.00  $\mu_B$  respectivamente. (figuras 7.2 y 7.1)

6. La monocapa de Tecnecio sobre Ag(001), la menos magnética de las tres, presenta en magnetones de Bohr ( $\mu_B$ ), un momento magnético igual a 0.36. Este momento magnético se anula al disminuir la distancia sustrato monocapa en un 7% y se incrementa hasta 0.39  $\mu_B$  al aumentarla en un 10%. La monocapa de Tecnecio sobre Au(001) no tiene propiedades ferromagnéticas.

7. Para la monocapa de Rutenio sobre el sustrato Ag(001) se encontró un momento magnético igual a 1.87  $\mu_B$ , para la distancia sustrato monocapa de referencia, sin embargo al considerar una variación -10% a +10% en dicha distancia, el valor del momento magnético barre un rango que va de 1.43 a 2.31  $\mu_B$  con una dependencia prácticamente lineal. Esta misma monocapa, la de Rutenio, sobre sustrato Au(001) tiene un momento magnético de 1.81  $\mu_B$  cuando no se consideran los efectos de reconstrucción. Este valor se anula al disminuir la distancia sustrato monocapa en un 6% y aumenta a 2.30  $\mu_B$  al incrementar la distancia en un 10%.

8. En lo que respecta a una monocapa de Rodio sobre Ag(001), ésta mostró un momento magnético de 1.06 magnetones de Bohr, en el caso no reconstruido, con un rango de variación de entre 1.03 y 1.30  $\mu_B$  al considerar la variación de -10% al +10% en la distancia sustrato monocapa respectivamente. Finalmente la monocapa de Rodio sobre Au(001) mostró un momento magnético de 1.14  $\mu_B$ , valor que disminuye 1.21 y aumenta a 1.30  $\mu_B$  al disminuir y aumentar, el consabido 10%, la distancia sustrato monocapa.

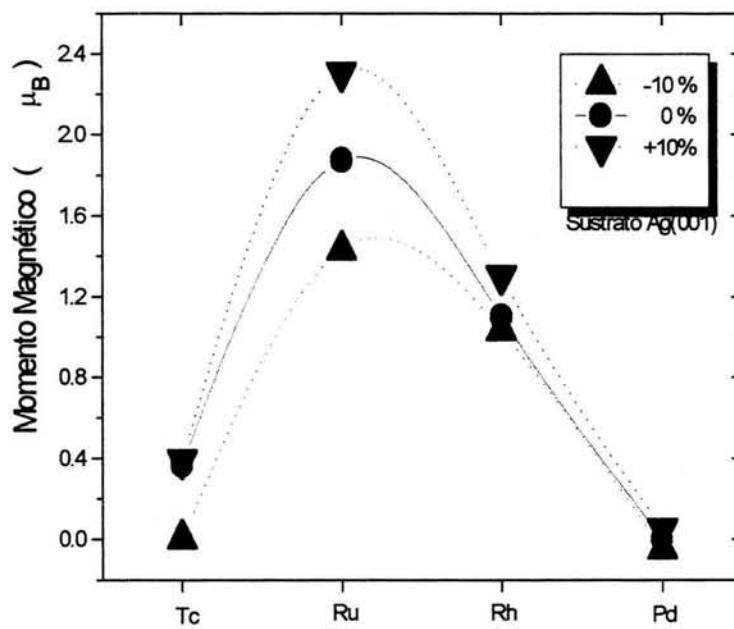


Figura 7.1: Gráfica comparativa de Momento magnético contra el porcentaje de variación en de la distancia sustrato monocapa para las monocapas de Tc, Ru, Rh y Pd sobre sustrato Ag(001)

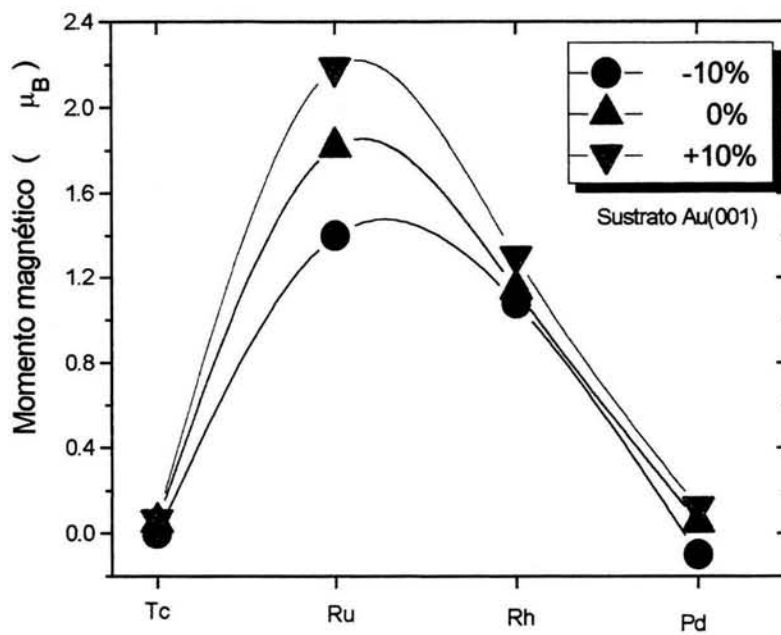


Figura 7.2: Gráfica comparativa de Momento magnético contra el porcentaje de variación de la distancia sustrato monocapa para las monocapas de Tc, Ru, Rh y Pd sobre sustrato Au(001)

# Bibliografía

- [1] *L. Kleinman, and K. Mednick*, Phys. Rev. B **24**, 6880 (1981) y referencias citadas.
  
- [2] *S. L. Cunningham*, Phys. Rev. B **10**, 4988 (1974)
  
- [3] *C.L. Fu, A.J. Freeman, and T. Oguchi*, Phys. Rev. Lett. **54**, 2700 (1985).
  
- [4] *J.W.A. Sachtler, M.A. Van Hove, J.P. Biberian y G.A. Somorjai*, Phys. Rev. Lett. **45**, 1601 (1980).
  
- [5] *G. Bauer, and H. Kreen*, Contemp Phys. **32**, 383 (1991).
  
- [6] *L.M. Falicov* *Magnetic Surface thin films and multilayers* ed. SSP Parkin, et al (Materials Research Society, Pittsburgh 1992), p3.
  
- [7] *M.B. Brodsky and A.J. Freeman*, Phys. Rev. B **45**, 133 (1980).
  
- [8] *G. Allan*, Phys. Rev. B en *Magnetic Properties of low dimensional Systems*, ed. by *L.M. Falicov and J.L. Moran López* (Springer-Verlag) y otros artículos del mismo.
  
- [9] *A.J. Freeman*, J. Magn. Magn. Mater **100**, 497 (1991).
  
- [10] *S. Blügel, M. Weinert y P. H. Dedericks*, Phys. Rev. Lett. **60**, 1077 (1988).



- [11] *S. Blügel*, Phys. Rev.Lett. **68**, 851 (1992).
- [12] *S. Blügel*, Phys.Rev. B **51**, 2025 (1995).
- [13] *J. Tersoff and L.M. Fallicov*, Phys. Rev. B**26**, 6186(1982).
- [14] *D. Wang, A.J. Freeman, and H. Krakauer*, Phys. Rev. B**26**, 1340(1982).
- [15] *H. Li, S.C. Wu, D. Tian, Y.S. Li, J. Quinn, and F. Jona*, Phys. Rev. B **44**, 1438(1991).
- [16] *G. A. Mulholan, R.L. Fink, and J.L.Erskine*, Phys. Rev. B **44**, 2393(1991).
- [17] *C. Liu and S.Q. Bader*, Phys. Rev. B **44**, 12062(1991).
- [18] *A.J. Cox, J.g. Lauderback, and L.A. Bloomfield*, Phys. Rev. Lett. **71**, 923(1993).
- [19] *R. Wu and A.J. Freeman*, Phys. Rev. B **45**, 7222(1992).
- [20] *R. Pfandzelter, G. Steirl, and C. Rau*, Phys. Rev. Lett. **74**, 3467(1995).
- [21] *E. C. Stoner*, Proc. Phys. Soc., **A165**, 372 (1948).
- [22] *E. C. Stoner*, Rep. Prog. Phys., **11**, 43 (1948).
- [23] *S.V. Vonsovski*, Magnetism Vol. 2 (John Wiley and Sons, 1974).
- [24] *J.C. Slater*, Phys. Rev., **49** 537,931(1938).

- [25] *E.C. Stoner*, Rep. Prog. Phys., **11**, 43(1948).
- [26] *Ya. I. Frenkel*, Z. Phys. **49**, 31 (1928).
- [27] *N.W. Ashcroft and N.D. mermin* Solid State Physics (Holt, Reinhart and Winstone ed. 1976).
- [28] *Kittel*, Introduction to solid State
- [29] *P.O. Löwdin*, J. Chem. Phys. **18**, 365 (1950).
- [30] *J.C. Slater, and G. F. Koster*, Phys. Rev. **94**, 1498 (1954).
- [31] *M. P. López-Sancho, J.M. López-Sancho y J. Rubio* Journal Physics F:Met. Phys. **14**,1205 (1984).
- [32] *M. P. López-Sancho, J.M. López-Sancho y J. Rubio* Journal Physics F:Met. Phys. **15** 851 (1985).
- [33] *D.A. Constantopoulos*, Handbook of the Band Structure of Elemental Solids, ( Plenum, New York,1986).
- [34] *Charles Kittel*, Quantum Theory of solids ( John Wiley and Sons Inc. 1963).
- [35] *J. D. Shore y D. A. Papaconstantopoulos*, Phys. Rev. B **35**, 1122 (1986).
- [36] *J. F. Janak*, Phys Rev. B**16**, 255 (1977).
- [37] *M. M. Sigalas y D. A. Papaconstantopoulos*, Phys. Rev. B**50**, 7255 (1994).

- [38] *W. A. Harrison* Structure and the properties of Solids. Dover, New York. 1979.
- [39] *F. García-Moliner y F. Flores* Introduction to the theory of Solid Surfaces. Cambridge University Press., 1979.
- [40] *F. García-Moliner y V. R. Velasco* Theory of single and multiple interfaces. Word Scientific Publishing Co. 1992
- [41] *R. Coss* PhD. Thesis CINVESTAV. 1996 Unpublished
- [42] *Ming J. Zhu, D. M. Bylander y Leonard Kleinman* Phys. Rev. B **43** 4007 (1991).
- [43] *Michael J. Mehl y Dimitrius A. Constantopoulos.* Phys. Rev. B **54** 4519 (1996).
- [44] *A.W. Overhauser,* Phys. Rev. Lett. **4**, 462(1960).
- [45] *A.W. Overhauser,* Phys. Rev. B **128**,1437 (1962).
- [46] *E. Wigner,*Phys. Rev.,**46**, 1002 (1934).
- [47] *F. Bloch,* Z. Phys.**57** 545(1929).