

00382



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

---

**FACULTAD DE CIENCIAS  
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**Propiedades Ópticas de Sistemas  
Inhomogéneos de Baja  
Dimensionalidad**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE  
DOCTORA EN CIENCIAS (FISICA)  
P R E S E N T A  
ANA CECILIA NOGUEZ GARRIDO**

**MEXICO, D.F.**

**1995**

**FALLA DE ORIGEN**



## **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 está 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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

3  
2EJ

---

FACULTAD DE CIENCIAS  
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Propiedades Ópticas de Sistemas  
Inhomogéneos de Baja  
Dimensionalidad

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE  
DOCTORA EN CIENCIAS (FISICA)  
P R E S E N T A  
ANA CECILIA NOGUEZ GARRIDO

DIRECTOR DE TESIS: DR. RUBÉN GERARDO BARRERA PÉREZ

# Contenido

<b>Introducción general</b>	<b>1</b>
<b>I Superficies</b>	<b>3</b>
<b>1 Introducción</b>	<b>4</b>
<b>2 Cálculo de la respuesta óptica a partir de la estructura electrónica</b>	<b>15</b>
2.1 Cálculo de las propiedades ópticas . . . . .	15
2.1.1 Modelo microscópico de la absorción óptica . . . . .	19
2.2 Cálculo de la estructura electrónica . . . . .	23
2.2.1 Estados electrónicos de superficie . . . . .	25
2.2.2 El modelo de Tight-Binding para el cálculo de estructuras electrónicas . . . . .	29
2.2.3 Ejemplo: la superficie de Si(111)-1×1 . . . . .	39
2.3 Cálculo de los elementos de la matriz óptica en la aproximación de Tight-Binding . . . . .	47
2.4 Espectroscopías ópticas . . . . .	48
2.4.1 Reflectancia Diferencial . . . . .	48
2.4.2 Pérdida de energía electrónica EELS . . . . .	53
<b>3 La Superficie de Si(111)-7×7</b>	<b>57</b>
3.1 Modelo de reconstrucción atómica . . . . .	57

3.2	Evidencias experimentales . . . . .	60
3.3	Estructura electrónica . . . . .	65
3.3.1	Aspectos generales . . . . .	65
3.3.2	Resultados y discusión . . . . .	67
3.4	Espectroscopías ópticas . . . . .	76
3.4.1	Aspectos generales . . . . .	76
3.4.2	Resultados y discusión . . . . .	77
<b>4</b>	<b>Conclusiones: superficies</b>	<b>97</b>
<b>II</b>	<b>Composites</b>	<b>100</b>
<b>5</b>	<b>Introducción</b>	<b>101</b>
<b>6</b>	<b>Fundamentos teóricos</b>	<b>107</b>
6.1	Respuesta efectiva . . . . .	107
<b>7</b>	<b>Simulación numérica en 1D</b>	<b>114</b>
7.1	Aproximación dipolar . . . . .	114
7.1.1	Resultados y discusión . . . . .	120
7.2	Momentos multipolares de orden mayor . . . . .	130
7.2.1	Resultados y discusión . . . . .	135
<b>8</b>	<b>Conclusiones: composites</b>	<b>150</b>
	<b>Bibliografía</b>	<b>152</b>

# Introducción general

El propósito de este trabajo es el de estudiar las propiedades ópticas de sistemas inhomogéneos de baja dimensionalidad. Para esto escogimos dos sistemas cuya inhomogeneidad tiene origen diferente. El primero de ellos se trata de cristal con superficie, la cual se considera un sistema inhomogéneo por la reducción en su simetría de traslación en la dirección perpendicular a la superficie. Nuestro principal interés es estudiar la región superficial en función de su respuesta a la interacción con la luz. Este sistema se considera bidimensional, ya que ahora sólo se tiene simetría de traslación en la dirección paralela al plano de la superficie. El segundo sistema de nuestro interés se encuentra dentro de los llamados *composite*. Un *composite* puede ser un material compuesto por una matriz homogénea con inclusiones de otro material totalmente sumergidos en la matriz y distribuidos al azar. En este caso la inhomogeneidad se debe de las posiciones desordenadas de las inclusiones en la matriz. En particular, en la segunda parte del trabajo estudiaremos mediante una simulación numérica, la respuesta óptica de un *composite* unidimensional.

Las superficies en las que estamos interesados tienen la propiedad de ser sistemas que muestran un arreglo ordenado de átomos en la dirección paralela a la superficie. Nuestro principal objetivo será el estudiar sus propiedades ópticas desde un punto de vista microscópico. Para ello, usaremos un modelo de Tight-Binding para calcular su estructura electrónica y posteriormente calcularemos sus propiedades ópticas usando un formalismo microscópico basado en el conocimiento de sus propiedades electrónicas. En este modelo microscópico para las propiedades ópticas se desprecian los llamados efectos del *campo local*. El campo local es el siguiente: supongamos que la superficie está expuesta a un campo externo electromagnético, que como sabemos polariza los átomos que componen el sistema. Además de este campo de polarización inducido, cada átomo está sujeto a la interacción de los campos inducidos en los demás átomos del sistema, este último es el que se conoce como campo local.

En algunas ocasiones estos efectos de campo local son despreciables, en otras son difíciles de calcular debido a la complejidad del problema. La superficie en particular en la cual estamos interesados, se encuentra en el segundo caso, es un sistema bastante complejo debido al gran número de átomos que la componen. Por lo tanto, al estudiarla nos vamos a limitar a un modelo el cual no considera los efectos del campo local. Entonces, las interacciones entre átomos son tomadas en cuenta únicamente a través del traslápe de las funciones de onda de cada uno de sus átomos.

El segundo sistema que estamos interesados en estudiar se compone de esferas polarizables distribuidas al azar a lo largo de una cadena, la cual se encuentra inmersa dentro de una matriz homogénea. En este caso tanto las componentes (matriz e inclusiones), como el sistema mismo se pueden describir desde un punto de vista macroscópico. Al contrario que en la superficie, nuestro formalismo incluye los efectos del campo local que son muy importantes por el siguiente motivo. Supongamos que excitamos el sistema con un campo eléctrico externo cuya longitud de onda es muy grande comparada con las dimensiones de las inclusiones. En un principio uno pensaría que las fluctuaciones en las posiciones de las inclusiones del sistema son irrelevantes dado que la longitud de onda de la excitación externa es muy grande. Sin embargo, en este caso la interacción entre inclusiones es debido a los efectos de campo local, lo cual se refleja en la respuesta efectiva del sistema. Aprovechando esta situación, esta respuesta efectiva del sistema nos puede proporcionar información de su microestructura, es decir, de como están distribuidas las inclusiones. En esta segunda parte de la tesis, por lo tanto estamos interesados en conocer que tan sensible es la respuesta óptica de un composite unidimensional a diferentes tipos de desorden que pueden tener las inclusiones.

Finalmente, <sup>En resumen</sup> este trabajo trata de mostrar lo importante que puede ser el uso de la luz como una herramienta para estudiar en detalle la microestructura de sistemas inhomogéneos tanto ordenados, como desordenados y desde dos enfoques diferentes, el microscópico y el macroscópico.

**Parte I**

**Superficies**

# Capítulo 1

## Introducción

El estudio de las propiedades físicas de *superficies e interfaces* es de gran importancia en el crecimiento de cristales y procesos de catálisis, por mencionar algunos. Además de su evidente aplicación tecnológica, el estudio de interfaces ha motivado el desarrollo de una gran variedad de formalismos teóricos y técnicas experimentales. Se define una *interface* como la región del espacio que comprende unos cuantos planos atómicos que separan o unen dos medios materiales diferentes en contacto. Las propiedades físicas de las interfaces pueden diferir significativamente de las propiedades de cada uno de los medios que separa. Un caso particular de interfaces son las *superficies*, en donde un material sólido se encuentra en contacto con la atmósfera o el vacío.

La física teórica del estado sólido tiene como uno de sus objetivos el describir desde un punto de vista microscópico las propiedades macroscópicas del sistema. Los primeros modelos desarrollados que estudian los cristales aprovechan dos conceptos teóricos generales: el de la simetría discreta de traslación y la suposición de que el sistema es infinito. Esta última descarta automáticamente la existencia de las superficies. Aunque tales sistemas no existen, es bien sabido que se pueden describir de buena manera la fenomenología de sistemas finitos. Esto se debe principalmente a la dependencia de las propiedades físicas extensivas en el número total de átomos

del sistema. Dado que el número de átomos que componen la superficie es ocho ordenes de magnitud menor que el número total de átomos, los efectos de superficie por lo general resultan despreciables. Por ejemplo, experimentalmente se hace uso de técnicas espectroscópicas en donde las partículas usadas como prueba penetran en el material y nos proporcionan información sobre las propiedades físicas de éste. Si estas partículas penetran lo suficiente dentro del material, la información relacionada con la superficie es prácticamente inexistente.

En sistemas como las películas delgadas los efectos dominantes son relacionados con la superficie, así que si deseamos obtener información sobre ésta será necesario usar otro tipo de partículas de prueba. En especial se usan aquellas que interactúan fuertemente con la materia y penetran tan sólo algunos Angstroms ( $\text{\AA}$ ) como los electrones de bajas energías, los haces moleculares o atómicos. Con el fin de modelar estos sistemas será importante entonces, conocer su respuesta a diferentes perturbaciones externas en particular en la llamada región superficial. En el presente trabajo se pretende estudiar las propiedades físicas de superficies semiconductoras y su reacción a diversos procesos de adsorción, por medio de perturbaciones electromagnéticas externas. Es decir, estamos interesados en conocer los cambios que sufre una superficie cuando se deposita un adsorbato por medio de los cambios de la respuesta dieléctrica en la región de la superficie la cual depende de la microestructura del sistema.

### **Análisis de superficies**

Cuando comenzó el estudio de la física superficies era muy difícil reproducir los resultados experimentales. Esto se debía a que las superficies son muy reactivas y por lo tanto sus propiedades físicas dependen del medio en las que se encuentran inmersas. Por lo tanto, estas superficies no se encontraban bien definidas y por lo tanto eran difícil de caracterizar. La fabricación y análisis de superficies *limpias*

y bien definidas<sup>1</sup> requiere de un gran esfuerzo tecnológico. A pesar de que estas superficies limpias y bien definidas resultan ser bastante reactivas al medio ambiente, su descripción experimental y teórica nos permite desarrollar modelos con los que se describen superficies más reales y por lo tanto más complejas. Por ejemplo, aquellas en las que se han adsorbido o depositado diferentes átomos o moléculas, o aquellas que han sido expuestas al medio ambiente.

Los dispositivos experimentales modernos para estudiar y fabricar superficies limpias y bien definidas fueron posibles sólo después del desarrollo tecnológico del *Vacío Ultra Alto o Ultra High Vacuum* (UHV). A partir de entonces, no más de tres décadas, se han desarrollado una gran variedad de técnicas experimentales, que sólo en conjunto describen las principales características de una muestra determinada.

Una de las técnicas más sencillas para fabricar superficies limpias en UHV es cortando los monocristales ejerciendo presión mecánica (*cleavage*). El proceso de corte depende de la geometría y los enlaces químicos del cristal, por lo que sólo es posible hacer cortes a lo largo de algunas direcciones cristalográficas, dependiendo del material. Por ejemplo, en los cristales con estructura tipo diamante se corta a lo largo de los planos [111], que son los que tienen la menor densidad de enlaces químicos, como se muestra en la figura (1.1).

La mayoría de los métodos experimentales para analizar superficies se basan en la *Espectroscopía Electrónica* por los siguientes motivos. Primero, porque los electrones con energía cinética de entre 15 eV y 1000 eV tienen un camino libre medio menor de  $\sim 10 \text{ \AA}$ , el equivalente a unos cuantos planos cristalinos. Y segundo, porque la energía de amarre de los electrones en la coraza depende solamente del átomo al que pertenece. Por lo tanto, los electrones emitidos por una superficie después de que ésta interactúa con un haz de electrones incidente nos proporcionan información sobre: los constituyentes atómicos del sistema, su arreglo geométrico, su estructura

---

<sup>1</sup>Por superficie *limpia y bien definida* se entiende aquella que está libre de contaminantes que se encuentran en la atmósfera, como H, O<sub>2</sub>, etc. y cuya frontera entre sólido y vacío es abrupta.

electrónica, sus modos propios de vibración, etc.

Por ejemplo, se pueden conocer las diferentes especies atómicas presentes en una superficie usando técnicas como la *Espectroscopía Electrónica de Auger* (AES) y la *Espectroscopía de Fotoemisión de Rayos X*, en donde se incide un haz de electrones o de fotones de energía predefinida. En ambos casos, el espectro de los electrones emitidos nos proporciona información sobre el tipo de átomo al cual pertenecía dicho electrón. La principal prueba experimental para analizar la estructura electrónica de superficies es la *Espectroscopía Fotoelectrónica*, de la cual hablaremos más adelante (capítulo 2).

También de gran importancia en la física de superficies y tema central de esta tesis, son las *Espectroscopías Ópticas*. A diferencia de la espectroscopía electrónica, la respuesta al campo electromagnético incidente es de naturaleza óptica y no electrónica. En general las técnicas de espectroscopía óptica son poco sensibles a los efectos de superficie. Esto se debe a que aún en el mejor de los casos cuando el sistema absorbe luz, la penetración de ésta en el material es de miles de Å. Si por ejemplo, medimos la reflectancia de una superficie antes y después de ser expuesta al medio ambiente, la diferencia entre señales ( $\Delta R/R$ ) a lo más es del orden de  $10^{-3}$  a  $10^{-2}$ . Sin embargo, la facilidad con que se interpretan los espectros y la gran precisión de esta técnica para medir las energías a las cuales ocurren las transiciones electrónicas, hacen de ella una herramienta indispensable en el análisis de superficies. Dentro de las espectroscopías ópticas se encuentran la *Reflectancia Diferencial* (DR), la *Reflexión Total Atenuada* (ATR) y la *Espectroscopía de Pérdida de Energía Electrónica* (EELS). En esta última, aunque se utilizan electrones como partículas de prueba, se le considera una espectroscopía óptica cuando el fenómeno de interés es la pérdida de energía electrónica debido a la polarización de la superficie por el haz incidente, lo cual se puede interpretar como un proceso de absorción óptica. La interpretación de todos estos espectros depende de la estructura microscópica del sistema a través de la respuesta dieléctrica en la región de la superficie. En el siguiente

capítulo 2 se discutirán las técnicas de EELS y DR con más detalle y su aplicación en la física de superficies. Posteriormente, calcularemos la respuesta óptica de una superficie de gran importancia científica y tecnológica, la Si(111)-7×7. Nuestro estudio tiene dos objetivos principales: (i) el de comprobar el modelo atómico propuesto para esta superficie y (ii) estudiar el proceso de adsorción de hidrógeno en ella, en ambos casos comparando con espectros ópticos obtenidos experimentalmente.

Si se está interesado, una excelente revisión de las técnicas experimentales más importantes que actualmente se usan en el análisis de superficies, así como sus bases teóricas, se puede encontrar en el libro de Lüth [1].

### Métodos teóricos

Supongamos un cristal infinito que partimos en dos a lo largo de una cierta dirección cristalográfica, formando así un sistema semiinfinito. Debido a la ausencia de los átomos de un lado del sistema semiinfinito (la región de la superficie), las fuerzas interatómicas hacen que los átomos en su vecindad cambien sus posiciones respecto a aquellas que tenían en el cristal sin perturbar. Generalmente, la estructura atómica de la superficie no corresponde al simple hecho de truncar el cristal (superficie ideal) y el cambio en la estructura depende del tipo de átomo y sus enlaces químicos.

Los cambios de la estructura atómica en la región superficial son consecuencia de la alteración de sus enlaces químicos. Si queremos conocer dichos cambios de estructura es necesario calcular detalladamente las fuerzas que los producen. Dado que la energía total del sistema en el estado base es función de las posiciones  $\vec{R}_i$  de los átomos o corazas,  $E_{tot}(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N)$ , la fuerza que actúa sobre el átomo  $i$  es igual a  $\vec{F}_i = -\nabla_{\vec{R}_i} E_{tot}$  y la configuración más estable de todo el sistema se encuentra cuando todas ellas,  $\vec{F}_i$  son iguales a cero. Es decir, la configuración más estable se encuentra en el mínimo de energía. En principio es posible conocer la estructura de un medio material si se conoce la forma funcional de  $E_{tot}(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N)$ .

La mayoría de los cálculos teóricos de estructura atómica usan el método cono-

cido como *Dinámica Molecular*, en donde se mueven los átomos hasta que todo el sistema alcanza una configuración de mínima energía. Para esto, se escoge un formalismo particular con el cual se calculan las fuerzas entre las partículas en función de las posiciones y las propiedades físicas de cada uno de los constituyentes atómicos.

Estos formalismos, con los que se calculan las propiedades de estructura geométrica, electrónica y dinámica, se dividen en dos grandes ramas. Por un lado, se tienen aproximaciones relativamente simples y fáciles de interpretar como lo son el modelo de *Electrones Casi Libres* o el modelo de *Enlace Fuerte* o *Tight-Binding*. Y por el otro, tenemos formalismos más exactos como la aproximación de la *Funcional de la Densidad Local* (LDA).

Cambios menores de la estructura atómica en la región de la superficie ocurren cuando los átomos de los planos exteriores se mueven relativamente poco y sólo en la dirección normal a la superficie, lo que se conoce como *relajación*. La simetría de la red en 2D en el plano de la superficie es la misma que muestra el cristal si se proyecta en dicho plano (superficie ideal). Cuando los átomos también se desplazan en las direcciones paralelas a la superficie el cambio es mayor, la periodicidad de la red 2D cambia respecto a la ideal y las dimensiones de la nueva celda unitaria son mayores. Cuando esto ocurre se dice que la superficie se encuentra *reconstruida*. Por lo general, la reconstrucción de una superficie se extiende a más de un plano atómico en donde casi siempre cada plano es diferente a los otros, lo cual llamamos *región superficial*. Dada la fuerte localización de los electrones en los semiconductores es común que estas superficies tengan reconstrucciones más complejas que las que muestran los metales.

Pero ¿porqué se reconstruyen las superficies? El principal mecanismo de reconstrucción en el caso de materiales semiconductores es el de saturar los enlaces químicos que se rompieron cuando se formó la superficie. Estos enlaces rotos se les conoce como enlaces sueltos o *Dangling Bonds* (DBs). Cuando se saturan los DBs y se forman nuevos enlaces, la energía libre de la superficie disminuye resultando

una configuración atómica más estable. En el caso de metales el mecanismo de reconstrucción es diferente ya que los electrones se encuentran poco localizados y los enlaces químicos no tienen dirección fija. En este caso el gas de electrones, que neutraliza la carga de la coraza, sufre variaciones muy rápidas en la vecindad de la superficie, entonces las corazas tienen que moverse de sus posiciones originales de manera que el material se mantenga eléctricamente neutro. A esta nueva distribución del gas de electrones en la vecindad de la superficie se le llama perfil de densidad electrónica.

Cada superficie definida por la estructura y simetría de la superficie ideal (el cristal truncado sin reconstruir) presenta diferentes fases estructurales que corresponden a diferentes mínimos locales de la energía total del sistema. Estos mínimos de energía dependen de la temperatura y presión, así como del proceso de preparación, por lo que una superficie puede cambiar de fase cuando se le calienta o <sup>al</sup> perturba externamente.

### La superficie de Silicio en su cara (111)

El silicio, junto con el germanio y el arsenuro de galio, ha sido uno de los materiales semiconductores que más interés ha despertado en la física de superficies en los últimos años. Las superficies de Si más estudiadas son aquellas con los índices de Miller más pequeños, la (111), la (100) y la (110), siendo la primera la que más ha llamado la atención. Esto se explica ya que una estructura tipo diamante (que es la que presentan los cristales de Si) corta a lo largo del plano (111), debido a que la densidad de enlaces químicos que se rompen es menor que en cualquiera de sus otras orientaciones, como se ve en la figura (1.1). Por este motivo, la superficie (111) es la de menor energía libre y la más fácil crecer, además de ser la más estable. Esto justifica el porqué muchos dispositivos electrónicos a base de Si usan cristales orientados en la dirección [111].

Los cristales con estructura tipo diamante (Si, Ge, C, etc.) forman enlaces cova-

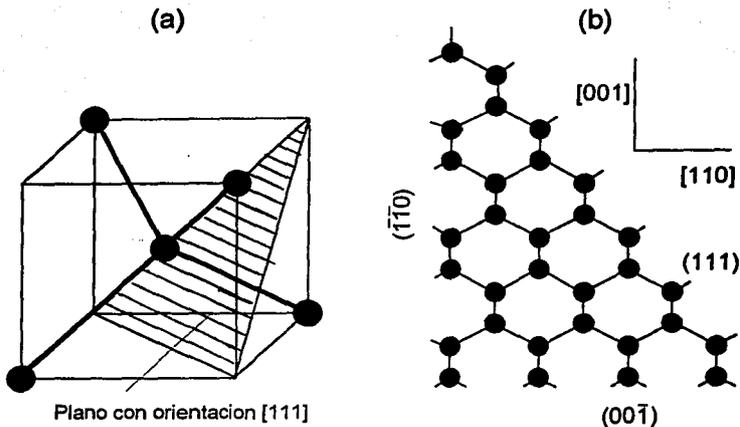


Figura 1.1: En (a) se muestra una celda unitaria de un cristal con estructura tipo diamante y un plano que pasa por (111). En (b) se muestra las diferentes superficies ideales con índices de Miller más bajos: (100), (110) y (111), para un cristal con estructura tipo diamante.

lentes con los orbitales híbridos  $sp^3$  de los átomos vecinos. Cada átomo del cristal tiene cuatro de estos enlaces con sus cuatro primeros vecinos que se encuentran situados en los vértices de un tetraedro, como se muestra en la figura (1.1a). En cada uno de los enlaces se encuentran localizados dos electrones de valencia con espín opuesto. En la superficie uno o más de estos enlaces híbridos se rompen y si no existen átomos en el ambiente que saturen sus DBs y minimicen la energía (como sucede en condiciones de UHV), los átomos menos ligados, que son los que se encuentran en la superficie, se desplazan con el fin de saturar entre ellos mismos los DBs. Esto generalmente cambia el carácter del orbital híbrido, ya que la combinación de orbitales  $sp^3$  es poco favorable para lograr una configuración estable. Al descomponerse el híbrido es posible tener otras combinaciones que dan lugar a nuevos enlaces químicos, por ejemplo: (i) tres orbitales  $sp^2$  y un orbital atómico  $p$ , (ii) un orbital  $sp$  y dos atómicos  $p$  o, (iii) un orbital atómico  $s$  y tres orbitales

atómicos  $p$ .

Cuando los átomos del primer plano cristalino no tienen enlaces químicos entre sí, se ha observado que la superficie muestra diferentes posibles reconstrucciones. Este es el caso de la superficie (111) en donde estos átomos se pueden desplazar hasta alcanzar una distancia de primeros vecinos y formar enlaces. También en este proceso se tiene una deshibridización de los orbitales. Otra forma de estabilizar la superficie es adsorbiendo átomos de la misma especie atómica (*adátomos*) o de otra especie, con el fin de saturar el mayor número posible de DBs. Por ejemplo, si se coloca un adátomo a una distancia de primer vecino entre tres átomos en el primer plano, el número de DBs disminuye de 3 a 1 y por lo tanto la energía total del sistema también disminuye. Otra forma de disminuir el número de DBs es por medio de vacancias en el primer y/o segundo plano, lo que permite mayor movilidad a los átomos para desplazarse. Es posible encontrar una o más de estas características en las superficies de semiconductores, como es el caso del Si(111)- $7\times 7$  en donde después de la reconstrucción se tienen únicamente 19 DBs por celda unitaria en lugar de 49 DBs.

La superficie limpia de Si(111) muestra diferentes fases estructurales dependiendo del proceso de preparación y temperatura de la muestra. Cuando se corta un monocristal de Si a bajas temperaturas se observa una estructura metaestable con simetría  $2\times 1$ , en el plano. Si se calienta la muestra a una temperatura de  $\sim 700$  K se observa un cambio de fase irreversible a una estructura estable de simetría  $7\times 7$ . Calentando más la muestra a temperaturas de  $\sim 1200$  K se observa otro cambio de fase, esta vez reversible a la  $7\times 7$ , a una estructura metaestable de simetría  $1\times 1$ . Además de este proceso de calentamiento, también se puede encontrar una estructura de simetría  $7\times 7$  cuando se bombardean iones en la superficie con el fin de eliminar impurezas.

En conclusión, se ha observado que la superficie de Si(111)- $7\times 7$  es la más estable y fácil de fabricar, pero también es la que tiene la reconstrucción más compleja de

todas las superficies limpias conocidas hasta ahora.

A pesar de su compleja reconstrucción, la estructura atómica de la superficie Si(111)-7×7 parece ser una de las mejor caracterizadas, gracias a los resultados obtenidos usando la *Microscopía Electrónica de Tunelaje* (STM) [2]. Por este motivo y por ser una superficie "fácil" de fabricar en los laboratorios de investigación, se le ha estudiado exhaustivamente. Sin embargo, no toda su fenomenología se ha podido entender de manera satisfactoria, en especial aquella relacionada con sus propiedades ópticas y procesos de adsorción. Esto se debe principalmente a las discrepancias entre los pocos resultados experimentales y a la falta del estudio teórico que interprete estos espectros.

La interpretación de los espectros ópticos requiere del estudio microscópico de las transiciones entre estados electrónicos debidos a la presencia de la superficie. Para la Si(111)-7×7 el tratamiento teórico se ha visto limitado hasta ahora por las dimensiones de la celda unitaria (49 átomos por cada plano). En esta tesis se presenta un estudio teórico de los procesos de adsorción de hidrógeno por medio de los cambios de las propiedades ópticas de ésta superficie, usando un modelo semiempírico de *Tight-Binding* optimizado para este tipo de cálculos. Primero calculamos y analizamos la estructura electrónica de ésta superficie antes y después de adsorber hidrógeno en ella, y después basados en estos resultados se calculan las diferencias en la respuesta óptica del sistema. Nuestros resultados se compraran con una técnica espectroscópica óptica que resulta ser muy sensible a los cambios microscópicos de la superficie, la Reflectancia Diferencial. Nuestros cálculos se basan principalmente que un modelo atómico de la superficie limpia, que también fue posible estudiar por medio de su respuesta dieléctrica y cuyos resultados se compararon con medidas experimentales de EELS, también una espectroscopía óptica. Esto finalmente nos permitió interpretar los espectros ópticos experimentales en base a las principales transiciones ópticas asociadas a la estructura atómica de la superficie.

En el siguiente capítulo se describen y discuten los formalismos teóricos que

usamos en esta primera parte de la tesis y como ejemplo, se aplicó a la Si(111)-1×1 con el fin de encontrar la estructura electrónica de esta superficie sencilla. En el capítulo 3 se muestran y discuten los resultados de esta investigación.

## Capítulo 2

# Cálculo de la respuesta óptica a partir de la estructura electrónica

### 2.1 Cálculo de las propiedades ópticas

El estudio de la interacción de un campo electromagnético con un medio material es muy importante desde diferentes aspectos de la física de superficies. Cuando se incide luz en un material, ésta polariza el medio lo que se interpreta como transiciones de los electrones de sus estados ocupados a estados desocupados por arriba del nivel de Fermi ( $E_F$ ). El estudio de estas transiciones nos proporciona información sobre los estados iniciales y finales involucrados en el proceso y por lo tanto, nos permite conocer la estructura electrónica del material. Además de ésta motivación, también sabemos que muchos de los resultados experimentales, como los que se obtienen con técnicas espectroscópicas electrónicas, dependen de la intensidad de los campos eléctricos y magnéticos del haz de electrones incidente en la vecindad de la superficie, cuando la energía de este haz es tal que los electrones interactúan fuertemente con la materia. Sin embargo, nuestro objetivo principal en este trabajo es el estudiar la respuesta óptica de estos sistemas con el fin de conocer su estructura atómica y los cambios que sufre dicha estructura al encontrarse en medios ambientes diferentes,

como podrían ser el vacío y la adsorción de hidrógeno.

En las espectroscopías ópticas la mayoría de los experimentos consisten en hacer incidir un rayo de luz monocromático en la muestra y medir la fracción del haz transmitido o reflejado por el material. Como el ancho de penetración de la luz es mucho mayor que la región superficial, ésta es tan sólo de algunos cientos de Å, por lo general es difícil medir su transmitividad. Por lo tanto, las amplitudes de los campos electromagnéticos en respuesta a la polarización del medio, generalmente se calculan a partir de la relación de Fresnel para la reflectividad la cual depende de la respuesta macroscópica del sistema a través de la función dieléctrica. El ancho de penetración de la luz es mucho mayor a la región superficial, por lo que el haz de luz reflejado contiene mucho más información del bulto que de la superficie. Por lo tanto, si nuestro objetivo es conocer la estructura de la superficie y su contribución a la respuesta del sistema es necesario realizar algunos trucos que nos permitan engrandecer la señal relacionada con ella.

Experimentalmente este truco consiste en comparar las señales de reflectividad medidas antes y después de modificar únicamente la superficie. En este caso, al restar las señales, la contribución del bulto se anula y por lo tanto la parte diferente de cero está relacionada con la superficie y el cambio que sufrió. Este método se conoce como la Reflectancia Diferencial y proporciona información sobre el cambio de la estructura atómica del sistema mediante el cambio en la respuesta óptica en la región superficial. Si queremos información únicamente de la superficie pero esta vez sin ninguna alteración o modificación, es decir, sin importarnos como reacciona al medio ambiente o a la adsorción de otros átomos o moléculas podemos usar otro tipo de espectroscopía óptica. Esta espectroscopía es la llamada Pérdida de Energía Electrónica (EELS). En esta técnica se hace incidir un haz de electrones que al aproximarse a la superficie polariza el medio que hace perder energía a los electrones, ésta pérdida de energía se mide al comparar los haces de electrones incidentes y reflejados. Aunque esta no es propiamente una espectroscopía óptica, se le considera

9 7.10.1964  
- 16 -

así cuando este proceso por el cual pierde energía el electrón es de origen óptico, por ejemplo, cuando se inducen transiciones electrónicas de estados llenos a estados vacíos.

También es posible analizar la estructura de la superficie sin alterar por medio del método de la Reflectancia Diferencial, de la forma siguiente. Pensemos que tenemos un cristal truncado y por lo tanto no se tienen efectos de superficie. Comparamos las señales de reflectividad de este cristal truncado y del cristal con superficie, por lo que la información que se obtiene al restar las señales está relacionada únicamente con la superficie. Teóricamente esto correspondería a corregir la expresión de Fresnel para la reflectividad tomando en cuenta que el sistema está formado por tres regiones diferentes: el bulto, la superficie y el vacío [3, 4, 5]. Esta situación que se podría pensar como un modelo completamente teórico, parece ser observada experimentalmente, en donde el cristal truncado se obtiene al adsorber una cierta cantidad de oxígeno o hidrógeno en algunas superficies de silicio, carbón, etc.

En este trabajo se pretende explorar todas estas situaciones calculando la respuesta óptica del sistema y relacionar los cambios de estructura con los cambios de la función dieléctrica en la región superficial. La respuesta del sistema en la región superficial se compara con medidas de EELS y los cambios en la respuesta del sistema en la región superficial se compararan con medidas experimentales de Reflectancia Diferencial. Para propósitos de este trabajo escogimos una superficie cuya estructura atómica en el vacío es bien conocida, pero cuyas cambios a diferentes cantidades de adsorción de hidrógeno no están bien determinados.

A continuación se presentan los modelos teóricos que se usaron para calcular la respuesta óptica de estos sistemas y como esta respuesta está relacionada con la estructura atómica de la superficie a través de su estructura electrónica. Y en el siguiente capítulo se presentan los resultados que obtuvimos al aplicar estos modelos teóricos en una superficie determinada, la Si(111)-7×7.

## Hamiltoniano de interacción electromagnética

Cuando un sistema de  $N$  electrones se encuentra en presencia de un campo electromagnético, la energía cinética de los electrones del sistema adquieren la forma siguiente,

$$\sum_i \frac{1}{2m} \vec{p}_i^2 \rightarrow \sum_i \frac{1}{2m} \left[ \vec{p}_i + \frac{e}{c} \vec{A}^{ext}(\vec{r}_i, t) \right]^2, \quad (2.1)$$

donde  $e$  es la carga del electrón y  $\vec{A}^{ext}$  es el potencial vectorial del campo electromagnético externo en la norma de Coulomb,  $c$  es la velocidad de la luz y  $\vec{p}_i$  es el momento del electrón  $i$ . Entonces el Hamiltoniano para el sistema en presencia de  $\vec{A}^{ext}$  y de un potencial escalar externo  $\phi^{ext}$  se escribe como,

$$H = \sum_i \frac{1}{2m} \left[ \vec{p}_i + \frac{e}{c} \vec{A}^{ext}(\vec{r}_i, t) \right]^2 + V_n + V_e + \sum_i e\phi^{ext}(\vec{r}_i, t), \quad (2.2)$$

en donde  $V_e$  y  $V_n$  son los potenciales de interacción entre electrones y de los electrones con las corazas. El Hamiltoniano del sistema  $H = \tilde{H}_0 + H^{ext}$ , se puede reescribir entonces como la suma del Hamiltoniano original sin perturbar,  $\tilde{H}_0$  y del término perturbativo,  $H^{ext}$  debido al potencial externo, en donde

$$\tilde{H}_0 = \sum_i \frac{1}{2m} \vec{p}_i^2 + V_n + V_e \quad \text{y} \quad (2.3)$$

$$H^{ext} = \frac{-e}{2mc} \sum_i \left[ \vec{p}_i \cdot \vec{A}^{ext}(\vec{r}_i, t) + \vec{A}^{ext}(\vec{r}_i, t) \cdot \vec{p}_i \right] + \sum_i e\phi^{ext}(\vec{r}_i, t). \quad (2.4)$$

El término cuadrático  $(eA^{ext}/2mc)^2$  en el término perturbativo se despreció ya que sólo estamos interesados en la respuesta lineal del sistema.

El Hamiltoniano total del sistema, ecuación (2.2), toma en cuenta todas las interacciones Coulombianas entre los electrones, por lo que el cálculo exacto a la respuesta del campo electromagnético debería considerar los campos inducidos por la perturbación externa. Es decir, se tiene que calcular la respuesta a un campo que contenga tanto los potenciales externos como los inducidos

$$\vec{A} = \vec{A}^{ext} + \vec{A}^{ind} \quad \text{y} \quad \phi = \phi^{ext} + \phi^{ind}. \quad (2.5)$$

Sin embargo, dada la dificultad del cálculo cuando se considera un sistema de muchas partículas, nosotros restringimos nuestro modelo despreciando estos campos inducidos o efectos de campo local.

Si consideramos la interacción de los electrones del sistema con el campo electromagnético de radiación podemos trabajar en la norma de Coulomb, sin pérdida de generalidad, ya que no se tienen fuentes externas. Dentro de ésta norma tenemos que  $\phi_i = 0$  y  $\nabla \cdot \vec{A} = 0$ , por lo que  $\vec{p} \cdot \vec{A} = \vec{A} \cdot \vec{p}$  y el término perturbativo se reduce a

$$H' = \frac{e}{mc} \sum_i \vec{A}(\vec{r}_i, t) \cdot \vec{p}_i. \quad (2.6)$$

Este término perturbativo dependiente del tiempo es el responsable de que los electrones transiten de los estados ocupados a estados desocupados. A partir de la probabilidad de transición electrónica se puede establecer entonces una relación entre la estructura electrónica y la fenomenología óptica del sistema. Por lo tanto es necesario conocer primero la estructura electrónica del sistema para posteriormente calcular su respuesta óptica, cuyas expresiones calcularemos a continuación.

### 2.1.1 Modelo microscópico de la absorción óptica

En teoría de perturbaciones a primer orden sabemos que la probabilidad por unidad de tiempo de que una perturbación de la forma  $L \exp(\mp i\omega t)$  induzca una transición de un electrón del estado inicial  $|i\rangle$  de energía  $E_i$ , al estado final  $|f\rangle$  de energía  $E_f$ , es

$$P_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | L | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i \mp \hbar\omega). \quad (2.7)$$

Si se toma el signo negativo (-) en la exponencial del término perturbativo, el sistema absorbió un cuanto de energía  $\hbar\omega$ , mientras que el signo positivo (+) representa una emisión de un cuanto  $\hbar\omega$ . Partiendo del estado base del sistema no es posible tener efectos de emisión, por lo que únicamente se considera el término de absorción de la perturbación,  $L \exp(-i\omega t)$ .

La interacción del campo de radiación con los estados electrónicos del sistema puede inducir transiciones entre bandas o dentro de una misma banda. Los semiconductores en el estado base a temperatura cero tienen bandas completamente llenas o completamente vacías y por lo tanto sólo puede haber transiciones entre bandas, que es lo que calcularemos a continuación. Supongamos que la función de onda del estado base de un sistema de  $N$  electrones se escribe como

$$\Psi_0 = A \left[ \psi_{v\vec{k}_1}(\vec{r}_1) \psi_{v\vec{k}_2}(\vec{r}_2) \cdots \psi_{v\vec{k}_n}(\vec{r}_n) \cdots \psi_{v\vec{k}_N}(\vec{r}_N) \right], \quad (2.8)$$

en donde  $A$  es el operador antisimétrico,  $\psi$  es la función de onda de cada electrón del sistema y  $v$  se refiere a una banda de valencia específica. Supongamos una función de onda de el sistema que representa un estado excitado, tiene a uno de los electrones en la banda de conducción  $\psi_{c\vec{k}_f}$ , siendo esta función de estado igual a

$$\Psi' = A \left[ \psi_{v\vec{k}_1}(\vec{r}_1) \psi_{v\vec{k}_2}(\vec{r}_2) \cdots \psi_{c\vec{k}_f}(\vec{r}_n) \cdots \psi_{v\vec{k}_N}(\vec{r}_N) \right]. \quad (2.9)$$

Para calcular la probabilidad de transición necesitamos calcular los elementos de matriz del operador  $H'$  entre el estado base y el estado excitado. Dado que el término perturbativo es una suma de operadores de una partícula se encuentra que los elementos de matriz se conectan vía las funciones de onda  $\Psi_0$  y  $\Psi'$ , tal que <sup>1</sup>

$$\langle \Psi' | H' | \Psi_0 \rangle = \frac{e}{mc} \langle \psi_{c\vec{k}_f} | \vec{A} \cdot \vec{p} | \psi_{v\vec{k}_i} \rangle. \quad (2.10)$$

Para un campo de radiación armónico oscilando a una frecuencia  $\omega$ , vector de onda  $\vec{\eta}$  y vector de polarización  $\hat{e}_\gamma$  en dirección del campo eléctrico, con  $\gamma$  en las direcciones principales del cristal, el potencial vectorial  $\vec{A}$  se escribe como,

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = A_0 \hat{e}_\gamma e^{i(\vec{\eta} \cdot \vec{r} - \omega t)} + A_0 \hat{e}_\gamma e^{-i(\vec{\eta} \cdot \vec{r} - \omega t)}. \quad (2.11)$$

Entonces, la probabilidad de transición por unidad de tiempo debido a un proceso de absorción de un cuanto de energía  $\hbar\omega$ , es igual en teoría de perturbaciones a

<sup>1</sup>La siguiente igualdad se encuentra demostrada en el Apéndice 5A del libro de Bassani y Pastori [6].

primer orden a

$$P_{v\vec{k}_i \rightarrow c\vec{k}_f} = \frac{2\pi}{\hbar} \left( \frac{eA_0}{mc} \right)^2 | \langle \psi_{c\vec{k}_f} | e^{i\vec{\eta} \cdot \vec{r}} \hat{\mathbf{e}}_\gamma \cdot \vec{p} | \psi_{v\vec{k}_i} \rangle |^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega), \quad (2.12)$$

la cual es la expresión cuántica fundamental en la que nos basamos para calcular la función dieléctrica del sistema en la región de frecuencias que nos interesa, en nuestro caso, en la región de luz visible.

Analicemos los elementos de matriz  $\langle \psi_{c\vec{k}_f} | e^{i\vec{\eta} \cdot \vec{r}} \hat{\mathbf{e}}_\gamma \cdot \vec{p} | \psi_{v\vec{k}_i} \rangle$ , de la ecuación (2.12). Por conservación del momento en un sistema periódico los elementos de matriz son diferentes de cero sólo cuando  $\vec{k}_f = \vec{k}_i + \vec{\eta} + \vec{g}$ , en donde  $\vec{g}$  es cualquier vector de la red recíproca. Por un lado tenemos que tanto  $\vec{k}_i$  como  $\vec{k}_f$  tienen valores de  $\sim 2\pi/a$ , con  $a$  la constante de red del cristal del orden de algunos Å. Las energías de los fotones en la región de luz visible son del orden de eV, entonces la longitud de onda es del orden de  $10^4$  Å y por lo tanto  $|\vec{\eta}| \sim 2\pi/10^4$  Å<sup>-1</sup>. Ya que estamos despreciando los efectos del campo local se puede tomar  $\vec{g} = 0$ , por lo que se encuentra que

$$\vec{k}_i \simeq \vec{k}_f, \quad (2.13)$$

Es decir, sólo se inducen transiciones directas entre un estado ocupado y un vacío cuando incide un haz de luz. Esta condición también se conoce como la aproximación dipolar, ya que al tener el campo asociado al haz de luz incidente una longitud de onda muy grande respecto al tamaño de las partículas se induce sólo el momento dipolar, siempre y cuando se estén despreciando los efectos del campo local.

Simplificando la expresión de la ecuación (2.12) tenemos que la probabilidad de transición es igual a

$$P_{v\vec{k}_i \rightarrow c\vec{k}_f} = \frac{2\pi}{\hbar} \left( \frac{eA_0}{mc} \right)^2 | \hat{\mathbf{e}}_\gamma \cdot \mathbf{M}_{cv}(\vec{k}) |^2 \delta(E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) - \hbar\omega), \quad (2.14)$$

en donde

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{e}}_\gamma \cdot \mathbf{M}_{cv}(\vec{k}) &= \langle \psi_{c\vec{k}} | \hat{\mathbf{e}}_\gamma \cdot \vec{p} | \psi_{v\vec{k}} \rangle \\ &= \hat{\mathbf{e}}_\gamma \cdot \int_{\text{vol.cristal}} \psi_c^*(\vec{k}, \vec{r}) (-i\hbar \nabla) \psi_v(\vec{k}, \vec{r}) d^3r. \end{aligned} \quad (2.15)$$

Para encontrar el número de transiciones  $W_\gamma(\omega)$  inducidas por un campo polarizado en la dirección  $\gamma$  por unidad de tiempo y por unidad de volumen, tenemos que sumar sobre todos los estados posibles del cristal. Es decir, tenemos que hacer una suma sobre todas las  $\vec{k}$  en la ZB y sumar sobre todas las posibles bandas de valencia y conducción, entonces

$$W_\gamma(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \left( \frac{eA_0}{mc} \right)^2 \sum_{v,c} \int_{ZB} \frac{2d^3k}{(2\pi)^3} |\hat{e}_\gamma \cdot \mathbf{M}_{cv}(\vec{k})|^2 \delta(E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) - \hbar\omega), \quad (2.16)$$

donde el factor de 2 toma en cuenta los dos electrones en un mismo estado electrónico pero con espín opuesto.

### Conexión entre las cantidades microscópicas y la respuesta macroscópica del medio

Las propiedades ópticas de un sistema pueden ser descritas en términos de su función dieléctrica que en general es un tensor de rango tres, pero en nuestro caso es diagonal y sólo calcularemos la respuesta a lo largo de las tres direcciones principales  $\gamma$ , es decir,  $\epsilon_\gamma(\omega) = \epsilon'_\gamma(\omega) + i\epsilon''_\gamma(\omega)$ . La manera en que vamos a relacionar  $\epsilon_\gamma(\omega)$  con las propiedades microscópicas del sistema es por medio de su coeficiente de absorción óptica debido a un campo de radiación electromagnético, de la siguiente forma

$$\alpha_\gamma(\omega) = \frac{\omega}{nc} \epsilon''_\gamma(\omega), \quad (2.17)$$

en donde  $n$  es la parte real del índice de refracción  $N$ , tal que  $\epsilon(\omega) = N^2(\omega)$ . El coeficiente de absorción óptica se define como la energía absorbida por unidad de tiempo y por unidad de volumen, dividido por el flujo de energía electromagnética

$$\alpha_\gamma(\omega) = \frac{\hbar\omega W_\gamma(\omega)}{uc/n}, \quad (2.18)$$

en donde  $\hbar\omega W_\gamma(\omega)$  es la energía que absorbe un medio por unidad de tiempo y unidad de volumen y  $(uc/n)$  es el flujo de energía definida como la densidad de energía  $u$  que se propaga con velocidad  $c/n$  en el medio. La densidad de energía de

un medio sujeto a un campo de radiación está dada por

$$u = \frac{n^2 A_0^2 \omega^2}{2\pi c^2}. \quad (2.19)$$

Por lo tanto la parte imaginaria de la función dieléctrica está dada por,

$$\epsilon''_\gamma(\omega) = \frac{e^2}{\pi m^2 \omega^2} \sum_{v,c} \int_{ZB} d^3k |\hat{\mathbf{e}}_\gamma \cdot \mathbf{M}_{cv}(\vec{k})|^2 \delta(E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) - \hbar\omega). \quad (2.20)$$

Esta es la expresión común que nos conecta la estructura electrónica del sistema con sus propiedades ópticas, en la aproximación local. La parte real de la función dieléctrica se calcula por medio de la relación de Kramers-Kronig, de manera que

$$\epsilon'_\gamma(\omega) = \frac{e^2}{m^2} \sum_{v,c} \int_{ZB} d^3k \frac{|\hat{\mathbf{e}}_\gamma \cdot \mathbf{M}_{cv}(\vec{k})|^2}{[E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k})]/\hbar} \frac{1}{[E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k})]^2/\hbar^2 - \omega^2}. \quad (2.21)$$

A continuación se describirá el modelo con el cual se calcularon los estados electrónicos para nuestros sistemas con superficies. Posteriormente, se obtendrán explícitamente los elementos de matriz dentro de este modelo que se usaron para calcular la función dieléctrica del sistema.

## 2.2 Cálculo de la estructura electrónica

Al estar constituida la superficie por núcleos atómicos o corazas y electrones interactuando entre sí, es necesario hacer una descripción cuántica de la dinámica de este sistema de muchos cuerpos por medio de la ecuación de Schrödinger. Usando la aproximación adiabática uno separa el movimiento de los núcleos atómicos del movimiento de los electrones. En nuestro caso estamos sólo interesados en la estructura electrónica del sistema, por lo que sólo es necesario derivar la ecuación de movimiento de los electrones descrita por la interacción entre ellos  $V_e$  y su interacción con los núcleos  $V_n$ . Esta última está gobernada por un potencial externo que depende de las posiciones de los átomos, por lo que en un cristal se trata de un potencial periódico. Aunque en principio debemos resolver un sistema de *muchas*

*partículas*, dada la dificultad técnica del problema nos podemos limitar a resolver la ecuación de movimiento para un sólo electrón, lo cual resulta una buena aproximación en general.

En esta aproximación llamada de *un electrón*, la interacción entre electrones se aproxima con un potencial efectivo que por lo general es *no local*. En el caso más simple, cuando se desprecian los efectos de intercambio y correlación, este potencial efectivo se conoce como potencial de Hartree y es local. La función de onda del sistema de muchas partículas se escribe como el producto de funciones de onda correspondientes a cada electrón del sistema y se encuentra usando el método variacional, por lo que se debe hacer resolver autoconsistentemente. Si se consideran los efectos de intercambio estaremos usando la aproximación de Hartree-Fock, en donde la contribución al potencial  $V_c$  debido a los efectos de intercambio hacen de éste un potencial no local. Ahora, la función de onda del sistema es igual al determinante de Slater de las funciones de onda de cada electrón. Desafortunadamente estas aproximaciones no son lo precisas que quisiéramos para describir sistemas semiconductores y más aún cuando se trata de superficies, sin embargo, proporcionan una idea cualitativa muy clara de su comportamiento, ya que es fácil la interpretación física de las funciones de onda.

Cuando se resuelve la ecuación de Schrödinger y se calculan las funciones de onda de cada electrón, tenemos que considerar que la interacción electrón - electrón, descrita por el potencial  $V_c$ , depende a su vez de éstas funciones de onda. Es decir, el problema se debe de resolver de manera autoconsistente. En las superficies el rompimiento de simetría se refleja en los potenciales electrón - electrón y electrón - núcleo. Este último depende de las posiciones atómicas que en la mayoría de las superficies son desconocidas, lo que da lugar a una doble autoconsistencia. Esto es, ya que la estructura electrónica depende de la estructura atómica, sí la primera cambia refleja necesariamente un cambio en las posiciones atómicas del sistema, y viceversa.

La falta de precisión de estos formalismos variacionales nos hace pensar que los efectos de correlación no incluidos, juegan un papel muy importante dada la fuerte localización de los electrones en los semiconductores. Como sabemos existen dos métodos perturbativos que toman en cuenta dichos efectos de correlación, el método de las *Funciones de Green* y el método de la *Funcional de la Densidad*, siendo este último el más usado en la física de superficies. En la aproximación de la Funcional de la Densidad el potencial efectivo se escribe como la suma del potencial de Hartree y un potencial no local que representa los efectos de intercambio y correlación juntos. En la práctica es necesario aproximar el potencial no local con un potencial que es funcional de la densidad local (LDA). Aunque LDA es mucho más preciso que las otras aproximaciones variacionales, su empleo en sistemas con muchos átomos, como las superficies, requiere de un gran esfuerzo computacional. Por lo que, LDA se tiene que limitar a sistemas en donde el número de átomos por celda unitaria es pequeño. Además, la identificación y la consecuente interpretación de los estados calculados es más difícil ya que su significado físico es mucho menos directo que en cualquiera de los otros métodos.

### 2.2.1 Estados electrónicos de superficie

En esta sección se discuten las principales características de los estados electrónicos debidos a la presencia de una superficie. Una deducción formal de los *estados de superficie* se puede encontrar en las referencias [1, 7, 8, 9, 10]. En las superficies cristalinas el potencial bajo el cual se mueve un electrón  $V(\vec{x})$  es invariante respecto a traslaciones en el plano paralelo a la superficie, por lo que si  $\vec{r}$  es un vector bidimensional (2D) en dicho plano,  $V(\vec{x} + \vec{r}) = V(\vec{x})$ . El vector de onda en el espacio recíproco  $\vec{k}$  también es 2D, las bandas de energía  $n$  se denotan por  $\epsilon_n(\vec{k})$  y su función de onda por  $\psi_{n\vec{k}}(\vec{x})$ . El carácter de Bloch en 2D de la función de onda se expresa por medio de la ecuación

$$\psi_{n\vec{q}}(\vec{x}) = e^{i\vec{q}\cdot\vec{x}} U_{n\vec{q}}(\vec{x}), \quad (2.22)$$

donde  $U_{nk}(\vec{x})$  es una función periódica en el plano paralelo a la superficie.

La reducción de la simetría a 2D tiene como consecuencia que la celda unitaria superficial se extiende infinitamente en la dirección perpendicular, lo cual explica la dificultad técnica ya que al no haber simetría de traslación se debe resolver el problema para un número infinito de átomos y electrones. Por lo tanto, esta situación también se refleja cuando se calcula la estructura electrónica del sistema. Ahora podemos pensar que tenemos un sistema con una celda unitaria que es finita en el plano de la superficie e infinita en la dirección perpendicular a ella.

Sin embargo, los valores de los estados electrónicos de este sistema infinito con superficie, están tan próximos que forman bandas separadas por <sup>pequeños</sup> gaps, como sucede en el cristal sin superficie. Cada continuo o banda corresponde a un rango de valores de energía iguales a los que se encontrarían en el cristal sin superficie, cuando se mantiene fija la componente paralela del vector<sup>o</sup> onda  $\vec{k}$  y se varía la componente perpendicular de cero a infinito (sin simetría de traslación). Aunque los valores de estos estados electrónicos del sistema con superficie son iguales a los del cristal sin ella, es bien sabido que las funciones de onda correspondientes tienen que cambiar. Esto es, las funciones de onda que se extendían infinitamente en el cristal sin superficie ahora tienen que decaer en la región del vacío. Además de estos estados electrónicos que podremos llamar "continuos" existen valores propios de la energía que son consecuencia directa de la perturbación que se hizo al cristal para formar la superficie. Existen dos tipos diferentes de estos estados discretos:

1. valores propios de la energía que no corresponden a los del cristal sin superficie y además se encuentran localizados en el lugar de la perturbación. Esto significa que sus funciones de onda correspondientes decaen exponencialmente en el cristal cuando se alejan de la superficie. A estos valores propios se les llama *estados de superficie* y pueden formar bandas cuando se varía el vector de onda en la zona de Brillouin superficial (ZBS). Estos estados tienen energías típicas que se encuentran dentro del <sup>gap</sup> que separa las bandas de valencia y

de conducción del cristal sin superficie.

2. Valores propios de la energía que coinciden con valores propios del cristal sin superficie, pero a diferencia de los descritos anteriormente, su amplitud aumenta en la vecindad de la superficie. Está <sup>z</sup> aumento en la amplitud de la función de onda se dice que <sup>o</sup> es equivalente a una resonancia entre el estado del cristal sin superficie y de un estado de superficie con esta energía. Estos estados se conocen como *estados resonantes de superficie*.

### Espectroscopía de fotoemisión

La principal prueba experimental para conocer la estructura electrónica de un material es la *Espectroscopía Fotoelectrónica*. La distribución energética de los electrones emitidos al incidir un haz de fotones, nos proporciona información sobre los estados electrónicos. Esta técnica se basa principalmente en el efecto fotoeléctrico, en donde la energía cinética del electrón emitido  $E_K$ , dada por la expresión

$$E_K = \hbar\omega - E_b - \phi, \quad (2.23)$$

nos relaciona a la energía del haz de fotones incidentes  $\hbar\omega$ , la energía de amarre del electrón emitido  $E_b$ , la función de trabajo del material  $\phi$ , con la energía cinética del electrón detectado. Como no existe ninguna restricción sobre la energía de amarre  $E_b$ , la probabilidad de que un electrón sea emitido es la misma para todos. Por lo tanto, la intensidad del espectro de los electrones detectados refleja la densidad electrónica de los estados ocupados. Para detectar los estados electrónicos localizados en la región superficial usualmente la energía de los fotones incidentes se encuentra entre 20 eV y 150 eV, por lo que el método se conoce como *Espectroscopía de Fotoemisión en el Ultravioleta (UPS)*. En el caso en que no todos los electrones se recolectan al mismo tiempo, analizando únicamente los electrones emitidos a un cierto ángulo en el plano de incidencia del haz de fotones, la técnica se

conoce como *Fotoemisión de Angulo Resuelto* (ARUPS). De ésta forma es posible analizar el espectro de energía en función del vector de onda de los electrones.

La energía cinética de los electrones se puede escribir descomponiendo el vector de onda en sus componentes paralela y perpendicular a la superficie,  $E_K = \hbar^2(k_{\parallel}^2 + k_{\perp}^2)/2m$ . Si el detector forma un ángulo  $\theta$  con la normal a la superficie, el vector de onda paralelo al plano es igual a

$$k_{\parallel} = \sqrt{\frac{2mE_K}{\hbar^2}} \sin \theta = \sqrt{\frac{2m(\hbar\omega - E_b - \phi)}{\hbar^2}} \sin \theta. \quad (2.24)$$

Considerando que la componente paralela del momento se conserva dada la invariancia traslacional en el plano de la superficie tenemos que

$$\vec{k}_{\parallel}(\text{externa}) = \vec{k}_{\parallel}(\text{interna}) + \vec{g}_s. \quad (2.25)$$

Es decir la componente paralela del vector de onda externo es igual a la componente paralela del vector de onda interno, salvo por  $\vec{g}_s$ , un vector de la red recíproca en 2D. Una vez que se ha localizado un estado electrónico es posible medir su dispersión en los diferentes puntos de ZBS variando el ángulo  $\theta$ . En un experimento es posible detectar tanto estados electrónicos de superficie como de bulto, por lo que se deben seguir algunos criterios para distinguirlos [1].

Otra característica importante de esta técnica espectroscópica es que permite obtener información sobre la simetría de los estados electrónicos iniciales  $|i\rangle$ . Por ejemplo, la corriente eléctrica  $I$  que detecta el analizador debida a los electrones emitidos es proporcional a

$$I(\omega) \propto \sum_{i,f} | \langle f | H^{ext} | i \rangle |^2 \delta(\hbar\omega - E_f + E_i), \quad (2.26)$$

donde el operador hamiltoniano debido a la perturbación externa es igual al que discutimos en la sección (2.1),  $H^{ext} = \frac{e}{mc} \vec{A}(\vec{r}) \cdot \vec{p}$ , ya que el sistema se encuentra bajo la acción del haz de fotones incidentes<sup>2</sup>. Los elementos de matriz de la ecuación

<sup>2</sup>En la región ultravioleta  $\vec{A}$  se puede considerar constante ya que la longitud de onda del fotón es al menos dos ordenes de magnitud mayor que la constante de la red.

(2.26) son iguales a los elementos de la matriz óptica, que determinan tanto la intensidad de la corriente medida, como la simetría de los estados iniciales excitados dependiendo de la dirección de polarización del campo eléctrico asociado al haz de fotones.

Para estudiar los estados electrónicos desocupados o vacíos se usa la técnica llamada *Espectroscopía de Fotoemisión Inversa*, que como su nombre lo dice, se puede pensar como un proceso de fotoemisión inverso en el tiempo. En este caso se inciden electrones de energía muy bien definida los cuales excitan otros electrones a estados de mayor energía y ocupan algunos estados vacíos excitados. La desexcitación de estos electrones a estados vacíos de menor energía da lugar a un fotón que es detectado. La energía de este último estado desocupado estará dada por la energía del electrón incidente menos la energía del fotón detectado. La descripción teórica del proceso es similar al proceso de fotoemisión.

## 2.2.2 El modelo de Tight-Binding para el cálculo de estructuras electrónicas

### Fundamentos

El método de *Tight-Binding* (TB) se basa en la aproximación de la ecuación de Shrödinger de un sólo electrón. La característica principal de este modelo es la introducción de la combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO) para construir la ecuación de onda de los electrones del sistema. Es decir, la función de onda de cada electrón del sistema  $\psi(\vec{x})$  se expande en una base de funciones de onda tipo atómico  $\phi_a(\vec{x})$ , centradas en las posiciones atómicas  $\vec{R}_i$  y donde el subíndice  $a$  es el número cuántico que nos dice el orbital que se está considerando. Esta expansión se expresa matemáticamente como la combinación lineal de orbitales atómicos

$$\psi(\vec{x}) = \sum_{a,i} D_{ai} \phi_a(\vec{x} - \vec{R}_i). \quad (2.27)$$

En la práctica se usan funciones de onda atómicas, híbridos y orbitales de enlace (bonding) o antienlace (antibonding) para cada  $\phi_a(\vec{x})$ . El sistema de ecuaciones homogéneas a resolver dado el Hamiltoniano  $H$  del sistema es entonces

$$\sum_{b,j} [H_{ab}(\vec{R}_i, \vec{R}_j) - ES_{ab}(\vec{R}_j - \vec{R}_i)] D_{bj} = 0, \quad (2.28)$$

en donde

$$H_{ab}(\vec{R}_i, \vec{R}_j) = \int \phi_a^*(\vec{x} - \vec{R}_i) H \phi_b(\vec{x} - \vec{R}_j) d^3x \quad (2.29)$$

y

$$S_{ab}(\vec{R}_i - \vec{R}_j) = \int \phi_a^*(\vec{x} - \vec{R}_i) \phi_b(\vec{x} - \vec{R}_j) d^3x, \quad (2.30)$$

con  $E$  el valor propio de la energía. La primera integral  $H_{ab}$  son los elementos de matriz correspondientes al Hamiltoniano de un sólo electrón y la segunda,  $S_{ab}$  nos da el traslape entre orbitales atómicos localizados en diferentes átomos. Este último se debe a que los orbitales atómicos son ortogonales sólo si pertenecen al mismo átomo, de otra forma por lo general no lo son.

Si la integral de la ecuación (2.29) se calcula explícitamente para un Hamiltoniano dado, el cálculo se llama *ab initio*. En general, este tipo de solución requiere de un gran número de cálculos numéricos ya que la convergencia de las integrales en el espacio infinito es muy lenta dada la dependencia funcional de los orbitales que se están considerando. Por este motivo se han desarrollado una gran variedad de métodos semiempíricos, en donde algunos o todos los elementos de matriz  $H_{ab}$  se toman como parámetros. Estos modelos semiempíricos tienen una interpretación física mucho más directa, ya que se pueden escribir en términos de las energías de los orbitales de cada átomo del sistema. El desarrollo de los modelos de TB semiempíricos comienza en 1954 con Slater y Koster [11]. Ellos proponen parametrizar los elementos de matriz de tal manera que reproduzcan los resultados obtenidos con técnicas más precisas, como las *ab initio*, pero que a su vez estas técnicas están limitadas por su dificultad a calcular la estructura electrónica en sólo algunos puntos de alta simetría de la zona de Brillouin. El propósito de parametrizar los elementos  $H_{ab}$  es

entonces el de reproducir los mismos resultados que en el cálculo *ab initio* y calcular la estructura electrónica del sistema en cualquier punto de la Zona de Brillouin.

Para la segunda integral  $S_{ab}$ , ecuación (2.30), existe un teorema que establece que siempre es posible transformar un conjunto de orbitales no ortogonales en un nuevo conjunto de orbitales ortogonales de manera en que la simetría de la red se conserve, (teorema de Löwdin [12]). Y por lo tanto

$$S_{ab}(\vec{R}_i - \vec{R}_j) = \delta_{ab}\delta_{ij}. \quad (2.31)$$

Para un cristal con invariancia traslacional en 3D, tenemos que el Hamiltoniano es invariante  $H(\vec{x} + \vec{R}) = H(\vec{x})$  y las posiciones atómicas  $\vec{R}_i$  se pueden escribir en función de la posición de la celda unitaria  $\vec{R}$  y las posiciones de los átomos en ésta  $\vec{\tau}_i$ , es decir,  $\vec{R}_i = \vec{R} + \vec{\tau}_i$ . Las funciones de onda de la ecuación (2.27) se pueden reescribir como la combinación lineal de las sumas de Bloch para cada orbital atómico  $a$ , tal que

$$\psi_{\vec{q}}(\vec{x}) = \sum_{a,i} C_{ai}(\vec{k}) \chi_{\vec{q}}^{ai}(\vec{x}), \quad (2.32)$$

en donde  $\chi_{\vec{q}}^{ai}(\vec{x})$  es la función de Bloch para el orbital  $a$  dada por:

$$\chi_{\vec{q}}^{ai}(\vec{x}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_i} \phi_a(\vec{x} - \vec{R}_i), \quad (2.33)$$

en donde ahora el subíndice  $i$  se refiere al  $i$ 'ésimo átomo de la celda unitaria, la suma sobre  $\vec{R}$  se hace sobre las  $N$  celdas unitarias del cristal y  $\vec{q}$  es el vector de onda correspondiente al espacio recíproco. Tomando en cuenta todas estas consideraciones el sistema de ecuaciones a resolver (2.28) se reduce entonces a,

$$\sum_{b,j} [H_{ai,bj}(\vec{q}) - E(\vec{q})\delta_{ab}\delta_{ij}] C_{bj}(\vec{q}) = 0, \quad (2.34)$$

en donde ahora

$$H_{ai,bj} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R},\vec{R}'} e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} H_{ab}(\vec{R}_i, \vec{R}_j). \quad (2.35)$$

## Suposiciones básicas

Los semiconductores del grupo V tienen una estructura tipo diamante con dos átomos por celda unitaria separados una distancia  $d = \sqrt{3}/4 a_b$ , donde  $a_b$  es la constante de la red. Estos semiconductores tienen ocho electrones de valencia en el estado base que ocupan estados atómicos  $s$  y  $p$ . Generalmente los métodos de TB hacen las siguientes suposiciones en este tipo de materiales:

1. para optimizar el método se escoge una base mínima de orbitales atómicos, en este caso se toma un orbital atómico  $s$  y tres orbitales atómicos  $p$ , ( $p_x, p_y, p_z$ ) de la capa de valencia de cada átomo, llamada la base  $sp^3$ ,
2. se suponen ortogonales (de Löwdin) los orbitales centrados en diferentes átomos, es decir,  $S_{ab}(\vec{R}_i - \vec{R}_j) = \delta_{ab}\delta_{ij}$ , y
3. dada la fuerte localización de los electrones, se consideran únicamente interacciones a primeros vecinos o a lo más a segundos vecinos.

Las soluciones que se obtienen con este tipo de suposiciones son excelentes cuando sólo estamos interesados en conocer la estructura electrónica de la banda de valencia y la densidad electrónica de los estados ocupados. Sin embargo, si nos interesa conocer la banda de conducción es necesario escoger otra base mínima de orbitales, por ejemplo, agregando un estado excitado  $s^*$  u orbitales desocupados tipo  $d$ . Esto se debe a que cuando tomamos una base mínima de orbitales  $sp^3$  se tienen las siguientes consecuencias:

1. la base de orbitales  $sp^3$  parece ser la más adecuada ya que sólo los electrones de valencia participan en los enlaces químicos. Sin embargo, cuando se usa un formalismo más preciso como el *ab initio* con esta base mínima, se encuentra que la combinación lineal óptima de estos orbitales atómicos no es ortogonal. Por lo tanto, el término de traslape no es igual a cero para diferentes átomos y diferentes orbitales. Si uno desea mejorar los cálculos es necesario entonces

considerar (i) interacciones a un mayor número de vecinos y/o (ii) escoger una base mayor de orbitales con interacciones sólo a primeros vecinos. Por ejemplo, la introducción de un estado excitado  $s^*$  hace que los estados de conducción tipo  $p$  se acoplen disminuyendo su energía en algunos puntos de alta simetría de la zona de Brilluoin.

2. Aunque se ha demostrado que siempre es posible construir una base ortonormal sin perder la simetría del sistema, no se sabe hasta que punto dada una forma específica de las funciones de onda y una base mínima  $sp^3$ , se puede despreciar el término de traslape  $S_{ab}$ . Ya que se ha encontrado en algunos casos en donde se toman sólo interacciones a primeros vecinos que  $S_{ab}$  es significativa. Cuando se incluyen estos términos de traslape, al introducir nuevos parámetros para los elementos de matriz, se han encontrado mejores estructuras de banda.
3. También la suposición de que la interacción es sólo a primeros vecinos es cuestionable, ya que en un cristal los estados electrónicos son extendidos si la base que se usa es ortogonal. Pero pensemos que  $H_{ab}$  es un Hamiltoniano efectivo en donde se han considerado todas las interacciones, justificando de esta forma ésta última suposición. Es claro que la introducción de las interacciones a segundos vecinos mejoraría el cálculo, pero en la práctica no lo hace significativamente y en cambio la dificultad para resolver el problema aumenta considerablemente.

### La base $sp^3s^*$

Para el objetivo de este trabajo es fundamental reproducir las bandas de valencia y de conducción lo mejor posible, ya que la probabilidad de transición entre estados electrónicos mediante una excitación óptica depende tanto de la simetría de los estados final e inicial, así como de la diferencia entre sus energías. Los modelos de Tight-Binding con una base mínima  $sp^3$  a primeros vecinos describen muy bien las

bandas de valencia, pero fallan al tratar de describir las bandas de conducción. Chadi y Cohen [13] mostraron que este tipo de modelos no reproducen el gap indirecto que se observa en materiales con estructura tipo diamante como el Si o Ge. Esta falla ocurre esencialmente al omitirse estados excitados, como  $s^*$ , que se acoplan con los estados de conducción tipo  $p$ . El estado excitado  $s^*$  repele la banda de conducción de energía menor de manera que es posible reproducir el gap indirecto en materiales semiconductores del grupo V [14].

Tomemos una base mínima constituida por un orbital  $s$ , tres orbitales  $p$  ( $p_x, p_y, p_z$ ) y un estado orbital excitado  $s^*$ , para cada átomo de la celda unitaria. Por el momento consideremos el caso del cristal sin superficie con una estructura tipo diamante. Al final del desarrollo se explicará como se aplica a las superficies y se obtendrán las expresiones correspondientes. La celda unitaria contiene del cristal contiene dos átomos, el átomo A que se encuentra en las posiciones  $\vec{R}$  de cada celda unitaria, es decir, su vector de posición en la celda unitaria es  $\vec{\tau}_A = (0, 0, 0)$ , y el átomo B que se encuentra a una distancia  $d = \sqrt{3}/4 a_b$  en dirección de cualquiera de sus primeros cuatro átomos vecinos (ver figura 1.1), en particular escogemos  $\vec{\tau}_B = (a_b/4)(1, 1, 1)$ . Entonces los diez orbitales diferentes en esta base  $sp^3s^*$ , están dados por

$$\begin{aligned}
 \phi_1(\vec{x}) &= \varphi_s^A(\vec{x}), & \phi_6(\vec{x} - \vec{\tau}_B) &= \varphi_s^B(\vec{x} - \vec{\tau}_B), \\
 \phi_2(\vec{x}) &= \varphi_{p_x}^A(\vec{x}), & \phi_7(\vec{x} - \vec{\tau}_B) &= \varphi_{p_x}^B(\vec{x} - \vec{\tau}_B), \\
 \phi_3(\vec{x}) &= \varphi_{p_y}^A(\vec{x}), & \phi_8(\vec{x} - \vec{\tau}_B) &= \varphi_{p_y}^B(\vec{x} - \vec{\tau}_B), \\
 \phi_4(\vec{x}) &= \varphi_{p_z}^A(\vec{x}), & \phi_9(\vec{x} - \vec{\tau}_B) &= \varphi_{p_z}^B(\vec{x} - \vec{\tau}_B), \\
 \phi_5(\vec{x}) &= \varphi_{s^*}^A(\vec{x}), & \phi_{10}(\vec{x} - \vec{\tau}_B) &= \varphi_{s^*}^B(\vec{x} - \vec{\tau}_B),
 \end{aligned} \tag{2.36}$$

en donde los orbitales en coordenadas cartesianas tienen la forma

$$\varphi_{s/s^*}^{A/B}(\vec{x}) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} R_{s/s^*}^{A/B}(r) \quad \text{y} \quad \varphi_{p_x/y/z}^{A/B} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x/y/z}{r} R_p^{A/B}(r), \tag{2.37}$$

en donde  $R_{s,p}^{A/B}(r)$  corresponde a la parte radial de los orbitales que estamos considerando. Los elementos de la matriz Hamiltoniana  $H_{\alpha A, \beta B}$  en esta base, para cada

punto del espacio recíproco  $\vec{k}$ , son

	$s^A$	$p_x^A$	$p_y^A$	$p_z^A$	$s^{*A}$	$s^B$	$p_x^B$	$p_y^B$	$p_z^B$	$s^{*B}$
$s^A$	$E_s^A$	0	0	0	0	$E_{ss}g_0$	$E_{sp}g_1$	$E_{sp}g_2$	$E_{sp}g_3$	0
$p_x^A$	0	$E_p^A$	0	0	0	$-E_{ps}g_1$	$E_{xx}g_0$	$E_{xy}g_3$	$E_{xy}g_2$	$-E_{ps^*}g_1$
$p_y^A$	0	0	$E_p^A$	0	0	$-E_{ps}g_2$	$E_{xy}g_3$	$E_{xx}g_0$	$E_{xy}g_1$	$-E_{ps^*}g_2$
$p_z^A$	0	0	0	$E_p^A$	0	$-E_{ps}g_3$	$E_{xy}g_2$	$E_{xy}g_1$	$E_{xx}g_0$	$-E_{ps^*}g_3$
$s^{*A}$	0	0	0	0	$E_s^{*A}$	0	$E_{sp}g_1$	$E_{sp}g_2$	$E_{sp}g_3$	$E_{s^*s^*}g_0$
$s^B$	$E_{ss}g_0^*$	$-E_{ps}g_1^*$	$-E_{ps}g_2^*$	$-E_{ps}g_3^*$	0	$E_s^B$	0	0	0	0
$p_x^B$	$E_{sp}g_1^*$	$E_{xx}g_0^*$	$E_{xy}g_3^*$	$E_{xy}g_2^*$	$E_{s^*p}g_1$	0	$E_p^B$	0	0	0
$p_y^B$	$E_{sp}g_2^*$	$E_{xy}g_3^*$	$E_{xx}g_0^*$	$E_{xy}g_1^*$	$E_{s^*p}g_2$	0	0	$E_p^B$	0	0
$p_z^B$	$E_{sp}g_3^*$	$E_{xy}g_2^*$	$E_{xy}g_1^*$	$E_{xx}g_0^*$	$E_{s^*p}g_3$	0	0	0	$E_p^B$	0
$s^{*B}$	0	$-E_{ps}g_1^*$	$-E_{ps}g_2^*$	$-E_{ps}g_3^*$	$E_{s^*s^*}g_0^*$	0	0	0	0	$E_{s^*}^B$

en donde la dependencia en el vector de onda esta dada por los factores de fase

$$\begin{aligned}
 g_0(\vec{k}) &= \frac{1}{4} \left[ e^{i\vec{k}\cdot\vec{\tau}_1} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{\tau}_2} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{\tau}_3} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{\tau}_4} \right], \\
 g_1(\vec{k}) &= \frac{1}{4} \left[ e^{i\vec{k}\cdot\vec{\tau}_1} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{\tau}_2} - e^{i\vec{k}\cdot\vec{\tau}_3} - e^{i\vec{k}\cdot\vec{\tau}_4} \right], \\
 g_2(\vec{k}) &= \frac{1}{4} \left[ e^{i\vec{k}\cdot\vec{\tau}_1} - e^{i\vec{k}\cdot\vec{\tau}_2} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{\tau}_3} - e^{i\vec{k}\cdot\vec{\tau}_4} \right], \\
 g_3(\vec{k}) &= \frac{1}{4} \left[ e^{i\vec{k}\cdot\vec{\tau}_1} - e^{i\vec{k}\cdot\vec{\tau}_2} - e^{i\vec{k}\cdot\vec{\tau}_3} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{\tau}_4} \right],
 \end{aligned} \tag{2.38}$$

en donde los vectores  $\vec{\tau}_i$  se encuentran en las direcciones del tetraedro,  $\vec{\tau}_1 = a/4(1, 1, 1)$ ,  $\vec{\tau}_2 = a/4(1, -1, -1)$ ,  $\vec{\tau}_3 = a/4(-1, 1, -1)$  y  $\vec{\tau}_4 = a/4(-1, -1, 1)$ , que corresponden a las direcciones de mayor densidad electrónica en el cristal.

Los elementos de matriz independientes que se ajustan a una estructura de bandas conocida en puntos de alta simetría de la ZB, son

$$\begin{aligned}
 E_s^{A/B} &= \langle \phi_{1/6} | H | \phi_{1/6} \rangle, & E_p^{A/B} &= \langle \phi_{2/7} | H | \phi_{2/7} \rangle, \\
 E_{ss} &= 4 \langle \phi_1 | H | \phi_6 \rangle = 4V_{ss\sigma}, & E_{sp} &= 4 \langle \phi_1 | H | \phi_7 \rangle = \frac{4}{\sqrt{3}}V_{ps\sigma}, \\
 E_{xx} &= 4 \langle \phi_2 | H | \phi_7 \rangle = \frac{4}{3}(V_{pp\sigma} + 2V_{pp\pi}), & E_{xy} &= 4 \langle \phi_2 | H | \phi_8 \rangle = \frac{4}{3}(V_{pp\sigma} - V_{pp\pi}), \\
 E_{s^*}^{A/B} &= \langle \phi_{5/10} | H | \phi_{5/10} \rangle, & E_{s^*p} &= 4 \langle \phi_5 | H | \phi_7 \rangle = \frac{4}{\sqrt{3}}V_{s^*p}.
 \end{aligned} \tag{2.39}$$

Por lo general los parámetros  $E_{s/p}^{A/B}$  se identifican con las energías atómicas en el bulto (que estrictamente no corresponden a las energías atómicas del átomo aislado), los cuales nos dan una idea de la estructura de bandas en función de las especies atómicas que forman el cristal. Los parámetros restantes  $V_{lm,\gamma}$  están relacionados con la interacción interatómica donde los subíndices  $lm$  nos dicen el tipo de orbitales que toman parte en la interacción ( $s$ ,  $p_x$ , etc.) y el subíndice  $\gamma$  nos dice el tipo de enlace, el cual depende de la orientación entre los orbitales. Por ejemplo, si tenemos un enlace formado por un orbital  $s$  y uno  $p$  siempre se tiene un enlace fuerte tipo  $\sigma$ , al igual que cuando el enlace lo forman dos orbitales  $p$  donde el eje que une los centros de los átomos a los cuales pertenecen tiene la misma dirección que los orbitales. Este enlace tipo  $\sigma$  es más fuerte que cuando el eje que une los centros de los dos átomos es perpendicular a la dirección de los orbitales que los enlaza, en este caso llamado enlace tipo  $\pi$ , (ver por ejemplo el libro de Harrison [9]). Estos parámetros de interacción interatómica se pueden interpolar usando una regla simple de escalamiento propuesta por Harrison [9]. Esta regla dice que el parámetro  $V_{lm,\gamma}$  depende del inverso del cuadrado de la distancia internuclear ( $d^{-2}$ ) del enlace químico. Harrison en su trabajo también propone un conjunto de parámetros universales  $\eta_{lm,\gamma}$  adimensionales tales que,

$$V_{lm,\gamma} = \eta_{lm,\gamma} \frac{\hbar^2}{md^2}. \quad (2.40)$$

Estos coeficientes son los siguientes para una estructura cúbica simple o tetraédrica, como la que estamos considerando,

$$\eta_{ss\sigma} = -1.39, \quad \eta_{sp\sigma} = 1.84, \quad \eta_{pp\sigma} = 3.24, \quad \eta_{pp\pi} = -0.81. \quad (2.41)$$

Los valores de los parámetros que usamos para encontrar los resultados de la siguiente sección y del capítulo siguiente fueron tomados del trabajo de Vogl y colaboradores [14]. Estos parámetros se encontraron ajustando las bandas de energía en puntos de alta simetría a diversos resultados teóricos, usando formalismos más

exactos, y a resultados experimentales. (Ver la tabla 2 de la Ref. [14]). Además, estos parámetros se han usado exitosamente en el cálculo de las propiedades ópticas y electrónicas de las superficies Si(111)-2×1 [15], Si(111)-2×2 y Si(111)-3×3 [16], Si(100)-2×1 [17], así como de estructuras electrónicas en el cristal [14].

### La representación orbital-plano para superficies

El paso siguiente es adaptar esta formulación de Tight-Binding a los cristales semi-infinitos o superficies. Usemos la descripción del cristal seminfinito en términos de una red en 2D paralela al plano de la superficie y celdas unitarias que se extienden infinitamente en dirección perpendicular a la superficie. Como anteriormente denotemos los vectores de 2D de la red por  $\vec{r}$  y los de la base de los átomos de cada celda unitaria por  $\vec{\tau}_{pm}$ , en donde  $p$  indica el número de átomo de la celda unitaria y  $m$  el número de plano. El vector de posición  $\vec{R}_{pm} = \vec{r} + \vec{\tau}_{pm}$  corresponde al  $p$ ésimo átomo del plano  $m$  de la celda unitaria localizada en  $\vec{r}$ . Escribamos el vector de posición del  $p$ 'ésimo átomo del plano  $m$  en sus componentes paralela y perpendicular a la superficie,

$$\vec{R}_{pm} = \vec{r} + \tau_{m\perp}^p + \tau_{m\parallel}^p. \quad (2.42)$$

Los estados electrónicos estacionarios del cristal con superficie se pueden describir con funciones de Bloch  $\psi_{\vec{k}}(\vec{x})$ , en donde  $\vec{k}$  son vectores de onda de 2D en la primera ZBS. Escribamos estas funciones de Bloch en 2D  $\chi_{a\vec{k}}^{mn}(\vec{x})$  como,

$$\chi_{a\vec{k}}^{mn}(\vec{x}) = \frac{1}{\sqrt{N_{\parallel}}} \sum_{\vec{r}} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r} + \vec{\tau}_{m\parallel}^p)} \phi_a(\vec{x} - \vec{r} - \tau_{m\perp}^p - \tau_{m\parallel}^p), \quad (2.43)$$

en donde  $N_{\parallel}$  es el número de celdas unitarias de superficie. Estas funciones de Bloch son conocidas con el nombre de *orbitales de plano* o *layer orbitals*. Con este conjunto de ecuaciones se explota la simetría bidimensional del sistema. Entonces la función de onda del electrón en función de estas funciones de Bloch se obtiene

como la combinación lineal de las funciones Bloch para cada uno de los orbitales  $a$ ,

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{x}) = \sum_a \sum_{pm} d_a^{pm}(\vec{k}) \chi_{a\vec{k}}^{pm}(\vec{x}), \quad (2.44)$$

con  $d_a^{pm}$  los coeficientes de la combinación lineal. Sustituyendo esta función de onda en la ecuación de Schrödinger con el hamiltoniano de un electrón encontramos la ecuación de valores propios,

$$\sum_{b,p'm'} \{ H_{ab}^{pp'm'm'}(\vec{k}) - E \delta_{ab} \delta_{pp'} \delta_{mm'} \} d_b^{p'm'}(\vec{k}) = 0, \quad (2.45)$$

en donde los elementos de la matriz Hamiltoniana son,

$$H_{ab}^{pp'm'm'}(\vec{k}) = \frac{1}{N_{\parallel}} \sum_{\vec{r}, \vec{r}'} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{\tau}_{m\parallel}^p - \vec{r}' - \vec{\tau}_{m'\parallel}^{p'})} H_{ab}(\vec{r} + \vec{\tau}_{m\parallel}^p, \vec{r}' + \vec{\tau}_{m'\parallel}^{p'}), \quad (2.46)$$

con  $H_{ab}$  como se definió en la ecuación (2.29) y usando los parámetros correspondientes a la base  $sp^3s^*$ .

Esto nos lleva en principio a resolver una matriz de orden infinito, sin embargo es posible aproximar la interacción sólo a primeros vecinos, es decir,  $H_{ab}^{mm'}(\vec{k})$  sólo es diferente de cero en el plano cuando  $m = m'$  o  $m = m' \pm 1$  o cuando son primeros vecinos en diferentes planos. Como la celda unitaria se extiende infinitamente en la dirección perpendicular a la superficie, debemos simular nuestro cristal seminfinito con un sistema con un número finito de planos conocidos como *slab*. Estos sistemas deben reproducir los efectos debidos a la superficie así como los del bulto. Para esto, por lo regular los *slabs* tienen entre 6 y 30 planos atómicos, dependiendo de la superficie que se quiera simular y la capacidad de cómputo disponible. Hay dos tipos diferentes de *slabs*, aquellos con dos superficies separadas por un número suficiente de planos atómicos con los átomos en sus posiciones de bulto, el número de planos atómicos se escoge de manera que no exista interacción entre las dos superficies. El segundo tipo de *slab* tiene una sola superficie y algunos planos que simulan el bulto, en donde el último de ellos se fija o satura de manera que simule el cristal seminfinito. Por ejemplo, para el Si y C generalmente se satura el último plano con

hidrógeno el cual cede su electrón saturando el enlace que se rompió al trincar el cristal.

En este trabajo se utilizaron los dos tipos de *slabs*. En la siguiente sección se aplicarán todas estas ideas a un caso sencillo de superficie y se discutirán los efectos que produce el saturar con hidrógeno las superficies de silicio.

### 2.2.3 Ejemplo: la superficie de Si(111)-1×1

Apliquemos el método de Tight-Binding descrito en la sección precedente a un caso simple de superficie, la Si(111)-1×1. Con este ejemplo se pretende dar una idea concreta de la metodología usada en este trabajo y de los resultados que de éste se pueden obtener. Así mismo, los resultados de esta sección se utilizarán en el siguiente capítulo.

La superficie de Si(111)-1×1 se ilustra en la figura (2.1a), en donde se muestra la celda unitaria de superficie con sus primeras ocho celdas unitarias vecinas y sus ejes cristalográficos. El tamaño de los círculos que representan los átomos está relacionado con su distancia al plano de la superficie, el átomo más grande corresponde al del primer plano, el mediano al del segundo plano y el más pequeño al del cuarto plano. Los átomos en el tercer plano no se observan desde esta perspectiva ya que se encuentran debajo de los átomos del segundo plano, como se puede ver en una vista lateral como en la figura (1.1)). En (b) se muestra la zona de Brillouin de superficie (ZBS) de la celda unitaria en (a), donde la zona sombreada corresponde a la parte irreducible de ella y  $\Gamma$ ,  $M$  y  $K$  son puntos de alta simetría. Como se discutió en el capítulo 1, a temperaturas mayores de 1140° K se observa un patrón de difracción 1×1. Se han propuesto algunos modelos para describir las principales características de esta superficie [18, 19], en donde la mayoría coincide en suponer a los átomos del primer plano relajados  $\sim 0.15$  Å hacia el bulto. Dado que esta superficie no es nuestro principal objeto de estudio, no discutiré las implicaciones debidas a cada uno de los diferentes modelos, simplemente me limitaré a calcular y describir su

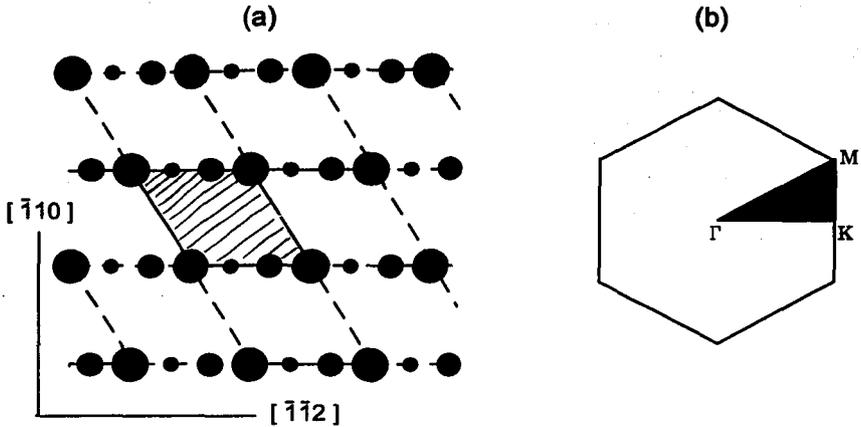


Figura 2.1: En (a) se muestra una celda unitaria de superficie del silicio en su cara (111). También se muestran las celdas unitarias vecinas. En (b) se muestra la zona de Brillouin de superficie (SBZ) y la parte sombreada corresponde a la parte irreducible de ésta.

estructura electrónica con los átomos del primer plano relajados.

La celda unitaria de superficie contiene un sólo átomo por plano. Tomemos el eje  $x$  a lo largo de la dirección cristalográfica  $[\bar{1}\bar{1}2]$ , el eje  $y$  a lo largo de  $[1\bar{1}0]$  y el eje  $z$  en la dirección perpendicular a la superficie, donde ésta se extiende a  $z = -\infty$ . Entonces, los vectores de traslación en el espacio real de la celda unitaria  $1 \times 1$  están dados por,

$$\vec{b}_1 = \frac{a_b}{\sqrt{2}} \left( \frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right) \quad \vec{b}_2 = \frac{a_b}{\sqrt{2}} (0, 1), \quad (2.47)$$

en donde  $a_b$  es la constante de red en el bulto. Supongamos que la celda unitaria central se encuentra en la posición  $\vec{r} = (0, 0)$ , entonces las celdas unitarias vecinas se encuentran en  $\vec{r}_1 = \vec{b}_1$ ,  $\vec{r}_2 = -\vec{b}_1$ ,  $\vec{r}_3 = -\vec{b}_2$ ,  $\vec{r}_4 = \vec{b}_2$ ,  $\vec{r}_5 = \vec{b}_1 - \vec{b}_2$ ,  $\vec{r}_6 = \vec{b}_1 + \vec{b}_2$ ,  $\vec{r}_7 = -\vec{b}_1 - \vec{b}_2$  y  $\vec{r}_8 = -\vec{b}_1 + \vec{b}_2$ , como se muestra en la figura (2.1a). Los vectores de traslación en la red recíproca son

$$\vec{b}_1^* = \frac{2\pi}{a_b} \frac{4}{\sqrt{6}} (1, 0) \quad \vec{b}_2^* = \frac{2\pi}{a_b} \frac{4}{\sqrt{6}} \left( \frac{-1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \right). \quad (2.48)$$

La matriz que debemos diagonalizar para encontrar los valores y las funciones propias del sistema depende del número de átomos del slab. Por ejemplo, tomando un sistema de 24 planos con un átomo por celda unitaria y una base de 5 orbitales por átomo, la matriz tendrá dimensiones de  $24 \times 1 \times 5 = 120$ , es decir, una matriz de  $120 \times 120$  elementos. Podemos construir la matriz de manera que sólo los elementos en un bloque diagonal sean diferentes de cero, esto resulta por la restricción de nuestro método a considerar interacciones sólo a primeros vecinos. Basados en la sección anterior construimos los elementos de matriz usando la ley de escalamiento del inverso del cuadrado de la distancia entre átomos. Por lo tanto, los elementos de matriz  $V_{m,\gamma}$  se multiplican por el factor  $F = (d'/d_b)^2$ , donde  $d_b$  es la longitud del enlace entre átomos en el bulto y  $d'$  es la longitud del enlace entre dos átomos vecinos en la superficie. Por último nos falta multiplicar por un factor de fase debido al carácter de Bloch de la función de onda en la dirección paralela que esta dado por  $\exp(i\vec{r}_n \cdot \vec{k})$ , donde el vector  $\vec{r}_n$  está dado por cualquiera de los ocho vectores antes descritos y que nos dan las coordenadas de las celdas unitarias vecinas y  $\vec{k}$  son los puntos de ZBS que queremos calcular.

Al diagonalizar la matriz encontramos las energías propias y los valores  $d_a^{pm}$ , los coeficientes de la combinación lineal de los orbitales atómicos asociados a los vectores propios del sistema de la ecuación (2.44), que se encuentran para cada valor propio de la energía en cada punto de la zona de Brillouin. Como sabemos los estados de superficie están localizados en la vecindad de ésta, es decir, la probabilidad  $|d_a^{pm}|^2$  es mayor para los estados de superficie que para los estados de bulto en la región superficial. Por lo tanto, es posible saber si el estado propio de energía es de superficie o no, usando el siguiente criterio. Se calcula la probabilidad de encontrar un electrón en el estado de energía  $E(\vec{k})$  como  $\sum_{a,m,p} |d_a^{pm}(\vec{k})|^2$  en los primeros planos cristalinos y se compara con el valor de probabilidad típico de los estados de bulto calculado previamente,  $S_o$ . Si la probabilidad es mayor que  $S_o$ , entonces el estado propio asociado a esa energía es un estado de superficie. En la figura (2.2 a) se muestra la

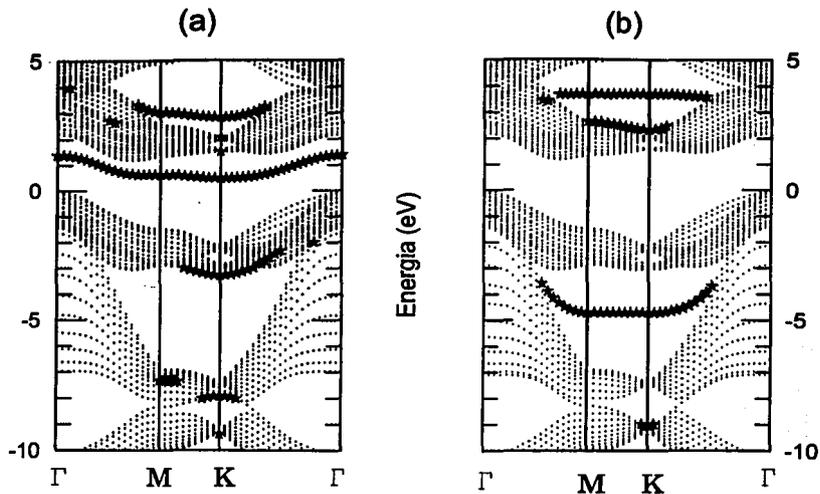


Figura 2.2: En (a) se muestra la estructura electrónica de superficie de  $\text{Si}(111)\text{-}1\times 1$ , a lo largo de los puntos de alta simetría de la parte irreducible de la ZBS. En (b) se muestra la estructura electrónica cuando se absorbió una monocapa de H en la superficie saturando los dangling bonds.

estructura electrónica de la superficie de  $\text{Si}(111)\text{-}1\times 1$  calculada en la forma descrita en los párrafos anteriores. El eje horizontal representa los diferentes puntos en el espacio recíproco a lo largo de las líneas que unen los puntos de alta simetría de la parte irreducible de la ZBS (ver figura 2.1). El eje vertical representa la energía asociada a los estados medida en eV, el cero de energía se encuentra en el límite superior de la banda de valencia. Los puntos en la figura (2.2) representan estados de bulto proyectados en ZBS y las estrellas representan estados de superficie. Teniendo en cuenta que cada átomo de silicio tiene 4 electrones de valencia, entonces cada valor propio de la energía puede tener a lo más a dos de estos electrones con espín opuesto. Podemos estimar la energía de Fermi  $E_F$  del sistema llenando los estados propios del sistema con dos electrones empezando con los estados de menor energía, por lo que podemos saber hasta que valor de la energía los estados están llenos o vacíos. En este caso se encuentra que el nivel de Fermi está cruzando la banda de estados de superficie que se encuentra dentro del gap fundamental o de bulto.

Como los estados de superficie en el gap cruzan dicho nivel de Fermi, la superficie presenta un comportamiento tipo metálico. Este comportamiento es característico de algunas superficies semiconductoras y se debe al estrecho gap que existe entre estados de superficie alrededor del nivel de Fermi.

Estos estados de superficie en el gap tienen su origen en los dangling bonds de los átomos del primer plano. Si observamos los coeficientes  $d_{\alpha}^m$  de estos átomos asociados a estos estados, se observa que la componente  $p_z$  del átomo en donde se encuentra localizado es mucho mayor que cualquiera de sus otras componentes. Esto nos permite asociar los estados electrónicos dentro del gap con los dangling bonds de la superficie. Estos estados forman una banda a lo largo de la parte irreducible de ZBS y tienen una dispersión de  $\sim 0.9$  eV, ya que en  $\Gamma$  el estado tiene una energía de 1.4 eV y en el punto  $K$  su energía es de 0.5 eV.

También encontramos otros dos conjuntos de estados ocupados de superficie alrededor del punto  $K$  a energías de -3.3 eV y -7.9 eV, respectivamente. Estos estados resultan del enlace entre los átomos del primer y segundo planos, lo cual refleja la forma en que la superficie compensa la energía que se ganó al romper los enlaces en la superficie. A estados con estas características se les conoce en general como estados de *backbond* y sus análogos por arriba del nivel de Fermi (estados desocupados) como *back-antibonds*. Para la superficie Si(111)- $1 \times 1$  encontramos estados *back-antibonds* a una energía de 3.0 eV que forman una banda que va del punto  $M$  al punto  $K$ , como se muestra en la figura (2.2a).

Nuestros resultados coinciden con cálculos que se obtuvieron con anterioridad, todos usando el método de Tight-Binding. En estos resultados, realizados por Casula *et al.* [20], Ivanov *et al.* [21] y Bechstedt y Enderlein [8], se encuentran los mismos estados de superficie que los que obtuvimos aquí. Las pequeñas diferencias en energía (de  $\sim 0.5$  eV) entre los resultados antes obtenidos y los nuestros se deben a las diferencias entre los métodos utilizados, por ejemplo, todos ellos usaron una base mínima  $sp^3$ . Desafortunadamente hasta el momento no existen resulta-

dos experimentales confiables que nos proporcionen información sobre la estructura electrónica del sistema y con los cuales comparar. La principal causa de esto es la poca estabilidad de la superficie, ya que como se discutió en el capítulo anterior, esta superficie sólo se observa a altas temperaturas y es metaestable. Sin embargo, se ha observado teórica [22, 23] y experimentalmente [24, 25] que al absorber una monocapa de hidrógeno la superficie se vuelve totalmente estable, ya que el electrón de cada átomo de hidrógeno satura los enlaces rotos, desapareciendo así los estados de superficie dentro del gap tal como se muestra en la figura (2.2b).

En el caso de la superficie Si(111)-1×1/H (pasivada<sup>3</sup>) nuestros resultados se obtuvieron usando un *slab* de 24 planos de Si y 2 de H. Los átomos de Si se supusieron en sus posiciones en el bulto y los átomos de H se colocaron sobre los átomos de Si en la superficie, en donde la longitud del enlace entre Si-H fue de 1.5 Å. Estas suposiciones se hicieron basados en cálculos anteriores [23, 25], en donde se encontró la configuración de mínima energía usando métodos de dinámica molecular en la aproximación LDA. Los parámetros de Tight-Binding que usamos para H y la interacción Si-H fueron,

$$E_s = -3.38, \quad V_{ss\sigma} = -3.57, \quad V_{ps\sigma} = -V_{sp\sigma} = -3.23. \quad (2.49)$$

Dado que los dangling bonds desaparecen entonces no se tienen estados de superficie en el gap al igual que los estados debido a los backbonds, ya que los átomos del primer plano regresaron a sus posiciones que tenían en el bulto. Sin embargo, se observan nuevos estados de superficie (resonancias) debido al enlace entre el Si e H. En la figura (2.2b) se observan estados de superficie ocupados a una energía de -4.7 eV que van desde el punto *M* hasta el punto *K*, y estados resonantes con energía de -8.9 eV alrededor de *K*. Los estados vacíos que se muestran en la figura (2.2b) y que van desde *M* hasta *K* tienen energías de 3.7 eV y 2.7 eV.

Usando técnicas de fotoemisión de ángulo resuelto (ARUPS) [24, 25] se han

<sup>3</sup>Se dice que la superficie esta pasivada ya que al saturar los enlaces químicos rotos se vuelve poco reactiva.

observado estados resonantes de superficie a una energía de -4.76 eV que van desde  $M$  hasta  $K$ , y estados alrededor de  $K$  con energías de -3.8 eV y -8.64 eV. La comparación entre nuestros cálculos teóricos y el experimento son excelentes para los estados de superficie de -4.7 eV y -8.9 eV, sin embargo, no encontramos los estados a -3.8 eV alrededor de  $K$  como se observan experimentalmente [25]. Otra cantidad importante en el análisis de estructuras electrónicas es la densidad local de estados (DOS) por plano  $m$ , que podemos definir para cada plano del sistema como,

$$\rho^m(E) = \sum_{a,p,\vec{k}} |\chi_a^{pm}(\vec{k})|^2 \delta(E - E(\vec{k})), \quad (2.50)$$

donde se suma sobre todos los puntos de la ZBS, los orbitales  $a$  y los átomos  $p$  de la celda unitaria. Usando la función de onda definida en la ecuación (2.44) encontramos que la densidad de estados se puede reescribir en función de los coeficientes de la expansión lineal,

$$\rho^m(E) \propto \sum_{a,p,\vec{k}} |d_a^{pm}(\vec{k})|^2 \delta(E - E(\vec{k})), \quad (2.51)$$

que se obtienen al diagonalizar la matriz. Finalmente, la densidad de estados total del sistema será igual a la suma de las densidades parciales por plano  $\rho(E) = \sum_m \rho^m(E)$ .

En la figura (2.3) se graficó la densidad de estados para los tres primeros planos del *slab* y la densidad de estados total, para la superficie limpia de Si(111)-1×1 y cuando se absorbe una monocapa de H sobre de ella. DOS fue promediada en 51 puntos de ZBS a lo largo de las líneas que unen los puntos de alta simetría ( $\Gamma M K \Gamma$ ). En las gráficas se pueden ver claramente los estados de superficie. En el primer plano se observan principalmente los estados dentro del gap asociados a los dangling bonds y algunas estructuras alrededor de 2.5 eV y -3.2 eV asociadas a los backbonds. Mientras nos alejamos de la superficie estas estructuras desaparecen y la densidad de estados se parece más a la densidad de estados del bulto como es de esperarse. Para la superficie pasivada con H observamos en el primer plano se tienen sólo estados de superficie asociados al enlace Si-H. Para los siguientes planos

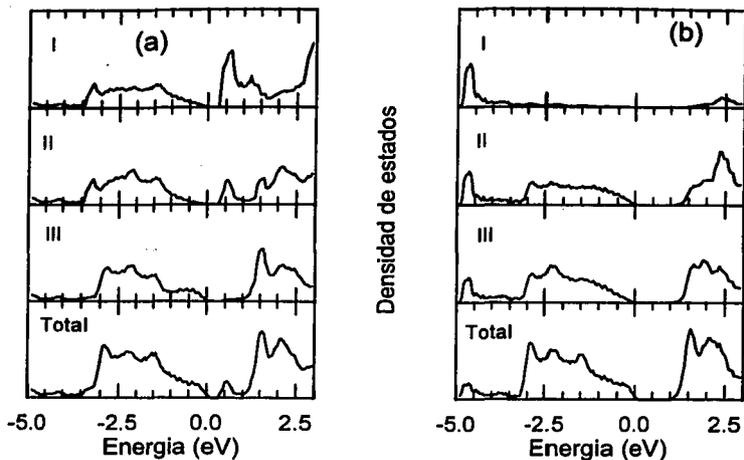


Figura 2.3: Se muestra la densidad de estados para (a) la superficie Si(111)-1×1 limpia y (b) la misma superficie con una monocapa de H absorbida. En el primer cuadro se muestra la densidad de estados correspondiente al primer plano (I), en el segundo cuadro al segundo plano (II), en el tercer cuadro al tercer plano (III) y en el último cuadro la densidad de estados Total del sistema.

estas estructuras relacionadas con la superficie desaparecen. Como es de esperarse, la densidad de estados total de los dos sistemas son casi iguales, excepto por las estructuras asociadas a los estados de superficie.

## 2.3 Cálculo de los elementos de la matriz óptica en la aproximación de Tight-Binding

Veamos como se calculan los elementos de matriz ecuación (2.15) dentro de el modelo semiempírico de Tight-Binding que acabamos de discutir. Como sabemos el operador de momento cumple con la regla de conmutación

$$\vec{p} = \frac{im}{\hbar} [H, \vec{r}], \quad (2.52)$$

por lo que los elementos de matriz  $M_{cv}(\vec{k})$  se pueden reescribir como

$$\begin{aligned} M_{cv}(\vec{k}) &= \langle \psi_{c\vec{k}} | \vec{p} | \psi_{v\vec{k}} \rangle \\ &= \frac{im}{\hbar} \sum_{n'} [\langle \psi_{c\vec{k}} | H | \psi_{n'\vec{k}} \rangle \langle \psi_{n'\vec{k}} | \vec{r} | \psi_{v\vec{k}} \rangle - \langle \psi_{c\vec{k}} | \vec{r} | \psi_{n'\vec{k}} \rangle \langle \psi_{n'\vec{k}} | H | \psi_{v\vec{k}} \rangle] \\ &= \frac{im}{\hbar} \sum_{n'} [H_{cn'}(\vec{k}) \langle \psi_{n'\vec{k}} | \vec{r} | \psi_{v\vec{k}} \rangle - \langle \psi_{c\vec{k}} | \vec{r} | \psi_{n'\vec{k}} \rangle H_{n'v}(\vec{k})]. \end{aligned} \quad (2.53)$$

Dentro de las transiciones entre bandas se pueden tener aquellas que ocurren entre los estados ocupados y vacíos en un mismo átomo o entre diferentes átomos, para una  $\vec{k}$  fija. En el primer caso, cuando las transiciones ocurren en un mismo átomo por la paridad de las funciones de onda correspondientes, tenemos que todos los elementos de matriz se anulan excepto cuando  $\psi_{v\vec{k}}$  es un estado tipo orbital  $s$  y  $\psi_{c\vec{k}}$  es un orbital  $p$ , o cuando  $\psi_{v\vec{k}}$  es un estado tipo orbital  $p$  y  $\psi_{c\vec{k}}$  es un orbital  $s^*$ . En este caso, los elementos de la matriz óptica se reducen a dos

$$\begin{aligned} \hat{e}_\gamma \cdot M_{ps}(\vec{k}) &= \frac{im}{\hbar} [E_s(\vec{k}) - E_p(\vec{k})] \langle p_\gamma(\vec{k}) | \vec{r}_\gamma | s(\vec{k}) \rangle & y \\ \hat{e}_\gamma \cdot M_{s^*p}(\vec{k}) &= \frac{im}{\hbar} [E_p(\vec{k}) - E_{s^*}(\vec{k})] \langle s^*(\vec{k}) | \vec{r}_\gamma | p_\gamma(\vec{k}) \rangle, \end{aligned} \quad (2.54)$$

en donde  $\gamma$  es la componente respectiva en la dirección  $x$ ,  $y$  o  $z$  en la dirección de polarización del campo de radiación incidente. Estos son los llamados dipolos intratómicos y para un cristal de Si se encontró que con

$$\langle p_\gamma(\vec{k}) | r_\gamma | s(\vec{k}) \rangle = 0.27 \text{ \AA} \quad \text{y} \quad \langle s^*(\vec{k}) | r_\gamma | p_\gamma(\vec{k}) \rangle = 1.08 \text{ \AA} , \quad (2.55)$$

se reproduce la función dieléctrica de bulk y las propiedades ópticas de otras superficies de Si [15, 16, 17]. Como el silicio es un cristal cúbico y por lo tanto su respuesta óptica es isotrópica, los valores de los dipolos intratómicos (2.55) son independientes de la dirección de la polarización del campo externo.

Cuando las transiciones electrónicas ocurren entre átomos vecinos las expresiones de los elementos de matriz son más complicadas, ya que en este caso se tienen que considerar todos los elementos de matriz cuyos orbitales, a primeros vecinos, no son ortogonales y por lo tanto no se anulan por paridad. Sin embargo, dado que sólo estamos considerando interacción a primeros vecinos es posible encontrar las expresiones de la matriz óptica en términos de los parámetros de Tight-Binding que describimos anteriormente y en términos de los dipolos intratómicos.

En el presente trabajo vamos a suponer que tanto los parámetros de interacción electrónica que usamos para calcular los elementos de la matriz óptica, se pueden asociar a la superficie usando la regla simple de escalamiento con el inverso con el cuadrado de la longitud del enlace químico de Harrison,  $1/d^2$ . Además dada la complejidad del problema también estamos despreciando los efectos de campo local [26] y los efectos de excitones [27].

## 2.4 Espectroscopías ópticas

### 2.4.1 Reflectancia Diferencial

El estudio de los campos eléctricos en la vecindad de la región superficial ha sido de gran interés desde hace más de un siglo. Drude advirtió la necesidad de cor-

regir la ecuación de Fresnel para la reflectividad, preocupado por el cambio de las propiedades físicas del material en la región de transición al vacío. Desde entonces, el problema de las propiedades ópticas en la región superficial ha tenido avances significativos.

Como mencionamos al principio del capítulo, el ancho de penetración de la luz es cientos de veces mayor que la región superficial, pero no lo suficiente como para medir transmitividades. Por lo tanto, lo más común es medir reflectancias cuando se hacen experimentos con luz. Sin embargo, dado el gran ancho de penetración de la luz, el haz reflejado contiene mucho más información del bulto que de la superficie y el análisis directo de esta última es muy difícil. Como se mencionó, es necesario realizar algunos trucos para "engrandecer" de alguna forma la contribución de la superficie a la reflectancia. Experimentalmente, se mide la reflectancia de una superficie limpia y se compara con la reflectancia de la misma superficie en presencia de oxígeno o hidrógeno adsorbido en ella. La diferencia entre las reflectancias es la llamada *Reflectancia Diferencial* y está relacionada con el cambio de la estructura atómica de la superficie.

Esta técnica experimental nos permite relacionar los espectros medidos con la estructura electrónica del material y como cambia cuando el sistema se encuentra en presencia de algún gas, como el hidrógeno. Sin embargo, determinar exactamente desde un punto de vista experimental que relación tiene el espectro medido con la estructura microscópica de las superficies limpia y la pasivada es en la práctica muy complicado. Por lo que es necesario entender desde un punto de vista teórico los resultados experimentales. Por otro lado, esta técnica ofrece grandes ventajas sobre otras. Por ejemplo, es una técnica que permite medir con gran precisión la energía a la cual se observan las transiciones electrónicas que dan lugar a la estructura del espectro. Las pruebas experimentales se pueden hacer en el vacío o en aire, lo que la convierte en una técnica muy versátil que permite realizar experimentos en interfaces cuando uno de los medios es transparentes. Otra característica muy importante, es

que la Reflectancia Diferencial es una técnica no destructiva y por lo tanto se pueden hacer varias mediciones sobre una misma muestra.

La primera teoría que se desarrolló para entender los efectos de superficie y que actualmente se usa para interpretar los resultados experimentales, fue desarrollada hace más de un siglo por Drude [3] y fue puesta en el mercado por McIntyre y Aspnes [4]. En el modelo propuesto por Drude se supuso que el sistema estaba compuesto básicamente por tres regiones isotrópicas y homogéneas: (i) el vacío, (ii) la región superficial con un ancho  $d_s$  y (iii) el bulto o sustrato. Además de que cada uno de los sistemas es homogéneo, también se supuso que el ancho de la superficie es mucho menor que la longitud de onda del campo de radiación incidente,  $d_s \ll \lambda$ . Dadas estas aproximaciones, las expresiones que se obtienen para la reflectancia diferencial  $\Delta R/R$ , como una corrección de las fórmulas de Fresnel para la reflectividad debido a la presencia de la superficie, resultan válidas a cualquier ángulo excepto a incidencia razeante, es decir, cuando  $\lambda \cos \theta \sim d_s$ .

Sin embargo, uno sabe que la región superficial no cumple con las propiedades de isotropía y homogeneidad propuesta en el modelo de Drude, por lo que es necesario desarrollar una teoría más general. Nuestro objetivo debe de ser entonces, el encontrar la solución general al problema electromagnético en términos de la respuesta dieléctrica del sistema, que como sabemos interviene en las relaciones de reflectividad. En particular, cuando hablamos de superficies cuya respuesta en el plano paralelo a ella ( $XY$ ) es isotrópica, más no en la dirección perpendicular  $Z$ , debemos encontrar la respuesta del sistema que escribe en forma general como  $\overleftrightarrow{\epsilon}(z, z'; \omega)$ . Esta función dieléctrica en principio toma en cuenta las variaciones del campo en la vecindad de la superficie debido a los efectos no locales, así como la anisotropía intrínseca del sistema.

Por lo tanto, para estudiar a fondo la respuesta óptica del sistema debemos modificar el modelo de Drude, con uno menos restringido que nos permita obtener más información. Específicamente, me refiero a un modelo que relacione la microestruc-

tura del sistema con las variaciones del campo electromagnético via la respuesta dieléctrica del sistema. En este caso sería posible conocer la simetría de los estados electrónicos involucrados en los espectros de absorción usando luz polarizada, por ejemplo. Por lo tanto necesitamos dos cosas: (i) un modelo microscópico del sistema en cuestión, con el cual calcular su respuesta óptica a una perturbación electromagnética externa, y (ii) una teoría general que nos relacione esta respuesta del medio con los espectros medidos, como los de Reflectancia Diferencial.

Bagchi, Barrera y Rajagopal [5] desarrollaron un formalismo perturbativo para el cálculo de la Reflectancia Diferencial, que toma en cuenta las variaciones del campo en la vecindad de la superficie. Es decir, este formalismo toma en cuenta la anisotropía del sistema considerando a la superficie como una perturbación. En su modelo se supone al bulto o sustrato como un sistema con carácter local, mientras que la respuesta en la región superficial es anisotrópica debido a los efectos no locales. Un resultado de su trabajo y en el que nos basaremos, es que en el límite de longitud de onda larga se obtiene una expresión de la Reflectancia Diferencial a partir de las relaciones de Fresnel en función de la respuesta dieléctrica local del sistema, tanto para luz polarizada S como luz polarizada P.

En el presente trabajo se escogió un modelo atómico de una superficie que ha sido estudiada por muchos años, la Si(111)-7×7. A pesar del gran interés en esta superficie, no toda su fenomenología ha sido comprendida, en especial su respuesta a perturbaciones electromagnéticas externas y el cambio que sufre en presencia de oxígeno o hidrógeno. En este trabajo de investigación se calculó la respuesta dieléctrica del sistema basados en el modelo microscópico que se describe en el siguiente capítulo, usando los formalismo teóricos que se describieron anteriormente. La respuesta dieléctrica del sistema se calculó despreciando los efectos del campo local, como se mencionó. Esta respuesta del sistema se usó para calcular la Reflectancia Diferencial del sistema que posteriormente se compara con los resultados experimentales. Para esto usamos las expresiones que obtuvieron Bagchi *et al.* [5] y que se describen a

continuación.

El sistema coordinado es el mismo que se ha utilizado hasta el momento, en donde el campo eléctrico externo para luz polarizada S es  $\vec{E} = (0, E_y, 0)$  y para luz polarizada P,  $\vec{E} = (E_x, 0, E_z)$ . El plano XY es paralelo a la superficie y el vacío se encuentra en  $z > 0$ . En este caso se tiene que

$$\frac{\Delta R_P}{R_P} = 4 \frac{\omega}{c} \cos \theta \operatorname{Im} \left[ \frac{(\epsilon_b(\omega) - \sin^2 \theta) \Lambda_x(\omega) + \epsilon_b^2(\omega) \sin^2 \theta \Lambda_z(\omega)}{(1 - \epsilon_b(\omega))(\sin^2 \theta - \epsilon_b(\omega) \cos^2 \theta)} \right] \quad (2.56)$$

y

$$\frac{\Delta R_S}{R_S} = 4 \frac{\omega}{c} \cos \theta \operatorname{Im} \left[ \frac{\Lambda_y(\omega)}{\epsilon_b(\omega) - 1} \right], \quad (2.57)$$

para luz polarizada P y S respectivamente. De estas ecuaciones se observa claramente que se ha considerado la anisotropía del sistema por medio de las cantidades  $\Lambda_\gamma(\omega)$  y que el bulto o sustrato es un sistema isotrópico y local, con función dieléctrica  $\epsilon_b(\omega)$ , lo cual resulta cierto para materiales cúbicos como C, Si, y Ge, por mencionar algunos. Estos parámetros  $\Lambda_\gamma(\omega)$  se expresan como,

$$\begin{aligned} \Lambda_x(\omega) &\equiv \int_{-\infty}^{\infty} dz [\langle \epsilon_x(z, \omega) \rangle - \epsilon_o(z, \omega)] \\ \Lambda_y(\omega) &\equiv \int_{-\infty}^{\infty} dz [\langle \epsilon_y(z, \omega) \rangle - \epsilon_o(z, \omega)] \\ \Lambda_z(\omega) &\equiv \int_{-\infty}^{\infty} dz [\langle \epsilon_z^{-1}(z, \omega) \rangle - \epsilon_o^{-1}(z, \omega)]. \end{aligned} \quad (2.58)$$

y tienen unidades de longitud. Se pueden interpretar estos parámetros como la diferencia o perturbación de la función dieléctrica del sistema al compararla con la del bulto. Esta diferencia está relacionada naturalmente con la respuesta del sistema en la región superficial. Aquí,

$$\begin{aligned} \langle \epsilon_x(z, \omega) \rangle &= \int \epsilon_x(z, z'; \omega) dz' \\ \langle \epsilon_y(z, \omega) \rangle &= \int \epsilon_y(z, z'; \omega) dz' \\ \langle \epsilon_z^{-1}(z, \omega) \rangle &= \int \epsilon_z^{-1}(z, z'; \omega) dz' \end{aligned} \quad (2.59)$$

en donde  $\vec{\epsilon}(z, z'; \omega)$  incluye en principio toda corrección a la respuesta dieléctrica en la región de la superficie. En este caso, la función dieléctrica  $\epsilon_o(z, \omega)$ , es la función

respuesta del bulto o del vacío, según sea la región del espacio en donde se está integrando. La función dieléctrica de todo el sistema en principio toma en cuenta todo los efectos microscópicos, incluyendo los efectos del campo local [26]. Por lo tanto, se puede decir que las funciones  $\Lambda_\alpha(\omega)$  proporcionan la contribución de la región superficial a la respuesta a un campo externo.

## 2.4.2 Pérdida de energía electrónica EELS

Aunque los fotones son las partículas que frecuentemente se usan para determinar las propiedades ópticas en sólidos, también se pueden usar electrones como partículas de prueba. Estas dos técnicas se usan como pruebas complementarias que ayudan a confirmar la interpretación de los datos experimentales. Cuando esta técnica se usa en superficies, los electrones de bajas energías tienen la ventaja de portar más información de la región superficial ya que penetran mucho menos que los fotones. La *Espectroscopía de Pérdida de Energía Electrónica* (EELS) es una de estas pruebas, en donde un haz de electrones de energía y momento predefinidas se hace incidir en la superficie. Este haz de electrones polariza el medio lo cual hace que pierdan energía antes de ser dispersados. Analizando la energía perdida de los electrones dispersados se puede obtener información de las propiedades ópticas de la región superficial.

Un aspecto importante de EELS es que la mayor parte de los datos obtenidos mediante esta técnica experimental se pueden analizar usando una teoría relativamente sencilla de *dispersión dipolar* que toma en cuenta las interacciones de largo alcance entre los electrones incidentes y el medio. Es decir, se considera que la interacción de los electrones con los campos dipolares inducidos en el medio es la que determina principalmente el espectro de dispersión del electrón. El proceso de excitación en este caso comienza cuando los electrones se encuentran todavía lejanos de la superficie,  $\sim 10^4$  Å y la energía perdida y el momento transferido a la excitación son pequeñas. Esta teoría en su forma más sencilla, considera sólo un

proceso de dispersión, en donde se supone que el electrón incidente es dispersado inelásticamente por la superficie. La teoría es válida si se quieren estudiar tanto los modos vibracionales de átomos o moléculas absorbidas, como las transiciones interbanda de la región superficial, siempre y cuando nuestro modelo para calcular la respuesta dieléctrica del sistema considere la corrección necesaria para tales efectos.

A continuación describo brevemente una teoría semiclásica la cual nos permite relacionar las propiedades dieléctricas del medio con la señal de EELS medida para en ese medio. Por lo que, suponemos que el proceso de dispersión se encuentra descrito correctamente en el régimen dipolar. La teoría es semiclásica en el sentido de que los electrones son reflejados siguiendo trayectorias clásicas, e ignorando efectos de dispersión múltiple o de interferencia entre los haces incidente y reflejado. Para una revisión más completa de esta deducción se puede uno remitir al libro de Ibach y Mills [28], por ejemplo.

El problema es calcular el trabajo que se realiza sobre un electrón por los campos electromagnéticos que este mismo induce en la superficie del material en cuestión. En la aproximación dipolar, el trabajo realizado para mantener un electrón moviéndose a velocidad constante es igual a la energía que pierde debido a las corrientes de polarización que induce en el medio. Supondremos que estas corrientes de inducción son los únicos canales disipativos. Esta energía perdida está dada por

$$W = e \int_{-\infty}^{+\infty} dt \vec{E}_{ind}(\vec{r}'(t), t) \cdot \vec{v}(t), \quad (2.60)$$

con  $e$  la carga del electrón,  $\vec{E}_{ind}(\vec{r}'(t), t)$  el campo eléctrico producido por las cargas inducidas,  $\vec{r}'(t)$  y  $\vec{v}(t)$  la velocidad constante y la posición del electrón. Por lo que ahora es necesario calcular el campo  $\vec{E}_{ind}(\vec{r}, t) = -\nabla\phi_{ind}(\vec{r}, t)$ , inducido en la superficie por la perturbación externa  $\phi_{ext}(\vec{r}, \vec{r}'(t))$ . Para resolver el problema es necesario hacer la descomposición de Fourier de los campos y posteriormente definir una función respuesta del sistema  $g(\vec{q}||, \omega)$ , la cual depende únicamente de

las propiedades del medio. Entonces tomando el potencial externo como

$$\phi_{ext}(\vec{q}_{\parallel}, \omega, z = 0) = e^{i(\vec{q}_{\parallel} \cdot \vec{x}_{\parallel} - \omega t)} e^{q_{\parallel} z}, \quad (2.61)$$

el cual polariza la superficie induciendo un potencial tal que

$$\phi_{ind}(\vec{q}_{\parallel}, \omega, z = 0) = -g(\vec{q}_{\parallel}, \omega) e^{i(\vec{q}_{\parallel} \cdot \vec{x}_{\parallel} - \omega t)} e^{-q_{\parallel} z}. \quad (2.62)$$

En donde hemos supuesto que existe invariancia traslacional en el plano paralelo a la superficie. Si expresamos la energía perdida del electrón como

$$W = \int_0^{\infty} d\omega \int d^2 q_{\parallel} \hbar \omega P(\vec{q}_{\parallel}, \omega), \quad (2.63)$$

en donde  $P(\vec{q}_{\parallel}, \omega)$  es la probabilidad de que el electrón en su trayectoria pierda un cuanto de energía  $\hbar \omega$  y  $\hbar \vec{q}_{\parallel}$  el momento transferido en la dirección paralela. Esta probabilidad se encuentra que es igual para un ángulo de incidencia  $\varphi_i$  respecto al plano de la superficie, a [28, 29]

$$\begin{aligned} P(\vec{q}) &= \frac{2}{(ea_0\pi)^2 \cos \varphi_i} \frac{1}{|q_{\parallel}^2 + q_{\perp}^2|^2} q_{\parallel} \text{Im}g(\vec{q}_{\parallel}, \omega) \\ &\equiv A(\vec{q}) \text{Im}g(\vec{q}_{\parallel}, \omega), \end{aligned} \quad (2.64)$$

en donde  $\hbar q_{\perp}$  es el moento transferido en la dirección perpendicular. Esta probabilidad de dispersión inelástica es entonces el producto de dos factores:  $A(\vec{q})$  que depende de la energía eletrónica y momento perdidos y de la parte imaginaria de la función de pérdida  $\text{Im}g(\vec{q}_{\parallel}, \omega)$ , que depende únicamente del material y su interacción con el campo externo.

Supongamos que el sistema de nuestro interés esta formado por la superficie de ancho  $d_s$  que se encuentra sobre un cristal semiinfinito con constante dieléctrica  $\epsilon_b(\omega)$ , como anteriormente. En este sistema se encuentra que la función de pérdida es igual a

$$\text{Im}g(q_{\parallel}, \omega) = \text{Im} \frac{-2}{1 + \epsilon_{eff}(q_{\parallel}, \omega)}, \quad (2.65)$$

en donde  $\epsilon_{eff}(q_{\parallel}, \omega)$  es la función dieléctrica efectiva no local del sistema. Esta función dieléctrica efectiva se puede aproximar en el límite  $q_z d_s \ll 1$ , cuando el momento transferido en la dirección perpendicular al plano es pequeño, como

$$\epsilon_{eff}(q_{\parallel}, \omega) \approx \epsilon_b(\omega) + q_{\parallel} d_s [\epsilon_{\parallel}^{surf}(\omega) - \epsilon_b^2(\omega) / \epsilon_{\perp}^{surf}(\omega)]. \quad (2.66)$$

En donde  $\epsilon_{\parallel, \perp}^{surf}(\omega)$  es la función dieléctrica asociada a la región superficial en la dirección paralela ( $\parallel$ ) o perpendicular ( $\perp$ ) al plano de la superficie, que se puede calcular a partir de las ecuaciones (2.58).

Esta función dieléctrica de superficie es la que calcularemos a continuación para un sistema formado por un sustrato de silicio y la superficie Si(111)-7 $\times$ 7. Primero calcularemos la función dieléctrica de todo el sistema, mediante el cálculo previo de su estructura electrónica. Posteriormente, conociendo la función dieléctrica en la región superficial calcularemos los espectros de Reflectancia Diferencial y EELS para la superficie limpia, y cuando esta se encuentra en presencia de hidrógeno. Estos espectros se compararán con resultados experimentales y finalmente, éstos se interpretarán en función de las transiciones electrónicas entre los diferentes estados de energía característicos de estas superficies.

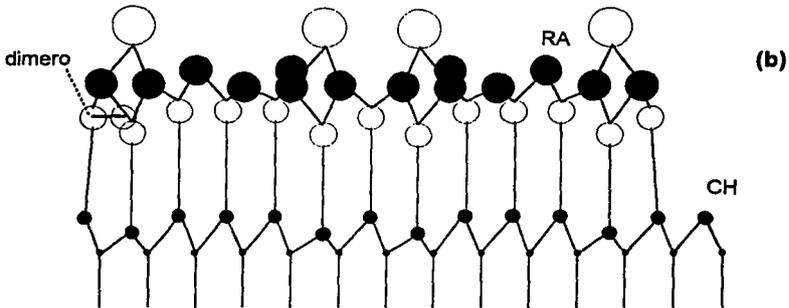
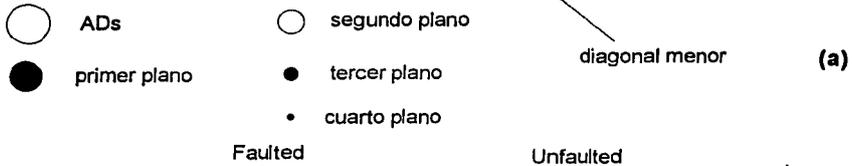
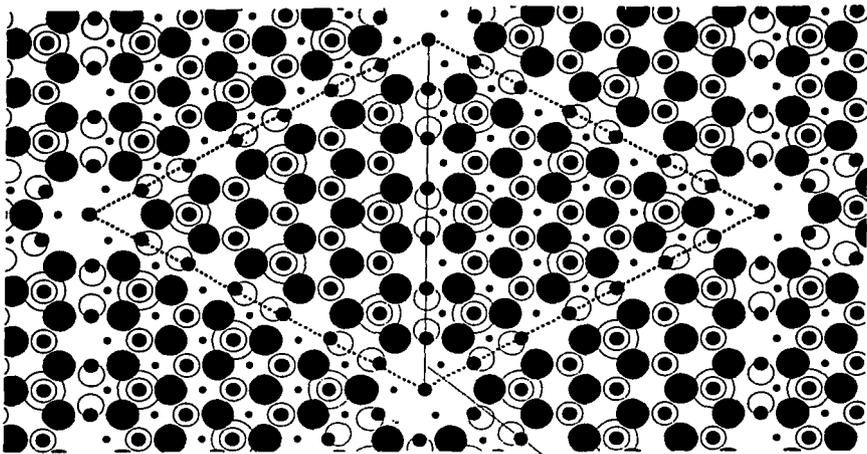
## Capítulo 3

# La Superficie de Si(111)-7×7

### 3.1 Modelo de reconstrucción atómica

La superficie de Si(111)-7×7 ha sido una de las más estudiadas en los últimos 30 años. Sin embargo, el primer resultado experimental que ayudó a establecer un modelo atómico de ésta fue hasta que la técnica de *STM* se desarrolló en el año de 1982. Las imágenes de STM con resolución atómica observadas por Binnig *et al.* [2], fueron cruciales para que 3 años después Takayanagi y colaboradores [36] formularan su modelo atómico. Este modelo se conoce con el nombre de *Dimer-Adatom-Stacking Fault* (DAS) y hasta el momento muchos de los cálculos teóricos basados en este modelo reproducen las principales características de la superficie. Sin embargo, las propiedades ópticas de este sistema se encuentran aún sin entender. En este trabajo nos basamos en el modelo DAS para calcular las propiedades electrónicas y ópticas de la superficie de Si(111)-7×7.

El modelo DAS de la superficie de Si(111)-7×7 se muestra en la fig. (3.1) y tiene las siguientes características. En el primer plano atómico se tienen 42 átomos en lugar de 49 debido a una falla en el apilamiento de los planos. Este hecho se refleja, como se observa en la figura, al estar los átomos de este primer plano situados simétricamente respecto a la diagonal menor de la celda unitaria delimitada



vista lateral

Figura 3.1: Celda unitaria de la superficie de Si(111)-7x7 en (a) su proyección en el plano de la superficie (XY) y (b) en la dirección perpendicular (XZ). Se muestran los primeros 4 planos atómicos y los adátomos. El tamaño de los átomos se asocia a su distancia respecto al plano de la superficie.

por la línea de rayas. Asociados a estos átomos del primer plano se tendrían 42 dangling bond, pero la superficie tiene 12 adátomos (ADs) que saturan 36 de los 42 dangling bonds. Los 6 átomos del primer plano cuyos dangling bonds no son saturados se les llama *restatoms* (RAs), por lo que cada celda unitaria contiene 12 ADs y 6 RAs. Los átomos del segundo plano también se reconstruyen formando 9 dímeros<sup>1</sup> en las orillas de la celda unitaria, dividiéndola en dos subunidades. Una subunidad contiene la falla en el apilamiento del primer plano atómico (subunidad *faulted*), y la otra no (*unfaulted*). Debido a la falla y la formación de los dímeros, el segundo plano sólo tiene 48 átomos en lugar de 49. Este átomo faltante corresponde al llamado *corner hole* (CH) que como su nombre lo indica, se encuentra en la esquina de cada celda unitaria. Como se muestra en la figura el CH está rodeado de un anillo de átomos que pertenecen al primer y segundo planos. El átomo en el tercer plano asociado al CH se encuentra sin saturar lo que da un total de 19 dangling bonds por celda unitaria. Esta forma de reducir enlaces rotos o dangling bonds minimiza la energía del sistema. Los átomos de los siguientes planos no sufren desplazamientos importantes en el plano asociado a la superficie, pero muestran desplazamientos grandes en la dirección vertical a ésta. Este es el caso de los átomos en el segundo y tercer planos que se encuentran exactamente debajo de los ADs que tienen desplazamientos verticales de hasta  $\sim 0.5 \text{ \AA}$  hacia dentro del bulto. En general los ADs y los RAs de la subunidad *faulted* se encuentran entre  $0.1 \text{ \AA}$  y  $0.2 \text{ \AA}$  por arriba de sus análogos en la subunidad *unfaulted*.

El modelo DAS de la superficie de Si(111)- $7 \times 7$  lo forman 12 ADs, de los cuales se tienen 6 en cada subunidad. Llamaremos a aquellos que se encuentran cerca del CH, en los vértices de cada triángulo correspondiente a la subunidad como *Corner ADs* y los 6 restantes los llamaremos *Center ADs*. En resumen, el modelo DAS tiene 6 *corner ADs*, 6 *center ADs*, 6 RAs y 1 CH que en conjunto dan un total de 19 DBs,

---

<sup>1</sup>Se llama dímero al enlace que forman dos átomos que no son primeros vecinos y que pertenecen a un mismo plano atómico.

además de 9 dímeros y la falla en el apilamiento a lo largo de la diagonal menor de la celda, que la divide en dos subunidades: la *faulted* y la *unfaulted*.

Como podemos ver para modelar la superficie de Si(111)-7×7 es necesario un gran número de átomos ya que la región superficial involucra al menos 4 planos atómicos más los ADs. Debido a esto sólo hasta hace poco fue posible realizar los primeros cálculos *ab initio* usando técnicas de dinámica molecular, en donde se comprobó que el modelo DAS es energéticamente favorable [37, 38]. De estos cálculos *ab initio* tomamos las posiciones atómicas de los primeros 3 planos y los adátomos. Sin embargo, el cálculo de las propiedades ópticas necesita de un número mucho mayor de cálculos numéricos debido a que primero se deben calcular los elementos de matriz y después realizar una suma de ellos, para cada energía de transición. Hasta el momento sólo se ha podido relizar el cálculo de las propiedades ópticas en esta superficie desde una aproximación semiempírica y usando celdas unitarias con un número menor de átomos [16]. Sin embargo, es necesario realizar estos cálculos tomando en cuenta toda la celda unitaria. En este trabajo, se presenta el primer cálculo de las propiedades ópticas de un sistema con un número muy grande de átomos, como lo es esta superficie.

## 3.2 Evidencias experimentales

Experimentos ópticos de reflexión de EELS y Reflectancia Diferencial en la superficie Si(111)-7×7 muestran la existencia de transiciones electrónicas asociadas directamente a la estructura atómica de la superficie en un rango de energías que va desde 0 eV hasta 5 eV. La respuesta óptica de la superficie de Si(111)-7×7 es isotrópica en el plano paralelo a ella. Entonces, para encontrar el espectro correspondiente a la Reflectancia Diferencial (DR) es necesario restar las señales correspondientes a la superficie limpia y después de que ésta se modificó. Comúnmente la superficie limpia se modifica saturando los enlaces sueltos presentes en ella y en ocasiones

modificando la fase de la superficie, cuando se realizan procesos de adsorción en ella.

El primer espectro que se midió de Reflectancia Diferencial fue realizado a temperatura ambiente (300° K) por Chiarotti *et al.* [30] usando luz infrarroja incidiendo en dirección normal a la superficie. La diferencia entre reflectancias se obtuvo restando la señal de la superficie Si(111)-7×7 después de adsorber oxígeno (O<sub>2</sub>), a la señal de la superficie limpia. El espectro medido muestra una transición óptica con una intensidad  $\Delta R/R$  de 0.01 a una energía de 0.1 eV. Esta transición comúnmente se asocia al comportamiento tipo metálico [31] de la superficie. El espectro también muestra una estructura con una intensidad de 0.008 alrededor de 0.7 eV.

Un experimento posterior de Reflectancia Diferencial fue realizado por Wierenga y colaboradores [32] en un rango de energías más amplio, de 1 eV a 3 eV. Ellos reportaron dos espectros medidos a diferentes temperaturas de 80° K y 300° K usando luz a incidencia normal y usando también superficies pasivadas con O<sub>2</sub>. En el espectro medido a 80° K se observaron principalmente dos transiciones a energías de 1.7 eV y 2.6 eV con intensidades respectivas de 0.008 y 0.014. Cuando se elevó la temperatura a 300° K la transición en 1.7 eV se hace apenas evidente comparada con la transición en 2.6 eV. Sin embargo, Keim y colaboradores [33] bajo las mismas condiciones experimentales y a la misma temperatura (300° K) observaron dos picos bien definidos correspondientes a las transiciones en 1.76 eV y 2.45 eV, con intensidades mayores al 0.01, en ambos casos.

Posteriormente fueron realizados otros experimentos de Reflectancia Diferencial por Alameh y Borensztein [34], esta vez usando luz polarizada S y P, a un ángulo de incidencia de 60°. El rango de energías en este caso fue mayor que los anteriores, de 1 eV a 5 eV. En sus resultados generales se encuentra que la respuesta para las dos polarizaciones muestra espectros similares, es decir las transiciones ocurren en las mismas energías. Pero la intensidad del espectro asociado a polarización P es de tres a cuatro veces mayor que el de polarización S, como se muestra en la

figura (1.2a). En este trabajo ellos realizaron dos series de experimentos: (i) cuando la superficie se pasivó exponiendo la superficie limpia al medio ambiente y (ii) cuando en la superficie se adsorbió  $20L$  de  $O_2$  en la superficie limpia <sup>2</sup>. En el primer caso (i), usando luz polarizada P, se observaron dos transiciones una a 2.7 eV y la otra a 3.9 eV, ambas con una intensidad del 0.03. Además, también se observó una estructura menos intensa en 1.7 eV, tal como lo midieron previamente Wierenga y colaboradores [32]. En el segundo caso (ii), que no se ilustra en la figura, también para luz polarizada P el pico de mayor intensidad se encontró en 1.8 eV, el pico en 2.7 eV se corrió a una energía menor de 2.4 eV y se hizo más ancho, mientras que el pico en 3.9 eV se mantuvo en su posición original. Además, la intensidad del espectro en el caso (i) fue típicamente dos veces mayor que en caso (ii).

Analizando los resultados experimentales reportados por Wierenga *et al.* [32], Keim *et al.* [33] y Alameh *et al.* [34], se puede ver que la forma de los espectros depende más de las condiciones de adsorción a las que esta sujeta la superficie, que de la temperatura a la cual fueron realizadas las medidas. Esto se ve claramente fijados en los resultados de Wierenga [32] y Keim [33] quienes encontraron espectros muy similares a temperaturas diferentes, de  $80^\circ$  y  $300^\circ$ . Por otro lado, Alameh [34] midió dos espectros diferentes a la misma temperatura, pero con diferentes condiciones de adsorción en la superficie limpia. Por lo tanto, uno puede concluir que el espectro Reflectancia Diferencial depende principalmente de las condiciones de adsorción a las que se somete la superficie.

Motivados por sus resultados y por las evidentes discrepancias con los otros resultados experimentales, Roy y Borensztein [35] realizaron un estudio sistemático a temperatura ambiente de la respuesta de Reflectancia Diferencial de la superficie de Si(111)- $7 \times 7$  usando diferentes superficies pasivadas con hidrógeno. En la figura (1.2b) se muestran los espectros de Reflectancia Diferencial usando luz po-

---

<sup>2</sup>1  $L$  es la cantidad correspondiente de gas a la que se expone la superficie durante un segundo a una presión de  $10^{-6}$  Torr.

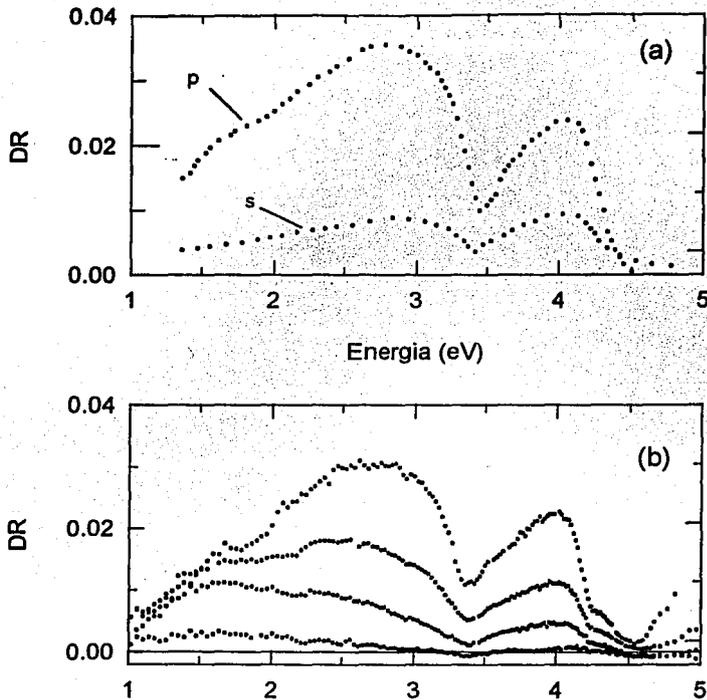


Figura 3.2: En (a) se muestra la Reflectancia Diferencial para la superficie de Si(111)-7×7 para luz polarizada S y P con un ángulo de incidencia de 60°, en donde la superficie limpia se pasivo con oxígeno. En (b) se muestra la Reflectancia Diferencial para la superficie de Si(111)-7×7 usando luz polarizada P a un ángulo de incidencia de 60° usando diferentes superficies fueron pasivadas con hidrógeno.

larizada  $P$  a un ángulo de incidencia de  $60^\circ$  para la superficie de  $\text{Si}(111)\text{-}7\times 7$  y diferentes superficies pasivadas. El espectro de menor intensidad corresponde a la superficie de  $\text{Si}(111)\text{-}7\times 7$  pasivada con  $20L$  y los espectros sucesivos usan superficies con  $100L$  de H,  $200L$  de H y  $570L$  de H. Claramente se observa la dependencia en la Reflectancia Diferencial con la cantidad de hidrógeno adsorbido en la superficie.

Las diferencias entre los espectros medidos por Wierenga [32], Keim [33], Alameh [34] y Roy [35] y sus colaboradores, se puede atribuir entonces a las diferentes maneras en que se pueden saturar los DBs de la superficie  $\text{Si}(111)\text{-}7\times 7$  y a los posibles cambios de fase durante el proceso de adsorción. Uno de los objetivos del presente trabajo es entender el origen de las diferentes transiciones electrónicas involucradas y en base a ésto explicar los diferentes resultados experimentales. Al mismo tiempo esto nos ayudará a entender los diferentes procesos de adsorción que pueden ocurrir en esta superficie.

Por otro lado, Demuth *et al.* [31] usaron la técnica de EELS para estudiar las transiciones electrónicas en la superficie limpia de  $\text{Si}(111)\text{-}7\times 7$ . El experimento fue realizado a una temperatura de  $20^\circ\text{K}$  y se observaron principalmente tres picos asociados a transiciones de origen óptico debidas a la presencia de la superficie, en  $0.1\text{ eV}$ ,  $0.9\text{ eV}$  y  $1.7\text{ eV}$ . El primero de ellos tiene una intensidad cinco veces mayor que los otros dos y esta asociado al comportamiento tipo metálico de la superficie. En este caso en particular, EELS tiene la ventaja de que el espectro se obtiene únicamente de la superficie limpia, por lo que no es necesario adsorber oxígeno o hidrógeno en la superficie y por lo tanto no depende de las condiciones de adsorción a las que está sujeta, como en el caso de Reflectancia Diferencial.

A continuación se presentan nuestros cálculos tanto de estructura electrónica como de propiedades ópticas para la superficie limpia de  $\text{Si}(111)\text{-}7\times 7$ . Al mismo tiempo, también se estudiaron por medio de los espectros de Reflectancia Diferencial los procesos de adsorción de hidrógeno de esta superficie.

## 3.3 Estructura electrónica

### 3.3.1 Aspectos generales

La estructura electrónica de la superficie de Si(111)- $7\times 7$  se calculó de la misma forma que la de la superficie Si(111)- $1\times 1$  en el capítulo anterior. En este caso usamos dos sistemas o *slabs* diferentes para la  $7\times 7$ :

**Sistema I:** se tomó un slab con dos superficies reconstruidas cada una de la cuales tiene 3 planos atómicos reconstruidos, más el plano de los ADs. El cuarto plano atómico de cada superficie mantiene las posiciones ideales de los átomos en el bulto. En total el sistema lo forman 400 átomos de silicio.

**Sistema II:** tiene sólo una superficie con los 3 primeros planos atómicos reconstruidos, más los ADs. El cuarto y quinto planos atómicos se encuentran en sus posiciones ideales en el bulto. El último plano de silicio se satura con hidrógeno con el fin de simular el bulto semiinfinito. En total el sistema lo forman un total de 347 átomos, 298 de ellos son de silicio y 49 de hidrógeno.

Entre estos dos sistemas no se encontraron diferencias significativas de los resultados de las propiedades electrónicas y ópticas en la región de energías de nuestro interés. Esto es, en la región del *gap* óptico del bulto, ya que como sabemos es donde se manifiesta la presencia de la superficie. Si estuviéramos interesados en regiones de mayor energía no sería posible usar el **Sistema II**, ya que como se vió en el capítulo anterior, al saturar la superficie  $1\times 1$  con hidrógeno (el equivalente al último plano atómico) se encuentran estados electrónicos en -4.7 eV, -8.9 eV y 3.2 eV, asociados al enlace del de los átomos de hidrógeno y silicio. Estos estados modifican la estructura electrónica del sistema semiinfinito y por lo tanto su respuesta óptica. Sin embargo, el **Sistema II** tiene la ventaja, además de tener menos átomos, de estar formado por sólo una superficie. Mientras que el **Sistema I** formado por dos superficies y tan sólo dos planos atómicos en sus posiciones en el bulto, puede tener interacciones

espúreas entre los estados de superficie asociados a cada una de ellas.

Las posiciones atómicas en ambos sistemas fueron tomadas del trabajo de Brommer y colaboradores [38], en donde la superficie fue relajada usando técnicas de Dinámica Molecular basados en cálculos *ab initio*. Cabe la pena señalar que cálculos de dinámica molecular de ésta misma superficie fueron realizados anteriormente en base a un modelo de Tight-Binding semiempírico [39] muy parecido al que nosotros usamos. Las diferencias entre este cálculo semiempírico y el *ab initio* son prácticamente nulas. Con el fin de reproducir la estructura electrónica teórica y experimental reportada en la literatura, fue necesario desplazar verticalmente los RAs y el átomo en el CH aproximadamente 0.5 Å hacia afuera de la superficie. Este se debe a que nuestro modelo teórico no es autoconsistente y no contempla la transferencia parcial de carga electrónica responsable de las diferencias. Sin embargo esta deficiencia de nuestro modelo se puede corregir fácilmente en este caso desplazando los átomos de manera que no se alteren los enlaces entre este y sus átomos vecinos.

La celda unitaria de la superficie de Si(111)-7×7 contiene de 12 a 49 átomos por plano. Los vectores de traslación en el espacio real de la celda unitaria 7×7, donde el eje X se encuentra en la dirección  $[\bar{2}11]$  del cristal y el eje Y en la dirección  $[0\bar{1}\bar{1}]$ , están dados por

$$\vec{b}_1 = \frac{7a_b}{\sqrt{2}} \left( \frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right) \quad \vec{b}_2 = \frac{7a_b}{\sqrt{2}} \left( \frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right), \quad (3.1)$$

en donde  $a_b = 5.43$  Å es la constante de red en el bulto. Los vectores de traslación en el espacio real son siete veces más grandes que los de la superficie de Si(111)-1×1, por lo que los vectores de traslación en la red recíproca son siete veces menores. La ZB tiene los mismos puntos de alta simetría que la 1×1, pero su área es 49 veces menor. Por lo tanto, sólo es necesario promediar las propiedades electrónicas y ópticas de la superficie en pocos puntos de la ZB para describir a todo el sistema. Las propiedades ópticas y electrónicas de la superficie de Si(111)-7×7 se muestrearon en tres formas diferentes en la ZB: (i) usando el punto  $\Gamma$ , (ii) usando un punto especial y (iii) usando tres puntos especiales. Estos puntos especiales son los que se conocen como

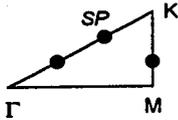
de Baldereschi [40] y para nuestra superficie se indican en la figura (3.3a). Para estos tres casos no se encontraron diferencias significativas tanto en las propiedades electrónicas como en las ópticas. Esto demuestra que el cálculo usando tan sólo estos puntos especiales es suficiente para encontrar las propiedades de esta superficie.

### 3.3.2 Resultados y discusión

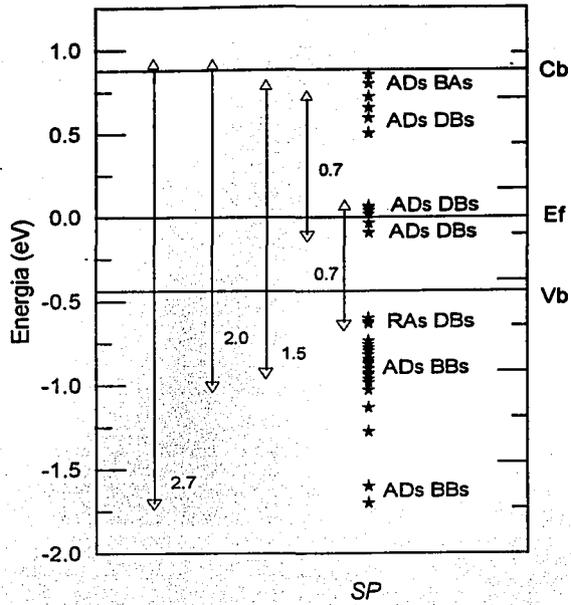
#### Estructura electrónica de superficie

Los resultados que se presentan en esta sección se calcularon tomando un **Sistema I** y promediando sus propiedades ópticas en 3 puntos especiales de la ZB. En la figura (3.3b) se muestra la estructura electrónica de la superficie de Si(111)-7×7. En general, se encontró que los estados de superficie y de resonancia tienen las mismas energías en los tres puntos especiales en ZB, es decir, no muestran dispersión. Por lo tanto en la figura (3.3b) sólo se muestran los estados de superficie para un sólo punto. El nivel de Fermi de la superficie se encontró a  $E_F = 0.43$  eV del extremo superior de la banda de valencia  $V_b$ , muy cercano a su valor experimental 0.6 eV medido por Demuth y colaboradores [31], y al valor teórico de 0.3 eV calculado por Quian y Chadi [39]. De aquí en adelante las energías de los estados electrónicos en este trabajo se mediran a partir del valor de  $E_F$  que calculamos. Esto se hace con el fin de comparar nuestros resultados con aquellos reportados en trabajos anteriores teóricos y experimentales.

Como se muestra en la figura (3.3), alrededor de  $E_F$  se encuentran estados de superficie que corresponden principalmente a los dangling bonds de los ADs. Estos estados ocupados y desocupados, al cruzar  $E_F$  le dan un carácter metálico a la superficie. Este comportamiento metálico fue observado experimentalmente por Demuth *et al.* [31]. Como se mencionó estos estados se asocian a los dangling bonds de los ADs, aunque también en menor medida se observa una pequeña contribución de la interacción entre los ADs y los átomos del segundo plano que se encuentran



(a)



(b)

Figura 3.3: En (a) se muestra la Zona de Brillouin irreducible de la superficie de Si(111)-7×7. Los tres círculos negros indican los puntos especiales de esta superficie. En (b) se muestra la estructura electrónica de la superficie de Si(111)-7×7 calculada en uno de los puntos especiales. El cero en energía corresponde al nivel de Fermi  $E_f$  de la superficie,  $V_b$  y  $C_b$  indican los extremos superior e inferior de las bandas de valencia y de conducción de los estados del bulto proyectados. Las flechas indican las energías a las cuales se tienen posibles transiciones electrónicas involucrando estados de superficie.

directamente por debajo de ellos. Esto se discutirá más adelante. Se observa que hay dos conjuntos de estados de superficie ocupados dentro de la banda de valencia. El primero de ellos a  $-0.7$  eV corresponden a los dangling bonds de los átomos del primer plano, los llamados restatoms (RAs) y al átomo en el corner hole (CH). Mientras que el segundo conjunto de estados ocupados de superficie se encuentra entre  $-0.8$  eV y  $-1.25$  eV. Estos estados tienen su origen en los backbonds de los ADs con los átomos del primer plano con los cuales forman enlaces químicos. Otro conjunto de estados ocupados de superficie se encuentra alrededor de  $-1.7$  eV también asociados a los backbonds de los ADs, aunque también se encuentra una pequeña contribución de los dímeros localizados en el segundo plano.

Por encima del nivel de Fermi se encuentran entre  $0.4$  eV y  $0.8$  eV dos conjuntos de estados de superficie que se traslapan. El primero de ellos de energía menor son estados de superficie con una característica principal de dangling bonds de los ADs, aunque una pequeña contribución de back-antibonds de los ADs con los átomos del primer plano está presente. Conforme aumenta la energía se tiene un cambio en el carácter de estos estados de superficie, ya que ahora la componente principal pertenece a los back-antibonds y la presencia de los dangling bonds de los ADs es pequeña. A mayores energías de entre  $1.3$  eV y  $1.5$  eV también se encontraron estados de superficie asociados principalmente a los back-antibonds de los ADs con los átomos del primer plano. Estos estados no se muestran en la estructura electrónica de la figura (3.3), pero se pueden apreciar en las gráficas de la densidad de estados, figura (3.4). Como veremos a continuación nuestros resultados son muy parecidos a aquellos obtenidos experimental y teóricamente. Esto nos asegura que nuestro modelo proporciona una buena descripción de la estructura electrónica del sistema, lo cual es muy importante para el cálculo de las propiedades ópticas de la superficie.

Experimentalmente [41, 42, 43] usando técnicas de espectroscopía fotoelectrónica y teóricamente [37, 38, 39] con métodos *ab initio* y semiempíricos se ha observado la siguiente estructura electrónica. Existen tres estados de superficie ocupados  $S_1$ ,

$S_2$ ,  $S_3$ , por debajo de  $E_F$ , con energías alrededor de -0.15 eV, -0.8 eV y -1.8 eV, respectivamente. Los estados  $S_1$  se han identificado principalmente con los dangling bonds de los ADs, los estados  $S_2$  con los dangling bonds de los RAs y  $S_3$  con los backbonds de los ADs. Por arriba de  $E_F$  se encontraron estados de superficie  $U_1$  y  $U_2$ , con energías alrededor de 0.5 eV y 1.4 eV, respectivamente. Los estados desocupados  $U_1$  se identificaron con los dangling bonds de los ADs y  $U_2$  con sus backbonds. En resumen hemos encontrados que nuestros resultados de estructura electrónica describen muy bien tanto los resultados teóricos y experimentales, lo cual nos permite seguir adelante en nuestros cálculos de las propiedades ópticas de esta superficie.

### Densidad de estados (DOS)

Antes de estudiar las propiedades ópticas de la superficie Si(111)-7×7 analicemos con un poco de más detalle su estructura electrónica. Para esto hemos calculado la densidad de estados local (LDOS) correspondiente a diferentes átomos de superficie. En las figuras (3.4) y (3.5) se muestran la densidad de estados de: (a) los 151 átomos pertenecientes a los tres primeros planos atómicos más los adátomos, (b) los 12 ADs, (c) los 42 átomos del primer plano, (d) los 6 RAs, (e) los átomos del segundo plano y (f) de los átomos de los 9 dímeros. En el lado derecho de cada figura, en las gráficas (a') a (f'), se muestra únicamente la contribución de los orbitales  $p_z$  correspondiente a la gráfica de la izquierda.

La densidad de estados local nos permite observar muy claramente las características principales de cada uno de los estados de superficie. Por ejemplo, en (b) y (b') la LDOS correspondiente a los 12 ADs, se observa que al nivel de Fermi (0 eV) la principal contribución está asociada a los orbitales  $p_z$  debido a los dangling bonds, al igual que los estados desocupados alrededor de 0.5 eV. De las gráficas en (b) y (c), se pueden ver los estados desocupados alrededor de 1.4 eV correspondientes a los backantibonds de los ADs y los átomos del primer plano. En (c) y (c'), LDOS de

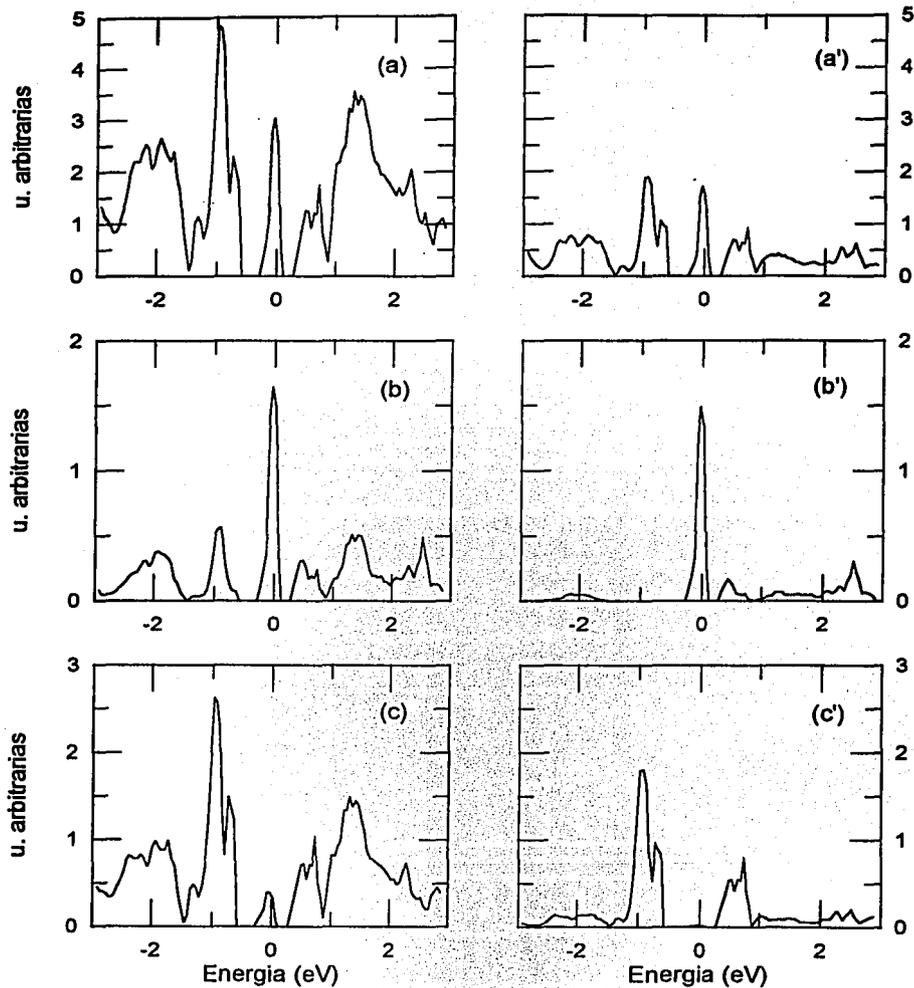


Figura 3.4: En las gráficas de la izquierda se muestra la densidad de estados (a) total (151 átomos), (b) ADs, (c) primer plano atómico. En las gráficas de la derecha se muestra la contribución  $p_z$  correspondiente.

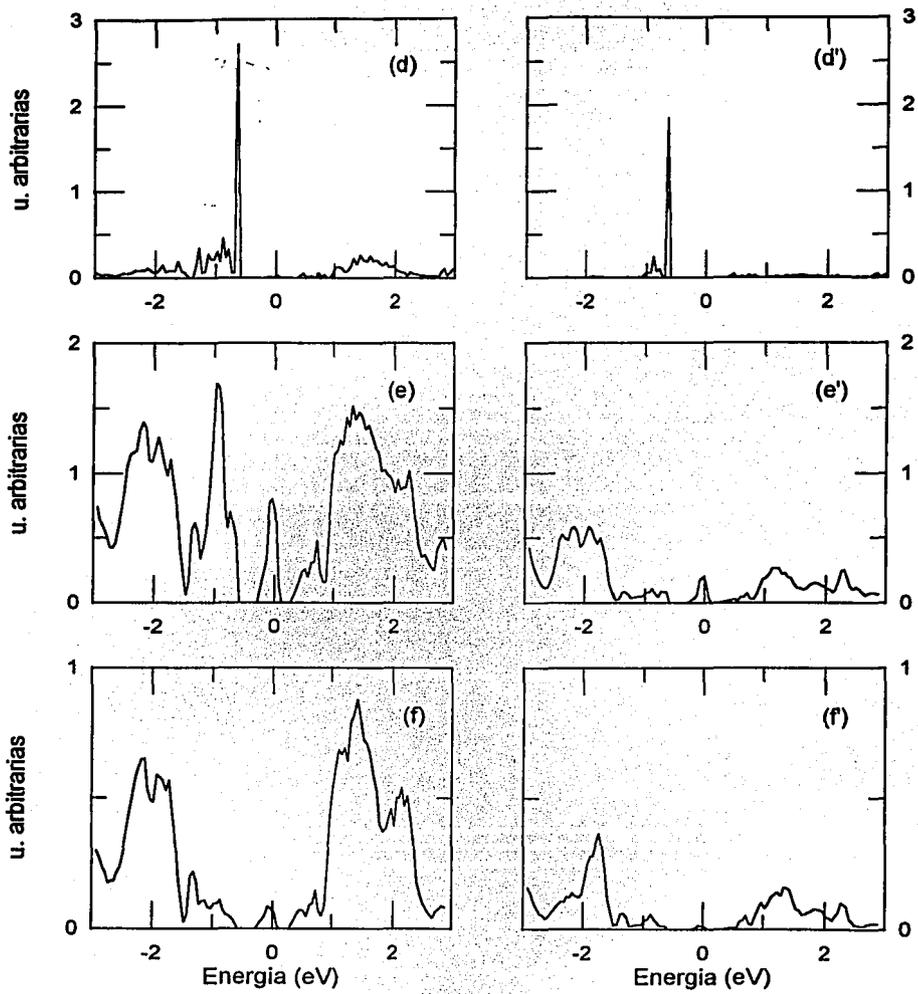


Figura 3.5: En las gráficas de la izquierda se muestra la densidad de estados (d) RAs, (e) segundo plano atómico y (f) dímeros. En las gráficas de la derecha se muestra la contribución  $p_z$  correspondiente.

los átomos del primer plano, se observan estados con una característica  $p_z$  alrededor de  $-1.0$  eV,  $-0.7$  eV y  $0.7$  eV. Como vimos anteriormente, estos estados corresponden a los backbonds de los ADs ( $-1.0$  eV), los dangling bonds de los RAs ( $-0.7$  eV) y los estados desocupados de backantibond de los ADs ( $0.7$  eV). En el siguiente par de gráficas para los RAs, (d) y (d'), se observa más claramente que los estados alrededor de  $-0.7$  eV se asocian con los dangling bonds. De las gráficas en (e) y (e') correspondientes a los átomos del segundo plano podemos ver una pequeña contribución  $p_z$  alrededor del nivel de Fermi. Esto parece estar asociado a alguna interacción entre los ADs y los átomos del segundo plano que se encuentran directamente debajo de ellos. Este fenómeno no se ha observado experimentalmente, en parte puede ser por las dificultades técnicas al medir en las vecindades de  $E_F$  y en parte porque la contribución de estos estados es muy pequeña comparada con la contribución de los dangling bonds de los ADs a la misma energía. Sin embargo, teóricamente usando técnicas *ab initio* se ha observado el mismo tipo de comportamiento entre los ADs y los átomos del segundo plano [37, 44]. Finalmente en el par de gráficas correspondientes a los dímeros, (f) y (f'), podemos ver una pequeña contribución de ellos principalmente alrededor de  $-2.0$  eV y entre  $1.0$  eV y  $2.0$  eV.

Con la densidad de estados calculada en diferentes puntos de la celda unitaria es fácil observar las diferencias entre diferentes átomos. En la figura (3.6) se muestra la densidad de estados correspondientes a (a) los corner ADs, (b) los center ADs y (c) los RAs, la línea continua corresponde a la subunidad faulted y la línea de rayas a la subunidad unfaulted. De estas gráficas se puede observar:

1. la densidad de estados alrededor de  $E_F$  es mayor para los center ADs que para los corner ADs en las dos subunidades.
2. La contribución de los center ADs es mayor en la región correspondiente a los estados ocupados que la de los corner ADs. Mientras que la densidad de estados correspondiente a los center ADs es menor en la región de estados desocupados que la de los corner ADs.

3. La densidad de estados en  $E_F$  correspondiente a los dangling bonds de los ADs es ligeramente mayor en la subunidad faulted que en la unfaulted.
4. En cambio, para los estados correspondiente a los dangling bonds de los RAs en  $-0.7$  eV, la densidad es mayor en la subunidad unfaulted.

Lo anterior puede estar asociado a la diferencia relativa de altura entre los átomos involucrados. Se tiene, por ejemplo, que los corner ADs están aproximadamente  $0.1 \text{ \AA}$  por arriba de los center ADs. Esta diferencia de alturas se puede explicar suponiendo que estos últimos tienen mayor carga electrónica que los corner ADs. Por ejemplo, en la superficie (111) ideal  $1 \times 1$  se encuentra que los estados electrónicos de los átomos son degenerados, en promedio cada dangling bond tiene un sólo electrón. En la celda unitaria reconstruida  $2 \times 1$ , para minimizar la energía del sistema uno de estos dangling bonds captura dos electrones y su átomo vecino en el mismo plano por consiguiente no tiene ninguno. De esta forma se rompe la simetría responsable de la degeneración y por lo tanto, la degeneración misma. La nueva distribución de cargas hace que uno de estos átomos se desplace hacia arriba y el otro hacia abajo, cambiando la fase de la superficie a una celda reconstruida  $2 \times 1$ . Con este mismo argumento se pueden explicar los puntos anteriores, ya que en general los átomos de la mitad unfaulted se encuentran por debajo que los de la mitad faulted. Además, los corner ADs son los que se encuentran más alejados del bulto, seguidos de los center ADs y al final los RAs. Por lo tanto, los RAs tendrían mayor carga electrónica que los center ADs y estos a su vez tendrían una mayor carga que los corner ADs. Además, la mitad unfaulted tendría en general una densidad electrónica mayor.

Algunas de estos resultados fueron calculados con anterioridad por Stich y colaboradores [37]. De acuerdo con nuestros resultados, ellos encontraron cualitativamente la misma diferencia entre la densidad de estados de los dangling bonds de los RAs, en donde la densidad en la subunidad unfaulted es mayor que en la faulted. También encontraron que la densidad alrededor de  $E_F$  tanto de los center ADs como de los corner ADs es mayor en la mitad faulted. Experimentalmente estas diferen-

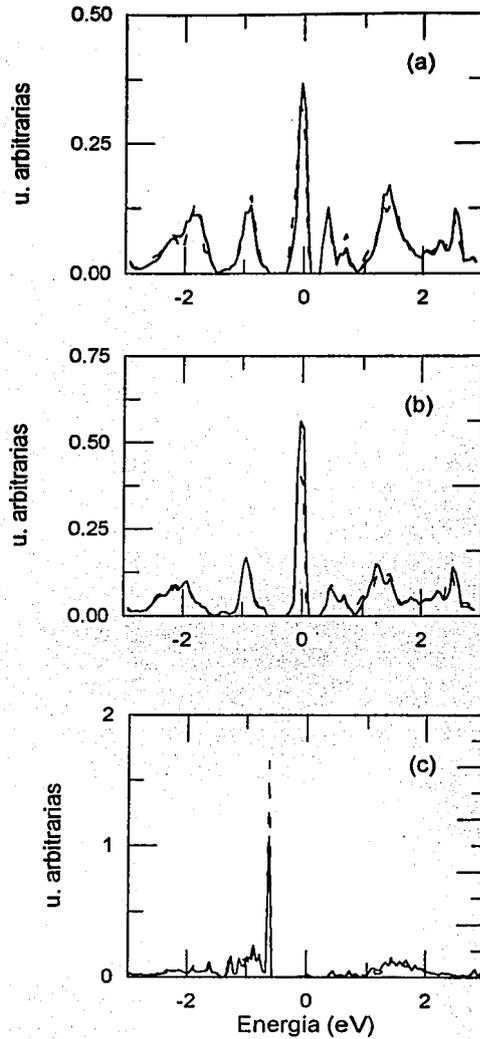


Figura 3.6: En las gráficas se muestra la densidad de estados de (a) corner ADs, (b) center ADs y (c) RAs. La línea continua corresponde a la subunidad faulted y la línea de rayas a la unfaulted.

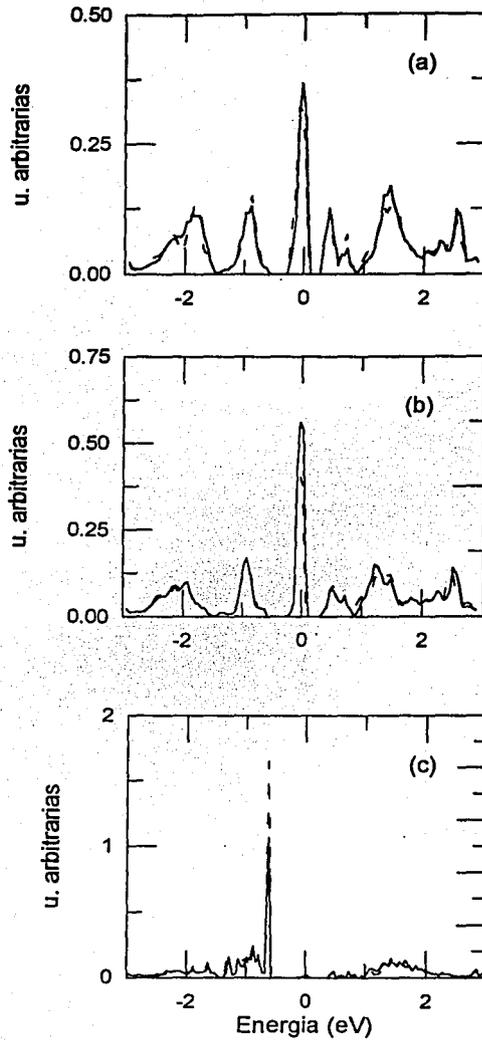


Figura 3.6: En las gráficas se muestra la densidad de estados de (a) corner ADs, (b) center ADs y (c) RAs. La línea continua corresponde a la subunidad faulted y la línea de rayas a la unfaulted.

cias sutiles entre las densidades de estados se han observado indirectamente usando una nueva técnica espectroscópica, la *Espectroscopía de Tunelaje* (STS). Esta técnica espectroscópica se basa en la microscopía de tunelaje (STM). La cantidad que se mide es la corriente eléctrica entre la superficie y la punta

$$I = \int_0^{eV} \rho_s(\vec{r}, E) \rho_t(\vec{r}, eV - E) T(E, eV, \vec{r}) dE, \quad (3.2)$$

en donde  $\rho_s(\vec{r}, E)$  es la densidad de estados con energía  $E$  de la superficie (punta) en la posición  $\vec{r}$  y  $T(E, eV, \vec{r})$  es la probabilidad de transmisión de que un electrón con energía  $E$  del átomo en  $\vec{r}$  "tunelee" a través de una barrera de potencial cuando se aplica una diferencia de voltaje  $V$  [45]. Los experimentos consisten en medir la corriente eléctrica en las posiciones de los principales átomos que forman la superficie y que es proporcional a la densidad de estados. Las medidas experimentales de Wolkow y Avouris [46] y Piancastelli y colaboradores [47] muestran los mismos resultados encontrados por nosotros. También encontraron que al adsorber moléculas de amonía  $\text{NH}_3$  y etileno  $\text{C}_2\text{H}_4$  en la superficie en general la subunidad faulted es más reactiva que la unfaulted. Además, los RAs son más reactivos, que los center ADs y estos a su vez son más reactivos que los corner ADs. Estos resultados experimentales parecen estar asociados a las diferencias entre las densidades de estados, sin embargo es necesario realizar estudios más detallados para llegar a alguna conclusión realista.

## 3.4 Espectroscopías ópticas

### 3.4.1 Aspectos generales

El *gap* óptico en un cristal de silico es de aproximadamente 1.2 eV, pero las contribuciones importantes al espectro de absorción óptica comienzan alrededor de los 3.0 eV. Por lo tanto procesos de absorción entre 0 eV y 3.0 eV generalmente se asocian a los estados de superficie. Por lo tanto en este trabajo estamos interesados en calcular las transiciones electrónicas en este rango de energías principalmente.

Con los resultados de la estructura electrónica de la sección anterior calculamos la parte imaginaria de la función dieléctrica del sistema  $\epsilon''_{slab}(\omega)$ , de acuerdo a la ecuación (2.20). Se calcularon transiciones de hasta 13.0 eV y después se obtuvo numéricamente la parte real de la función dieléctrica usando las relaciones de Kramers-Kronig. La función dieléctrica calculada  $\epsilon_{slab}(\omega)$ , contiene entonces las contribuciones tanto de la superficie como del bulto. Por lo tanto, la contribución de la región superficial a la función dieléctrica se obtiene substrayendo la contribución a la función dieléctrica correspondiente al bulto  $\epsilon_b(\omega)$ . En este caso las ecuaciones (2.56) se pueden aproximar como

$$\begin{aligned} d_s \epsilon_{\alpha}^{surf}(\omega) &= \int_{-\infty}^0 dz [\epsilon_{\alpha}^{slab}(z, \omega) - \epsilon_b(z, \omega)] \\ &\approx d \epsilon_{\alpha}^{slab}(\omega) - (d - d_s) \epsilon_b(\omega), \end{aligned} \quad (3.3)$$

para  $\alpha$  en cualquiera de las direcciones principales en el plano de la superficie y en la dirección Z,

$$d_s (\epsilon_z^{surf})^{-1}(\omega) \approx d (\epsilon_z^{slab})^{-1}(\omega) - (d - d_s) \epsilon_b^{-1}(\omega), \quad (3.4)$$

en donde  $d$  es el ancho del sistema o slab y  $d_s$  es el ancho de la región superficial. Esta última es necesaria para nuestros cálculos de reflexión de EELS y para la Reflectancia Diferencial con luz polarizada P. Tanto para EELS como para los cálculos de reflectancia supusimos que el ancho de la región superficial es de aproximadamente 5 Å, el equivalente a tres planos atómicos más el plano de los adátomos.

### 3.4.2 Resultados y discusión

#### Función dieléctrica de superficie

En la figura (3.7) se muestran la parte real e imaginaria de la función dieléctrica de la superficie de Si(111)-7×7 en la dirección del plano  $\epsilon_{\parallel}^{surf}(\omega)$  y en la dirección perpendicular  $\epsilon_z^{surf}(\omega)$ . Por las propiedades de simetría de la celda unitaria la respuesta dieléctrica es isotrópica en el plano de la superficie.

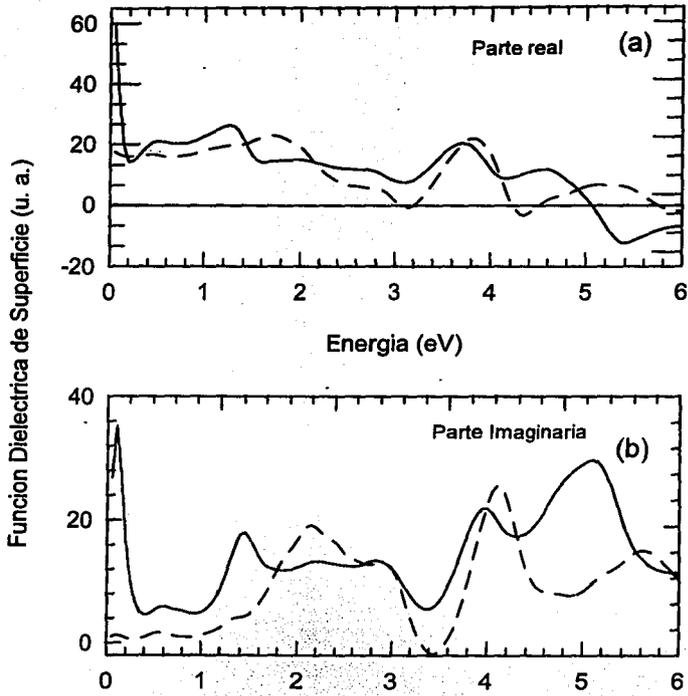


Figura 3.7: En las gráficas se muestra la parte real (a) e imaginaria (b) de la función dieléctrica de la superficie de Si(111)-7×7. La línea continua corresponde a la respuesta paralela al plano de la superficie mientras que la línea de rayas corresponde a la respuesta perpendicular al plano.

La parte imaginaria del espectro correspondiente a la dirección paralela al plano muestra un pico muy intenso alrededor de 0.1 eV relacionado a las transiciones entre los estados de superficie que cruzan el nivel Fermi. Esto le da el carácter metálico, antes mencionado, a la superficie. Nótese, que para la respuesta en la dirección perpendicular al plano no se encuentra este pico con tanta intensidad. También dentro del gap óptico tenemos transiciones alrededor de 0.7 eV, 1.5 eV, un espectro ancho de absorción desde 2.0 eV hasta 3.2 eV y otro centrado alrededor de 4.3 eV. Además, en la respuesta dieléctrica en ambas direcciones se tiene un mínimo alrededor de 3.4 eV que corresponde a una transición en el bulto. Las diferencias entre los espectros correspondientes a las respuestas paralela y perpendicular están relacionadas con los estados de superficie de donde provienen. Por ejemplo, no pueden existir transiciones en la dirección perpendicular asociadas a los DBs en la aproximación de primeros vecinos, mientras que si es posible tener transiciones en la dirección perpendicular involucrando estados de backbond. Con esta función dieléctrica de superficie calculamos tanto el espectro de pérdida electrónica EELS y la reflectancia diferencial DR de la superficie de Si(111)-7×7.

## EELS

En la figura (3.8) se presenta el espectro de la probabilidad de dispersión de pérdida electrónica correspondiente a un experimento de reflexión de EELS. Esta probabilidad de dispersión  $P(\vec{k}, \vec{k}')$  se calculó usando la ecuación (2.64) y para comparar con los datos experimentales de Demuth y colaboradores [31] descritos anteriormente, se usaron los siguientes parámetros. El ángulo de incidencia es de  $\varphi_i = 45^\circ$  y la energía del haz de electrones incidentes de  $E_0 = 15$  eV. Los datos experimentales fueron tomados a una temperatura de 20 K y la resolución del experimento es de 0.02 eV. Para facilitar la comparación entre los resultados teóricos y experimentales se corrió todo el espectro calculado 0.2 eV a mayores energías. Esta diferencia de energías muestra que se tiene un error sistemático del cálculo y que principalmente

se debe a los valores de los parámetros de Tight-Binding, sin embargo, este error esta dentro de lo esperado (hasta 0.5 eV) en este tipo de modelos.

En 0.1 eV se observa un pico, que es 8 veces más intenso que el resto del espectro que se muestra en la figura (3.8) (en la figura no se muestra el máximo de este pico con el fin de hacer más clara la interpretación del resto del espectro). Como se ha dicho repetidamente, este pico se debe a las transiciones entre los estados alrededor del nivel de Fermi, es decir, a los dangling bonds de los ADs. Experimentalmente también se observó este pico como se muestra en la figura (3.8). Además de éste, se tienen transiciones alrededor de 0.9 eV y 1.7 eV. De la figura (3.3) de la estructura de bandas se observa que el primero de estos picos se debe principalmente a las transiciones entre: (i) los dangling bonds de los RAs y los dangling bonds de los ADs y/o (ii) los estados de dangling bonds ocupados de los ADs (alrededor de  $E_F$ ) y los estados de dangling bonds y back-antibonds de los ADs entre 0.5 eV y 0.8 eV. El segundo de los picos en 1.7 eV se debe a transiciones entre los estados de back-bond de los ADs que se encuentran alrededor de -1.0 eV y los estados de dangling bond de los ADs en 0.5 eV. Como podemos ver esta región del espectro a bajas energías esta dominada por transiciones únicamente entre estados de superficie, mientras la parte del espectro a mayores energías también involucra transiciones entre los estados de superficie y los de bulto, como se verá más adelante.

Experimentalmente estas mismas transiciones fueron observadas por Demuth y colaboradores [31] en 0.095 eV, 0.9 eV y 1.7 eV, todas ellas muy cercanas a los valores que calculamos. Es importante señalar que aunque entre nuestros resultados y el experimento se tienen pequeñas diferencias entre las energías de pérdida, la intensidad relativa entre los tres picos es la misma en los dos casos. La diferencia entre energías de  $\sim 0.2$  eV está dentro del margen de error de nuestro modelo que es de 0.5 eV para este tipo de cálculos semiempíricos. Para cálculos *ab initio* este error se puede reducir hasta menos de 0.1 eV, pero el número de operaciones numéricas es increíblemente grande y por lo tanto imposible de realizar hasta el momento.

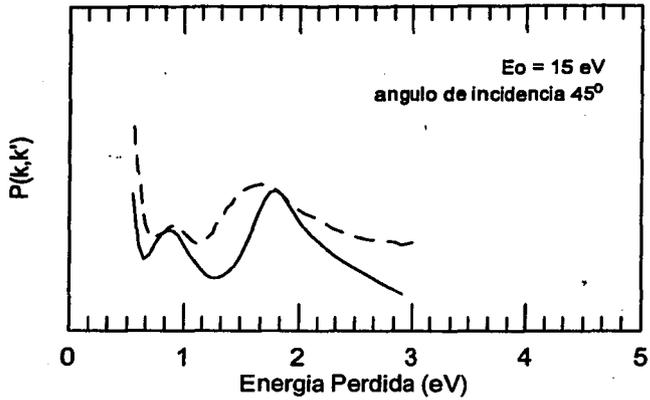


Figura 3.8: Se muestra el espectro de la probabilidad de dispersión en función de la energía electrónica perdida, calculado en este trabajo (línea continua) y se compara con datos experimentales (línea de rayas).

Sin embargo, aunque nuestro método que no es tan preciso como quisieramos, nos proporciona información muy precisa sobre el origen de las transiciones electrónicas de origen óptico y una muy buena descripción del espectro, con un margen de error dentro de lo esperado.

### Reflectancia Diferencial

Como se mencionó el ancho de penetración de la luz en la materia es de algunos miles de Å y por lo tanto la parte reflejada contiene más información del bulto que de la superficie. Sin embargo, se pueden hacer algunos trucos con los cuales resaltar los efectos de la superficie en las señales de reflectancia de la muestra. Por ejemplo, cuando la respuesta de la superficie es anisotrópica en el plano de ésta y el bulto tiene una respuesta isotrópica, se miden las reflectancias en las dos direcciones principales en el plano y se restan las señales,

$$\frac{\Delta R^{ani}}{R} = \frac{R^x - R^y}{R^x} \quad (3.5)$$

En este caso, siendo la contribución del bulto la misma para las dos señales y la respuesta superficial anisotrópica, la DR contiene únicamente la respuesta de la región superficial. A esta técnica se le llama Espectroscopía de Reflectancia Anisotrópica (RAS).

Cuando las respuestas ópticas tanto de la superficie en el plano paralela a ella como del bulto son isotrópicas, como es el caso de la Si(111)-7×7, en donde se restan las señales de la superficie limpia y de ésta misma después de que se ha sometido a un proceso de adsorción, con el fin de resaltar los efectos de superficie,

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{\Delta R^{limpia} - \Delta R^{pasuada}}{R} \quad (3.6)$$

En este caso la respuesta  $\Delta R/R$  dependerá del proceso de adsorción al que fue sometido la superficie. Por lo que diferentes procesos de adsorción darán diferentes espectros que, como es el caso, en lugar de ayudar a entender las características

de la superficie crean confusiones, ya que hasta el momento no se ha hecho un estudio teórico que contemple varias etapas en el proceso de adsorción. Es por esto, la importancia de realizar cálculos microscópicos que nos permitan entender las propiedades de la superficie y del proceso de adsorción en ella. Como se comentó anteriormente, uno podría resaltar únicamente los efectos de la superficie limpia si se comparan las señales de ella y el bulto truncado. Se cree que este último es parecido al de la superficie de Si(111)-1×1 hidrogenizado, que estudiamos en el capítulo anterior, de cualquier forma estamos interesados en explorar esta posibilidad.

Estudios experimentales indican que el proceso de adsorción de hidrógeno en Si(111)-7×7 se realiza básicamente en dos etapas antes de que la superficie muestre un cambio de fase a una simetría 1×1 [35, 48].

**Si:H I** La primera etapa del proceso ocurre cuando se expone la superficie limpia a una cantidad muy pequeña de hidrógeno (menos de una monocapa). Se cree que el hidrógeno satura los 19 dangling bonds por celda unitaria, ya que éstos son los átomos más reactivos según observaron Wolkow y Avouris [46]. Si esto ocurre significaría que los estados de superficie debidos a los dangling bonds deben desaparecer y por lo tanto, también desaparecerían las transiciones ópticas asociadas a estos estados. Esto está de acuerdo con nuestros cálculos que se muestran en la figura (3.9a), en donde los dangling bonds de los ADs, RAs y CH de la celda unitaria de la superficie de Si(111)-7×7 se han saturado con hidrógeno.

**Si:H II** En la segunda etapa de saturación se cree que los adátomos son removidos de la superficie y el hidrógeno satura ahora los 43 dangling bonds correspondientes a los 42 átomos del primer plano más el átomo en el corner hole. En este caso, además de los dangling bonds también desaparecerían los estados de superficie asociados a los backbonds y backantibonds de los ADs. Esto último también está de acuerdo con nuestros resultados que se muestran en la figura (3.9b).

**Si:H III** Finalmente, cuando se expone la superficie a una mayor cantidad de hidrógeno, ésta presenta un cambio de fase reversible  $7 \times 7 \longleftrightarrow 1 \times 1$ . Es decir, si se calienta la muestra de manera que se "evapore" el hidrógeno de la superficie se obtiene nuevamente la superficie limpia  $\text{Si}(111)-7 \times 7$ . La superficie  $1 \times 1$  a la que se transformó es la misma que estudiamos en el capítulo anterior.

En esta sección calculamos la reflectancia diferencial entre la superficie limpia de  $\text{Si}(111)-7 \times 7$  y tres diferentes superficies hidrogenadas. Estas superficies pretenden simular las diferentes etapas de adsorción de hidrógeno descritas en el párrafo anterior. Las posiciones atómicas de los sistemas **Si:H I** y **Si:H II** fueron tomadas de un cálculo de dinámica molecular reciente usando técnicas *ab initio*, realizado por Noguez y colaboradores [44]. En estos cálculos *ab initio* se encontró que la superficie **Si:H I**, en donde los 19 dangling bonds son saturados, es energéticamente más estable que la superficie limpia. También observaron que al adsorber el hidrógeno los átomos del primer plano y el átomo en el *corner hole* se movieron de manera que tratan de recobrar sus posiciones que tendrían si estuvieran en el bulto. Mientras que la distancia de los ADs a la superficie disminuye y los átomos en el segundo y tercer plano que se encuentran exactamente debajo de ellos también tratan de recobrar las posiciones en el bulto. La segunda superficie hidrogenada, **Si:H II** es todavía más favorable que la superficie anterior y la tendencia de los átomos del primer plano al saturarse con hidrógeno es recobrar sus posiciones en el bulto. Por otro lado, para la superficie **Si:H III** usamos los resultados que se obtuvieron en el capítulo anterior para la superficie  $\text{Si}(111)-1 \times 1:\text{H}$ , cuando se adsorbió hidrógeno.

La estructura electrónica de las superficies **Si:H I** y **Si:H II** calculadas en un punto especial de la ZB, se muestran en la figura (3.9). Estos resultados se obtuvieron con nuestro modelo de Tight-Binding con los mismos parámetros que se usaron para la superficie limpia y la  $1 \times 1$  hidrogenada. En las dos gráficas de esta figura, el cero de la energía se tomó en el extremo superior de la banda de valencia ( $V_b$ ). Para el sistema **Si:H I** se observa que los estados correspondientes a los dan-

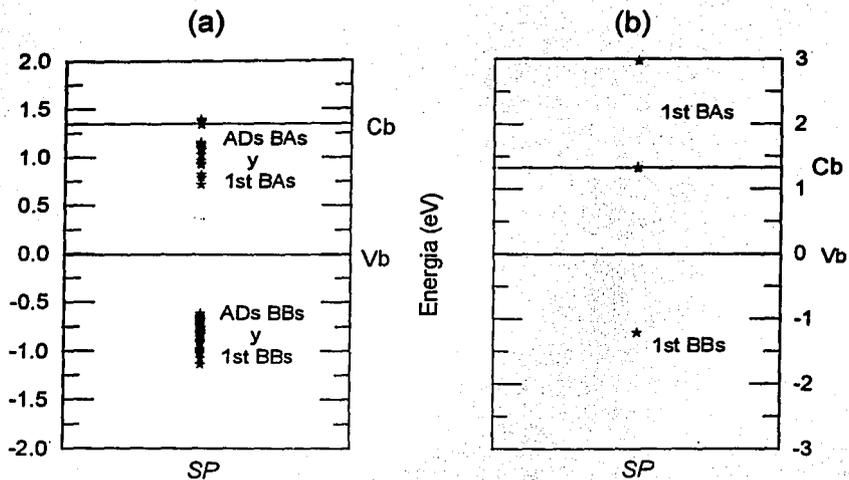


Figura 3.9: Estructura electrónica de la superficie Si(111)-7×7 con (a) sus 19 dangling bonds saturados con hidrógeno y (b) sin los adátomos y los correspondientes 43 dangling bonds saturados con hidrógeno.

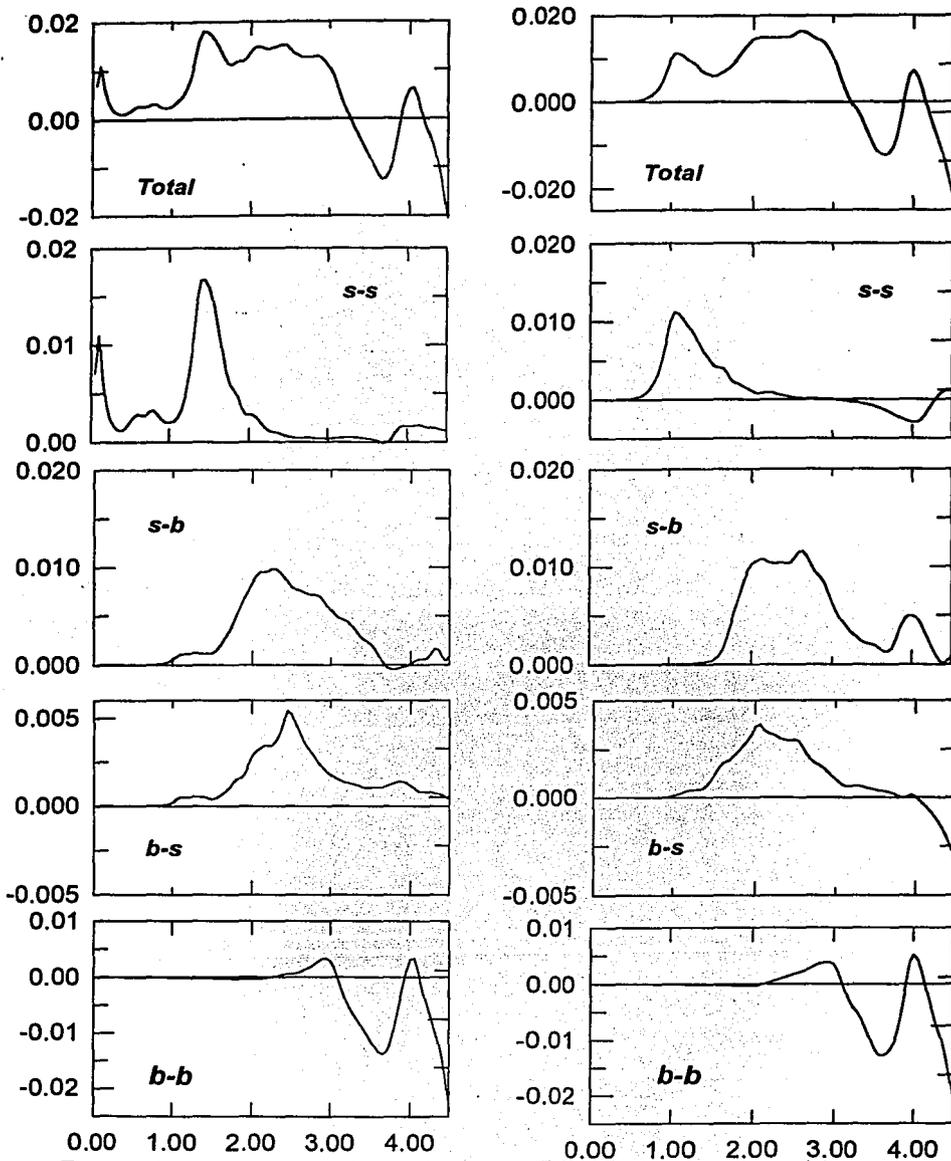
gling bonds de los ADs, RAs y CH desaparecen, quedando sólo estados de backbond y backantibond de los ADs y estados también de backbond y backantibond de los átomos del primer plano con los átomos del segundo plano. En este caso la superficie Si:H I no muestra el comportamiento metálico antes observado en la superficie limpia y también es de esperarse que no se observen las transiciones alrededor 0.1 eV y 0.7 eV debidas principalmente a los dangling bonds. Para el sistema Si:H II todos los estados de superficie en el gap desaparecen ya que en este caso tampoco se tienen ADs. Los pocos estados de superficie que se observan están asociados a los backbonds y backantibonds de los átomos del primer plano con los átomos del segundo plano cristalino. En ninguno de los dos casos se observaron estados de superficie asociados a los dímeros del segundo plano, ya que en general estos estados se encuentran a energías menores.

Para analizar los espectro de ópticos con más detalle, se calcularon las transiciones entre (i) estados de superficie únicamente *s-s*, (ii) transiciones de estados de superficie a estados de bulto *s-b*, (iii) de estados de bulto a estados de superficie *b-s* y (iv) entre estados de bulto *b-b*. La figura (3.10) muestra la descomposición del espectro óptico DR a incidencia normal para la superficie limpia y la superficie Si:H II en donde los 19 dangling bonds se han saturados. En ambos casos se hizo la comparación con la superficie de Si(111)-1×1:H, Si:H III. De la figura se observa que ambos espectros están dominados por transiciones entre estados de superficie *s-s* en el rango de bajas energías, principalmente entre 0.0 eV y 2.0 eV. Como mencionamos en la discusión del espectro de EELS, los estados de superficie que dan lugar a las transiciones alrededor de 0.1 eV y 0.7 eV para la superficie limpia se deben a los dangling bonds de los ADs y RAs. Por lo tanto, estas transiciones desaparecen cuando se saturan con hidrógeno estos átomos, superficie Si:H I, como se observa en la figura del lado derecho. Las transiciones alrededor de 1.5 eV también son transiciones entre estados de superficie que involucran estados de backbonds y backantibonds de los ADs principalmente (ver la fig. (3.3)). Estos estados no

desaparecen cuando se saturan los dangling bonds ya que los ADs permanecen en la reconstrucción, sin embargo, su energía cambia. Esto se debe a que al saturarse los ADs estos cambiaron sus posiciones originales respecto a los átomos del primer plano, cambiando la distancia del enlace químico y por tanto la energía sin cambiar su carácter principal, es decir, sus propiedades químicas. Por tal motivo, el espectro de la superficie *Si:H I* muestra transiciones entre estados de backbond y backantibond a una energía menor (1.2 eV) que la superficie limpia (1.5 eV).

La región media de ambos espectros, entre 2.0 eV y 3.5 eV, contiene principalmente transiciones de los estados de superficie a los estados de conducción del bulto *s-b*. Como podemos ver estas transiciones se modifican cuando se saturaron los 19 dangling bonds con hidrógeno ya que involucran estados de superficie correspondientes a los backbonds y backantibonds de los ADs. Las transiciones *s-b* se deben principalmente a los estados de backbond de los ADs y los estados de conducción del bulto. Notese que en los dos casos, las transiciones de estados de valencia del bulto a estados de superficie *b-s* son poco intensas, de manera que no contribuyen significativamente al espectro. Esto se ha observado en muchas otras superficies y se atribuye a la baja densidad de estados de valencia comparados con los de superficie a esas energías. Finalmente, la contribución de las transiciones entre los estados de bulto es importante a partir de los 3.0 eV. Como se puede ver en la figura, las dos curvas correspondientes a transiciones *b-b* son muy parecidas. Estas transiciones *b-b* son las responsables del mínimo que muestra el espectro total en 3.2 eV (3.4 eV si se toma en cuenta el corrimiento de 0.2 eV) y que también se ha observado experimentalmente a una energía de 3.4 eV.

Si hacemos este mismo análisis para la superficie *Si:H II*, en donde no se tienen los ADs y se saturaron los 43 dangling bonds, encontramos que el espectro es muy parecido al de la superficie *Si:H III* con simetría  $1 \times 1$ . En este caso no tenemos más los estados asociados a los ADs y RAs que dan lugar a las transiciones en la parte bajas de energías. Tampoco se encuentran estados de superficie asociados



0.00 1.00 2.00 3.00 4.00 0.00 1.00 2.00 3.00 4.00

Figura 3.10: Reflectancia diferencial entre la superficie de Si(111)-7x7 (a) limpia y (b) Si:H I, y la superficie Si(111)-1x1, Si:H III. El espectro *total* se dividió en transiciones *s-s*, *s-b*, *b-s* y *b-b*.

a los dímeros o a la falla en el apilamiento del primer plano. Por lo que, no se encontraron diferencias apreciables al comparar los espectros entre las superficies **Si:H II** y **Si:H III**. Por otro lado, teóricamente se encontró que la superficie **Si:H III** es mucho más favorable energéticamente que la **Si:H II** [44]. Dada la similitud entre estas dos superficies es difícil establecer diferencias entre sus correspondientes espectros. Debido a la poca estabilidad de la superficie **Si:H II**, se podría pensar que es poco probable que esté presente en la segunda etapa del proceso de adsorción.

En las figuras (3.11), (3.12) y (3.13) se muestran los espectros de reflectancia diferencial entre la superficie de Si(111)-7×7 limpia y las superficies **Si:H I**, la **Si:H II** y la **Si:H III**, respectivamente. Las gráficas corresponden a la respuesta a luz polarizada P, a un ángulo de incidencia de 60°. Cada una de las curvas teóricas (línea continua) se compara con las curvas experimentales (puntos) medidas por Roy y Borensztein [35], en diferentes etapas de adsorción del hidrógeno. Nuevamente se movieron las curvas teóricas +0.2 eV con el fin de comparar con los resultados experimentales. En la primera gráfica se muestra la curva teórica correspondiente a la reflectancia diferencial de la superficie limpia y la superficie **Si:H I** y se compara con las curvas experimentales correspondientes a la adsorción de 20L, 40L, 60L, 80L y 100L de hidrógeno. Estas cantidades se supone corresponden a saturar únicamente los dangling bonds. En la siguiente figura se muestra la curva teórica correspondiente a la reflectancia diferencial entre la superficie limpia y la superficie **Si:H II** y se compara con las curvas experimentales correspondientes a su análogo en donde se adsorbió 200L y 570L de hidrógeno. En esta etapa se supone que los adátomos han sido removidos y se saturan los 43 dangling bonds, y la superficie aún muestra un patrón de simetría 7×7. La última figura muestra la reflectancia diferencial correspondiente a la superficie limpia y la superficie hidrogenada con simetría 1×1. Esta curva se compara con su análoga experimental cuando se adsorbió 570L de hidrógeno. A continuación se analizan los diferentes espectros.

**Limpia versus Si:H I** Aunque los espectros teórico y experimental no coinciden

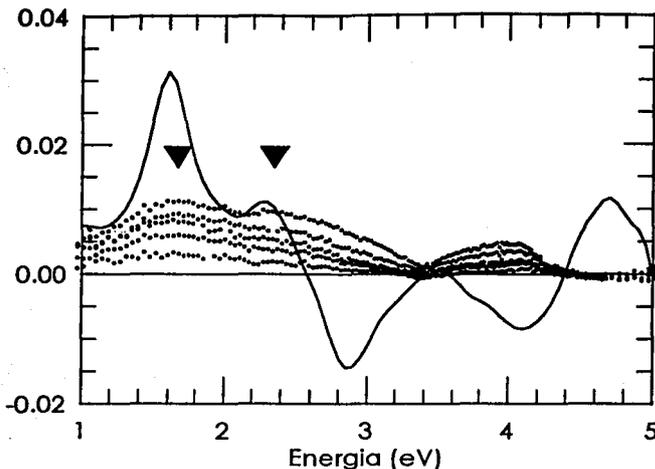


Figura 3.11: Reflectancia diferencial de la superficie de Si(111)-7×7 y la superficie de referencia Si:H I. El espectro aquí calculado (línea continua) se compara con el experimento (puntos).

del todo, se pueden observar los siguientes puntos importantes en la figura (3.11). En primer lugar, el pico de mayor intensidad corresponde a las transiciones entre estados de superficie asociados a los backbonds y backantibonds y se encuentra en 1.6 eV. Este pico también se observó experimentalmente a la misma energía por Roy y Borensztein [35] pasivando la superficie con cantidades pequeñas de hidrógeno. Cuando se adsorbió una mayor cantidad de hidrógeno este pico se corre a una energía de 1.7 eV, como se observa en las curvas teórica y experimental en la figura (3.12). Como se discutió, esto se debe a que al saturar únicamente los átomos con dangling bonds, éstos se movieron hacia el bulto de manera que los enlaces químicos con los átomos vecinos no cambiaron de carácter, pero sí de longitud. Por lo tanto estos estados de backbond y backantibond cambiaron sus energías y consecuentemente la energía a la cual ocurre la transición. Este movimiento de los ADs también da lugar a la segunda transición menos intensa que se observa tanto

2.4 eV. Nuevamente, cuando se adsorbe una mayor cantidad de hidrógeno este pico se vuelve más intenso y se recorre a mayores energías. A partir de los 3.0 eV en donde la señal experimental se hace menos intensa, nuestro modelo teórico no puede reproducir el espectro, Esto puede tener dos explicaciones: primero que al modelar el sistema semiinfinito con tan sólo algunos planos atómicos (en nuestro caso 7) no somos capaces de reproducir exactamente los efectos del bulto que son importantes en esta región del espectro, en donde es relativamente poca la contribución proveniente de la superficie. Y segundo, al ser tan pequeña la diferencia entre las señales de las dos superficies, las curvas experimentales no son muy precisas en intensidad.

En general, las intensidades de los espectros teórico y experimental coinciden, aunque el pico calculado en 1.5 eV es más intenso. Esta discrepancia entre experimento y teoría puede deberse a la base de orbitales de nuestro modelo de Tight-Binding. El silicio tiene electrones de valencia en los estados  $s$  y  $p$  y el siguiente estado desocupado sería un estado  $d$ , mientras que en nuestros cálculos estamos considerando que el siguiente estado excitado es uno con simetría  $s$ . La simetría de estos dos estados,  $s$  y  $d$ , es diferente, lo que nos podría dar un error en la intensidad del pico que se calcula a través de los elementos de la matriz óptica. Nótese que un error de esta naturaleza no es posible para la energía a la cual ocurre la transición, ya que los parámetros de Tight-Binding se ajustaron para reproducir la energía tanto los estados de valencia como los de conducción, más no la simetría de las funciones de onda asociadas a ellos. Sin embargo, la aproximación es lo suficientemente buena si lo que se desea es tener una idea clara del origen de las principales transiciones ópticas en relación con la microestructura del sistema.

**Limpia versus Si:H II** Este caso los espectros teórico y experimental son más parecidos aún en la región de altas energías. Esto es porque aún en esta región tenemos transiciones entre estados de superficie que no son anulados al sustraer

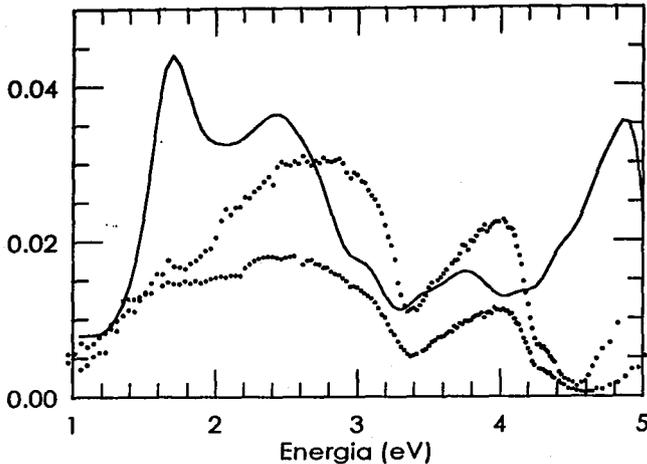


Figura 3.12: Reflectancia diferencial de la superficie de Si(111)-7x7 y la superficie de referencia Si:H II. El espectro aquí calculado (línea continua) se compara con el experimento (puntos).

las reflectancias de la superficie limpia y la Si:H II. En este caso la primera transición óptica coincide con la experimental y se encuentra alrededor de 1.7 eV. El pico teórico nuevamente es mucho más intenso que el experimental por los motivos que se explicaron anteriormente. La transición que en la primera etapa de adsorción se encontraba en 2.3 eV ahora cubre una región más amplia de energías que va de aproximadamente 2.0 eV a 3.2 eV. Estas transiciones también se observan experimentalmente al igual que el mínimo en 3.4 eV. En el experimento, esta estructura alrededor de 2.6 eV es ahora la que tiene una intensidad mayor. También en la curva teórica la intensidad en esta parte del espectro aumento considerablemente si se le compara con el caso anterior. Finalmete, las transiciones alrededor de 4.0 eV comienzan a ser más importantes en esta segunda etapa de adsorción, lo que se observa tanto teórica como experimentalmente. En general, en esta etapa se obtuvieron mejores resultados teóricos al comparar con el experimento. Como se

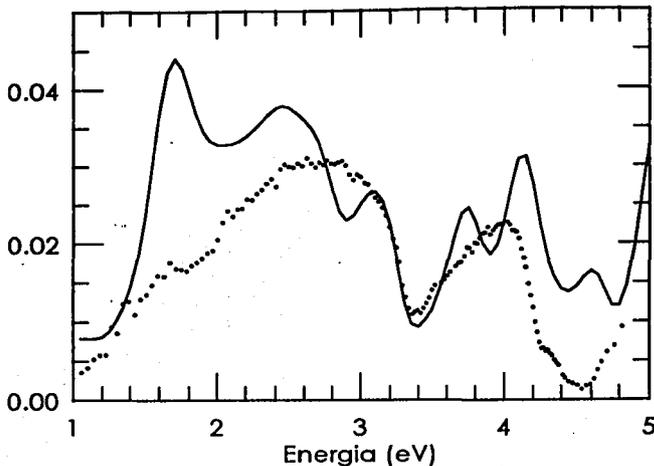


Figura 3.13: Reflectancia diferencial de la superficie de Si(111)-7×7 y la superficie de referencia Si:H III. El espectro aquí calculado (línea continua) se compara con el experimento (puntos).

ser más importantes en esta segunda etapa de adsorción, lo que se observa tanto teórica como experimentalmente. En general, en esta etapa se obtuvieron mejores resultados teóricos al comparar con el experimento. Como se mencionó, esto se debe a que los efectos de la superficie son más notorios en esta etapa de adsorción. Sin embargo, el espectro se parece más tanto en perfil como en intensidad al que se midió experimentalmente a 570L de hidrógeno correspondiente a la última etapa de adsorción en donde la superficie tiene una simetría 1×1 y no a la etapa intermedia a 200L que mantiene la simetría 7×7, como se esperaba.

**Limpia versus Si:H III** En esta última etapa de adsorción simulamos la superficie de referencia con la Si(111)-1×1:H, que se estudió en el capítulo anterior. En general, otra vez se encuentra que la intensidad de los espectros teórico y experimental coinciden, aunque el pico teórico en 1.7 eV sigue siendo mayor

Sin embargo, no se encuentran diferencias apreciables entre estas dos superficies. Al igual que en los otros dos casos anteriores se encuentran transiciones alrededor de 2.6 eV y 4.0 eV y el mínimo en 3.4 eV.

En resumen de las figuras (3.11), (3.12) y (3.13) podemos observar que los cálculos teóricos asemejan el comportamiento observado experimentalmente en las diferentes etapas de adsorción de hidrógeno. Esto es, en la primera etapa parece que el hidrógeno sólo satura los dangling bonds de la superficie Si:H I. Cuando se restan las señales de la superficie limpia y ésta primera superficie hidrogenada la transición de mayor intensidad ocurre en 1.5 eV. En esta etapa se observa una estructura mucho menos intensa alrededor de 2.4 eV. Si aumentamos la cantidad de hidrógeno adsorbida de tal forma que se tiene un cambio de fase, pero no de simetría de la celda unitaria Si:H II, el pico en 1.5 eV se recorre a una energía mayor de 1.7 eV y la estructura alrededor de 2.4 eV se hace cada vez más intensa. También se observa otra estructura alrededor de 4.0 eV que conforme aumenta la cantidad de hidrógeno adsorbida se hace más intensa. Finalmente, en la etapa final de adsorción se encuentra que la superficie de simetría  $1 \times 1$  reproduce muy bien los resultados experimentales tanto el perfil de la curva como su intensidad. Además fue posible analizar los cambios en el espectro en función de la microestructura del sistema, cuando se analizó en detalle el origen de las transiciones ópticas. En conclusión podemos decir que hemos estudiado y analizado con éxito las propiedades ópticas de la superficie de Si(111)- $7 \times 7$ . Se interpretaron los espectros de EELS y DR en función de los estados de superficie y de la microestructura del sistema. Además, fue posible estudiar los procesos de adsorción en esta superficie y también analizarlos en función de la microestructura. Esto último es muy importante tanto tecnológica como científicamente, ya que es el primer paso para entender las propiedades de estructuras cada vez más complicadas, pero más comunes.

Se cree que el oxígeno reacciona de la misma forma en que lo hace el hidrógeno, al menos cuando la cantidad adsorbida de ellos hace que la superficie se parezca al

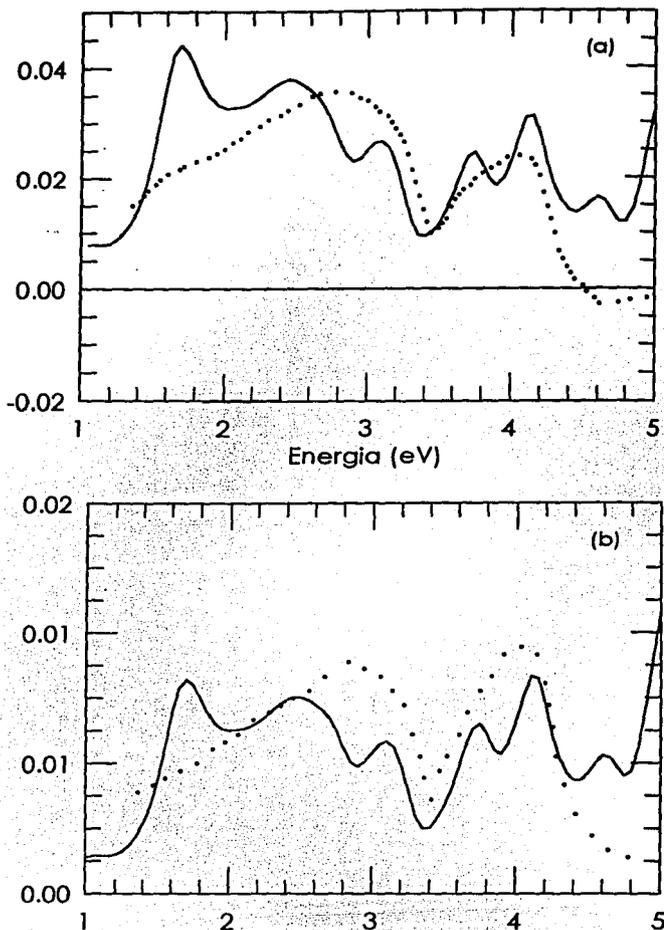


Figura 3.14: Reflectancia diferencial de la superficie Si(111)-7×7 usando como superficie de referencia la superficie Si(111)-1×1:H. En (a) se muestra el espectro correspondiente a la respuesta a luz polarizada P y en (b) a luz polarizada S, las dos a un ángulo de incidencia de 60°. Se comprara con los datos experimentales de Alameh y Borensztein (puntos).

bulto truncado. Es decir, cuando se presenta un cambio a una simetría de la celda unitaria de  $1 \times 1$ . En lo que resta de esta sección estudiamos esta posibilidad. En la figura (3.14) se muestra la reflectancia diferencial entre la superficie de Si(111)- $7 \times 7$  limpia y la superficie de referencia Si:H III para luz polarizada S y luz polarizada P. El ángulo de incidencia en ambos casos es de  $60^\circ$  y los espectros se compararon con los datos experimentales medidos por Alameh y Borensztein [34] (puntos), en el caso en que se adsorbió oxígeno en la superficie. Tal como se observa experimentalmente, las curvas que calculamos para las dos polarizaciones son muy parecidas a las experimentales. Nótese la diferencia de intensidades entre luz polarizada S y P, en donde esta última es típicamente tres veces mayor. Al igual que se hizo en los espectros anteriores de DR y EELS, las curvas teóricas se movieron  $+0.2$  eV para poder comparar directamente los resultados. En este caso se observa que los espectros teóricos y experimentales coinciden, lo que muestra que el oxígeno reacciona de forma parecida que el hidrógeno en esta superficie. Finalmente, si multiplicamos el espectro correspondiente a luz polarizada S por un factor de 2 que viene del *coseno* de la expresión para la DR para esta polarización, se obtienen el espectro correspondiente a la respuesta a luz con incidencia normal, como el de la figura (3.10). En este caso, la transición en  $0.1$  eV tiene una intensidad de 0.01, lo cual coincide con los experimentos de Chiarotti y colaboradores [30]. Al igual que en este mismo experimento, se calculó un pico en  $0.7$  eV con intensidad parecida a la experimental.

## Capítulo 4

### Conclusiones: superficies

En esta primera parte del trabajo se desarrolló un formalismo teórico para estudiar la estructura atómica de superficies a través de sus propiedades ópticas. Este formalismo, basado en un modelo semiempírico, permite calcular la respuesta óptica de sistemas de muchos átomos y interpretar fácilmente los resultados que de él se obtienen. En particular se aplicó este formalismo a una superficie semiconductora muy importante desde el punto de vista científico y tecnológico, la superficie de Si(111)-7×7. Dada su gran importancia, esta superficie ha sido estudiada desde los comienzos de la física de superficies en UHV. Sin embargo, por la complejidad y gran extensión de su celda unitaria muchas de sus características relacionadas con su comportamiento óptico y procesos de adsorción han sido difíciles de entender.

El formalismo teórico que aquí se planteó se basa en un modelo de Tight-Binding semiempírico, con una base orbital  $sp^3s^*$ , con el cual se calculó la estructura electrónica de la superficie. Para esto usamos el modelo atómico que reproduce la mayoría de los resultados experimentales de la superficie en cuestión y que es conocido como el modelo Dimer Adatom Stacking fault (DAS) de la superficie limpia de Si(111)-7×7. La base orbital  $sp^3s^*$  que escogimos, hace posible el cálculo en una buena aproximación de la estructura electrónica tanto de los estados ocupados, como los desocupados, lo cual es indispensable si se desea hacer una descripción de

las propiedades ópticas del sistema en cuestión.

Primero se analizó la estructura electrónica del sistema que calculamos con nuestro formalismo y comparamos nuestros resultados con aquellos obtenidos experimentalmente. Los resultados que obtuvimos para la estructura electrónica de la superficie limpia reproducen de manera exitosa los resultados experimentales obtenidos por medio de técnicas de espectroscopía electrónica como la de fotoemisión. Estos resultados se presentaron en términos de la estructura de bandas de superficie y de las densidades de estados total y local del sistema y posteriormente se analizaron en detalle. Nuestros resultados nos permitieron explicar el comportamiento de la superficie inherente a la estructura y composición química de los átomos que componen la región superficial del sistema. Es decir, fue posible examinar las contribuciones a la densidad de estados ocupados y desocupados y sus implicaciones físicas, en términos de las características de cada átomo que forma la superficie. De nuestros resultados y análisis se concluyó que el modelo DAS de la superficie de Si(111)-7×7 reproduce la estructura electrónica de este sistema usando nuestro formalismo teórico.

Posteriormente, se desarrolló una teoría microscópica para calcular las propiedades ópticas del sistema en base a su estructura de bandas calculada con el modelo semiempírico de Tight-Binding. En primer lugar se calculó el espectro de la pérdida de energía electrónica en un proceso de reflexión del haz de electrones incidentes (EES), para la superficie limpia de Si(111)-7×7. El espectro calculado de EELS se comparó con resultados experimentales. Nuestro formalismo permitió hacer una interpretación física muy clara de los espectros obtenidos. En conclusión, se comprobó que el modelo atómico DAS también reproduce los experimentos de EELS relacionados con las propiedades ópticas de la superficie.

Otro de los objetivos de este trabajo, fue el estudiar los procesos de adsorción de hidrógeno en la superficie. Para esto se estudiarán los cambios en la respuesta dieléctrica de tres sistemas que pensamos, reproducen las tres etapas principales del proceso de adsorción de hidrógeno en la superficie. Nuestros cálculos se pre-

sentaron en términos de los espectros de Reflectancia Diferencial, la cual es una técnica experimental muy sensible a los cambios de estructura en estos procesos de adsorción. De nuestros resultados y su comparación con los experimentos se concluyó que el proceso de adsorción en la superficie de Si(111)- $7\times 7$  puede ser descrito por las tres etapas estudiadas aquí. Es decir, el proceso de adsorción de hidrógeno en esta superficie se puede ver inicialmente como un proceso de saturación de sus enlaces rotos, seguido por un cambio de fase manteniendo una simetría  $7\times 7$  en la celda unitaria cuando aumenta la concentración de hidrógeno y finalmente se observa en el proceso otro cambio de fase de la celda unitaria a una simetría  $1\times 1$  cuando es todavía mayor la concentración de hidrógeno adsorbido.

Este estudio óptico de la adsorción de hidrógeno en esta superficie nos ha motivado a investigar su estructura atómica. Actualmente, estamos desarrollando un modelo *ab initio* que nos permita hacer un estudio de dinámica molecular cuántica y comprobar de otra forma los resultados a los que hemos llegado en el presente trabajo. Además, para extender nuestro entendimiento de la física de superficies estamos también aplicando nuestro formalismo a otro tipo de superficies semiconductoras, como lo son las superficies de diamante que recientemente acaparado la atención de muchos científicos.

**Parte II**

**Composites**

# Capítulo 5

## Introducción

El problema analítico de encontrar la respuesta efectiva de sistemas inhomogéneos a una perturbación externa, es conceptualmente el mismo en los casos elástico, electromagnético, electrónico, etc. En todos ellos se pretende describir la dinámica de algún campo o partícula en un medio desordenado. Los *composites* son sistemas desordenados constituidos por dos o más materiales diferentes y se pueden clasificar dependiendo de su microestructura en: (i) laminares, en donde se tienen capas alternadas de las diferentes componentes, como las superredes; (ii) medios granulares, en donde uno de los componentes se encuentra distribuido al azar y está totalmente sumergido en el otro componente (matriz), como las suspensiones, y (iii) aglomerados, en donde las componentes están mezcladas al azar sin estar uno sumergido en el otro, como en los aglomerados. Un aspecto muy importante de estos materiales composites es que los constituyentes se describen macroscópicamente a diferencia de las llamadas aleaciones.

El campo que estudia las propiedades ópticas o propagación de ondas electromagnéticas en medios inhomogéneos tiene más de un siglo de actividad. Primero, Faraday propuso un modelo para los materiales dieléctricos el cual consistía en una serie de entidades polarizables (esferas metálicas) sumergidas dentro de un medio aislante. Posteriormente, Mossotti, Clausius y Lorenz estudiaron el problema de

fluidos, considerando que éste estaba constituido por moléculas polarizables. Con el fin de estudiar estas moléculas, analizaron la interacción entre estas entidades polarizables asignandoles a cada una de ellas un campo local o molecular. Este campo local es aquel que proviene de la excitación externa y del campo inducido en el resto de las entidades polarizables. Basado en estas ideas, Lorentz propuso que cada una de estas entidades polarizables se encontraba lo suficientemente lejos de las restantes y por lo tanto se podía pensar que ésta veía a las demás como un continuo. Esto es lo que ahora se conoce como *teoría de campo medio*. De esta forma se llegó a la muy famosa relación de Lorentz-Lorentz o Clausius-Mossotti [49].

A principios de este siglo J. C. Maxwell Garnett, quien trabajaba en la industria del vidrio en el problema de propiedades ópticas, calculó la respuesta dieléctrica efectiva de un sistema compuesto por inclusiones esféricas que se encuentran azarosamente distribuidas dentro de una matriz homogénea [50]. En su cálculo, Maxwell Garnett supuso (i) que el campo local de cada inclusión era uniforme y (ii) que el momento dipolar inducido era el mismo para todas las inclusiones. Estas suposiciones se conocen en nuestros días como (i) la aproximación dipolar y (ii) la aproximación de campo medio. Esta última es equivalente a desprestigiar las fluctuaciones del campo local de la inclusión debido a la presencia del resto de ellas. Este desarrollo teórico conocido como la teoría de Maxwell Garnett es equivalente a las relaciones de Clausius y Mossotti, y Lorentz y Lorentz [49]. Estas últimas relacionan directamente la respuesta dieléctrica de un fluido con la polarizabilidad y la densidad de las moléculas que lo componen. Un aspecto curioso de esta teoría es que las expresiones de las propiedades ópticas efectivas del medio sólo dependen de la densidad de inclusiones  $n$  en el composite y no de la distribución microscópica de ellas, como es de esperarse.

Un medio en donde la densidad de las inclusiones es pequeña estas dos aproximaciones son válidas. Conforme la densidad aumenta la interacción entre inclusiones induce fluctuaciones del campo local y la aproximación dipolar y la de campo medio

no son suficientes para describir las propiedades ópticas del sistema. Como veremos más adelante, cuando la densidad de inclusiones aumenta el campo local induce momentos multipolares de orden mayor al dipolar. Además, como uno de los objetivos de este trabajo, también veremos que para una densidad de inclusiones fija los efectos multipolares no sólo dependen de la densidad de inclusiones, si no también de la forma en que el sistema se encuentra desordenado.

En los últimos años, la creciente aplicación tecnológica de los llamados *composites* ha motivado el desarrollo de nuevos formalismos teóricos que pretenden sobrepasar las limitaciones impuestas por las aproximaciones dipolar y de campo medio [51, 52, 53, 54]. Pero el problema se encuentra aún sin resolver, ya que no existe un procedimiento práctico del cálculo que nos permita determinar precisamente las propiedades ópticas de estos sistemas. El cálculo exacto de las propiedades ópticas requiere del conocimiento preciso de la microestructura del sistema a través de las funciones de correlación de  $N$  cuerpos, con  $N$  arbitrariamente grande. En la práctica sólo es posible calcular promedios con funciones de correlación de dos y a lo más tres partículas. En este sentido se han hecho cálculos con modelos muy simples de composites, el más socorrido es aquel que consiste de un conjunto de esferas idénticas distribuidas al azar dentro de un medio homogéneo. Para estos modelos se han realizado cálculos que se basan en teorías de dispersión múltiple [55], expansión en cúmulos [56], representaciones espectrales [57, 58], teorías de renormalización [59], técnicas diagramáticas [60, 61], simulaciones numéricas [65, 66, 67], etc., por mencionar algunas.

A través de todos estos años la comparación entre las diferentes aproximaciones teóricas y los experimentos ha sido prácticamente imposible. Esto se debe a que los modelos teóricos están muy alejados de muestras usadas en los experimentos. Por ejemplo, las muestras experimentales tienen inclusiones de diferentes tamaños y formas, además de que en su preparación se forman cúmulos. Otro aspecto importante es que los reportes experimentales no contienen la suficiente información

de la distribución estadística de las inclusiones en sus muestras, como podría ser la función de correlación. Esto se debe a que en un principio, la interpretación de los resultados experimentales se interpretaban con las teorías de campo medio y por lo tanto la única cantidad relevante del problema era la densidad  $n$ . Por lo que era de esperarse que los cálculos teóricos no coincidieran con los resultados experimentales.

Como veremos más adelante, lo cual es uno de los principales objetivos del presente trabajo, sistemas con la misma densidad de inclusiones pero con diferentes tipos de desorden tienen respuestas ópticas diferentes. Por lo tanto, la comparación de los resultados experimentales con teorías como las de Maxwell Garnet, en donde la única información de la microestructura del sistema es la fracción de llenado de las inclusiones resulta totalmente inadecuada. Más aún, se ha comprobado que sólo en el caso de inclusiones esféricas en un sistema tridimensional (3D) el único parámetro necesario en las teorías de campo medio es la fracción de llenado. Pero, cuando se considera el problema de las inclusiones esféricas distribuidas en un sistema bidimensional (2D) [62] o inclusiones no esféricas en un sistema 3D [63], es necesario la información estadística de la distribución de pares, para encontrar la respuesta efectiva del sistema en la aproximación de campo medio. Además, si se pretende desarrollar una teoría que sobrepase las limitaciones impuestas por la aproximación de campo medio se hace más evidente la necesidad de conocer en detalle la distribución estadística de las inclusiones, como veremos en el siguiente capítulo de manera explícita.

Bajo estas circunstancias, la única prueba realista de las presentes teorías será la comparación con simulaciones numéricas usando un modelo común entre ellas [61]. En este sentido, uno podría llamar a los resultados de estas simulaciones numéricas la "solución exacta" del modelo. Recientemente fueron reportados por Cichocki y Felderhof [65] los resultados de una simulación numérica de un sistema de inclusiones esféricas en un arreglo 3D. La simulación fue realizada suponiendo un campo longitudinal externo de onda larga y dentro de la aproximación dipolar. Ellos calcularon el

espectro de absorción óptica de la respuesta efectiva del sistema para seis diferentes fracciones de llenado entre 0.1 y 0.5. Las configuraciones fueron generadas mediante el método de Monte Carlo suponiendo que las inclusiones son *esferas duras*. Esto último significa que los centros de las esferas fueron distribuidas al azar con igual probabilidad, suponiendo en todo momento que la única restricción es que no se pueden traslapar, es decir, la distancia mínima entre los centros es igual al diámetro de las esferas. Estos resultados han sido importantes para entender la respuesta dieléctrica de medios granulares, sin embargo no pueden ser considerados como la solución final al problema, ya que fueron realizados para un sólo tipo de desorden. Esta pregunta es relevante cuando uno piensa en un experimento real, en donde la distribución estadística de las inclusiones depende del proceso de preparación de la muestra. Esta distribución de inclusiones no tiene necesariamente que estar descrita por un sistema de esferas duras en equilibrio térmico, como ellos supusieron.

Posteriormente, Cukier y colaboradores [66] obtuvieron nuevos resultados de la respuesta efectiva con simulaciones numéricas de un sistema compuesto por esferas metálicas en 3D, pero considerando diferentes tipos de desorden. Nuevamente el cálculo se hizo dentro de la aproximación dipolar, pero en este caso la fracción de llenado de las esferas más grande fue de tan sólo 0.03. Ellos encontraron que aún en este régimen de muy bajas fracciones de llenado la respuesta efectiva del sistema depende del tipo de desorden que se este considerando.

Resultados de esta naturaleza para fracciones de llenado altas y que no se limiten a la aproximación dipolar, son de gran importancia. Desafortunadamente, entre mayor sea la fracción de llenado se necesitan un mayor número de esferas para simular el sistema y al mismo tiempo se necesitan tomar en cuenta momentos multipolares de mayor orden, lo cual limita tremendamente su cálculo. En esta parte de la tesis se presentan nuestros resultados de la simulación numérica para calcular la respuesta efectiva de un sistema de esferas polarizables distribuidas al azar en un arreglo unidimensional (1D). Este sistema de baja dimensionalidad nos permite

realizar un estudio sistemático de sus propiedades efectivas cubriendo todo el rango de fracciones de llenado desde 0 hasta 1, incluyendo momentos multipolares de orden mayor, y así estudiar los efectos producidos por diferentes tipos de desorden. En el siguiente capítulo (capítulo 6) se revisará el formalismo teórico en el que nos basamos. En el capítulo 7 discutiremos nuestros resultados. En la primera parte de este capítulo 7 nos limitamos a discutir los resultados que se obtuvimos dentro de la aproximación dipolar con el fin de entender en este caso sencillo el comportamiento del sistema. Posteriormente, extendemos nuestros resultados incluyendo momentos multipolares de orden mayor. Siendo en todo momento nuestro interés principal, el de estudiar los efectos del desorden en la respuesta efectiva del sistema.

Nuestros principales objetivos fueron el estudiar las propiedades de ópticas de este sistema 1D, cuya dimensionalidad restringida permitió realizar un estudio sistemático de éste sistema. Además, el estudio de estos sistemas 1D es importante dado el creciente interés en las propiedades de sistemas de baja dimensionalidad. El estudio de este sistema de baja dimensionalidad nos permitió realizar cálculos numéricos exactos independientemente de la fracción de llenado o del tipo de desorden, que en un sistema de mayor dimensión estarían restringidos.

# Capítulo 6

## Fundamentos teóricos

En este capítulo se describe el formalismo en el cual nos basamos para calcular las propiedades efectivas de sistemas inhomogéneos, en particular nos referimos a la respuesta dieléctrica efectiva de los llamados *composites*. Como mencionamos anteriormente, uno de nuestros principales objetivos es el de calcular la respuesta efectiva del medio tomando en cuenta las fluctuaciones espaciales, en este caso las fluctuaciones del campo local inducidas por las posiciones al azar de las inclusiones que componen el sistema.

### 6.1 Respuesta efectiva

En general, supondremos que la respuesta del medio a un campo eléctrico externo es lineal, por lo que definimos el operador de susceptibilidad dieléctrica macroscópica o efectivo  $\hat{\chi}_M$  por la relación

$$\mathbf{P}_M = \hat{\chi}_M \mathbf{E}_M, \quad (6.1)$$

en donde  $\mathbf{P}_M$  y  $\mathbf{E}_M$  son los promedios macroscópicos del campo de polarización y el campo eléctrico, respectivamente. Tomando en cuenta la invariancia temporal,

podemos reescribir la ecuación (6.1) en la representación espacio-temporal como:

$$\mathbf{P}_M(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^t dt' \int d^3r' \overleftrightarrow{\chi}_M(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t - t') \cdot \mathbf{E}_M(\mathbf{r}', t') \quad (6.2)$$

con  $\overleftrightarrow{\chi}_M$  un tensor, que en general es una cantidad no local, porque de acuerdo a la ecuación (6.1, la respuesta de la polarización  $\mathbf{P}_M$  al campo eléctrico  $\mathbf{E}_M$  es no local en el espacio y el tiempo. Es decir, la polarización  $\mathbf{P}_M$  en el punto  $\mathbf{r}$  y tiempo  $t$  depende de los valores del campo  $\mathbf{E}_M$  en el punto  $\mathbf{r}'$  y los tiempos  $t'$  anteriores a  $t$ . Dado que el sistema es inhomogéneo los campos microscópicos  $\mathbf{D}_{mic}$  y  $\mathbf{E}_{mic}$  fluctúan y una medida de estas fluctuaciones es la susceptibilidad dieléctrica microscópica  $\overleftrightarrow{\chi}_{mic} = (\overleftrightarrow{\epsilon} - \overleftrightarrow{\mathbb{1}})/4\pi$ , en donde  $\overleftrightarrow{\mathbb{1}}$  es un tensor unitario. A diferencia del operador macroscópico, la susceptibilidad eléctrica microscópica  $\overleftrightarrow{\chi}_{mic}$  nos relaciona fluctuaciones locales del campo eléctrico. Estas dos cantidades están relacionadas de manera que

$$\mathbf{P}_M = \langle \overleftrightarrow{\chi}_{mic} \mathbf{E}_{mic} \rangle = \overleftrightarrow{\chi}_M \mathbf{E}_M. \quad (6.3)$$

Cuando las variaciones del campo son muy pequeñas respecto a las dimensiones relevantes del problema se dice que la respuesta es local. Como la respuesta local del sistema es invariante en el tiempo podemos hacer una transformada de Fourier tomando las coordenadas espaciales como un parámetro de manera que

$$\begin{aligned} \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega) e^{-i\omega t} d\omega \\ \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) e^{-i\omega t} d\omega, \end{aligned} \quad (6.4)$$

por lo que la relación microscópica entre el desplazamiento y el campo eléctricos se puede escribir en el límite de longitud de onda larga, como

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}, \omega) = \overleftrightarrow{\epsilon}(\mathbf{r}, \omega) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega). \quad (6.5)$$

Supongamos que dentro de un material homogéneo y no magnético se distribuyen aleatoriamente inclusiones de otro material con propiedades físicas diferentes, de manera que estas últimas se encuentran totalmente inmersas en el medio homogéneo.

Consideremos el caso en que el campo eléctrico externo tiene una longitud de onda larga respecto al tamaño de las inclusiones, por lo que la interacción electromagnética entre las inclusiones se puede tratar en el límite cuasiestático.

Específicamente, consideremos un sistema con  $N \gg 1$  esferas idénticas polarizables localizadas en las posiciones al azar  $\{\mathbf{R}_i\}$ . Las esferas no se traslapan, son de radio  $a$  y función dieléctrica  $\epsilon_s(\omega)$ . El conjunto de esferas se encuentra dentro de una matriz homogénea no dispersiva de constante dieléctrica  $\epsilon_h$ . El sistema compuesto por matriz y esferas se encuentra bajo la acción de un campo eléctrico externo  $\mathbf{E}_{ext}(\omega)$  que oscila con frecuencia  $\omega$  y de longitud de onda larga.

El campo macroscópico de polarización  $\mathbf{P}_M(\omega)$  es el momento dipolar promedio por unidad de volumen

$$\mathbf{P}_M(\omega) = n \langle \mathbf{p}_i(\omega) \rangle = \langle \sum_i \mathbf{p}_i(\omega) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \rangle, \quad (6.6)$$

con  $n$  la densidad de número de esferas y  $\langle \dots \rangle$  el promedio de ensamble sobre todos los diferentes conjuntos de posiciones de las esferas  $\{\mathbf{R}_i\}$ . Al suponer que el ensamble es homogéneo el promedio  $\langle \mathbf{p}_i(\omega) \rangle = \langle \mathbf{p}(\omega) \rangle$  es independiente de  $i$ .

Nuestro objetivo es el de calcular el tensor de susceptibilidad dieléctrica externa  $\overleftrightarrow{\chi}_{ext}(\omega)$ , que se relaciona con la función dieléctrica macroscópica  $\overleftrightarrow{\epsilon}_M(\omega) = \overleftrightarrow{\mathbb{1}} + 4\pi \overleftrightarrow{\chi}_M(\omega)$ , por medio de la siguiente expresión

$$\frac{1}{\overleftrightarrow{\epsilon}_M(\omega)} = \overleftrightarrow{\mathbb{1}} - 4\pi \overleftrightarrow{\chi}_{ext}(\omega). \quad (6.7)$$

En donde esta susceptibilidad dieléctrica externa relaciona el campo de polarización macroscópico con el campo eléctrico externo de la siguiente forma

$$\mathbf{P}_M(\omega) = \overleftrightarrow{\chi}_{ext}(\omega) \cdot \mathbf{E}_{ext}(\omega). \quad (6.8)$$

## Aproximación dipolar

El momento dipolar en cada una de las esferas debido al campo externo y al campo producido por el resto de las esferas y esta dado por la expresión

$$\mathbf{p}_i(\omega) = \alpha(\omega) \left[ \mathbf{E}_i^o(\omega) + \sum_j \overleftrightarrow{\mathbf{t}}_{ij} \cdot \mathbf{p}_j(\omega) \right], \quad (6.9)$$

en donde  $\alpha(\omega)$  es la polarizabilidad efectiva de una esfera aislada sumergida en la matriz de constante dieléctrica  $\epsilon_h$ , esta polarizabilidad está dada por

$$\alpha(\omega) = a^3 \frac{\epsilon_s(\omega) - \epsilon_h}{\epsilon_s(\omega) + 2\epsilon_h}, \quad (6.10)$$

$\mathbf{E}_i^o(\omega) = \mathbf{E}_{ext}(\omega)/\epsilon_h$  es el campo eléctrico en la posición  $\mathbf{R}_i$  en ausencia de las esferas y

$$\overleftrightarrow{\mathbf{t}}_{ij} = (1 - \delta_{ij}) \overleftrightarrow{\nabla}_i \overleftrightarrow{\nabla}_j (1/R_{ij}), \quad (6.11)$$

es el tensor de interacción dipolo-dipolo con  $R_{ij} = |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|$ , en el caso electrostático.

Despejando de la ecuación (6.9) se obtiene que el momento dipolar inducido en cada esfera esta dado por

$$\mathbf{p}_j(\omega) = (\overleftrightarrow{\mathbf{U}}_{ij})^{-1} \alpha(\omega) \mathbf{E}^o(\omega), \quad (6.12)$$

en donde la matriz  $\overleftrightarrow{\mathbf{U}}$  está dada por

$$\overleftrightarrow{\mathbf{U}}_{ij} \equiv \overleftrightarrow{\mathbf{1}} \cdot \delta_{ij} - \alpha(\omega) \overleftrightarrow{\mathbf{t}}_{ij}. \quad (6.13)$$

Por lo tanto, para encontrar el momento dipolar total por unidad de volumen

$$\mathbf{P}_M(\omega) = n \langle \mathbf{p}(\omega) \rangle = \langle (\overleftrightarrow{\mathbf{U}}_{ij})^{-1} \rangle_{\alpha\beta} \alpha(\omega) \frac{\mathbf{E}^{ext}(\omega)}{\epsilon_h}, \quad (6.14)$$

por lo que la susceptibilidad externa será

$$\overleftrightarrow{\chi}^{ext}(\omega) = \langle (\overleftrightarrow{\mathbf{U}}_{ij}) \rangle_{\alpha\beta} \frac{\alpha(\omega)}{\epsilon_h}. \quad (6.15)$$

Para encontrar la solución formal del problema se tiene entonces que invertir primero esta matriz  $\overleftrightarrow{\mathbf{U}}$  de  $N \times N$  elementos. Cada uno de los elementos de la matriz invertida

dependerá de las posiciones al azar de las  $N \gg 1$  esferas y por lo tanto, para realizar el promedio de ensamble es necesario conocer la función de correlación de las  $N$  partículas  $\rho^{(N)}$ .

El problema teórico para calcular la respuesta efectiva es el encontrar la forma adecuada de promediar las fluctuaciones del campo local. En general, el promedio de ensamble de una función  $F(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_m)$  que depende de las posiciones de  $m$  inclusiones esta dado por:

$$\langle F(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_m) \rangle = \frac{1}{V^m} \int F(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_m) \rho^{(m)}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_m) d^3 R_1 d^3 R_2 \dots d^3 R_m, \quad (6.16)$$

en donde la función de distribución de  $m$  partículas  $\rho^{(m)}$  se define en el límite termodinámico como

$$\rho^{(m)}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_m) = \frac{1}{V^{N-m}} \int W(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N) d^3 R_{m+1} d^3 R_{m+2} \dots d^3 R_N, \quad (6.17)$$

en donde  $V$  es el volumen del sistema y  $W(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N)$  es la función de distribución de  $N$  esferas que nos da la probabilidad de encontrar una configuración tal que la esfera 1 se localiza entre  $\mathbf{R}_1$  y  $\mathbf{R}_1 + d^3 R_1$ , la esfera 2 entre  $\mathbf{R}_2$  y  $\mathbf{R}_2 + d^3 R_2$  y así sucesivamente, tal que la esfera  $N$  se encuentra entre  $\mathbf{R}_N$  y  $\mathbf{R}_N + d^3 R_N$ . Esta función de distribución de  $N$  esferas se encuentra normalizada por lo que,

$$\frac{1}{V^N} \int W(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N) d^3 R_1 d^3 R_2 \dots d^3 R_N = 1. \quad (6.18)$$

Esta dificultad técnica ha motivado el desarrollo de una gran variedad de aproximaciones teóricas [49-60] y simulaciones numéricas [61-63], para encontrar la solución al problema. Dentro de estos formalismos podemos mencionar uno en donde el momento dipolar inducido, ecuación (6.9), se reescribe de manera en que se hacen evidentes las fluctuaciones del momento dipolar via las fluctuaciones de la interacción dipolo-dipolo [61]. En este formalismo desarrollado por Barrera y colaboradores [61]

se reescriben las ecuaciones (6.9) y (6.13) como,

$$\mathbf{p}_i(\omega) = \alpha(\omega) \left[ \mathbf{E}'_i(\omega) + \sum_j \Delta \vec{t}_{ij} \cdot \mathbf{p}_j(\omega) \right], \quad (6.19)$$

$$\vec{U}_{ij} = \vec{\mathbb{I}} \delta_{ij} - \alpha(\omega) \Delta \vec{t}_{ij}, \quad (6.20)$$

en donde  $\Delta \vec{t}_{ij} \equiv \vec{t}_{ij} - \langle \vec{t}_{ij} \rangle$  toma en cuenta las fluctuaciones alrededor del promedio de las interacciones dipolo - dipolo y

$$\mathbf{E}'_i(\omega) \equiv \mathbf{E}_i^0(\omega) + \sum_j \langle \vec{t}_{ij} \rangle \cdot \mathbf{p}_j(\omega). \quad (6.21)$$

Para encontrar el momento dipolar promedio por unidad de volumen, ellos resolvieron la ecuación (6.19), despejando el momento dipolar de cada esfera. Después, ellos desarrollaron en una serie en potencias de  $\alpha(\omega) \Delta \vec{t}_{ij}$  el inverso de la matriz  $\vec{U}$  de la ecuación (6.20), tal que

$$\sum_j (\vec{U}_{ij})^{-1} = 1 + \alpha(\omega) \sum_j \Delta \vec{t}_{ij} + \alpha^2(\omega) \sum_{jk} \Delta \vec{t}_{ij} \cdot \Delta \vec{t}_{jk} + \dots \quad (6.22)$$

Esta será entonces la expresión que se debe promediar para encontrar el campo dipolar total de la ecuación (6.12) y posteriormente calcular la susceptibilidad eléctrica externa, ecuación (6.8). Para calcular estos promedios aproximamos las funciones de correlación de  $m$  partículas, para  $m > 2$ , como el productos de funciones de distribución de dos partículas únicamente, de la siguiente forma,

$$\rho^{(m)}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_m) = \prod_{i=1}^{m-1} \rho^{(2)}(R_{ij}). \quad (6.23)$$

Esta aproximación es válida sólo a bajas fracciones de llenado ( $f$ ), donde las correlaciones de tres o más partículas no son relevantes. Por lo tanto, ellos encontraron que su aproximación es válida hasta fracciones de llenado de las esferas de alrededor de  $f = 0.2$ . Posteriormente, Barrera y Mendoza [64] analizaron los efectos en las propiedades ópticas de la correlación de tres partículas en estos composites. Desafortunadamente, otra vez el cálculo se ve limitado por el desconocimiento de la

función de correlación de tres partículas. Esta función de correlación generalmente se aproxima con la conocida aproximación de superposición (*superposition approximation SA*), dada por

$$\rho_{SA}^{(3)}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3) = \rho^{(2)}(R_{12})\rho^{(2)}(R_{23})\rho^{(2)}(R_{31}), \quad (6.24)$$

válida únicamente en un régimen de bajas densidades. A pesar de estas limitaciones se encontró que al tomar en cuenta la correlación de tres cuerpos mejora la comparación entre la teoría [59] y las simulaciones numéricas [65].

En conclusión, podemos ver que el cálculo de las propiedades ópticas efectivas de cualquier sistema desordenado es un problema bastante complejo y que teóricamente sólo se ha podido resolver de manera aproximada [49-60]. Por otro lado, vimos que los resultados experimentales son poco útiles mientras no se conozca más sobre la microestructura del sistema, como la distribución estadística de las partículas, ya que los experimentales sólo se limitan a reportar la fracción de llenado de las inclusiones. Por lo tanto, hasta el momento se tiene la alternativa de estudiar estos sistemas por medio de simulaciones numéricas [61-63] en base a un modelo teórico propuesto para la interacción del sistema con la perturbación externa, en donde la única limitación será el modelo mismo y la capacidad de cómputo disponible.

En este trabajo se pretende contribuir al estudio de las propiedades ópticas de estos sistemas de la siguiente forma. Primero realizamos la simulación numérica de un composite unidimensional (1D) dentro de la aproximación dipolar. Dada la baja dimensionalidad, es posible estudiar este sistema aún a altas fracciones de llenado. Nuestro principal objetivo fue el de analizar los efectos de los diferentes tipos de desorden en la respuesta del sistema. Posteriormente, dada la altas fracciones de llenado de las esferas fue necesario incluir los efectos multipolares de orden mayor al dipolar. En todo momento, nuestro objetivo principal es el analizar los efectos del desorden.

# Capítulo 7

## Simulación numérica en 1D

### 7.1 Aproximación dipolar

Supongamos que tenemos una cadena 1D de longitud  $L$  con  $N \gg 1$  esferas idénticas polarizables y con posiciones al azar  $\{\mathbf{R}_i = (0, 0, R_i)\}$ . Las esferas no se traslapan, son de radio  $a$  y función dieléctrica  $\epsilon_s(\omega)$ . La cadena se encuentra dentro de una matriz homogénea no dispersiva de constante dieléctrica  $\epsilon_h$ . El sistema compuesto, por matriz y cadena, se encuentra bajo la acción de un campo eléctrico externo  $\mathbf{E}_{ext}(\omega)$  que oscila con frecuencia  $\omega$  y es constante en el espacio.

Dentro de la aproximación dipolar, sabemos que el campo local induce un momento dipolar en cada una de las esferas dada por:

$$\mathbf{p}_i(\omega) = \alpha(\omega) \left[ \mathbf{E}_i^o(\omega) + \sum_j \vec{t}_{ij} \cdot \mathbf{p}_j(\omega) \right], \quad (7.1)$$

en donde  $\alpha(\omega)$  es la polarizabilidad efectiva de una esfera aislada sumergida en la matriz

$$\alpha(\omega) = a^3 \frac{\epsilon_s(\omega) - \epsilon_h(\omega)}{\epsilon_s(\omega) + 2\epsilon_h(\omega)}, \quad (7.2)$$

$\mathbf{E}_i^o(\omega) = \mathbf{E}_{ext}(\omega)/\epsilon_h$  es el campo eléctrico en la posición  $\mathbf{R}_i$  en ausencia de las esferas y

$$\vec{t}_{ij} = (1 - \delta_{ij}) \vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j (1/R_{ij}), \quad (7.3)$$

es el tensor de interacción dipolo-dipolo con  $R_{ij} = |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|$ , como definimos en el capítulo anterior.

La relación entre el promedio de los momentos dipolares  $\mathbf{p}_i(\omega)$  y los campos macroscópicos esta dada por

$$\mathbf{P}_M(\omega) = n \langle \mathbf{p}_i(\omega) \rangle = n \langle \mathbf{p}(\omega) \rangle, \quad (7.4)$$

en donde el campo macroscópico de polarización  $\mathbf{P}(\omega)$  es el momento dipolar promedio por unidad de volumen,  $n = N/(\pi a^2 L)$  es la densidad de esferas en el volumen de un cilindro que encierra a la cadena y  $\langle \dots \rangle$  es el promedio de ensamble. Al suponer que el ensamble es homogéneo el promedio  $\langle \mathbf{p}_i(\omega) \rangle$  es independiente de  $i$ .

Para calcular numéricamente  $\vec{\chi}_{ext}(\omega)$  se hizo lo siguiente. Primero generamos las posiciones al azar usando uno de los tres algoritmo que más adelante describiré. Entonces, se resuelve el siguiente sistema de ecuaciones complejas

$$\sum_j \left[ 1\delta_{ij} - \hat{\alpha} \frac{\vec{c} \cdot (1 - \delta_{ij})}{|z_i - z_j|^3} \right] \mathbf{p}_j = \alpha \mathbf{E}_i, \quad (7.5)$$

que se obtiene de la ecuación (6.9), en donde  $\vec{c} = \text{diag}(-1, -1, 2)$  y  $\hat{\alpha} = \alpha(\omega)/a^3$ . De aquí en adelante tomaremos en todo momento que  $z_i$  es una variable adimensional, tal que  $z_i \equiv R_i/a$ , con  $a$  el radio de las esferas.

Ya que se calculó el momento dipolar de cada esfera en presencia de las demás, se promedia para calcular el momento dipolar para la configuración  $l$  del sistema, de la forma siguiente

$$\mathbf{p}_l = \frac{1}{N} \sum_j [\mathbf{p}_j]^l. \quad (7.6)$$

Después se toma el promedio de ensamble sobre un número grande  $Nm$  de configuraciones del sistema,

$$\langle \mathbf{p} \rangle = \frac{1}{Nm} \sum_{l=1}^{Nm} \mathbf{p}_l. \quad (7.7)$$

Finalmente, sustituyendo en la ecuación (6.8) se calcula la susceptibilidad externa con la cual se puede calcular la macroscópica, tal como se encontró en la ecuación (6.7).

Para reducir los llamados efectos de orilla producidos por el tamaño finito de la cadena usamos condiciones a la frontera periódicas. Esto se hace tomando un conjunto finito de esferas para construir una celda unitaria de longitud  $L$ . Después se toma un número infinito de estas celdas unitarias. Para esto la única condición es que sólo una de las esferas de la celda unitaria se encuentre siempre en la misma posición en todas las configuraciones en las que se va a promediar. Por ejemplo, tomemos la primera esfera en  $z_1 = 0$  en todo momento. La distancia entre cualquier par de esferas en la cadena infinita está dada por

$$R_{ij}^{\nu\nu'} = |(z_i + \mu L) - (z_j + \mu' L)| = |z_{ij} + \beta L|, \quad (7.8)$$

en donde  $\nu$  denota el número de celda,  $z_{ij}$  es la distancia entre dos esferas dentro de la misma celda unitaria y  $\beta$  puede tomar cualquier valor entero.

El tensor de interacción dipolo - dipolo para la cadena infinita es diagonal en nuestro sistema coordenado y se puede escribir como

$$\vec{t}_{ij} = \frac{\vec{c}}{|z_{ij} + \beta L|^3}. \quad (7.9)$$

Sumando sobre todas las celdas unitarias (suma sobre  $\beta$ ) para encontrar el campo en la posición  $i$ , se obtiene que

$$\begin{aligned} \vec{t}_{ij} = & \frac{\vec{c}}{|z_{ij}|^3} + \sum_{\beta=-m}^m \frac{\vec{c}}{|\beta L|^3} \frac{1}{|1 + z_{ij}/\beta L|^3} + \frac{2\vec{c}}{L^3} \left( \zeta(3) - \sum_{\beta=1}^m \frac{1}{\beta^3} \right) \\ & + \frac{12\vec{c}}{L^5} \frac{z_{ij}^2}{\beta^5} \left( \zeta(5) - \sum_{\beta=1}^m \frac{1}{\beta^5} \right) + \dots, \end{aligned} \quad (7.10)$$

en donde  $m$  es un número entero que se escoge de manera que se obtenga una buena convergencia para la serie de la ecuación anterior y  $\zeta(n)$  es la función Zeta de Riemann. En nuestros cálculos se tomó  $m = 2$  con lo cual se encontró una buena convergencia en nuestros resultados.

Consideremos el caso de la cadena *ordenada* infinita. Para esto dividamos la cadena de longitud  $L$  en  $N$  puntos equidistantes. Adimensionalizando con el radio

de las esferas la distancia entre ellas, esta está dada en función de la fracción de llenado  $z_o = 2L/2Na = 2/f$ . En donde  $f = 2Na/L$  es la fracción de llenado de las esferas en el arreglo 1D. Para este caso ordenado el sistema de ecuaciones (7.5) se reduce a

$$\left[ 1 - 2 \frac{\hat{\alpha} c^{\sigma\sigma}}{z_o^3} \sum_{j=1}^{\infty} \left( \frac{1 - \delta_{ij}}{|i-j|^3} \right) \right] \frac{|\mathbf{p}_i|^\sigma}{\alpha |\mathbf{E}_i^\sigma|^\sigma} = 1, \quad (7.11)$$

donde el factor de 2 multiplicando la sumatoria está tomando en cuenta que la cadena infinita tiene el mismo número de esferas del lado derecho que del izquierdo. La sumatoria es igual a la función  $\zeta(3)$  de Riemann y por lo tanto  $\mathbf{p}_i$  es la misma para todas las esferas. De esta forma se encuentra que la solución exacta esta dada por

$$\chi_{ext}^{\sigma\sigma} = \frac{1}{\epsilon_h \pi} \left[ \frac{2f \hat{\alpha}}{4 - \hat{\alpha} c^{\sigma\sigma} f^3 \zeta(3)} \right], \quad (7.12)$$

en donde  $\sigma$  es la dirección a lo largo de la cual se encuentra el campo eléctrico externo respecto al eje de la cadena. De esta ecuación se ve que cuando la parte imaginaria de  $\hat{\alpha}$  es muy pequeña, la parte imaginaria de  $\chi_{ext}^{\sigma\sigma}$  tiende a la función delta situado en  $\omega_c$ , tal que  $\hat{\alpha}(\omega_c i r c) = 4/(c^{\sigma\sigma} f^3 \zeta(3))$ . Este mismo resultado se obtiene usando las teorías de campo medio para un sistema desordenado 1D, ya que como vimos en el capítulo introductorio, las fluctuaciones del momento dipolar no se toman en cuenta y por lo tanto el momento dipolar es el mismo en todas las esferas. En este ejemplo tan sencillo se ve claramente la necesidad de incluir las fluctuaciones del campo local cuando el sistema se desordena y por lo tanto se hacen evidentes las limitaciones de las teorías de campo medio en estos sistemas.

Ya que conocemos la solución analítica exacta para el sistema ordenado, ésta nos servirá para probar los resultados de la simulación numérica en este caso, que nos guiará en el caso desordenado. Se encontró que para reproducir tanto la posición como la altura del pico de la parte imaginaria de  $\chi_{ext}^{\sigma\sigma}$ , el número óptimo de esferas  $N$  para cada configuración depende de la fracción de llenado  $f = 2Na/L$ , de manera que  $L/(2a) = 10^3$ . Por ejemplo, para una fracción de llenado  $f = 0.5$  se necesitan 500 esferas para encontrar el resultado analítico exacto de la parte imaginaria en el

caso ordenado, por medio de la simulación numérica. Estos valores de  $N$  usaremos cuando se desordene al sistema.

Ahora consideremos el caso desordenado para nuestra cadena 1D infinita. Existen muchas posibles maneras de desordenar el sistema. En particular en este trabajo presentamos nuestros resultados para tres diferentes tipos de desorden cuyos algoritmos describire a continuación. Estos algoritmos no tienen ningún significado físico en particular, su único fin es el de mostrar la dependencia de la respuesta óptica del sistema a un desorden en particular.

El número de esferas que se tomaron depende de la fracción de llenado, tal como se encontró para el caso ordenado y fue la misma para todos los tipos de desorden. Es importante mencionar que si se toma un número menor de esferas para el caso desordenado, se obtienen resultados equivocados en el siguiente sentido. Para caracterizar un tipo de desorden particular es necesario un número suficiente de eventos, lo cual depende del número de esferas y no del número de configuraciones para realizar el promedio de ensamble, ya que este último no está directamente relacionado con el número de posibilidades para generar las posiciones de las esferas. Recordemos que por las condiciones periódicas a la frontera una de las esferas, no importando cual, siempre debe tener la misma posición en la cadena para todos los ensambles del sistema. La única restricción para generar las posiciones de las  $N - 1$  esferas restantes es que no se pueden traslapar, es decir, la distancia mínima entre dos centros de esferas es igual a su diámetro  $2a$ . Los algoritmos que se usaron para calcular las posiciones desordenadas  $z'_i$  de las esferas son los siguientes:

**Desorden tipo A** Escogemos la posición de la esfera fija en  $z_1 = 0$ . Generamos  $N - 1$  posiciones al azar dentro de la celda unitaria de longitud  $L$  y colocamos las esferas de manera que sus centros se encuentren en estas posiciones. Si dos esferas se traslapan, se genera nuevamente sus posiciones al azar. Este desorden no tiene ninguna otra restricción.

**Desorden tipo B** Escogemos la posición de la esfera fija en  $z_1 = 0$  y definimos

$N - 1$  puntos equidistantes en la celda unitaria. La segunda esfera se coloca en un punto al azar entre la primera esfera y el primer punto equidistante. La siguiente esfera se coloca en un punto al azar entre la segunda esfera y el segundo punto equidistante de la celda unitaria y así sucesivamente para el resto de las esferas. La posición  $z'_i$  de la esfera  $i \neq 1$  está dada por:

$$z'_i = z'_{i-1} + (z_{i+1} - z'_{i-1}) \times w, \quad (7.13)$$

en donde  $w$  es un número al azar con igual probabilidad entre 0 y 1, y  $z_i$  es la posición del  $i$ 'ésimo punto equidistante. Para la última esfera  $N$ , se toma  $z_{N+1} = L/a$  en la ecuación (7.13) por las condiciones a la frontera periódicas.

**Desorden tipo C** Escogemos la posición de la esfera fija en  $z_1 = 0$  y definimos nuevamente  $N - 1$  puntos equidistantes en la celda unitaria. Llamemos  $z_0$  a la distancia entre dos puntos equidistantes. La esfera  $i$  se coloca al azar en el intervalo  $2\delta z_0$  centrado en el punto equidistante  $i$ . El parámetro  $0 \leq \delta \leq z_0$  sirve como una medida del desorden. Por ejemplo,  $\delta = 0$  corresponde al caso ordenado y  $\delta = 1/2$  corresponde al mayor desorden permitido en este caso. Partiendo del sitio equidistante  $i$  en  $z_i$  la nueva posición de la esfera para este desorden esta dado por,

$$z'_i = z_i + 2\delta z_0 \times (w - 1/2), \quad (7.14)$$

en donde  $w$  es otra vez un número al azar con igual probabilidad entre 0 y 1. Una forma rápida para encontrar las posiciones de las esferas con la condición de que no se traslapen usando estos algoritmos es la siguiente. Primero consideramos una cadena de longitud  $L' = L - 2Na$  y suponemos que las esferas son puntuales, ya que se resto el volumen de las esferas  $2Na$ , al volumen total del sistema  $L$ . Se generan las posiciones al azar con el algoritmo deseado y como las esferas son puntuales, éstas no se traslapan a menos se encuentren exactamente en la misma posición. Después se reetiquetan las esferas en función creciente de sus posiciones, siendo la

esfera etiquetada con  $i = 1$ , la que se encuentra en  $z = 0$ , con  $i = 2$  la esfera que le sigue, etc. Finalmente, se construye la cadena de longitud  $L$  sumando  $N$  veces el diámetro de la esfera a la cadena de longitud  $L'$ , de manera que la distancia entre dos esferas será igual a

$$z'_{ij} = |z'_i - z'_j| + 2|i - j|, \quad (7.15)$$

lo que garantiza que las esferas no se traslapan. Este truco nos permite encontrar las posiciones de las esferas de manera rápida lo cual es importante cuando se trabaja a fracciones de llenado grandes, ya que el número de esferas también es grande y el espacio cada vez es menor.

### 7.1.1 Resultados y discusión

Consideremos las esferas del sistema metálicas con función dieléctrica de Drude,

$$\epsilon_s(\omega) = 1 - \frac{1}{\tilde{\omega}(\tilde{\omega} + i/\omega_p\tau)}, \quad (7.16)$$

en donde  $\tilde{\omega} \equiv \omega/\omega_p$  con  $\omega_p$  la frecuencia de plasma y  $\tau$  el tiempo de relajación electrónica. La cadena 1D de esferas se encuentra dentro de una matriz homogénea de constante dieléctrica  $\epsilon_h = 2.37$  (gelatina).

Los resultados de nuestra simulación numérica se presentan en términos de la parte imaginaria de la susceptibilidad externa  $\text{Im}\overleftrightarrow{\chi}_{ext}$  en función de la frecuencia normalizada  $\tilde{\omega}$ , para cada tipo de desorden A, B, y C, descritos anteriormente. Los polos de  $\text{Im}\overleftrightarrow{\chi}_{ext}$  corresponden a las frecuencias de resonancia de los modos colectivos del sistema que se encuentran ópticamente activos. A estos polos los llamamos *polos de absorción* y  $\overleftrightarrow{\chi}_{ext}$  es el *espectro de absorción*. Por modos ópticamente activos entendemos aquellos modos que se pueden excitar con un campo externo de longitud de onda larga.

Cuando las esferas se encuentran ordenadas y  $\tau \rightarrow \infty$ , la parte imaginaria de las componentes diagonales de la susceptibilidad externa son funciones delta. Esto significa que sólo hay un modo ópticamente activo para cada dirección del campo

eléctrico externo. Cuando el sistema se desordena los picos de absorción se hacen más anchos aún cuando  $\tau \rightarrow \infty$ . Esto es debido a las fluctuaciones de los momentos dipolares de las esferas inducidas por los efectos del desorden espacial. Estas fluctuaciones dan lugar a nuevos modos ópticos distribuidos en un continuo de frecuencias. Para ilustrar este comportamiento escogimos  $\tau = 10^3/\omega_p$  con lo que se obtienen picos lo suficientemente delgados que se asemejan a una función delta en el caso ordenado. En el caso desordenado tomamos un número de configuraciones típicas con las que calculamos el promedio de ensamble de  $Nm = 100$ .

En las figuras (7.1), (7.2) y (7.3) se muestran los resultados de la simulación numérica para  $\text{Im}\chi_{\text{ext}}^{zz}$  ( $z$  en la dirección del eje de la cadena) en función de  $\tilde{\omega}$  para las fracciones de llenado  $f = 0.3, 0.5$  y  $0.8$ , respectivamente. Cada una de estas figuras muestra tres espectros correspondientes a cada uno de los diferentes tipos de desorden A, B y C que discutimos anteriormente. Para el desorden C escogimos  $\delta = 1/2$  para hacer más evidentes los efectos del desorden en este caso. En las figuras se muestran dos frecuencias que tomamos como referencia para facilitar el análisis de los espectros. Estas frecuencias de referencia son la frecuencia de resonancia de una esfera aislada dentro del medio homogéneo  $\Omega_{i.s.} \equiv \omega_{i.s.}/\omega_p = 0.4174$  y la frecuencia de resonancia del caso ordenado para la correspondiente fracción de llenado  $\Omega_o \equiv \omega_o/\omega_p$ . Notemos que el modo óptico activo en el caso ordenado en  $\Omega_o$  corresponde al que se obtiene en el caso desordenado con la misma fracción de llenado en la aproximación de *campo medio*. En la figura (7.4) se muestran los resultados para  $\text{Im}\chi_{\text{ext}}^{xx}(\omega)$  (con  $x$  en la dirección perpendicular al eje de la cadena) para el desorden tipo A y fracciones de llenado  $f = 0.3, 0.5$  y  $0.8$ .

Una característica particular de este sistema 1D es que en una esfera dada el campo dipolar inducido por las esferas vecinas, siempre apunta en la dirección paralela al campo eléctrico externo cuando éste es a su vez paralelo a la cadena. Cuando el campo externo es perpendicular a la cadena el campo local dipolar inducido también es paralelo al campo eléctrico externo, pero apunta en dirección opuesta.

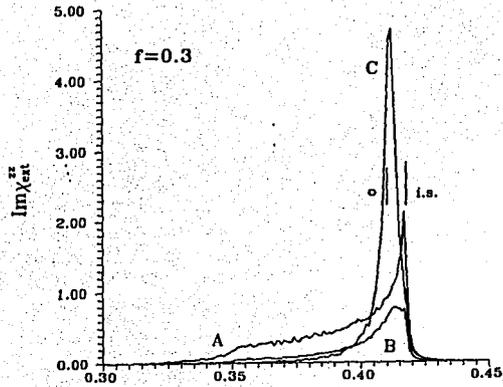


Figura 7.1: Parte imaginaria de  $\chi_{ext}^{zz}$ , en función de la frecuencia  $\bar{\omega}$  para los desordenes tipo A, B y C y una fracción de llenado  $f = 0.3$ . Las líneas verticales indican las posiciones de las frecuencias de resonancia de la esfera aislada (i.s.) y de la cadena ordenada (o).

Esto significa que cuando el campo externo es paralelo (perpendicular) a la cadena, éste se ve reforzado (disminuido) por el campo local, independientemente del tipo de desorden en el sistema. Como consecuencia, las frecuencias de los modos normales del sistema se corren hacia el rojo en el caso paralelo o hacia el azul en el caso perpendicular, respecto a la frecuencia  $\Omega_{i,s}$  de la esfera aislada. Este corrimiento aumenta conforme aumenta la fracción de llenado, de manera que  $\Omega_{i,s}$  es una cota superior (inferior) de las frecuencias del espectro en el caso paralelo (perpendicular).

También se observa que cuando el campo externo es paralelo (perpendicular) se tiene una cota inferior (superior) cuando el campo dipolar total es el más grande (menor) posible. Esto sucede cuando la distancia entre esferas es la más pequeña posible para una fracción de llenado fija. Esta frecuencia límite tiene que ser mayor a la frecuencia correspondiente a  $f = 1$ , pero menor a la frecuencia correspondiente a un sistema de dos esferas con una separación mínima de  $2a$ . Para el sistema que estamos analizando, de esferas de Drude inmersas en gelatina este límite inferior (superior) se encuentra entre 0.2538 y 0.3511 (0.4651 y 0.5121) para un campo externo paralelo (perpendicular) a la cadena.

El perfil del espectro de absorción refleja la densidad de estados de los modos normales del sistema, por lo que uno puede comprender las diferencias entre los espectros en términos de la probabilidad de encontrar modos diferentes para fracciones de llenado diferentes. Por ejemplo, para bajas fracciones de llenado de las esferas, éstas se encuentran en promedio muy separadas por lo tanto uno espera tener una probabilidad grande de encontrar los modos propios del sistema a frecuencias cercanas a  $\Omega_{i,s}$ . Esto producirá espectros que muestran un pico en la región de altas (bajas) frecuencias y una cola en la región de bajas (altas) frecuencias para el campo externo paralelo (perpendicular). En el caso contrario, para fracciones de llenado grandes, uno espera tener una mayor probabilidad de encontrar los modos propios del sistema cercanos al límite inferior (superior) de las frecuencias permitidas del espectro en caso paralelo (perpendicular). Entonces el espectro mostrará un pico

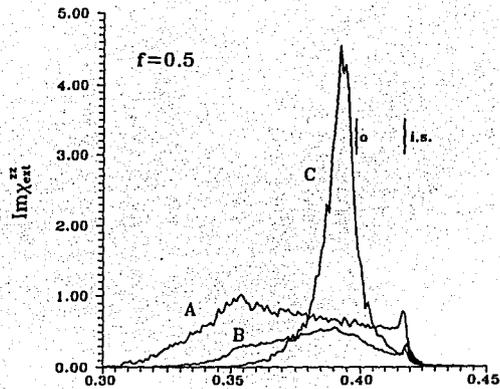


Figura 7.2: Parte imaginaria de  $\chi_{crit}^{zz}$  en función de la frecuencia  $\bar{\omega}$  para los desordenes tipo A, B y C y una fracción de llenado  $f=0.5$ . Las líneas verticales indican las posiciones de las frecuencias de resonancia de la esfera aislada (i.s.) y de la cadena ordenada (o).

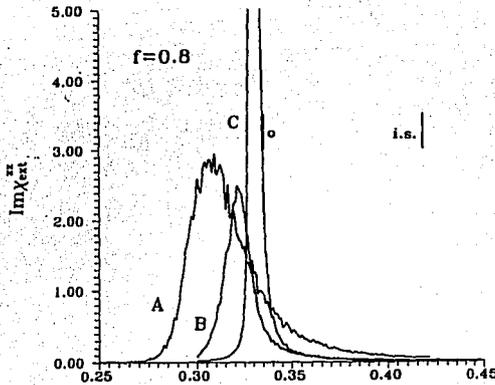


Figura 7.3: Parte imaginaria de  $\chi_{ext}^{zz}$  en función de la frecuencia  $\bar{\omega}$  para los desordenes tipo A, B y C y una fracción de llenado  $f = 0.8$ . Las líneas verticales indican las posiciones de las frecuencias de resonancia de la esfera aislada (i.s.) y de la cadena ordenada (o).

en la región de bajas (altas) frecuencias y una cola hacia frecuencias altas (bajas). Además cuando la fracción de llenado se aproxima a  $f \approx 1$  el sistema tiende a ordenarse y el espectro tiende a ser cada vez más delgado, de manera que para  $f = 1$  se obtenga la función delta. Para fracciones de llenado intermedias la forma del espectro debe mostrar la transición entre los comportamientos a bajas fracciones de llenado y altas fracciones de llenado descritas anteriormente.

Observando las figuras (7.1), (7.2), (7.3) y (7.4) se encuentra que los espectros están dentro de los márgenes de frecuencia permitidos y tienen la forma predicha anteriormente. Este comportamiento en los límites de bajas y altas fracciones de llenado se encuentran bastante bien ilustrados por los espectros de absorción correspondientes a los desordenes tipo A y B. Para una fracción de llenado de  $f = 0.3$  los espectros con campo externo paralelo a la cadena son bastante asimétricos con una cola larga en el rango de bajas frecuencias y un pico bien definido cercano a

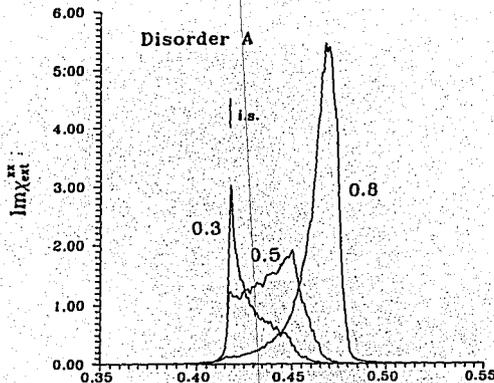


Figura 7.4: Parte imaginaria de  $\chi_{crit}^{xx}$  en función de la frecuencia  $\bar{\omega}$  para desorden tipo A y fracciones de llenado  $f = 0.3, 0.5$  y  $0.8$ . Las líneas verticales indican las posiciones de las frecuencias de resonancia de la esfera aislada (i.s.) y de la cadena ordenada (o).

$\Omega_{i.s.}$ . Para  $f = 0.8$  el espectro es también asimétrico y muestra el comportamiento predicho, la cola se encuentra en el lado de altas frecuencias y el pico de absorción cercano a la frecuencia de resonancia del sistema ordenado. La transición entre estos dos espectros se observa en la curva correspondiente a  $f = 0.5$ , en donde ahora se tienen dos picos poco predominates correspondientes a las frecuencias de resonancia  $\Omega_{i.s.}$  y  $\Omega_o$ .

Los espectros correspondientes al desorden C muestran picos cercanos a las frecuencias de resonancia  $\Omega_o$  para todas las fracciones de llenado. Este comportamiento es consecuencia directa del tipo de desorden, que en el caso 1D también se le llama periódico en promedio. Los espectros con este tipo de desorden C, tienen una cola mucho menos larga en la región de bajas (altas) frecuencias cuando el campo externo es paralelo (perpendicular) a la cadena, que en el caso de los espectros para los desordenes A y B. Este comportamiento se observa más claramente si uno escoge

el parámetro  $\delta < 1/2$ , en donde el espectro de absorción se parece más y más al ordenado conforme  $\delta$  es más pequeño, como uno esperaría. También cuando el campo externo es perpendicular a la cadena el comportamiento del espectro de absorción es el predicho como se muestra en la figura (7.4). El comportamiento para todos los tipos de desordenes y para todas las fracciones de llenado también está dentro de lo predicho y es análogo al que se muestra en las figuras (7.1), (7.2) y (7.3) para el campo externo paralelo a la cadena.

El resultado principal de nuestras figuras es, sin embargo, la gran dependencia de la respuesta efectiva del sistema al tipo de desorden seleccionado para cualquier fracción de llenado. En todas las figuras (7.1), (7.2) y (7.3) las curvas correspondientes a los desordenes A, B y C, son muy diferentes. Por ejemplo, el pico asociado al desorden C siempre es más angosto y menos asimétrico que los correspondientes a A y B.

También es interesante notar que al hacer un promedio sobre un conjunto de cadenas orientadas al azar en el espacio 3D y sin interacción entre ellas, resulta un espectro de absorción dado por  $\frac{1}{3}\text{Im}\chi_{zz}^{zz}(\omega) + \frac{2}{3}\text{Im}\chi_{zz}^{zz}(\omega)$ . Uno observa inmediatamente que estos espectros muestran dos picos característicos, uno por debajo de  $\Omega_{i.s.}$  y otro por arriba de esta frecuencia. Esta estructura de dos picos ha sido calculada anteriormente en el caso en donde las esferas se encuentran ordenadas, para el espectro del coeficiente de absorción promediado sobre un ángulo sólido sobre todas las posibles orientaciones de la cadena ordenada de esferas polarizables. Estos cálculos realizados por Chen y P. Sheng [68] se usaron para explicar el doble pico que presenta el espectro de absorción medido experimentalmente en coloides compuestos de partículas de oro, sin embargo su comparación con el experimento no es muy buena ya que su modelo está compuesto por cadenas ordenadas y sin interacción entre ellas.

Una forma sencilla de caracterizar en forma aproximada la diferencia entre desordenes, es a través de la función de distribución de dos partículas  $\rho^{(2)}(R)$ . Esta

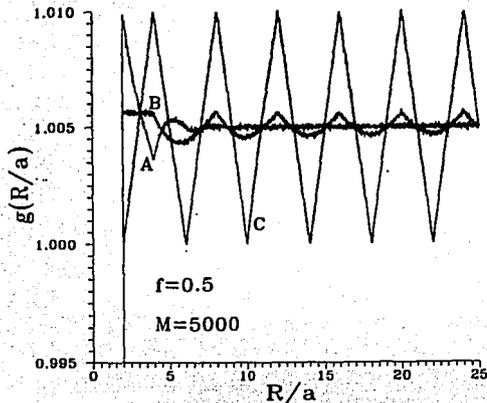


Figura 7.5: La función de distribución de dos partículas  $\rho^{(2)}(R/a)$  en función de  $R/a$  para los desordenes tipo A, B y C. La fracción de llenado es de  $f = 0.5$ . El promedio de ensamble se realizó con 5000 configuraciones.

función de distribución es una forma posible de diferenciar entre los desordenes de manera experimental. Esta función de distribución se calculó de la siguiente forma. Dada una esfera en  $z_1$ ,  $\rho^{(2)}(R)$  es proporcional a la probabilidad de encontrar otra esfera a lo largo de la cadena a una distancia  $R$  de  $z_1$  y es una cantidad normalizada de manera que cuando  $R \rightarrow \infty$  entonces  $\rho^{(2)}(R) = 1$ . Nosotros calculamos  $\rho^{(2)}(R)$  numéricamente para los tres diferentes tipos de desorden que usamos. En este caso fue posible realizar un número mucho mayor de configuraciones para realizar el promedio de ensamble, con lo que el ruido de la señal disminuye, siendo el número de configuraciones en este caso de 5000.

En la figura (7.5) se graficó  $\rho^{(2)}(R)$  en función de  $R$  para una fracción de llenado intermedia  $f = 0.5$  y los tres tipos de desorden A, B y C. En la figura (7.6) se graficó  $\rho^{(2)}(R)$  como función de  $R$  para  $f = 0.8$  y los desordenes A y B solamente, la curva correspondiente al desorden C no se incluyó con el fin de hacer más clara la figura.

Cuando tenemos la cadena de esferas ordenadas se encuentra que  $\rho^{(2)}(R)$  es un

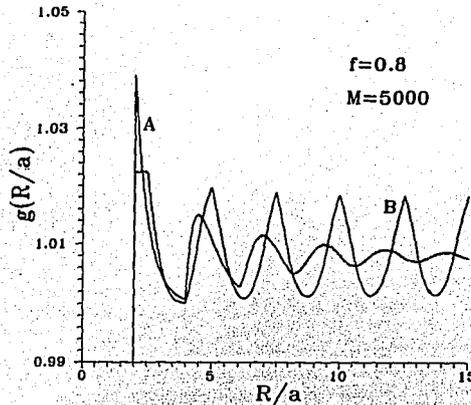


Figura 7.6: La función de distribución de dos partículas  $\rho^{(2)}(R/a)$  en función de  $R/a$  para los desordenes tipo A y B. La fracción de llenado es de  $f = 0.8$ . El promedio de ensamble se realizó con 5000 configuraciones.

conjunto de funciones delta localizadas en la posición de cada una de las esferas. De las figuras (7.5) y (7.6) se observa que cuando las esferas se mueven aleatoriamente alrededor de sus posiciones ordenadas, desorden tipo C, las funciones delta se ensanchan. Por el otro lado, cuando las posiciones se generan usando el algoritmo A, la función de distribución de dos esferas muestra fuertes oscilaciones para  $R$  pequeñas, las cuales decaen asintótica y rápidamente a un cierto valor  $\rho_A^{(2)}$ . Este valor es ligeramente diferente de 1 debido al número finito de esferas utilizado en nuestra simulación numérica. Para el desorden tipo B,  $\rho^{(2)}(R)$  muestra oscilaciones más pequeñas que se extienden hasta  $R$  grandes casi sin amortiguarse. Los máximos de las oscilaciones para el desorden B se encuentran en las posiciones de las esferas en el caso ordenado. De las figuras (7.5) y (7.6) también se puede ver que el desorden tipo B parece una transición entre los desordenes tipo A y C. Este comportamiento también se observó en los espectros de absorción de las figuras (7.1), (7.2) y (7.3).

## 7.2 Momentos multipolares de orden mayor

Cuando la fracción de llenado de las esferas aumenta el campo local induce no sólo momentos dipolares sino también momentos multipolares de orden mayor. Por lo tanto, los resultados de la sección anterior no son válidos para fracciones de llenado altas, en donde los efectos multipolares son importantes. Sin embargo, aún para bajas fracciones de llenado el cálculo de la respuesta efectiva del medio incluyendo los efectos multipolares de orden mayor al dipolar son necesarios dependiendo del tipo de desorden. Mientras que para fracciones de llenado altas incluir tales efectos multipolares son necesarios sin importar el tipo de desorden que se seleccionó.

En esta sección nuevamente estamos interesados en calcular  $\mathbf{P}_M$ , el momento dipolar promedio del sistema 1D de esferas con posiciones al azar y sumergidas sobre la matriz homogénea. Esta vez tomaremos en cuenta además del acoplamiento de los momentos dipolares inducidos, todos los demás momentos multipolares de orden mayor originados por la variación espacial del campo local dentro del volumen de las esferas.

En la representación esférica, el  $ilm$ 'ésimo momento multipolar inducido  $Q_{lm,i}$  por un campo eléctrico externo constante en la esfera situada en la posición  $\mathbf{R}_i$  es

$$Q_{lm,i} = -\frac{2l+1}{4\pi} \alpha_l \left[ \frac{V_{lm,i}^{ext}}{\epsilon_h} \delta_{11} \delta_{m\sigma} + \sum_{l',m',j} (-1)^{l'} A_{lm,i}^{l',m',j} \cdot Q_{l'm',j} \right]. \quad (7.17)$$

En donde  $Q_{lm,i}$  está definido en función de la densidad de carga  $\rho(\mathbf{r})$  inducida en la esfera y está dada por:

$$Q_{lm,i} = \int |\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|^l \rho(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) Y_{lm}(\hat{r}_i) d^3r, \quad (7.18)$$

en la representación de armónicos esférico  $Y_{lm}(\hat{r}_i)$  en donde la integral se hace sobre el volumen de la esfera. En este caso,  $V_{lm,i}^{ext}$  es la componente esférica del campo externo alrededor del centro de la esfera  $i$ , en donde

$$V_i^{ext}(\mathbf{r}) = \sum_{lm} V_{lm,i}^{ext} |\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|^l Y_{lm}(\hat{r}_i), \quad (7.19)$$

$$\alpha_l = \frac{l(\epsilon_s - \epsilon_h)}{l(\epsilon_s + \epsilon_h) + \epsilon_h} a^{2l+1}, \quad (7.20)$$

es la polarizabilidad multipolar de las esferas de radio  $a$  asociada a cada momento multipolar  $l$  y

$$A_{lm,i}^{l'm',j} \equiv (-1)^{m'} \frac{Y_{l+l'}^{m-m'}(\hat{r}_{ij})}{R_{ij}^{l+l'+1}} \quad (7.21)$$

$$\times \left[ \frac{(4\pi)^3 (l+l'+m-m')!(l+l'-m+m')!}{(2l+1)(2l'+1)(2l+2l'+1)(l+m)!(l-m)!(l'+m')!(l'-m')!} \right]^{1/2},$$

es el término que acopla la interacción entre los diferentes momentos multipolares inducidos. En nuestras ecuaciones de (7.17) a (7.22) se usaron las siguientes definiciones

$$\hat{r}_i \equiv (\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)/|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|, \quad R_{ij} \equiv |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|, \quad \hat{r}_{ij} \equiv (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)/R_{ij}. \quad (7.22)$$

Las funciones delta de la ecuación (7.17) indican que: (i) el campo externo se tomó en la dirección paralela o perpendicular a la cadena, en donde tenemos que  $\sigma = 0$  o  $\pm 1$ , respectivamente y (ii) este campo externo es constante dentro de cada una de las esferas ( $l = 1$ ).

## Representación Espectral

La representación espectral de la función dieléctrica efectiva de un sistema desordenado, fue propuesta por Bergman [69] con el fin matemático de calcular esta respuesta efectiva de un sistema de dos componentes con propiedades físicas diferentes distribuidas al azar. En esta representación la respuesta efectiva se calcula en términos de una función espectral  $g(u)$ , tal que

$$\frac{\epsilon_M}{\epsilon_h} = 1 - f \int_0^1 \frac{g(u)}{t-u} du, \quad (7.23)$$

en donde  $f$  es la fracción de llenado de las inclusiones en el sistema y  $t$  es una variable espectral definida en función de las propiedades dieléctricas individuales del sistema, de la siguiente forma:

$$t = \frac{1}{1 - \epsilon_s/\epsilon_h}. \quad (7.24)$$

La principal ventaja de esta representación espectral es que  $g(u)$  no depende de las propiedades dieléctricas de los materiales que componen el sistema y es esencialmente una función que refleja la geometría del sistema, es decir, la distribución espacial de las inclusiones. Además,  $g(u)$  es una medida del peso de los diferentes modos ópticamente activos del sistema. Por ejemplo, para una esfera aislada con función dieléctrica de Drude con una  $\tau \rightarrow \infty$  e inmersa en un medio homogéneo con función dieléctrica  $\epsilon_h$ , se tiene que  $u = 1/3$ . En este caso  $g(u) = \delta(u - 1/3)$  es una función delta centrada en  $1/3$ , lo que significa que sólo existe un modo ópticamente activo. Si uno calcula la parte imaginaria de la función dieléctrica, entonces se obtiene que ésta es una función delta. La función espectral cumple además con la regla de suma siguiente:

$$\int_0^1 g(u) du = 1. \quad (7.25)$$

A continuación se deducen las expresiones en la representación espectral tanto de la susceptibilidad dieléctrica externa de el sistema 1D que estamos estudiando incluyendo los momentos multipolares. La susceptibilidad de una esfera aislada dentro de la matriz homogénea es  $\chi = (\epsilon_s - \epsilon_h)/4\pi$ , por lo que la polarizabilidad asociada a cada momento multipolar (7.20) se puede reescribir como

$$\alpha_l = \frac{4\pi n_l^0}{4\pi n_l^0 + \epsilon_h/\chi} a^{2l+1}, \quad (7.26)$$

en donde  $n_l^0 \equiv l/(2l+1)$  es el llamado factor de depolarización. La ecuación (7.17), para el  $Q_{lm,i}$  momento dipolar inducido la podemos reescribir de la siguiente forma

$$\sum_{l',m',j} \left[ \frac{\epsilon_h^{\leftarrow}}{\chi} \Pi_{ij} \delta_{ij} \delta_{lmm'} + H_{lm,i}^{l'm',j} \right] \cdot x_{l'm',j} = f_{lm,i} \delta_{11} \delta_{m\sigma}, \quad (7.27)$$

en donde

$$x_{lm,i} \equiv \frac{Q_{lm,i}}{(la^{2l+1})^{1/2}} \quad \text{y} \quad f_{lm,i} \equiv -(la^{2l+1})^{1/2} \frac{V_{lm,i}^{ext}}{\epsilon_h}. \quad (7.28)$$

El primer término de la izquierda de la ecuación (7.27) es diagonal y depende únicamente de las propiedades de cada una de las componentes del sistema. El segundo término de la izquierda es una matriz real y simétrica que depende únicamente

de la geometría del espacio y la distribución estadística de las inclusiones y esta dada por la matriz

$$H_{lm,i}^{l'm',j} = 4\pi n_i \epsilon_{ij} \delta_{ll'} \delta_{mm'} + (ll')^{1/2} (-1)^l B_{lm,i}^{l'm',j}, \quad (7.29)$$

la cual es una matriz adimensional, real y simétrica, en donde ahora el factor de acoplamiento entre multipolos es de la forma siguiente:

$$B_{lm,i}^{l'm',j} \equiv a^{l+l'+1} A_{lm,i}^{l'm',j}. \quad (7.30)$$

Para hacer más compacta la notación sea  $\mu = (l, m, i)$ , por lo que se puede reescribir la ecuación (7.27) como

$$\sum_{\mu'} \left[ \frac{\epsilon_h \vec{\mathbb{I}}}{\chi} \delta_{\mu\mu'} + H_{\mu\mu'} \right] \cdot \mathbf{x}_{\mu'} = \mathbf{f}_{\mu} \delta_{\mu\mu_0}, \quad (7.31)$$

en donde  $\mu_0 = (1, \sigma, i)$ . Haciendo la transformación de coordenadas  $\mathbf{x}_u = \sum_{\mu} U_{u\mu} \mathbf{x}_{\mu}$ , de manera que  $U$  es una matriz que diagonaliza  $H$ , se tiene que

$$\sum_{\mu\mu'} U_{\mu\mu'}^{-1} H_{\mu\mu'} U_{\mu'\mu} = 4\pi n_u \delta_{\mu\mu'}, \quad (7.32)$$

en donde  $n_u$  son los valores propios de la matriz  $H$  y por lo tanto,  $U$  es la matriz de vectores propios del sistema. Resolviendo el problema de valores y vectores propios de la matriz  $H$ , se encuentran los momentos multipolares en términos de  $U$ ,  $n_u$  y de cada una las propiedades dieléctricas de las componentes del sistema, esto es

$$Q_{\mu'} = \sum_{\mu} \left( \frac{-la^{2l+1}}{\epsilon_h} \right) \frac{U_{\mu'u} U_{u\mu}^{-1}}{\epsilon_h/\chi + 4\pi n_u} V_{lm}^{ext} \delta_{\mu\mu_0}. \quad (7.33)$$

Finalmente, para calcular el momento dipolar promedio por unidad de volumen y posteriormente, la susceptibilidad externa según la ecuación (6.8), tenemos que sumar todos los momentos dipolares de cada una de las esferas y dividir por el volumen total del sistema. Es decir, sumar todas las  $Q_{\mu'}$  con  $\mu' = \mu'_0 = (1, \sigma, j)$ , de manera que la susceptibilidad externa esta dada por

$$\begin{aligned} \chi_{ext}^{\sigma\sigma} &= \frac{f}{2\pi\epsilon_h N} \sum_{\mu'_0} \sum_{\mu_0 u} \frac{U_{\mu'_0 u} U_{u\mu_0}^{-1}}{\epsilon_h/\chi + 4\pi n_u} \\ &= \frac{f}{2\pi\epsilon_h} \sum_u \frac{g(u)}{4\pi l + 4\pi n_u}, \end{aligned} \quad (7.34)$$

en donde  $f$  es la fracción de llenado tal como la definimos anteriormente. La susceptibilidad dieléctrica externa toma la forma de la representación espectral de Bergman, en donde la función espectral esta dada por,

$$g(u) = \frac{1}{N} \sum_{\mu_0 \mu_o} U_{\mu_0 u} U_{u \mu_o}^{-1}. \quad (7.35)$$

Como la matriz  $H$  es hermitiana se tiene que los vectores  $U_{muu}$  son ortogonales entre sí y su inverso es igual a su transpuesto conjugado, por lo que al realizar la suma de esta última ecuación sobre la variable  $u$ , se comprueba cumple la regla de suma de la ecuación (7.25) para la función espectral.

En particular para el sistema 1D que estamos tratando, el término de acoplamiento entre multipolos toma en cuenta aquellos con  $m = m' = \sigma$ , dado que las esferas de Drude son isotrópicas y por lo tanto el campo externo induce una distribución de carga sólo en la misma dirección de éste. Por lo tanto, el término de acoplamiento se reduce a

$$B_{10,i}^{l'0,j} = 4\pi \frac{(l+l')!}{ll'!} \frac{(\cos\theta_{ij})^{l+l'}}{R_{ij}^{l+l'+1}} \left[ \frac{l'}{(2l+1)(2l'+1)} \right]^{1/2}, \quad (7.36)$$

cuando el campo externo es paralelo a la cadena ( $m = \sigma = 0$ ), o

$$B_{11,i}^{l'1,j} = -4\pi (ll') \frac{(l+l')!}{ll'!} \frac{(\cos\theta_{ij})^{l+l'}}{R_{ij}^{l+l'+1}} \left[ \frac{l'}{(2l+1)(2l'+1)(l+1)(l'+1)} \right]^{1/2}, \quad (7.37)$$

cuando el campo externo es perpendicular a la cadena ( $m = \sigma = \pm 1$ ). El factor  $\cos\theta_{ij}$  proveniente de los armónicos esféricos, toma valores de 1 o -1 dependiendo si la esfera  $j$  se encuentra a la derecha o izquierda de la esfera  $i$ , respectivamente.

En este caso 1D, para reducir los efectos de orilla al sumar sobre todos los campos inducidos, se toman en cuenta las condiciones a la frontera periódicas, en la parte radial del término de acoplamiento entre dipolos, en donde al sumar sobre la variable  $j$  se tiene que

$$\frac{1}{R_{ij}^{l+l'+1}} = \frac{1}{|z_{ij}|^{l+l'+1}} + \sum_{\beta=-m}^m \frac{1}{|\beta L|^{l+l'+1}} \frac{1}{|1 + z_{ij}/\beta L|^{l+l'+1}}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{2}{|L|l+l'+1} \left( \zeta(l+l'+1) - \sum_{\beta=1}^m \frac{1}{\beta^{l+l'+1}} \right) \\
& + \frac{(l+l'+1)(l+l'+2)z_{ij}^2}{L^{l+l'+3}} \left( \zeta(l+l'+3) - \sum_{\beta=1}^m \frac{1}{\beta^{l+l'+3}} \right) + \dots \quad (7.38)
\end{aligned}$$

en donde  $\zeta(n)$  es la función zeta de Riemman. Al igual que en el caso dipolar con  $m = 2$  en la suma, se encuentra una buena convergencia para la ecuación anterior.

### 7.2.1 Resultados y discusión

Primero analizaremos la función espectral calculada en nuestra simulación numérica, ya que como mencionamos, no depende de las propiedades dieléctricas de los constituyentes. Esto nos permitirá hacer un mejor análisis de los efectos del desorden del sistema. Esta función espectral es la que usamos posteriormente para calcular la susceptibilidad dieléctrica externa, que se discute después.

#### Función Espectral

En esta primera parte se presentan los resultados numéricos para la función espectral  $g(u)$ . El momento multipolar de mayor orden que tomamos en cuenta en nuestros cálculos fue de  $M = 3$ , es decir, se consideró el acoplamiento de los campos dipolares hasta con campos octupolares. Los resultados de  $g(u)$  en función de la variable espectral  $u$  se muestran en las figuras (7.7), (7.8), (7.9) y (7.10) para las fracciones de llenado correspondientes de  $f = 0.1, 0.3, 0.5$  y  $0.8$ , cuando el campo externo es paralelo al eje principal de la cadena. Cada una de estas figuras tiene tres espectros correspondientes a los desordenes A, B y C descritos anteriormente, en donde para el desorden C se escogió nuevamente  $\delta = 1/2$ . En todas las figuras se muestra la función espectral calculada con  $M = 3$ , el momento multipolar mayor.

El número de configuraciones que se tomaron para calcular el promedio de ensemble dependió de la fracción de llenado y el momento multipolar considerados, aunque también influyó el tamaño de las matrices a diagonalizar. Por ejemplo, para

$f = 0.1$  y  $M = 1, 2$  y  $3$ , se realizaron  $Nm = 300$  configuraciones, en donde para cada una se diagonalizaron matrices de hasta  $300 \times 300$  elementos. Para  $f = 0.3$  y  $M = 1, 2$  y  $3$ , también se promedió sobre  $Nm = 300$  configuraciones y en este caso la matriz más grande fue de  $900 \times 900$  elementos. Conforme se aumentó la fracción de llenado las matrices a diagonalizar también fueron creciendo, por lo que para  $f = 0.8$  y  $M = 3$  se realizaron tan sólo  $Nm = 50$  configuraciones, en donde las matrices eran de  $2400 \times 2400$  elementos.

Analicemos primero el caso ordenado para tomarlo como referencia para cuando el sistema se desordenada. Tomemos el campo eléctrico externo paralelo a la cadena y tomemos momentos multipolares hasta con  $M = 3$  como en las figuras. En este caso, el sistema de ecuaciones (7.29) se reduce a una matriz de  $3 \times 3$  elementos después de realizar las summas sobre la variable  $j$ , tal que

$$\begin{pmatrix} -4\pi t + H_{10}^{10} & H_{10}^{20} & H_{10}^{30} \\ H_{20}^{10} & -4\pi t + H_{20}^{20} & H_{20}^{30} \\ H_{30}^{10} & H_{30}^{20} & -4\pi t + H_{30}^{30} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_{10} \\ x_{20} \\ x_{30} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f_{10} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (7.39)$$

en donde los elementos de matriz diferentes de cero son los siguientes:

$$\begin{aligned} H_{10}^{10} &= \frac{4\pi}{3} \left( 1 - \frac{f^3}{2} \zeta(3) \right) \\ H_{10}^{30} &= H_{30}^{10} = -4\pi \frac{f^5}{4} \zeta(5) \sqrt{\frac{3}{7}} \\ H_{20}^{20} &= \frac{8\pi}{5} \left( 1 + \frac{3f^5}{4} \zeta(5) \right) \\ H_{30}^{30} &= \frac{12\pi}{7} \left( 1 - \frac{15f^7}{16} \zeta(7) \right). \end{aligned} \quad (7.40)$$

Los elementos de matriz restantes son igual a cero, esto se puede ver fácilmente de la ecuación (7.36) que nos da el acoplamiento entre los diferentes momentos multipolares. Dado que el factor  $\cos\theta_{ij}$  en la sumatoria es igual a 1 o -1, dependiendo de las posiciones que guardan las esferas, el término de acoplamiento será diferente de cero sólo cuando  $l + l'$  es un número par, de otra forma al tomar en cuenta que se

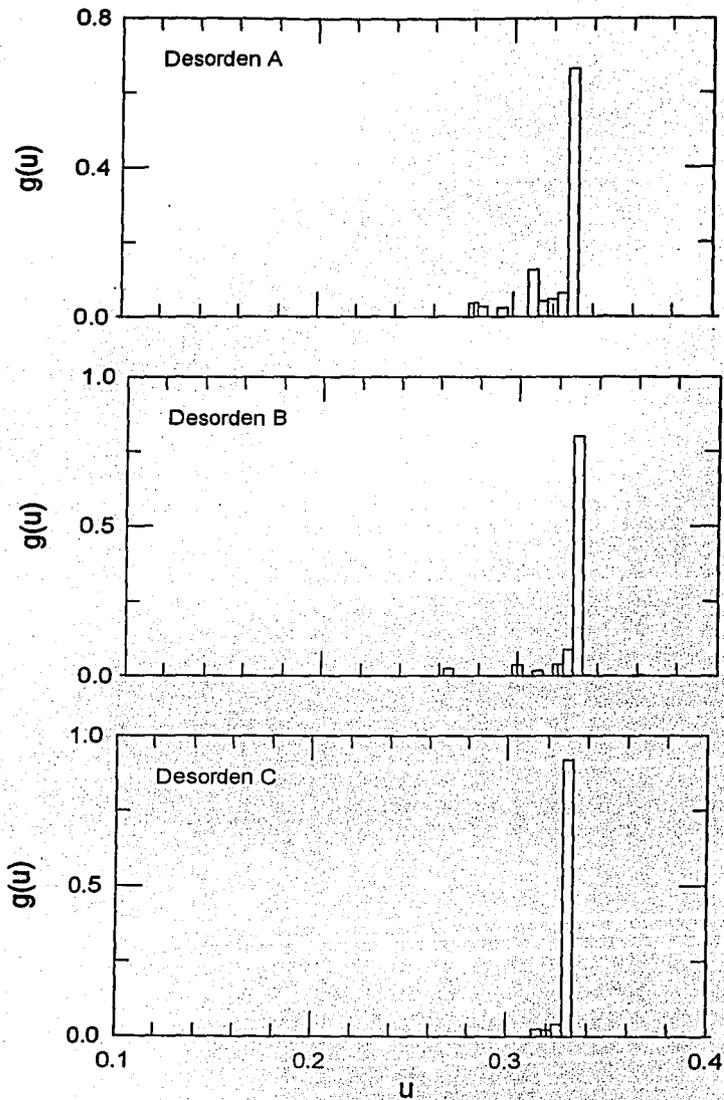


Figura 7.7: Función espectral  $g(u)$  para los desordenes tipo A, B y C y una fracción de llenado  $f = 0.1$ .

tienen el mismo número de esferas a la derecha que a la izquierda, la suma total se anula. Resolviendo el sistema de ecuaciones anterior se encuentra que  $x_{10}$  asociado al dipolo tiene dos polos en  $t$ , dados por

$$t = \frac{(H_{10}^{10} + H_{30}^{30}) \pm \sqrt{(H_{10}^{10} - H_{30}^{30})^2 - 4(H_{10}^{30})^2}}{2} \quad (7.41)$$

Estos polos dependen de la fracción de llenado. Si consideramos el acoplamiento hasta momentos cuadrupolares ( $M = 2$ ) sólo se encuentra un modo que corresponde a la resonancia dipolar ( $l + l' = 2$ ), que se recorre al rojo cuando aumenta la fracción de llenado. En cambio el acoplamiento entre dipolos y cuadrupolos nos da  $l + l'$  impar y por lo tanto el campo total se anula. Si ahora se toma en cuenta el acoplamiento entre dipolos y octupolos ( $M = 3$ ) se obtienen los dos modos propios del sistema con  $l + l' = 2$  y  $l + l' = 4$ , dados por la ecuación (7.41). Calculando los pesos asociados a estos dos modos, o sea  $g(u)$ , se obtiene que para fracciones de llenado  $f \leq 0.5$  el peso del polo asociado al acoplamiento entre dipolos ( $l + l' = 2$ ) es a lo más  $g(u) = 0.01$ , mientras que el peso asociado al polo al acoplamiento dipolo - octupolo ( $l + l' = 4$ ) es a lo menos  $g(u) = 0.99$ . Esta diferencia tan marcada de pesos disminuye cuando aumenta la fracción de llenado, en donde se encuentra para  $f = 0.8$  que el polo asociado al acoplamiento dipolo - dipolo es  $g(u) = 0.89$ , mientras que el peso del polo relacionado con el acoplamiento dipolo - octupolo es  $g(u) = 0.11$ . Este último polo, dipolo - octupolo, también se recorre al rojo cuando aumenta la fracción de llenado, como se observó para el polo dipolo - dipolo. Esto se debe a que las líneas de campo del octupolo en una esfera dada, inducido por las demás esferas vecinas tiene la misma dirección que el campo dipolar inducido, y nuevamente el campo total se ve reforzado a lo largo del eje de la cadena.

En las figuras (7.7), (7.8), (7.9) y (7.10), se marcan con una línea vertical tanto la resonancia de la esfera aislada que se encuentra en  $u = 1/3$ , como las resonancias del caso ordenado con  $M = 3$  para el acoplamiento dipolo - dipolo (d.) y el acoplamiento dipolo - octupolo (o.). Estas figuras se presentan en un diagrama de barras dado que la función espectral es discreta debido a que el sistema se simuló con un número

finito de esferas y por lo tanto no es posible excitar todos los modos propios que se excitarían si el sistema fuese infinito.

Al igual que en la sección anterior, en donde se consideraron sólo interacciones dipolares y se resolvió directamente el sistema de ecuaciones para encontrar la susceptibilidad externa, también se encontró en el caso multipolar que  $g(u)$  depende del tipo de algoritmo con el que se desordenó al sistema. Además en este caso, al incluir momentos multipolares el espectro es aún más sensible al tipo de desorden. Esto es claro si pensamos que sólo en el caso ordenado no se tienen los efectos de acoplamiento con todos los momentos multipolares, pero en cuanto se desordena el sistema se pierde esta propiedad. Esto quiere decir que el acoplamiento entre multipolos no se anula al sumar los campos inducidos y por lo tanto aparecen nuevos modos. También se puede ver que conforme se desordena al sistema no sólo aparecen estos modos nuevos, si no que cada vez tienen pesos mayores.

Veamos el caso diluido ( $f = 0.1$ ) de la figura (7.7). De estos espectros se observa que sólo para el desorden C se reproducen los resultados de la teoría de campo medio, en donde sólo se excita un modo que corresponde al del caso ordenado. Para los desordenes A y B se tiene más de un modo excitado, siendo el de mayor el que se encuentra en  $u \sim 1/3$ . Los modos que se excitan por los efectos de desorden tienen mayor peso para el desorden tipo A que para el desorden tipo B.

Como era de esperarse el comportamiento de la función espectral es muy parecida al comportamiento de los espectros de absorción que se discutieron para el caso dipolar de la sección anterior, sobre todo para bajas fracciones de llenado. Esto se debe principalmente a que el espectro de absorción óptica depende del tipo de desorden y  $g(u)$  depende de ello y por otro lado a que el momento multipolar dominante es el dipolar, que el que tiene interacciones de mayor alcance ( $R^{-3}$ ).

De las figuras (7.7), (7.8), (7.9) y (7.10), se observa claramente como los modos ópticos propios del sistema dependen del tipo de desorden. Para el desorden C se tiene siempre un modo dominante (el de mayor peso) para todas la fracciones de

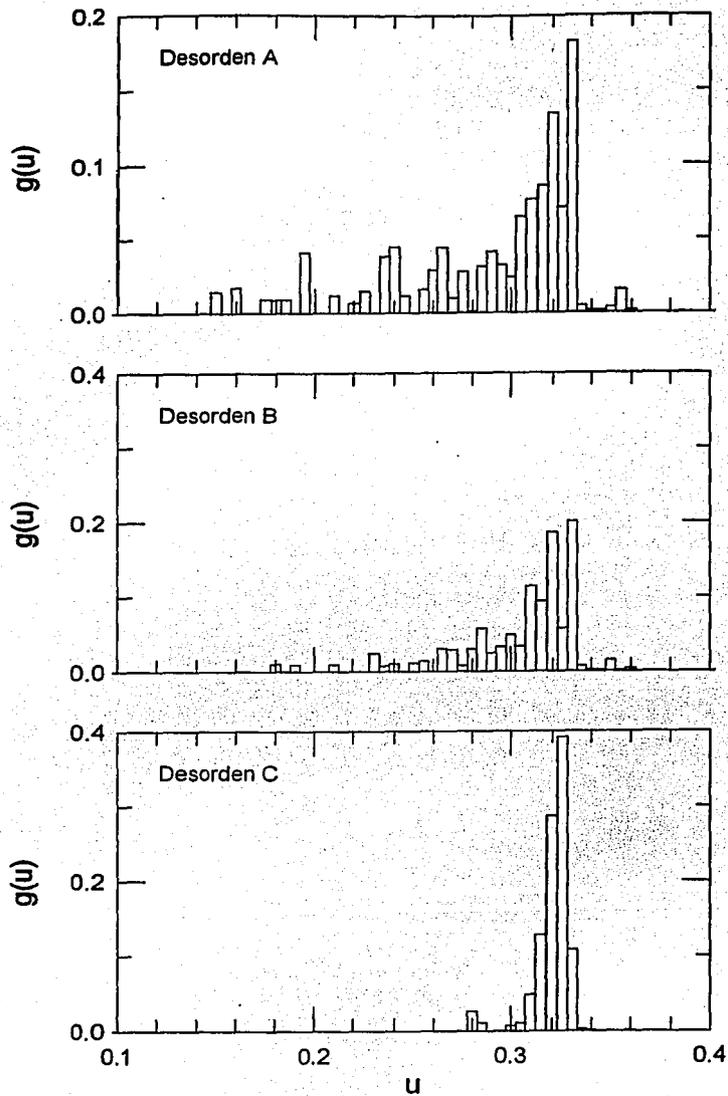


Figura 7.8: Función espectral  $g(u)$  para los desordenes tipo A, B y C y una fracción de llenado  $f = 0.3$ .

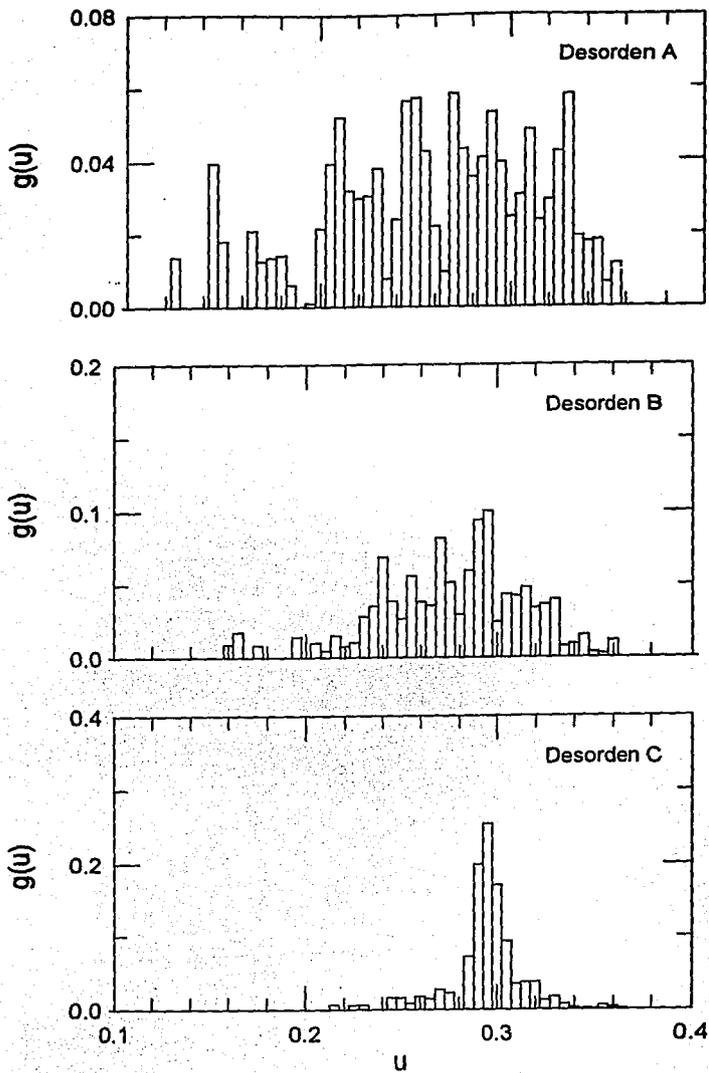


Figura 7.9: Función espectral  $g(u)$  para los desordenes tipo A, B y C y una fracción de llenado  $f = 0.5$ .

llenado, los modos inducidos por los efectos de desorden son pocos y de menor peso. Este modo dominante esta relacionado con el modo correspondiente al acoplamiento dipolo -dipolo del sistema ordenado, tal como se encontró en el caso dipolar. Para el desorden B se observa una distribución de modos alrededor de un centroide cercano al valor de este mismo modo propio, el del acoplamiento entre dipolos en el caso ordenado. Como en el caso dipolar, este modo se hereda del caso ordenado. Los espectros relacionados con el desorden B tienen un número mayor de modos excitados del sistema que para el desorden tipo C. Los pesos de estos modos excitados son mayores que los correspondientes a los modos excitados en el desorden C.

Para el desorden tipo A la situación es diferente, ya que ahora se excitan un número mayor de modos propios del sistema, en comparación con los otros dos tipos de desorden. Para este desorden tipo A y fracciones de llenado pequeñas los modos con mayor peso se encuentran cercanos a  $4\pi u = H_{10}^{10}$  como en los otros casos, pero la cola hacia el rojo de modos excitados es mucho más larga. Siempre vamos a encontrar esta situación cuando las fracciones de llenado son bajas, ya que los modos más fáciles de excitar se encuentran cercanos al de la esfera aislada. Cuando se aumenta la fracción de llenado el modo dominante es cercano al del caso ordenado, como se discutió en la sección anterior. Mientras que a una fracción de llenado intermedia y desorden tipo A no se observa un modo dominante, esto reproduce lo que hemos llamado antes una región de transición.

Como se dijo antes el modo asociado al acoplamiento entre dipolos y octupolos en el caso ordenado, tiene un peso muy pequeño para fracciones de llenado  $f < 0.7$ . Este modo para bajas fracciones de llenado se encuentra alrededor de  $u = 0.42$  y se recorre al rojo de manera que para una fracción de llenado de  $f = 0.8$  se encuentra alrededor de  $u = 0.36$ . Para esta fracción de llenado su peso es de  $\sim 0.1$ , mientras que el peso del acoplamiento entre dipolos es  $\sim 0.9$  y que se encuentra en  $u = 0.2$ . Los modos de acoplamiento dipolo - octupolo adquieren mayor peso y éste aumenta cuando se va del desorden C al A, como se ve en la figura (7.10) de la función

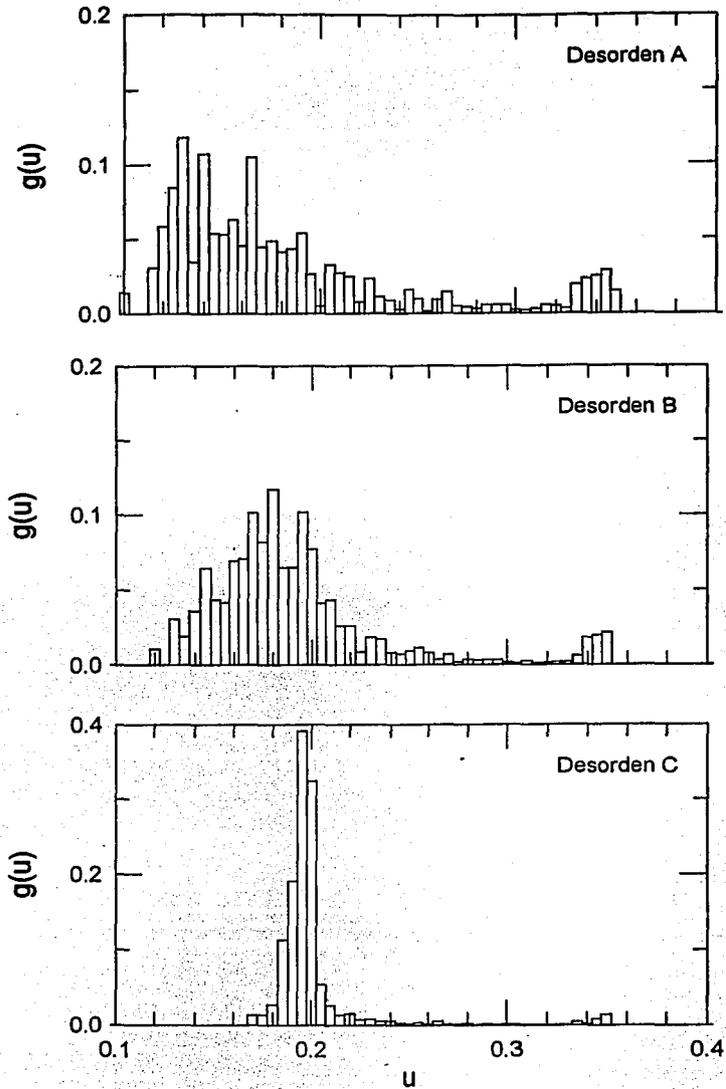


Figura 7.10: Función espectral  $g(u)$  para los desordenes tipo A, B y C y una fracción de llenado  $f=0.8$ .

espectral y una fracción de llenado de  $f = 0.8$ .

### Susceptibilidad Dieléctrica Externa

Usando los resultados para la función espectral que se discutieron anteriormente, calculamos la susceptibilidad dieléctrica externa usando la ecuación (7.34). También en este caso, como en el dipolar, consideramos esferas metálicas con función dieléctrica de Drude dada por la ecuación (7.16) y estas esferas se encuentran inmersas en la misma matriz homogénea de constante dieléctrica  $\epsilon_h = 2.37$  (gelatina), como anteriormente. En este caso multipolar, queremos ilustrar que los efectos del desorden son notorios aún cuando los procesos inelásticos disipan mucha energía y por lo tanto, los espectros de absorción son anchos. Entonces, tomamos el tiempo de relajación de las esferas de Drude igual a  $\tau = 46/\omega_p$ , para todas las figuras de esta sección. Otro propósito para escoger este tiempo de relajación es hacer notar la importancia de las correcciones multipolares aún cuando el espectro de absorción es ancho.

En las figuras (7.11), (7.12) y (7.13) se muestra la parte imaginaria de la susceptibilidad dieléctrica externa para un campo externo paralelo al eje de la cadena,  $\text{Im}\chi_{ext}^{zz}$ , para las fracciones de llenado  $f = 0.3, 0.5$  y  $0.8$ , respectivamente. La susceptibilidad se calculó usando la función espectral que se muestra en las figuras (7.8), (7.9) y (7.10) para cada tipo de desorden. En las figuras (7.11), (7.12) y (7.13) se muestran tres gráficas que corresponden a cada tipo de desorden A, B y C. En cada gráfica se muestran tres espectros los cuales corresponden a los acoplamientos de los dipolos hasta con momentos multipolares con  $M = 1$  (línea continua),  $M = 2$  (línea de rayas) y  $M = 3$  (línea de puntos). En todas las figuras el espectro de absorción óptica,  $\chi_{ext}^{zz}$ , se graficó en función de la frecuencia normalizada con la frecuencia de plasma  $\tilde{\omega} = \omega/\omega_p$ .

De las figuras se observa que para todas las fracciones de llenado y desorden C, los espectros correspondientes a  $M = 1, 2$  y  $3$  son muy parecidos. Esto significa que al menos para fracciones de llenado  $f \leq 0.5$  y desorden C, no es necesario hacer

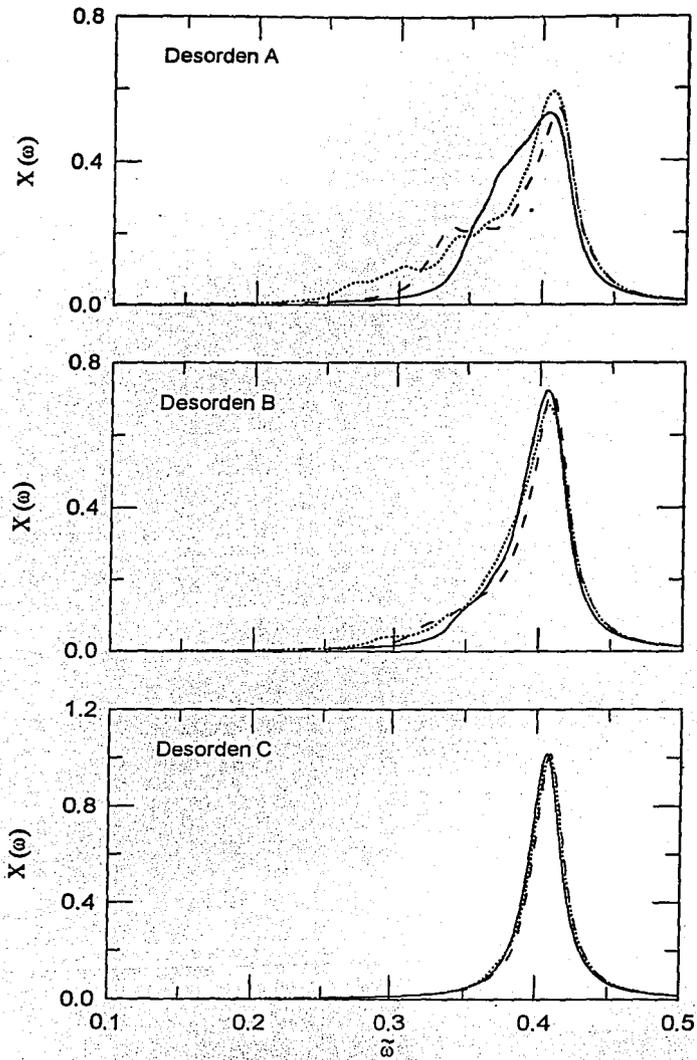


Figura 7.11: Parte imaginaria de  $\chi_{\text{crf}}^{zz}$  en función de la frecuencia  $\tilde{\omega}$  para los desordenes tipo A, B y C y fracción de llenado  $f = 0.3$ . Las líneas continuas corresponden a los espectros con momento  $M = 1$ , las líneas de rayas a  $M = 2$  y las líneas de puntos a  $M = 3$ .

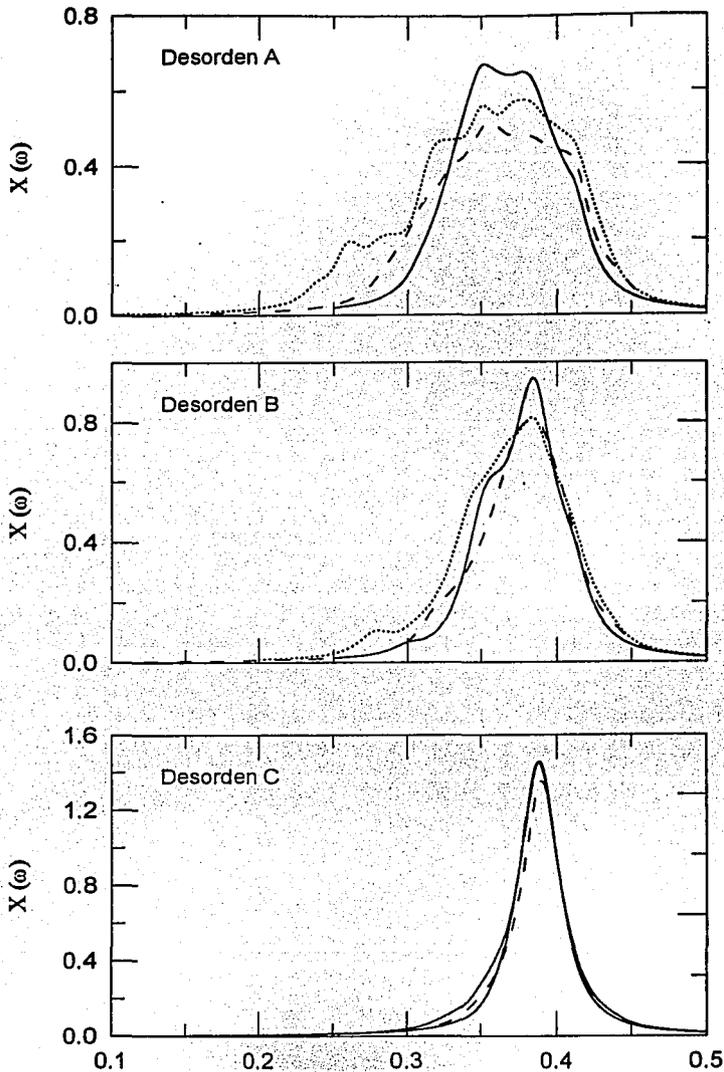


Figura 7.12: Parte imaginaria de  $\chi_{cst}^{zz}$  en función de la frecuencia  $\tilde{\omega}$  para los desordenes tipo A, B y C, y fracción de llenado  $f=0.5$ . Las líneas continua corresponden a los espectros con momento  $M=1$ , las líneas de rayas a  $M=2$  y las líneas de puntos a  $M=3$ .

correcciones multipolares. La aproximación dipolar en estos casos es suficiente. Este comportamiento prevalece aún para fracciones de llenado intermedias ( $f = 0.5$ ), en donde los espectros con  $M = 2$  y  $3$  son muy parecidos al dipolar, excepto por algunas correcciones muy pequeñas.

Cuando la fracción de llenado aumenta y por lo tanto la separación media entre esferas disminuye, es de esperarse los efectos multipolares sean cada vez más importantes. Es por esto que para cualquier tipo de desorden es necesario hacer correcciones multipolares cada vez mayores conforme se aumenta la fracción de llenado de esferas. Sin embargo, para estas fracciones de llenado altas y desorden C los espectros calculados con correcciones multipolares son más parecidos al dipolar, que para cualquiera de los otros dos tipos de desorden.

Cuando pasamos del desorden C al A estas correcciones multipolares se hacen cada vez más importantes aún a bajas fracciones de llenado. Esto se ilustra muy claramente en las figuras (7.11), (7.12) y (7.13), en donde para fracciones de llenado bajas y desordenes tipo A y B se observa un incremento de la densidad de modos hacia la región de bajas frecuencias. Es decir, cada vez que se hacen correcciones con un momento multipolar mayor el espectro se recorre hacia el rojo respecto al espectro con grado multipolar menor. Esto se puede explicar si recordamos que en el caso ordenado además del momento dipolar inducido, también los momentos octupolares refuerzan al campo externo cuando éste es paralelo al eje de la cadena. Para cualquier fracción de llenado y tomando en cuenta diferentes momentos multipolares, las diferencias entre los espectros no son tan grandes para el desorden B, como para el desorden A.

Es importante notar que el comportamiento general de los espectros es similar al que se obtuvo en la aproximación dipolar. Este comportamiento se hereda debido a que el momento dipolar siempre es el dominante por ser los campos de mayor alcance y que se ve reforzado al incluir momentos multipolares de orden mayor.

En la figura (7.13) para una fracción de llenado de  $f = 0.8$  se observa además un

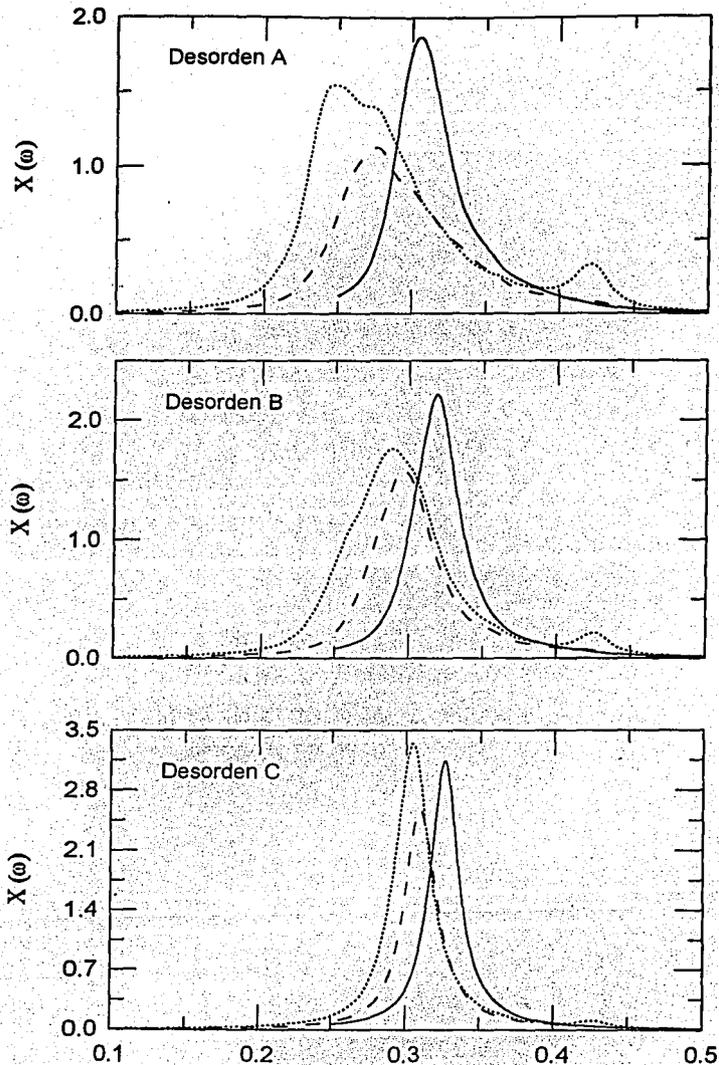


Figura 7.13: Parte imaginaria de  $\chi_{\text{crit}}^{\text{xx}}$  en función de la frecuencia  $\tilde{\omega}$  para los desordenes tipo A, B y C y fracción de llenado  $f = 0.8$ . Las líneas continua corresponden a los espectros con momento  $M = 1$ , las líneas de rayas a  $M = 2$  y las líneas de puntos a  $M = 3$ .

pico de absorción alrededor de  $\tilde{\omega} \sim 0.43$  que corresponde al modo propio debido al acoplamiento entre dipolos y octupolos. Al igual que el pico de absorción debido al acoplamiento entre dipolos, este modo óptico es mayor conforme se va del desorden C al A. Esto nuevamente se atribuye a los efectos de desorden.

Al igual que en la aproximación dipolar, nuestro resultado principal es la gran sensibilidad de los espectros de absorción óptica al tipo de desorden del sistema cuando se han considerado corrección multipolares también. En estas correcciones multipolares se tomarón en cuenta el acoplamiento entre dipolos, dipolos y cuadrupolos, y hasta dipolos y octupolos. Entre mayor sea el desorden del sistema, se hacen cada vez más importantes las correcciones multipolares. En este sentido se debe tener cuidado, ya que en el pasado se pretendió calcular el orden multipolar mayor que debe de ser considerado dependiendo únicamente de la fracción de llenado de las esferas [70]. Esto es, se calculó el momento multipolar hasta el cual las correcciones son importantes, sin tomar en cuenta que dependen del tipo de desorden del sistema, como acabamos de demostrar.

## Capítulo 8

### Conclusiones: composites

En esta segunda parte de la tesis se estudiaron las propiedades ópticas de sistemas desordenado desde un punto de vista macroscópico. en contraste con la primera parte de la tesis. Se realizó una simulación numérica de un sistema desordenado en 1D con el fin de calcular su respuesta efectiva a un campo electromagnético externo. Este sistema 1D esta compuesto por una cadena de esferas polarizables localizadas en posiciones al azar. Nuestro principal objetivo fue el de estudiar de manera sistemática la dependencia de la respuesta efectiva del sistema con el desorden del sistema. En este caso, se desarrolló un formalismo el cual toma en cuenta las fluctuaciones del campo local debido a los efectos del desorden. Primero, se hizo la simulación numérica dentro de la aproximación dipolar y posteriormente se incluyeron las correcciones al campo producidas por los momentos multipolares de orden mayor.

Los resultados se presentaron para la parte imaginaria de la susceptibilidad dieléctrica externa. Estos mismos resultados también se discutieron en términos de su representación espectral. Esta representación es independiente de las propiedades dieléctricas de los constituyentes del sistema y que permite estudiar mejor los efectos del desorden en la respuesta efectiva del sistema.

De nuestros resultados se concluyó que la respuesta óptica del sistema es muy

sensible a los efectos del desorden. En la aproximación dipolar se encontró además que la forma y región de frecuencias de los espectros de absorción óptica dependen no sólo del desorden, si no también de la fracción de llenado de las esferas y de la dirección del campo eléctrico externo respecto al eje de la cadena. Estos mismos resultados también se encontraron cuando se incluyeron las correcciones multipolares. En los dos casos, dipolar y multipolar, se hizo una interpretación física de los espectros de adsorción óptica en términos de la fracción de llenado, el desorden del sistema y la corrección multipolar. También se concluyó que las correcciones multipolares de orden mayor no sólo dependen de la fracción de llenado de las esferas, si no también del desorden del sistema.

El desarrollo de nuestro cálculo numérico permitirá en un futuro, estudiar sistemas en 2D y 3D. El estudio sistemático de las propiedades ópticas de estos sistemas de mayor dimensión demandan de una gran capacidad de cómputo, por lo que se ha pensado adoptar técnicas numéricas que escalen linealmente con la dimensión del sistema, como lo es la técnica de *máxima entropía*.

# Bibliografía

- [1] H. Lüth, *Surfaces and Interfaces of Solids*, Springer-Verlag, Berlin (1993).
- [2] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57 (1982).
- [3] P. Drude *The Theory of Optics*, Dover, New York (1959).
- [4] J. D. E. McIntyre and D. E. Aspnes, *Surf. Sci.* **24**, 417 (1971).
- [5] A. Bagchi, R. G. Barrera, and A. K. Rajagopal, **20**, 4824 (1979).
- [6] F. Bassani and G. Pastori Parravicini, *Electronic States and Optical Transitions in Solids*, Pergamon Press, New York (1975).
- [7] A. Zangwill, *Physics at Surfaces*, Cambridge University Press, Cambridge (1988).
- [8] F. Bechstedt and R. Enderlein, *Semiconductor Surfaces and Interfaces*, Akademie-Verlag Berlin, (1988).
- [9] W. A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids: the Physics of the Chemical Bond*, Dover Publications, New York (1989).
- [10] F. García-Moliner and F. Flores, *Introduction to the theory of solid surfaces*, Cambridge University Press, Cambridge (1979).
- [11] J. C. Slater and G. F. Koster, *Phys. Rev.* **94**, 1498 (1954).

- [12] P. O. Löwdin, *J. Chem. Phys.* **18**, 365 (1950).
- [13] D. J. Chadi and M. L. Cohen, *phys. stat. sol. (b)* **68**, 405 (1975).
- [14] P. Vogl, H. P. Hjalmarson, and J. D. Dow, *J. Phys. Chem. Solids* **44**, 365 (1983).
- [15] A. Selloni, P. Marsella, and R. Del Sole, *Phys. Rev. b* **33**, 8885 (1986).
- [16] C. Noguez, A.I. Shkrebtii, and R. Del Sole, *Surf. Sci.* **318**, 342 (1994).
- [17] A. I. Shkrebtii, and R. Del Sole, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 2645 (1993).
- [18] D. M. Zehner, J. R. Noonan, H. L. Davis, and C. W. White, *J. Vac. Sci. Technol.* **18**, 852 (1981).
- [19] G. J. R. Jones and B. W. Holland, *Solid State Commun.* **53**, 45 (1985).
- [20] F. Casula, S. Ossicini and A. Selloni, *Solid State Commun.* **30**, 309 (1979).
- [21] I. Ivanov, A. Mazur and J. Pollmann, *Surf. Sci.* **92**, 365 (1980).
- [22] J. A. Applebaum and D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **34**, 806 (1975); K.C. Pandey, T. Sakurai and H. D. Hagstrum, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1728 (1975); K. M. Ho, M. L. Cohen and M. Schlüter, *Phys. Rev. B* **15**, 3888 (1977).
- [23] M. B. Nardelli *et al.*, *Surf. Sci.* **269/270**, 879 (1992).
- [24] C. J. Karlsson *et al.*, *Phys. Rev. B* **41**, 1521 (1990).
- [25] K. Hricovini, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1992 (1993).
- [26] W. L. Mochán and R. G. Barrera, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1192 (1985); **56**, 2221 (1986).
- [27] R. Del Sole and E. Fiorino, *Phys. Rev. B* **29**, 4631 (1984).
- [28] H. Ibach and D. L. Mills, *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations*, Academic Press, New York, 1982.

- [29] J. Tarriba, Tesis Doctoral, UNAM México D.F. (1993).
- [30] G. Chiarotti, P. Chiaradia and S. Nannarone, Surf. Sci. **49**, 315 (1975).
- [31] J.E. Demuth, B.N.J. Persson, and A.J. Schell-Sorokin, Phys. Rev. Lett. **51** (1983) 2214.
- [32] P.E. Wierenga, A. van Silfhout and M.J. Sparnaay, Surf. Sci. **87** (1979) 43.
- [33] E.G. Keim, A. van Silfhout, and L. Wolterbeek, Surf. Sci. **152/153** (1985) 1096.
- [34] R. Alameh and Y. Borensztein, Surf. Sci. **251/252** (1991) 396.
- [35] M. Roy and Y. Borensztein, sin publicar.
- [36] K. Takayanagi, Y. Tanoshiro, S. Takahashi and M. Takahashi, Surf. Sci. **164**, 367 (1985).
- [37] I. Stich, M. C. Payne, R. D. King-Smith, and J. S. Lin, Phys. Rev. Lett. **68**, 1351 (1992).
- [38] K.D. Brommer, M. Needels, B.E. Larson and J.D. Joannopoulos, Phys. Rev. Lett. **68**, 1355 (1992).
- [39] G.-X. Quian, and D. J. Chadi, Phys. Rev. B **35**, 1288 (1987).
- [40] A. Baldereschi, Phys Rev. B **7**, 5212 (1973); D. J. Chadi and M. L. Cohen, Phys Rev. B **8**, 5747 (1973).
- [41] R.I.G. Uhrberg, G.V. Hansson, J.M. Nicholls, and P.E.S. Persson, Phys. Rev. B **31**, 3805 (1985).
- [42] J.M. Nicholls and B. Reihl, Phys. Rev. B **36**, 8071 (1987).

- [43] R. J. Hamers, R. M. Tromp, and J. E. Demuth, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1972 (1986).
- [44] C. Noguez, D. Alfonso, S. E. Ulloa, and D. A. Drabold, " *Ab initio* study of Hydrogen adsorption on Si(111)- $7\times 7$ ", en preparación.
- [45] Consultar por ejemplo, R. J. Hamers, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **40**, 531 (1989).
- [46] R. Wolkow, and Ph. Avouris, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1049 (1988).
- [47] M.N. Piancastelli, N. Motta, A. Sgarlata, A. Balzarotti, and M. De Crescenzi, *Phys. Rev. B* **48**, 17892 (1993).
- [48] K. Motersen, D. M. Chen, P. J. Bedrossian, J. A. Golovchenko, and F. Besenbacher, *Phys. Rev. B* **43**, 1816 (1991).
- [49] J.D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, 2<sup>a</sup> edición, J. Wiley, New York, (1975).
- [50] J. C. Maxwell Garnett, *Philos. Trans. R. Soc. London* **302**, 385 (1904).
- [51] J.C. Garland and D.B. Tanner (Eds.) *Electrical Transport and Optical Properties of Inhomogeneous Media ETOPII*, AIP Conference Proceedings, (American Institute of Physics, New York, 1978).
- [52] R. G. Barrera and W. L. Mochán, eds. *Electrodynamics of Interfaces and Composites Systems*, Advanced Series in Surface Science, Vol. 4 (World Scientific, Singapore, 1988).
- [53] J. Lafait and D.B. Tanner (Eds.) *ETOPIM 2*, Proceedings of the Second International Conference on *Electrical Transport and Optical Properties of Inhomogeneous Media*, (North Holland, Amsterdam, 1989).
- [54] W. L. Mochán and R. G. Barrera (Eds.) *ETOPIM 3*, Proceedings of the Third International Conference on *Electrical Transport and Optical Properties of Inhomogeneous Media*, *Physica A* **207** (North Holland, Amsterdam, 1994).

- [55] Ping Sheng, *Introduction to Wave Scattering, Localization, and Mesoscopic Phenomena*, Academic Press (1995).
- [56] B.U. Felderhof and R.B. Jones, *Z. Phys. B* **62**, 43 (1985); **62** 215 (1986); **62**, 225 (1986).
- [57] D. Stroud and F.P. Pan, *Phys. Rev. B* **17**, 1602, (1978); D. Stroud, G.W. Milton and B. R. De, *Phys. Rev. B* **34**, 5145, (1986).
- [58] R. Fuchs, and F. Claro, *Phys. Rev. B* **39**, 3875 (1989).
- [59] R.G. Barrera, G. Monsivais and W.L. Mochán, *Phys. Rev. B* **38**, 5371 (1988).
- [60] R.G. Barrera, G. Monsivais, W.L. Mochán and E. Anda, *Phys. Rev. B* **39** 9998 (1989).
- [61] R.G. Barrera, C. Noguez and E.V. Anda, *J. Chem. Phys.* **96**, 1574, (1992).
- [62] R.G. Barrera, M. del Castillo-Mussot, G. Monsivais, P. Villaseñor-González, and W.L. Mochán, *Phys. Rev. B* **43** 13819 (1991).
- [63] R.G. Barrera, J. Giraldo and W. L. Mochán, *Phys. Rev. B* **47** 8528 (1993).
- [64] R. G. Barrera and C. I. Mendoza, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **32**, 463 (1994).
- [65] B. Cichocki and B.U. Felderhof, *J. Chem. Phys.* **90**, 4960 (1989).
- [66] S. Kumar and R.I. Cukier, *J. Phys. Chem.* **93**, 4334 (1989).
- [67] C. Noguez and R.G. Barrera, *Physica A* **211**, 399 (1994).
- [68] Z. Chen and P. Sheng, *Phys. Rev. B* **39**, 9816 (1989).
- [69] D. J. Bergman, *Phys. Rev. B* **14**, 4304 (1976).
- [70] F. Claro, *Solid St. Comm.* **49**, 229 (1984).