

4

DENSIDADE ESPECTRAL DE ESTADOS DE SUPERFÍCIE

BERNARDO LAKS

Orientador: Cylon E.T. Gonçalves da Silva

Trabalho apresentado ao Instituto Física "Gleb Wataghin" do Universidade Estadual de Campinas para a obtenção do grau de Doutor em Ciências.

Dezembro de 1977.

À Ione, Daniel e Marcus  
cujas presenças criaram o  
desequilíbrio e desestimularam  
a monotonia de anos difíceis  
A meus pais  
A um menino que me acompanhou

## AGRADECIMENTOS

Ao prof. Cylon Gonçalves da Silva, orientador desta tese, pelos conhecimentos e encorajamento que me transmitiu ao longo dos anos;

Aos profs. Guillermo Cabrera, José Bernardo Salzberg e George Kleiman por preciosas discussões e apoio demonstrado durante este trabalho;

À Huberto Closs e Fernando Paixão Filho pelo que me ensinaram à respeito de Física e de gente;

À Marcus Zwanziger de quem me nutri de confiança e amizade e cuja presença irrigou uma terra seca;

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

## RESUMO

Nós discutimos o método de matriz transferência para o cálculo da densidade espectral de estados eletrônicos de sólidos com planos de clivagens. O método é aplicado explicitamente a um modelo simples que apresenta hibridização s-d: um cristal cúbico simples com duas orbitais por átomo, uma derivada de uma banda estreita, tipo d, e a outra derivada de uma banda larga, tipo s. É analisado o efeito de relaxação sobre a criação de estados localizados de superfície. O método é aplicado a modelos realísticos para o estudo da estrutura eletrônica dos metais de transição e seus compostos. Um cálculo da superfície (100) dos monóxidos de metais de transição (TiO e VO) revelam a existência de estados intrínsecos de superfície.

É apresentado um estudo sistemático da superfície (100) do Fe nas fases paramagnética e ferromagnética. É analisada a importância da hibridização spd na existência dos estados de superfície. Através do formalismo de matriz transferência são discutidas as superfícies (100) e (110) do W. Os resultados obtidos para a superfície (100) estão em acordo com os dados obtidos em experimento de fotoemissão, permitindo entender-se a origem dos estados localizados de superfície. A densidade espectral de estados para a superfície (110) evidencia a existência de estados de superfície não obtidos por outros métodos.

## ÍNDICE

Capítulo I- Estados de Superfície	
I.1 Introdução	6
I.2 Estados Eletrônicos de Superfície	7
I.3 Métodos de cálculos	8
Referências	15
Capítulo II- Método da matriz transferência	
II.1 Introdução	17
II.2 Geometria do sistema	19
II.3 Dinâmica do sistema	22
II.4 Densidade espectral de estados	27
II.5 Equação de movimento	28
Referências	33
Capítulo III- Modelo de duas bandas	34
Referências	47
Capítulo IV- Densidade espectral dos monóxidos de metais de transição	48
Referências	64
Capítulo V- Densidade espectral do Fe (100)	
V.1 Introdução	65
V.2 Fase paramagnética	66
V.3 Fase ferromagnética	73
Referências	80
Capítulo VI- Estrutura eletrônica do W	
VI.1 Introdução	81
VI.2 Superfície (100)	82
VI.3 Superfície (110)	92
Referências	98
Conclusões	99
Apêndice A1- Orbitais não ortogonais	100
Apêndice A2- Processo Iterativo	101
Apêndice A3- Filmes finos	102

CAPÍTULO I  
ESTADOS DE SUPERFÍCIE

I.1- Introdução

O estudo das propriedades e dos fenômenos relacionados com as superfícies de um sólido tem despertado um crescente interesse na última década. Basicamente, podem-se distinguir tres causas, mutuamente dependentes, que contribuíram fortemente para este interesse:

1. O desenvolvimento de novas técnicas experimentais adequadas a uma perfeita caracterização das superfícies de um cristal. Um pré-requisito necessário a todas estas técnicas foi a disponibilidade encontrada nos últimos anos para a utilização de sistemas de ultra-vácuo. A composição química das superfícies, os arranjos e dinâmica dos átomos da superfície e a estrutura eletrônica da superfície podem agora ser explorados experimentalmente em consideráveis detalhes através da conjugação de inúmeras técnicas tais como: Difração de elétrons de baixa energia (LEED), Espectroscopia de elétron Auger, Espectroscopia de elétron para análise química (ESCA), Espectroscopia de fotoemissão e muitas outras.

2. Avanços teóricos no campo da física de metais concernentes às propriedades de volume que levaram esta ciência de um caráter qualitativo a um caráter quantitativo. Muitas destas técnicas e conceitos podem ser estendidos à física de superfícies.

3. A necessidade, por parte da tecnologia, de entender e controlar as propriedades das superfícies. Entre as áreas de interesses podemos mencionar fenômenos de corrosão, catálise, adesão, nucleação, emissão de elétrons. O grande interesse tecnológico adquirido pelas superfícies se deve à crescente u

tilização de circuitos impressos, filmes finos, materiais compostos onde os efeitos de interfaces são importantes.

Entre os estudos teóricos das propriedades das superfícies, a estrutura eletrônica dos sólidos próxima à superfície tem merecido especial atenção.

## 1.2- Estados Eletrônicos de Superfície

Em um cristal infinito e periódico os estados eletrônicos são descritos por funções de Bloch. Estes estados são, por definição, não localizados, ou seja, estendidos em todo o espaço real, produzindo bandas permitidas e gaps proibidos de energia. A introdução da superfície do cristal provoca modificações das funções de Bloch ao longo da direção em que ocorre a perda de simetria. Os estados de energia das bandas permitidas não são fortemente afetados, uma vez que a superfície corresponde a uma fração muito pequena do cristal. A função de onda, no entanto, pode se modificar bastante na região próxima à superfície. Além disso podem ser obtidos novos estados, chamados de estados de superfície, localizados na região próxima à superfície. A energia destes estados situa-se em um gap no espectro de energias dos estados de volume. As funções de onda destes estados decaem rapidamente para dentro do cristal e também no vácuo, se a sua energia estiver abaixo do nível do vácuo. Portanto tratam-se de estados localizados no sentido da direção em que ocorre a perda de simetria. Na direção paralela ao plano da superfície seu comportamento é não localizado, tipo Bloch. Neste caso os estados de superfície formam bandas em duas dimensões. No caso de metais, em que não ocorrem gaps de energia absolutos, podem existir estados de superfície apenas para uma determinada região da zona de Brillouin bi-dimen-

sional. Estes estados são degenerados com os estados de volume para os outros valores do vetor de onda bi-dimensional. Isto caracteriza o que chamamos de ressonância de superfície. A função de onda que descreve estes estados tem amplitude máxima na região próxima à superfície.

A figura I.1 mostra esquematicamente os tres tipos de estados eletronicos e funções de onda que ocorrem para um cristal em presença de, pelo menos, uma superfície.

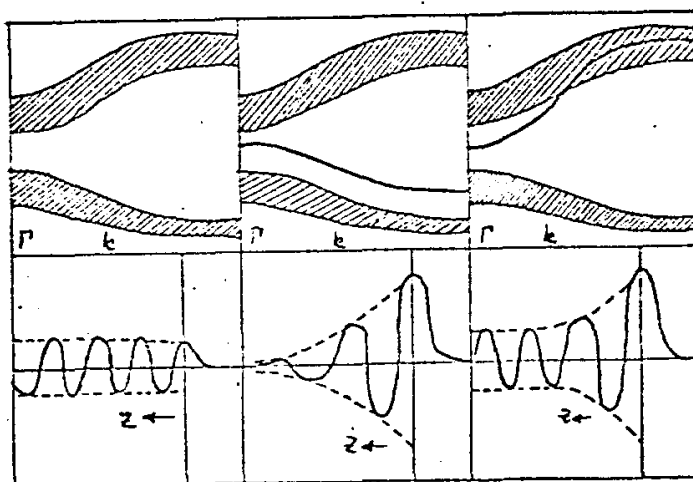


Figura I.1

### I.3- Métodos de Cálculos para Determinação de Estados de Superfícies

Uma grande quantidade de métodos tem sido utilizados na determinação da estrutura eletrônica das superfícies. Exce<sub>t</sub>o os cálculos em que se utiliza o método de momentos<sup>(1-3)</sup> e o modelo do jellium para superfícies de metais<sup>(4)</sup>, todos os mo<sub>d</sub>elos procuram explorar ao máximo a periodicidade do sistema.

A ausência de um dispositivo poderoso como o teorema de Bloch torna os cálculos de superfícies consideravelmente mais com



plexos e caros em termos de tempo computacional que os cálculos correspondentes do volume. A periodicidade bi-dimensional permite, no entanto, que se possa definir um vetor de onda  $\vec{k}$ , em duas dimensões, que serve para uma classificação cinemática conveniente dos autoestados e autovalores do problema. É possível também regenerar a periodicidade tri-dimensional através do artifício de repetição do cristal. Este formalismo tem o inconveniente de introduzir uma célula primitiva muito grande, o que torna bastante oneroso o cálculo. Esta forma de ataque do problema tem sido empregada em Berkeley pelo grupo de Marvin Cohen<sup>(5,6)</sup>. De uma forma geral, todos os formalismos de cálculos de superfície utilizam a mesma base cinemática.

É no tratamento da dinâmica que se distinguem preferencialmente os diversos métodos de cálculo. A solução da equação de Schrodinger representa o ponto de partida natural. Contudo a construção do potencial próximo à superfície é um difícil obstáculo a ser resolvido. Potenciais ad hoc tem sido construídos<sup>(7)</sup>. Em outros cálculos tem sido determinado autoconsistentemente<sup>(6,8,9)</sup>. A autoconsistência, ainda que importantíssima na determinação dos estados localizados, não é contudo um problema trivial. O potencial autoconsistente não necessariamente corresponde à solução física do problema. Exemplos característicos podem ser encontrados em métodos que utilizam geometrias de filmes<sup>(9)</sup>, onde ocorre a tendência de se cortar as componentes de longo comprimento de onda das funções de onda.

Superfícies de metais<sup>(8-10)</sup> e semicondutores<sup>(6,11,12)</sup> tem sido estudadas a partir da equação de Schrodinger.

Outra opção que se tem revelado fecunda no tratamento de superfícies é o uso do método de Slater-Koster<sup>(13)</sup>. Vários procedimentos operacionais distintos tem utilizado esta aproximação: método de fração continuada<sup>(14)</sup>, método de momentos<sup>(1-3)</sup>,

método de filmes (15-17) e método da matriz transferência (18-20).

Todos esses esquemas de cálculo utilizam como informação inicial o conhecimento dos parâmetros de Slater-koster. Portanto, dependem de algum cálculo prévio da estrutura eletrônica do qual são extraídos os parâmetros que definem o hamiltoniano do sistema. A forma usual empregada na determinação destes parâmetros é através do ajustamento à espectros de volume.

Por razões de completitude vamos descrever alguns métodos desenvolvidos para estudos da estrutura eletrônica da superfície.

### 1.3-1 Método de Appelbaum e Hamann

Appelbaum e Hamann fizeram um cálculo autoconsistente para a superfície (100) do Na (8). Eles representam os efeitos dos caroços por pseudopotenciais de Ashcroft (21) e os efeitos de troca e correlação por uma aproximação local como no modelo do jellium de Lang e Kohn (4).

A equação de Schrodinger

$$(-\nabla^2 + V_{ef} - E) \psi(\vec{r}) = 0 \quad (1.1)$$

pode ser resolvida fazendo-se uma expansão da função de onda da forma:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} u_{\vec{G}}(x) e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (1.2)$$

onde  $\vec{k}$  e  $\vec{G}$  são os vetores de onda e vetores da rede recíproca bi-dimensionais, correspondente à simetria paralela à superfície.

Substituindo (1.2) em (1.1) se obtém um conjunto de equações acopladas:

$$\left(-\frac{d^2}{dx^2} + |\vec{k} + \vec{G}|^2 - E + v_0(x)\right) u_{\vec{G}}(x) + \sum_{\vec{G}'} v_{\vec{G}-\vec{G}'}(x) u_{\vec{G}'}(x) = 0 \quad (1.3)$$

onde

$$v_G^+(x) = \frac{1}{A} \int_A v_{ef}(\vec{r}) e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} dA \quad (1.4)$$

A sendo a área da célula unitária bi-dimensional.

As soluções da equação (1.3) são escolhidas de modo a satisfazerem as seguintes condições:

- i) se anulem para  $x \rightarrow \infty$
- ii) dentro do cristal elas são tais que:
  - iv) são obtidas de uma combinação das ondas de Bloch incidente e refletida ou
  - it) se anulam para  $x \rightarrow -\infty$

A última condição corresponde aos estados localizados na região da superfície.

O inconveniente deste método de cálculo está implícito no fato de que potenciais realísticos tem componentes de Fourier de alta ordem; o que implica em ter-se que considerar um número muito grande de vetores da rede recíproca na expansão da função de onda. A virtude principal deste formalismo está em permitir a determinação da densidade de carga tri-dimensional e, também, do potencial. Estas informações são importantes para que se compreenda o fenômeno de absorção química nas superfícies de um metal.

### 1.3-2 Expansão de Fourier para Filmes Finos

Este método foi utilizado por Alldredge e Kleinman <sup>(9)</sup> na determinação da estrutura de bandas autoconsistente de um filme de Li (100) com 13 camadas.

A função de onda é escrita como uma série de Fourier:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \sum_{k_z} A_{\vec{G},k_z}^+ \cos k_z^+ z + A_{\vec{G},k_z}^- \sin k_z^- z \quad (1.5)$$

onde  $k_z^+$  e  $k_z^-$  são escolhidos de modo a que a função de onda se anule para  $z = L$ . No caso do cálculo para o Li, esta distância corresponde a tres planos além dos últimos planos de átomos.

Como no caso anterior, este método baseia-se num forma--lismo de pseudo-potencial. A diferença fundamental é a incorpo--ração de um pseudo-potencial não local.

A diagonalização do hamiltoniano fornece um espectro discreto de energias permitidas. Quando se aumenta o número de camadas do filme o espaço entre os níveis diminui, tendendo a formar bandas. Os níveis que se mantem isolados são provenientes de estados de superfícies.

Uma possível alternativa dentro deste método foi aplica--da pelo grupo de Cohen (5,10). Eles procuram regenerar a sime--tria tri-dimensional embecendo o filme em uma rede de mesma pe--riodicidade paralela aos planos das superfícies. Com esta geome--tria, a base natural para a expansão dos autovetores é:

$$u_{\vec{G}, \vec{k}} = e^{i(\vec{G} + \vec{k}) \cdot \vec{r}} e^{ik_z z} \quad (1.6)$$

onde

$$\vec{k}_z = \frac{2\pi\ell}{L} \quad \ell = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (1.7)$$

L é a distancia normal que caracteriza a região em que ocorre o vácuo.

### I.3-3 Método de Momentos

O sucesso da aplicação de um hamiltoniano na aproximação do elétron fortemente ligado aos metais de transição (22) provo--cou o desenvolvimento de diversos formalismos de cálculos de superfícies. O método de momentos foi desenvolvido por Cyrot La--ckmann e coautores (1-3) para a determinação da densidade local de estados eletrônicos. O mesmo formalismo foi aplicado por

Allan e Lenglar (23).

O método consiste em determinar os momentos de ordem  $p$  da densidade local de estados definidos por:

$$u_p = \int_{-\infty}^{\infty} E^p n(E) dE \quad (1.8)$$

onde  $n(E)$  é a densidade local de estados

Fazendo a expansão do operador de Green em série de potências

$$\frac{1}{E-H} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{H^n}{E^{n+1}} \quad (1.9)$$

e introduzindo em (1.8) nos dá para o átomo 0

$$u_p^0 = - \pi^{-1} \text{Im} \sum_{n=0}^{\infty} \int E^p \langle 0 | \frac{H^n}{E^{n+1}} | 0 \rangle dE = \langle 0 | H^p | 0 \rangle$$

$$= \sum_{ab.k} H_{0a} H_{ab} H_{bc} \dots H_{k0} \quad (1.10)$$

Uma vez determinado os momentos até uma certa ordem, a densidade local é obtida ajustando-se parâmetros de alguma função escolhida de modo a reproduzir aqueles momentos. O método de momentos é, portanto, essencialmente um método de 'cluster'.

Aparentemente este formalismo introduz dificuldades na consideração de efeitos de hibridização.

### 1.3.4 Método de Fração Continuada (14)

Este método é uma alternativa ao método de momentos. Como neste, usa-se um formalismo de função de Green em que se procura construir uma base de funções  $\{|v_n\rangle\}$  que tri-diagonalize o hamiltoniano do sistema, isto é:

$$H |v_n\rangle = b_n^* |v_{n-1}\rangle + a_n |v_n\rangle + b_{n+1} |v_{n+1}\rangle \quad (1.11)$$

A função de Green local pode ser escrita como:

$$G_{00} = \frac{1}{E} \langle 0 | 1 + \sum_{p=1}^{\infty} \frac{H^p}{E^p} | 0 \rangle = \frac{1}{E} \left( 1 + \sum_{p=1}^{\infty} \frac{u_p}{E^p} \right) \quad (1.12)$$

ou ainda em termos de momentos reduzidos:

$$G_{00}(E) = \frac{1}{E} \frac{1}{\prod_{p=1}^{\infty} \frac{u_p}{E p}} \quad (1.13)$$

onde

$$u_p = \sum_{v_1 v_2 \dots} \langle 0 | H | v_1 \rangle \langle v_1 | H | v_2 \rangle \dots \langle v_{p-1} | H | 0 \rangle \quad (1.14)$$

$$v_1 = v_2 = \dots = v_{p-1} = 0$$

de (1.13) tira-se:

$$G_{00}(E) = \frac{1}{E - u_0 - \frac{u_p}{\prod_{p=2}^{\infty} \frac{u_p}{E p - 1}}} = \frac{1}{E - a_0 - \frac{|b_0|^2}{E - a_1 - \frac{|b_1|^2}{E - a_2 \dots}}} \quad (1.15)$$

em que os coeficientes da fração continuada estão definidos em (1.11).

REFERÊNCIAS

1. F Cyrot-Lackmann, Surf. Sci. 15,539 (1969)
2. F Cyrot-Lackmann, Journal de Physique 31,C1 (1970)
3. MC Desjonquères, F Cyrot-Lackmann, J Phys F5,1368 (1975)
4. ND Lang, W Kohn, Phys Rev B3,1215 (1971)
5. ML Cohen, M Schluter, JR Chelikowski, SG Louie, Phys Rev B12,5575 (1975)
6. M Schluter, JR Chelikowski, SG Louie, ML Cohen, Phys Rev Lett 34,1385 (1975)
7. F Forstmann, V Heine, Phys Rev Lett 24,1419 (1970)
8. JA Appelbaum, DR Hamann, Phys Rev B6,2166 (1972)  
JA Appelbaum, DR Hamann, Phys Rev Lett 31,106 (1973)
9. GP Alldredge, L Kleinman, Phys Rev B10,559 (1974)  
GP Alldredge, L Kleinman, Phys Lett A48,337 (1974)  
GP Alldredge, L Kleinman, J Phys F4,L207 (1974)
10. JR Chelikowski, M Schluter, SG Louie, ML Cohen, Solid State Commun. 17,1103 (1975)
11. JA Appelbaum, GA Baraff, DR Hamann, Phys Rev B12,5749 (1975)
12. JR Chelikowski, ML Cohen, Phys Rev B13,823 (1976)
13. JC Slater, GF Koster, Phys Rev 94,1498 (1954)
14. R Haydock, V Heine, MJ Kelly, J Phys C8,2591 (1975)
15. KC Pandey, JC Phillips, Solid State Commun. 14,439 (1974)
16. JD Joannopoulos, ML Cohen, Phys Rev B10,5075 (1974)
17. DG Dempsey, L Kleinman, E. Caruthers, Phys Rev B12,2932 (1975)

18. LM Falicov, F Yndurain, J Phys C8,1563 (1975)
19. CET Gonçalves da Silva,B Laks, J Phys C10,851 (1977)
20. B Laks, CET Gonçalves da Silva, Solid State Commun 10,L99(1977)
21. NW Ashcroft,DC Langreth, Phys Rev 155,682 (1967)  
NW Ashcroft, J Phys C1,232 (1968)  
NW Ashcroft,DC Langreth, Phys Rev 159,500 (1969)
22. Veja-se J Friedel (The Physics of Metals-ed por Ziman) pág 340
23. Allan, P Lenglart, Surf. Sci. 30,641 (1972)



CAPÍTULO II

MÉTODO DA MATRIZ TRANSFERÊNCIA

II.1- Introdução

A presença da superfície do cristal ocasiona a perda da simetria translacional na direção normal ao plano da superfície.

A esta falta de periodicidade está associada a condição de contorno de que a função de onda eletrônica de um estado ligado deve se anular a grandes distâncias fora do cristal. Do ponto de vista formal, esta ausência de periodicidade impossibilita a utilização do teorema de Bloch em tres dimensões e introduz dificuldades na determinação da estrutura eletrônica do cristal.

No capítulo anterior descrevemos alguns métodos que foram desenvolvidos para solucionar este problema. Uma das opções é o uso da simetria translacional que se mantém nas direções paralelas à superfície. Isto significa que a função de onda eletrônica deve satisfazer duas condições:

1) deve decair fora do cristal, anulando-se para grandes distâncias,

2) deve ter caráter oscilatório nas direções paralelas ao plano da superfície.

A periodicidade nos planos paralelos à superfície permite a utilização do teorema de Bloch em duas dimensões. Os autoestados dos elétrons são caracterizados por um vetor de onda de Bloch  $\vec{k}$  em duas dimensões, univocamente definido em uma zona de Brillouin bi-dimensional.

Suponhamos um cristal semi-infinito obtido do cristal periódico (infinito) clivando-o em alguma direção cristalográfica.

O cristal semi-infinito pode ser entendido, então, como um

conjunto de camadas de átomos paralelas à superfície, como se mostra esquematicamente na figura II.1.

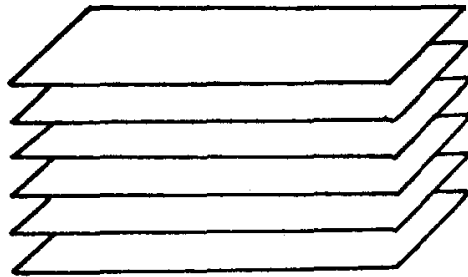


Figura II.1

Estas camadas atômicas conservam, então, a periodicidade translacional em duas dimensões.

A existência desta periodicidade sugere uma possível abordagem ao problema tri-dimensional: nas direções paralelas à superfície o problema é tratado no espaço recíproco através de um formalismo de Bloch e na direção normal é tratado através de um formalismo de função de Green no espaço real. A fatoração do problema tri-dimensional o transforma essencialmente em um problema unidimensional que é resolvido com o auxílio da matriz transferência, conforme veremos adiante.

É importante ressaltar que, no estudo de superfícies, a geometria do problema adquire um caráter fundamental. Diferentes planos de clivagens determinam, no entorno da superfície, modificação no número de vizinhos de cada átomo. Consequentemente, mesmo quando não ocorre alteração nas posições dos átomos, isto é, reconstrução nas camadas próximas à superfície, os efeitos de relaxação são distintos para diferentes planos de clivagens. É fato conhecido experimentalmente que algumas superfícies são propícias à formação de degraus (1), bem como outras à apresentar falhas de empilhamento (2).

No item 2 deste capítulo abordaremos brevemente alguns aspectos relevantes da geometria do cristal. A dinâmica do sistema é discutida na seção 3.

Na seção 4, definimos a densidade espectral de estados e analisamos sua importância para a compreensão dos dados obtidos experimentalmente. Obtem-se ainda a regra de soma para a densidade de estados. Finalmente apresentamos, na seção 5, o método de cálculo.

## II.2- Geometria do Sistema

Uma vez que se pretende visualizar o cristal como um conjunto de camadas atômicas, torna-se imperativo uma maneira de descrever a estrutura bi-dimensional da superfície.

O cristal periódico é caracterizado por um certo grupo de simetria, denominado de grupo espacial. A formação de superfícies no cristal, geralmente, reduz o número de elementos de simetria deste grupo. As operações de simetria, que se mantem, formam um subgrupo que denominaremos de grupo espacial de superfície. Contrariamente ao grupo espacial do cristal periódico, o grupo espacial de superfície contém somente o subgrupo de translação bi-dimensional. Também outras operações de simetria podem não existir, sendo a inversão a mais frequente delas.

O grupo de translação bi-dimensional consiste somente de translações elementares paralelas à superfície do cristal.

Pode-se escolher, então, dois vetores  $t_1$  e  $t_2$ , definidos em plano paralelo à superfície, que formam uma base do espaço bi-dimensional, isto é, qualquer vetor que relacione dois pontos da rede bi-dimensional é dado por:

$$\vec{t} = n_1 \vec{t}_1 + n_2 \vec{t}_2 \quad (2.1)$$

onde  $n_1$  e  $n_2$  são números inteiros.

Isto determina um espaço recíproco bi-dimensional gerado por dois vetores não colineares, que tem componentes paralelas ao plano da superfície, bem como uma zona de Brillouin bi-dimensional, denominada de zona de Brillouin da superfície.

O conceito de zona de Brillouin da superfície (ZBS) é de importância fundamental e precisamos distinguir duas situações distintas: cristal com ou sem reconstrução na superfície. No caso do cristal não apresentar reconstrução, a zona de Brillouin bi-dimensional é a mesma para todas as camadas.

Consideremos, por exemplo, uma rede cúbica de face centrada. A figura II.2 mostra esquematicamente a estrutura da rede bi-dimensional correspondentes às superfícies:

(a) (100), (b) (110) e (c) (111) e suas respectivas zonas de Brillouin.

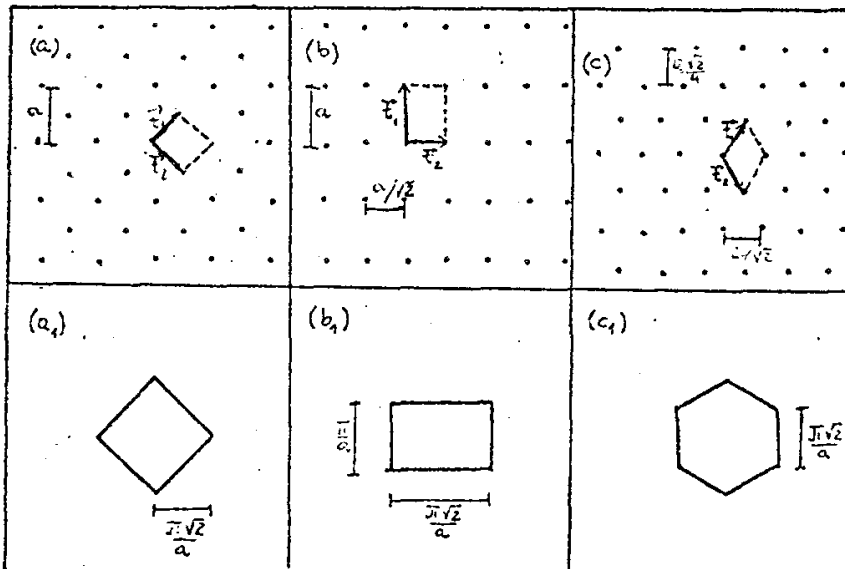


Figura II.2

Se a superfície do cristal não for lisa e apresentar, por exemplo, estrutura de degraus, sem reconstrução, é possível definir a rede periódica bi-dimensional em planos paralelos à direção média da superfície. O cristal semi-infinito é obtido considerando uma base de átomos, não necessariamente, localizados nestes planos, associada a cada ponto da rede bi-dimensional. Exemplifiquemos com a superfície (105) de uma rede cúbica de face centrada, como mostra a figura II.3

A estrutura é caracterizada por apresentar patamares contendo seis sítios não equivalentes, numerados na figura, cujo comprimento é duas vezes e meia o parâmetro de rede da célula cúbica convencional. Estes patamares são separados por degraus com altura de meio parâmetro de rede. A rede bi-dimensional pode ser obtida através dos vetores  $\vec{t}_1$  e  $\vec{t}_2$  dados por:

$$\begin{aligned} \vec{t}_1 &= a(0,1,0) \\ \vec{t}_2 &= a(5/\sqrt{26}, 0, -1/2) \end{aligned} \quad (2.2)$$

Em cada ponto da rede bi-dimensional é colocada uma base de seis átomos, correspondentes aos seis sítios não equivalentes. Desta forma a zona de Brillouin bi-dimensional será a mesma para todos os planos, no exemplo teremos uma zona de Brillouin retangular.

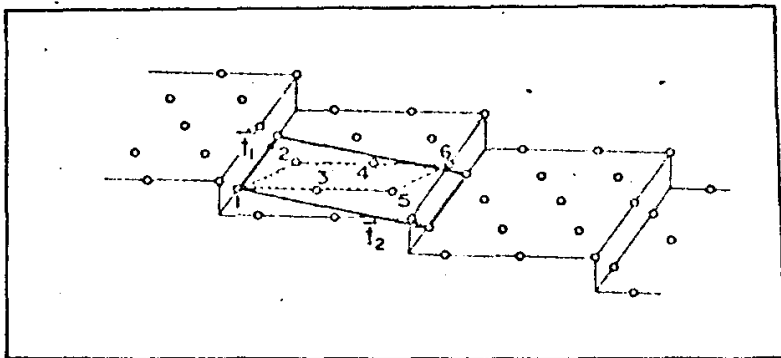


Figura II.3

Quando o cristal apresenta reconstrução, a zona de Brillouin, correspondente aos planos em que ocorre a reconstrução, é menor que a zona de Brillouin correspondente aos planos não reconstruídos.

Exemplifiquemos com uma superfície (100) de um cristal cúbico de face centrada em que ocorre uma reconstrução do tipo  $2 \times 2$ , esquematizada na figura II.4, onde as cruces

indicam os sítios na superfície e os pontos indicam a rede bi-dimensional não reconstruída. Neste exemplo, a célula primitiva na superfície é quatro vezes maior do que a célula primitiva nos planos não reconstruídos. Consequentemente a zona de Brillouin da superfície é quatro vezes menor do que a zona de Brillouin dos planos não reconstruídos. Existe portanto uma equivalência entre cada ponto da ZBS com quatro pontos da zona de Brillouin do cristal não reconstruído.

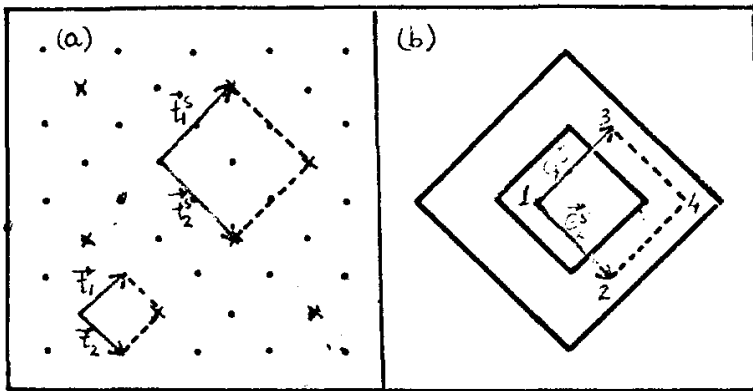


Figura II.4

As zonas de Brillouin estão representadas na figura II.4(b). Os vetores de onda  $\vec{k}_1^V, \vec{k}_2^V, \vec{k}_3^V, \vec{k}_4^V$  são equivalentes ao vetor de onda  $\vec{k}_1^S$  da ZBS, pois se diferenciam por um vetor da rede recíproca da superfície, ou seja:

$$\vec{k}_1^V = \vec{k}_1^S, \quad \vec{k}_2^V = \vec{k}_1^S + \vec{G}_2^S \quad (2.3)$$

$$\vec{k}_3^V = \vec{k}_1^S + \vec{G}_1^S, \quad \vec{k}_4^V = \vec{k}_1^S + \vec{G}_1^S + \vec{G}_2^S$$

Isto significa que dentro do formalismo de matriz transferência é necessário obter-se a matriz  $T(\omega, \vec{k})$  em quatro pontos da zona de Brillouin do volume para poder-se calcular a densidade espectral num ponto da ZBS.

### II.3- Dinâmica do Sistema

Suponhamos que o sistema possa ser descrito por um hamiltoniano na aproximação do elétron fortemente ligado (AEFL). Esta aproximação tem sido utilizada com bastante

sucesso nos estudos de semicondutores<sup>(3-7)</sup>; bem como no tratamento das bandas d dos metais de transição<sup>(8-11)</sup>.

Os primeiros estudos de estados de superfície que foram realizados, usando esta aproximação, devem-se a Goodwin<sup>(13)</sup>, em 1939. Este procurou encontrar as condições de existência dos estados localizados. Resulta dos cálculos de Goodwin que pode existir um total de um estado de superfície por átomo localizado sobre a mesma. Este estado é retirado da banda de valência do material.

Em 1956 Koutecky<sup>(13)</sup>, estudou a localização e o número destes estados usando um formalismo semelhante ao desenvolvido por Goodwin. Entre as conclusões, a que chegou, é oportuno ressaltar a posição dos estados localizados nos 'band gap', nada sendo verificado sobre os estados de ressonância. O número de estados localizados é obtido em função da penetração do potencial perturbador no cristal. Koutecky e Tomasek<sup>(14)</sup>, estenderam este estudo inicial ao cálculo das superfícies (100) e (111) em semicondutores. Recentemente grande é o número de trabalhos que usam este modelo também para o estudo de metais de transição.

Consideremos um hamiltoniano AEFL dado por:

$$H = \sum_{i,v} E_v(\vec{R}_i) |\vec{R}_i v\rangle \langle \vec{R}_i v| + \sum_{i,j} \sum_{v,\mu} V_{v\mu}(\vec{R}_i, \vec{R}_j) |\vec{R}_i v\rangle \langle \vec{R}_j \mu| \quad (2.4)$$

onde  $|\vec{R}_i v\rangle$  são orbitais de Wannier de um elétron localizados em torno do sítio  $\vec{R}_i$ . Suponhamos que se centre no ponto da rede  $\vec{R}_i$   $N_0$  funções de Wannier discriminadas pelo índice  $v$ . As energias atômicas destes estados são dadas por  $E_v(\vec{R}_i)$  e as integrais de superposição por  $V_{\mu\nu}(\vec{R}_i, \vec{R}_j)$ . A dependência espacial de  $E_v(\vec{R}_i)$  é permitida para ter-se em conta efeitos de relaxação e/ou reconstrução nos planos próxi-

mos à superfície.

Como estamos interessados em utilizar tanto quanto possível a simetria do sistema, podemos usar a periodicidade nas camadas paralelas à superfície para definir estados de Bloch em duas dimensões. Estes estados são caracterizados por um índice de plano  $\underline{n}$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ) e um vetor de onda  $\vec{k}$  definido em uma zona de Brillouin bi-dimensional.

Definimos então os estados de Bloch correspondentes aos estados de Wannier por:

$$|n\vec{k}\nu\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_2}} \sum_{\vec{r}_n} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_n} |n\vec{r}_n\nu\rangle \quad (2.5)$$

onde  $N_2$  é o número de sítios nos planos paralelos à superfície e  $\vec{r}_n$  é o vetor posição que caracteriza a posição do sítio no plano  $\underline{n}$ .

Os estados de Bloch definidos na equação (2.5) são estados tipo Bloch no sentido do comportamento da função nos planos paralelos à superfície. Na verdade estes estados são localizados na vizinhança do plano  $\underline{n}$ .

Kalkstein e Soven <sup>(15)</sup> demonstraram que todas as distintas funções deste tipo são obtidas quando  $\vec{k}$  assume todos os possíveis valores em uma zona de Brillouin bi-dimensional correspondente ao arranjo de átomos no plano da superfície (ZBS).

O conjunto de funções definidas em (2.5) forma um conjunto completo. Se tivermos, por exemplo, um cristal perfeito onde as autofunções do hamiltoniano são estados de Bloch, estas podem ser obtidas das funções (2.5) por meio de uma combinação linear.

As autofunções podem ser escritas como:



$$|\vec{k}, k_z\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{-ik_z nd} |n\vec{k}\rangle \quad (2.6)$$

onde  $d$  é a distância entre planos adjacentes,  $N$  é o número de planos no cristal periódico que são paralelos ao plano de clivagem do cristal e  $k_z$  é a projeção do vetor de onda na direção normal à superfície.

As funções (2.5) formam uma base adequada ao estudo do cristal com uma ou duas superfícies.

O hamiltoniano do sistema pode ser reescrito em termos desta nova base de funções como:

$$H = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\vec{k}} \sum_{\nu, \mu} \{ |n\vec{k}\nu\rangle H_{\nu\mu}(n|\vec{k}) |n\vec{k}\mu\rangle + \sum_{n' \neq n} |n'\vec{k}\nu\rangle H_{\nu\mu}(n', n|\vec{k}) \langle n\vec{k}\mu| \quad (2.7)$$

$$\text{onde } H_{\nu\mu}(n|\vec{k}) = E_{\nu}(n) \delta_{\nu\mu} + \sum_{\vec{r}_n} e^{+i\vec{k} \cdot \vec{r}_n} V_{\nu\mu}(n\vec{r}_n, n\vec{0}) \quad (2.8)$$

$$\text{e } H_{\nu\mu}(n', n|\vec{k}) = \sum_{\vec{r}_{n'}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_{n'}} V_{\nu\mu}(n'\vec{r}_{n'}, n\vec{0}) \quad (2.9)$$

Na obtenção dessas expressões leva-se em conta que os estados com diferentes  $\vec{k}$  são ortogonais e que o potencial é periódico nas diversas camadas e, portanto, só depende da diferença dos vetores posições.

A soma em  $\vec{k}$  que aparece na expressão (2.7) é feita sobre todos os valores pertencentes à ZBS.

As matrizes do hamiltoniano, cujos elementos estão definidos nas expressões (2.8) e (2.9), são construídas com o auxílio do método de Slater e Koster <sup>(16)</sup>.

O método de Slater e Koster consiste essencialmente na parametrização do método desenvolvido por Bloch. <sup>(17)</sup> A idéia original, de Bloch, é obter as autofunções através de uma combinação linear de orbitais atômicas localizadas nos vários átomos do cristal. Os coeficientes da combinação linear

sendo dados pelos valores da onda plana nos pontos onde se localizam os átomos.

Devido as dificuldades operacionais do método de Bloch, Slater e Koster sugeriram um método alternativo através de um esquema de ajustamento de parâmetros de forma a reproduzir os resultados de bandas de energias obtidos por cálculos mais precisos como, por exemplo, o método de onda plana aumentada (OPA) ou onda plana ortogonalizada (OPO), ou mesmo ajustando dados experimentais.

Exemplifiquemos com o caso de uma única banda s.

Escrevamos as autofunções, ondas de Bloch, como uma combinação linear de funções de Wannier <sup>(18)</sup>:

$$|\vec{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_i} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} |\vec{R}_i\rangle \quad (2.10)$$

onde  $|\vec{R}_i\rangle$  são orbitais ortonormais de Wannier localizadas em torno do sítio  $\vec{R}_i$ .

Os autovalores de energia são dados por:

$$E(\vec{k}) = \langle \vec{k} | H | \vec{k} \rangle = \sum_{\vec{R}_i} \langle 0 | H | \vec{R}_i \rangle e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} \quad (2.11)$$

Por outro lado, pode-se obter os autovalores através da expansão de Fourier da forma

$$E(\vec{k}) = \sum_{\vec{R}_i} E(\vec{R}_i) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} \quad (2.12)$$

onde os coeficientes da série de Fourier nos dá imediatamente as várias integrais  $\langle 0 | H | \vec{R}_i \rangle$ .

Se a série de Fourier é rapidamente convergente, é necessário um pequeno número de coeficientes de Fourier para determinar  $E(\vec{k})$ . Na prática é usual a utilização de poucos valores de  $\vec{k}$ , geralmente pontos de alta simetria, onde

métodos como OPA ou OPO podem ser facilmente aplicados.

#### II.4- Densidade Espectral de Estados

Como estamos interessados em conhecer a estrutura e letrônica do cristal e os efeitos determinados pela presença da superfície, o nosso objetivo é calcular a densidade espectral de estados. Esta quantidade é importante teoricamente devido à sua relação com os resultados obtidos pelas diversas espectroscopias existentes.

Definimos a densidade espectral de estados para uma dada orbital  $\underline{v}$  por:

$$\rho_v(n|\vec{k}, \omega) = \pi^{-1} \text{Im} \langle n\vec{k}v | G(\omega + i0^+) | n\vec{k}v \rangle \quad (2.13)$$

onde

$$G(z) \equiv \frac{1}{z-H} \quad (2.14)$$

é o operador de Green de uma partícula correspondente ao hamiltoniano (2.7).

A densidade espectral para a orbital  $|n\vec{k}v\rangle$  mede o 'espectro' energético desta orbital, como se ve facilmente.

Seja  $\{|E\alpha\rangle\}$  o conjunto ortonormal completo de autovetores de H, indicados pela energia E e por todos os outros números quânticos  $\alpha$  necessários para identificar completamente o estado. Então:

$$G(z) = \sum_{E, \alpha} \frac{|E\alpha\rangle\langle E\alpha|}{z-E} \quad (2.15)$$

e

$$\rho_v(n|\vec{k}, \omega) = \sum_{E, \alpha} |\langle E\alpha | n\vec{k}v \rangle|^2 \delta(\omega-E) \quad (2.16)$$

onde usamos a identidade bem conhecida <sup>(14)</sup>:

$$\frac{1}{x - i0^+} = \frac{1}{x} - i\pi\delta(x) \quad (2.17)$$

Da expressão (2.16) obtem-se imediatamente

$$\int \rho_{\nu}(n|\vec{k}, \omega) d\omega = \sum_{E, \alpha} |\langle E\alpha | n\vec{k}\nu \rangle|^2 = 1 \quad (2.18)$$

A densidade espectral total de estados é obtida fazendo uma soma sobre as diversas orbitais localizadas em uma célula primitiva da rede cristalina. Ou seja:

$$\rho(n|\vec{k}, \omega) = \sum_{\nu} \rho_{\nu}(n|\vec{k}, \omega) = -\pi^{-1} \text{Im tr } \underline{G}_{nn}(\vec{k}, \omega + i0^+) \quad (2.19)$$

onde  $\underline{G}_{nm}$  são matrizes de ordem  $N_0 \times N_0$  cujos elementos são definidos por

$$\{\underline{G}_{nm}(\vec{k}, \omega)\}_{\nu\mu} \equiv \langle n\vec{k}\nu | G(\omega) | m\vec{k}\mu \rangle \quad (2.20)$$

e tr indica o traço da matriz sobre o índice de orbital.

Tendo em vista (2.18) resulta a regra de soma

$$\int \rho(n|\vec{k}, \omega) d\omega = N_0 \quad (2.21)$$

A densidade local de estados no plano  $\underline{n}$  é obtida somando-se as densidades espectrais neste plano sobre todos os valores do vetor de onda bi-dimensional:

$$\rho(n|\omega) = \frac{1}{N_2} \sum_{\vec{k}} \rho(n|\vec{k}, \omega) \quad (2.22)$$

## II.5- Equação de Movimento - Método de Solução

Os elementos de matriz que aparecem na expressão da densidade espectral de estados são obtidos resolvendo-se a equação de movimento do operador de Green de uma partícula:

$$zG(z) = 1 + HG(z) \quad (2.23)$$

Esta equação, equação de Dyson, pode ser resolvida usando-se um formalismo de matriz transferência desde que se possa impor certas condições.

Suponhamos que se considere efeitos de relaxação e/ou reconstrução nos planos próximos à superfície. Neste caso as matrizes definidas nas expressões (2.8) e (2.9) satisfazem as seguintes condições:

$$H_{\nu\mu}(n|\vec{k}) = H_{\nu\mu}(\nu|\vec{k}) \quad (2.24)$$

e

$$H_{\nu\mu}(n',n|\vec{k}) = H_{\nu\mu}(n'-n,\nu|\vec{k}) \quad (2.25)$$

para  $n, n' > N$  onde  $N$  é o número de camadas nas quais se verificam os efeitos de relaxação e/ou reconstrução.

Os parâmetros de Slater-Koster utilizados na construção das matrizes  $H(\nu|\vec{k})$  e  $H(n,\nu|\vec{k})$  são obtidos ajustando-se os autovalores do hamiltoniano AEFL aos valores obtidos em um cálculo de bandas para pontos de alta simetria.

Como exemplo ilustrativo do método de matriz transferência, suponhamos que se queira determinar a densidade espectral de estados na superfície.

Considerando somente interações de curto alcance, apenas ocorre acoplamento entre cada plano e seus dois planos vizinhos mais próximos. Esta restrição é importante porque determina a ordem da equação matricial para a matriz transferência. Pode-se, contudo, levar em conta interações com outros planos, fixando a ordem da equação matricial, através da introdução de uma base de átomos, conforme tratado na seção 2 deste capítulo. Isto tem o inconveniente de multiplicar por  $M$  (número de átomos da base) a ordem das matrizes.

Da equação de Dyson obtem-se o seguinte conjunto infinito de equações acopladas:

$$\begin{aligned}
 \{\omega \underline{1} - \underline{H}(0|\vec{k})\} \underline{G}_{00} &= \underline{1} + \underline{H}(0,1|\vec{k}) \underline{G}_{10} \\
 \{\omega \underline{1} - \underline{H}(1|\vec{k})\} \underline{G}_{10} &= \underline{H}(1,0|\vec{k}) \underline{G}_{00} + \underline{H}(1,2|\vec{k}) \underline{G}_{20} \\
 &\vdots \\
 \{\omega \underline{1} - \underline{H}(N|\vec{k})\} \underline{G}_{N0} &= \underline{H}(N,N-1|\vec{k}) \underline{G}_{N-10} + \underline{H}(N,N+1|\vec{k}) \underline{G}_{N+10} \\
 \{\omega \underline{1} - \underline{H}(n|\vec{k})\} \underline{G}_{n0} &= \underline{H}(n,n-1|\vec{k}) \underline{G}_{n-10} + \underline{H}(n,n+1|\vec{k}) \underline{G}_{n+10}
 \end{aligned} \tag{2-26}$$

para  $n > N$ .

Nas expressões acima está implícita a dependência com o vetor de onda  $\vec{k}$  e com a energia das matrizes  $\underline{G}_{m0}$ .  $\underline{1}$  é a matriz identidade de dimensões  $N_0 \times N_0$ .

Definindo uma matriz transferência  $\underline{T}(\vec{k}, \omega)$  por:

$$\underline{G}_{n+10}(\vec{k}, \omega) = \underline{T}(\vec{k}, \omega) \underline{G}_{n0}(\vec{k}, \omega). \tag{2.27}$$

para  $n > N$

obtemos a seguinte equação quadrática para  $\underline{T}$ :

$$\underline{H}(-1, v|\vec{k}) \underline{T}^2 - \{\omega \underline{1} - \underline{H}(v|\vec{k})\} \underline{T} + \underline{H}(1, v|\vec{k}) = 0 \tag{2.28}$$

Resolvida esta equação pode-se determinar  $\underline{G}_{00}(\vec{k}, \omega)$  e, portanto, a densidade espectral na superfície.

A densidade espectral no plano abaixo da superfície é determinado conhecendo-se  $\underline{G}_{11}(\vec{k}, \omega)$ , que obedece o sistema de equações:

$$\begin{aligned}
 \{\omega \underline{1} - \underline{H}(0|\vec{k})\} \underline{G}_{01} &= \underline{H}(0,1|\vec{k}) \underline{G}_{11} \\
 \{\omega \underline{1} - \underline{H}(1|\vec{k})\} \underline{G}_{11} &= \underline{1} + \underline{H}(1,0|\vec{k}) \underline{G}_{01} + \underline{H}(1,2|\vec{k}) \underline{G}_{21} \\
 \{\omega \underline{1} - \underline{H}(2|\vec{k})\} \underline{G}_{21} &= \underline{H}(2,1|\vec{k}) \underline{G}_{11} + \underline{H}(2,3|\vec{k}) \underline{G}_{31} \\
 &\vdots \\
 \{\omega \underline{1} - \underline{H}(N|\vec{k})\} \underline{G}_{N1} &= \underline{H}(N,N-1|\vec{k}) \underline{G}_{N-1,1} + \underline{H}(N,N+1|\vec{k}) \underline{G}_{N+1,1} \\
 \{\omega \underline{1} - \underline{H}(n|\vec{k})\} \underline{G}_{n1} &= \underline{H}(n,n-1|\vec{k}) \underline{G}_{n-1,1} + \underline{H}(n,n+1|\vec{k}) \underline{G}_{n+1,1}
 \end{aligned} \tag{2.29}$$

para  $n > N$

Definindo-se uma matriz transferência  $\underline{S}(\vec{k}, \omega)$  por

$$\underline{G}_{n+1,1} = \underline{S}(\vec{k}, \omega) \underline{G}_{n1} \quad (2.30)$$

para  $n > N$ , é fácil mostrar que

$$\underline{T}(\vec{k}, \omega) \equiv \underline{S}(\vec{k}, \omega) \quad (2.31)$$

Esta conclusão contém toda a potencialidade do método, uma vez que é necessário apenas o conhecimento de uma matriz transferência para se obter imediatamente as densidades espectrais para todos os planos do cristal semi-infinito, em um fixo ponto da ZBS.

A função de Green  $\underline{G}_{11}$  pode ser obtida através da relação:

$$\underline{G}_{11} = \{ \underline{G}_{00}^{-1} - \underline{H}(1, v | \vec{k}) \{ \omega \underline{1} - \underline{H}(v | \vec{k}) \}^{-1} \underline{H}(-1, v | \vec{k}) \}^{-1} \quad (2.32)$$

Para calcular a densidade espectral quando  $n \rightarrow \infty$ , isto é, para um plano no interior do cristal onde o efeito de superfície não é sentido, é conveniente definir uma segunda matriz transferência  $\underline{T}_1(\vec{k}, \omega)$  por:

$$\underline{G}_{n-1, m} = \underline{T}_1(\vec{k}, \omega) \underline{G}_{nm} \quad (2.33)$$

onde  $n > m$ . Esta matriz satisfaz a equação

$$\underline{H}(1, v | \vec{k}) \underline{T}_1^2 + \{ \underline{H}(v | \vec{k}) - \omega \underline{1} \} \underline{T}_1 + \underline{H}(-1, v | \vec{k}) = 0 \quad (2.34)$$

Pode-se mostrar que

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \underline{G}_{nn} = \{ \omega \underline{1} - \underline{H}(v | \vec{k}) - \underline{H}(-1, v | \vec{k}) \underline{T}_1 - \underline{H}(1, v | \vec{k}) \underline{T}_1 \}^{-1} \quad (2.35)$$

Um aspecto importante é o fato do resultado ser exato para um cristal semi-infinito: fixado o hamiltoniano que descreve o sistema, nenhuma aproximação é feita na determinação das densidades espectrais.

Além disso o método sugere a possibilidade de um cálculo autoconsistente, o que tem se revelado importantíssimo pela pequena estabilidade dos estados de superfície em relação aos parâmetros de Slater-Koster utilizados (20). Dado que a matriz transferência é uma característica do cristal periódico, pode-se, obtida a matriz  $\underline{T}$ , introduzir efeitos de relaxação e ou reconstrução que regenerem a neutralidade de carga nos planos próximos à superfície do cristal.

A equação quadrática obedecida pela matriz transferência precisa ser resolvida iterativamente. Um dos problemas desta equação é, de uma forma genérica, a não comutatividade das matrizes que acoplam cada plano com seus planos vizinhos. Além disso, ressalvado casos especiais, estas matrizes são não hermitianas, o que dificulta bastante o cálculo.

A escolha da solução da equação quadrática obtida para a matriz  $\underline{T}$  satisfaz a condição de contorno

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} T(\vec{k}, \omega) = 0 \quad (2.36)$$

No apêndice A2 descrevemos o procedimento numérico para a determinação da matriz transferência.

No formalismo desenvolvido não é considerado orbitais não ortogonais. Estas podem, entretanto, serem introduzidas sem grandes dificuldades. Se as integrais de superposição são consideradas não nulas apenas em um entorno de vizinhos mais próximos, as equações (2.28) e (2.34) não se alteram. Pode-se mostrar, ver apêndice A1, que os polos e os 'branch cuts' de  $G_{nn}$  não são afetados, ocorrendo apenas uma pequena modificação nos resíduos e pesos espectrais. No apêndice A3 nós apresentamos um método para estudo de filmes finos, dentro do espírito do método de matriz transferência.



REFERÊNCIAS

- 1: E. A. Wood, J. Appl. Phys. 35,1306 (1964)
2. L. E. Murr, Thin Solid Films 4,389 (1969)
3. K. C. Pandey e J. C. Phillips, Phys. Rev. Lett. 32,1433 (1974)  
Solid State Commun. 14, 439 (1974), Phys. Rev. Lett. 34,1451  
(1975)
4. I. Alstrup e K. Johansen, Phys. Status Solidi 28,555 (1968)
5. G. Dresselhaus e M.S. Dresselhaus, Phys. Rev. 160, 649 (1967)
6. J. D. Joannopoulos e M.L. Cohen, Phys. Rev. B10,5075 (1974)
7. C. Calandra e G. Santoro, J. Phys. C8,L86 (1975)
8. F.M. Muller, Phys. Rev 153,659 (1967)
9. M.C. Desjonquères e F. Cyrot-Lackmann, J. Phys. F5,1368 (1975)
10. B. Laks e CET Gonçalves da Silva, J. Phys C10,L99 (1977)
11. C.M. Bertoni, O. Bisi, C. Calandra, F. Nizzoli, G. Santoro  
J. Phys. F6, L41 (1976)
12. E.T. Goodwin, Proc. Cambridge Phil. Soc. 35,232 (1939)
13. J. Koutecky, Phys. Rev. 108,13 (1957)
14. J. Koutecky, M. Tomasck, Phys. Rev 120,1212 (1960)
15. D. Kalstein e P. Soven, Surf. Sci. 26,85 (1971)
16. J.C. Slater e G.F. Koster, Phys. Rev. 94,1498 (1954)
17. F. Bloch, Z. Physik 52,555 (1928)
18. G. Wannier, Phys. Rev 52,153 (1937)
19. Veja-se, por exemplo, Merzbacher - Quantum Mechanics-  
Wiley International Edition- 2a. ed. - pág.85
20. D.G. Dempsey, L. Kleinman e E. Caruthers, Phys Rev B12,2932(1975)

### CAPÍTULO III

#### MODELO DE DUAS BANDAS

Vamos investigar a aplicabilidade do método da matriz transferência na determinação da eletrônica de um metal de transição em presença de uma superfície.

Consideremos um modelo teórico de duas bandas, que guardem algumas características de um metal de transição, em cristal semi-infinito de estrutura cúbica simples, no qual a superfície do cristal é a face (100) do cubo.

Em cada átomo do cristal é suposto centradas duas orbitais ortogonais. Supomos ainda que a integral de superposição seja não nula apenas entre primeiros vizinhos, o que implica em que cada plano do cristal esteja acoplado apenas com seus dois planos adjacentes. As orbitais centradas em cada sítio da rede cristalina são tais que simulem um metal de transição, ou seja, temos uma orbital derivada de uma banda de estados larga, tipo s, e a outra orbital derivada de uma banda de estados estreita, tipo d.

A integral de superposição d-d entre primeiros vizinhos é suposta pequena e, como foi mostrado por Heine <sup>(1)</sup>, uma fração considerável da largura da banda d é devida à hibridização com a banda s.

Para calcular a densidade espectral de estados eletrônicos nos diversos planos paralelos à superfície (100) supomos, inicialmente, que não exista nenhuma espécie de relaxação e/ou reconstrução próximas à superfície.

Representando por  $V_{ss}$ ,  $V_{dd}$  e  $V_{sd}$  as integrais de superposição das orbitais s e d e por  $E_s$  e  $E_d$  as energias das

orbitais s e d dos átomos isolados e usando os vetores primitivos convencionais de uma rede quadrada, obtemos imediatamente das equações (2.8) e (2.9):

$$H(0|\vec{k}) = H(1|\vec{k}) = H(v|\vec{k}) = \begin{vmatrix} E_s + 4\gamma(\vec{k})V_{ss} & 4\gamma(\vec{k})V_{sd} \\ 4\gamma(\vec{k})V_{sd} & E_d + 4\gamma(\vec{k})V_{dd} \end{vmatrix} \quad (3.1)$$

e

$$\begin{aligned} H(1,0|\vec{k}) = H(0,1|\vec{k}) = H(1,v|\vec{k}) = H(-1,v|\vec{k}) = \\ = \begin{vmatrix} V_{ss} & V_{sd} \\ V_{sd} & V_{dd} \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (3.2)$$

onde

$$\gamma(\vec{k}) = \frac{1}{2} \{ \cos(k_x a) + \cos(k_y a) \} \quad (3.3)$$

$k_x$  e  $k_y$  são as componentes de  $\vec{k}$  e  $a$  é o parâmetro de rede.

O zero da energia é escolhido como a energia da orbital s de cada átomo isolado.

Os valores dos parâmetros de Slater-Koster considerados são:

$$E_s = 0. \quad E_d = 2 \cdot V_{ss}$$

$$V_{ss} = -1. \quad V_{dd} = 0.1V_{ss} \quad V_{sd} = 0.2V_{ss}$$

A figura III.1 mostra o resultado que se obtém para a densidade espectral de estados na superfície corresponden-

tes a vários pontos da zona de Brillouin quadrada. Os valores de  $\gamma(\vec{k})$  são: (a)  $\gamma=1$  (centro da ZBS), (b)  $\gamma=0.5$ , (c)  $\gamma=0$ . (ponto X), (d)  $\gamma=-1$  (ponto M-canto da ZBS).

A escolha feita dos parâmetros de Slater-Koster é tal que o efeito da hibridização s-d é significativo para pontos da zona de Brillouin próximos do centro da zona. Pode-se observar facilmente da figura que, nestes pontos, uma fração considerável da largura da banda d é devido à hibridização. Consequentemente ao aumento da largura da banda d, observado quando consideramos pontos da ZBS mais próximos do ponto  $\Gamma$ , ocorre um decréscimo do peso espectral da banda tipo d. Nota-se também a pequena dispersão dos estados d em contraposição ao que ocorre com os estados s.

Na ausência de efeitos de relaxação e/ou reconstrução não é observado, neste modelo teórico de duas bandas, a existência de estados de superfície.

As curvas das densidades espectrais de estado, apresentadas na figura III.1, obedecem a regra de soma:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho(0|\vec{k}, \omega) d\omega = 2 \quad (3.4)$$

o que garante que não se perdeu nenhum estado no cálculo.

Na figura III.2 mostramos a densidade local de estados na superfície obtida somando-se sobre 382 pontos da zona de Brillouin (ZBS). Observa-se a inexistência de singularidades de Van Hove do tipo  $M_1$  e  $M_2$ <sup>(2)</sup>, típicas da densidade local do cristal periódico. Este resultado já é bastante conhecido<sup>(3,4)</sup>.

A densidade espectral quando  $n \rightarrow \infty$  apresenta singularidades do tipo  $(\omega - E)^{-1/2}$  e  $(E - \omega)^{-1/2}$  o que torna muito lenta a convergência da densidade local e faz com que seja bastante di-

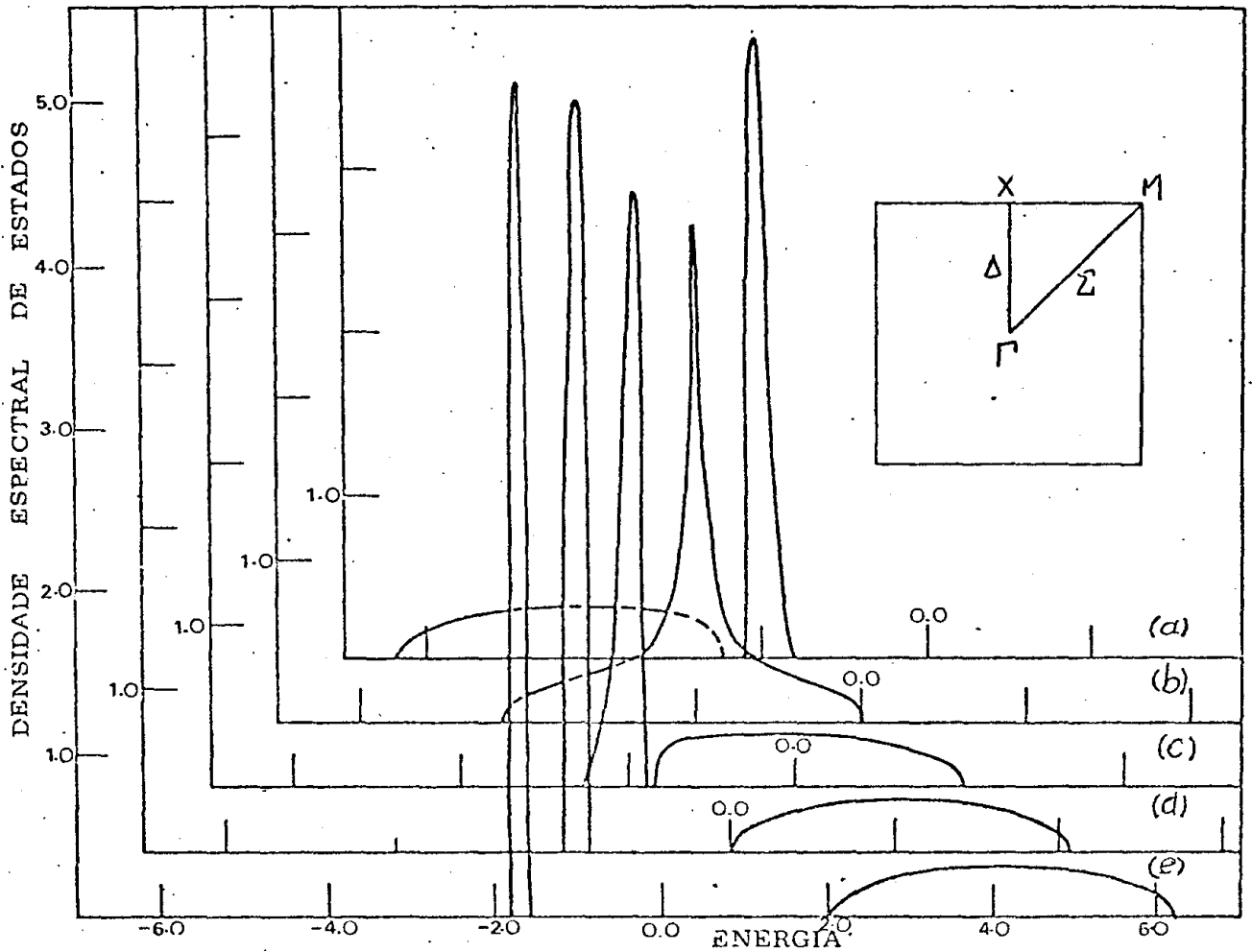


Figura III.1

Densidade espectral de estados eletrônicos para a superfície (100) do modelo cúbico de um metal de transição, sem relaxação. Os valores de  $\gamma(\vec{k})$  são: (a)  $\gamma=1$ . (ponto  $\Gamma$ ); (b)  $\gamma=0.5$ ; (c)  $\gamma=0.0$  (ponto X); (d)  $\gamma=-0.5$ ; (e)  $\gamma=-1.0$  (ponto M)

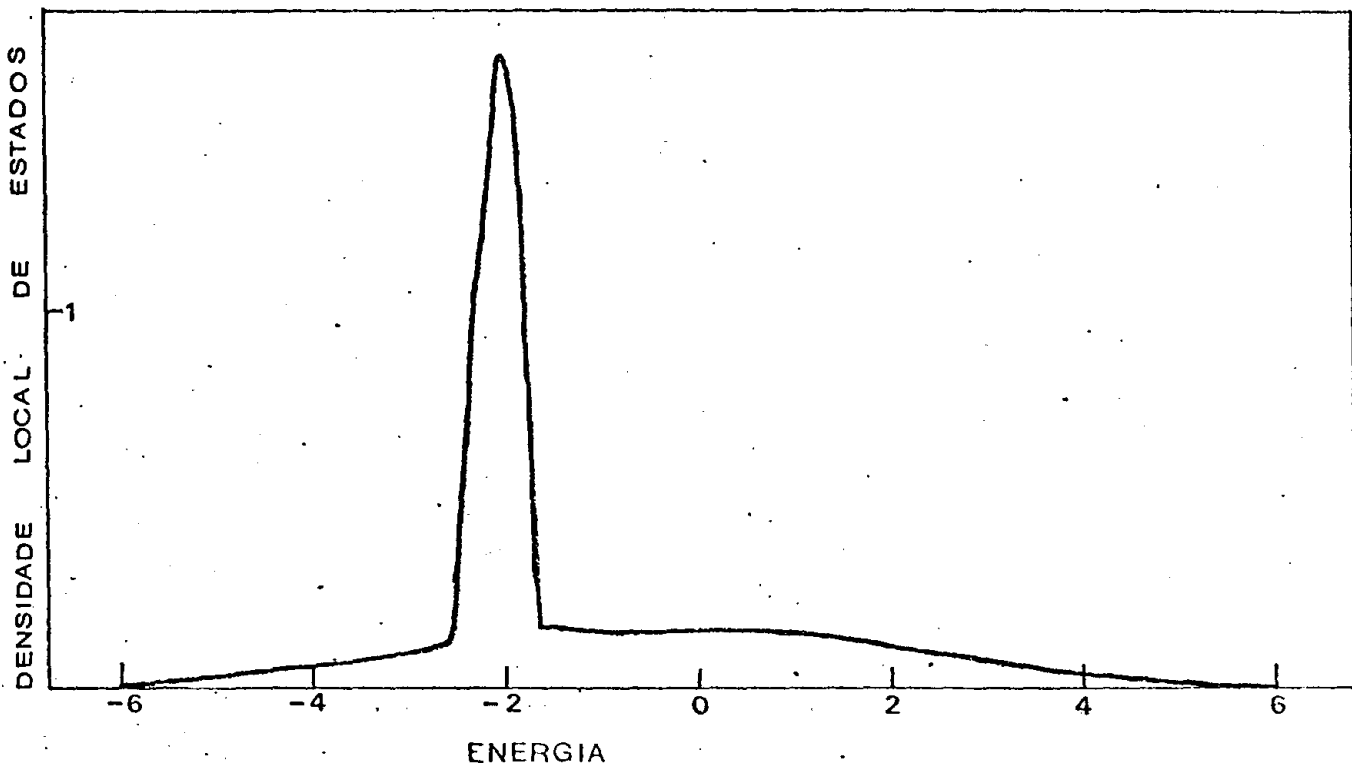


Figura III.2

Densidade local de estados eletrônicos para a superfície (100) do cristal cúbico de um metal de transição sem efeitos de relaxação.

fácil a obtenção, por métodos numéricos, das singularidades de Van Hove.

Analisaremos agora as modificações que podem ocorrer na estrutura eletrônica próxima à superfície do cristal devido à efeitos de relaxação.

Supomos que a presença da superfície não altera a estrutura cristalina, isto é, não ocorra reconstrução na superfície, mas apenas determine uma redistribuição de cargas na superfície e entre os dois primeiros planos. Desta forma vamos examinar o aparecimento de singularidades do tipo delta na densidade espectral de estados quando levamos em conta os efeitos de relaxação. Estas funções deltas caracterizam estados localizados de superfície, o que pode ser constatado pelo decréscimo do peso espectral à medida que consideramos planos para dentro do cristal.

Dado o tipo de redistribuição de cargas fixado, teremos, em relação ao cristal periódico, uma modificação dos parâmetros de Slater-Koster na superfície do cristal e dos parâmetros que relacionam os átomos da superfície com os átomos do plano imediatamente abaixo ( $n=0$  e  $n=1$ ).

Investigaremos a modificação da densidade de estados frente às seguintes alterações nos parâmetros de Slater-Koster:

- 1) deslocamento do nível atômico  $d$  com respeito ao nível  $s$
- 2) variação da integral de superposição  $d-d$  na superfície e entre átomos da superfície e do plano adjacente
- 3) variação da hibridização  $s-d$  na superfície e entre os átomos dos planos  $n=0$  e  $n=1$ .

Na figura III.3 mostramos o resultado que se obtém para a densidade espectral de estados na superfície utilizando-se

os mesmos parâmetros da figura III.1, exceto que, na superfície, o nível  $\underline{d}$  sofre um deslocamento de 30%, isto é,  $E_d = 1.4V_{SS}$ . Os valores de  $\gamma(\vec{k})$  são os mesmos da figura III.1.

Verificamos que a modificação do nível atômico das orbitais do tipo  $\underline{d}$  nos átomos situados no plano da superfície do cristal é suficiente para que se possa retirar estados do contínuo e, conseqüentemente, provocar o surgimento de estados localizados, funções deltas, em diversos pontos da zona de Brillouin. As funções deltas, indicadas no gráfico pelas linhas verticais, são compostas basicamente de estados  $\underline{d}$ , conforme se conclui pela diminuição do peso espectral da banda  $\underline{d}$ .

Estes estados localizados, que são propriamente denominados de estados de superfície, tem todo seu peso distribuído nos 3 ou 4 primeiros planos.

Dois aspectos são interessantes de serem ressaltados.

O primeiro diz respeito à energia dos estados de superfície: perto do centro da zona de Brillouin os estados localizados aparecem acima da banda, enquanto que, próximo aos cantos da zona, estão situados entre as duas sub-bandas. O outro aspecto diz respeito à influência da hibridização s-d na obtenção dos estados de superfície. Pode-se observar que, para pontos da ZBS próximos ao ponto M, onde o efeito de hibridização é pouco significativo, é possível obter-se estados de superfície. Isto parece indicar que, no caso dos parâmetros escolhidos para o cristal periódico, que os efeitos de relaxação que não incidam sobre a hibridização s-d são mais significativos na obtenção dos estados localizados. Realmente não se constata estados de superfícies provocados pela variação do parâmetro de hibridização s-d entre os dois primeiros planos



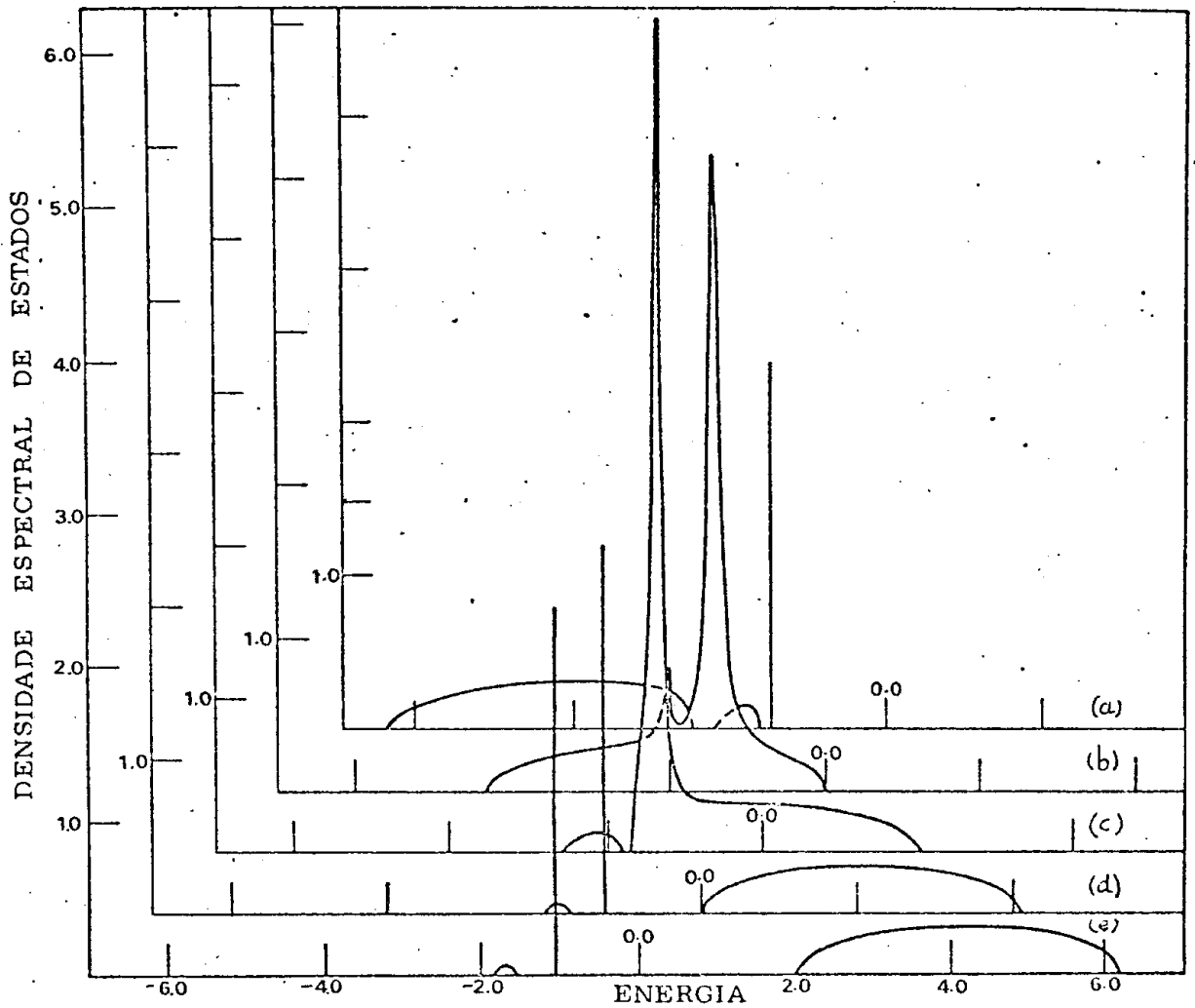


Figura III.3

Densidades espectrais de estados eletrônicos para a superfície (100) do modelo de metal de transição, com relaxação. O nível atômico das orbitais d na superfície é deslocado em relação ao seu valor no interior do cristal. Os valores de  $\gamma(\vec{k})$  são os mesmos da Figura III.1

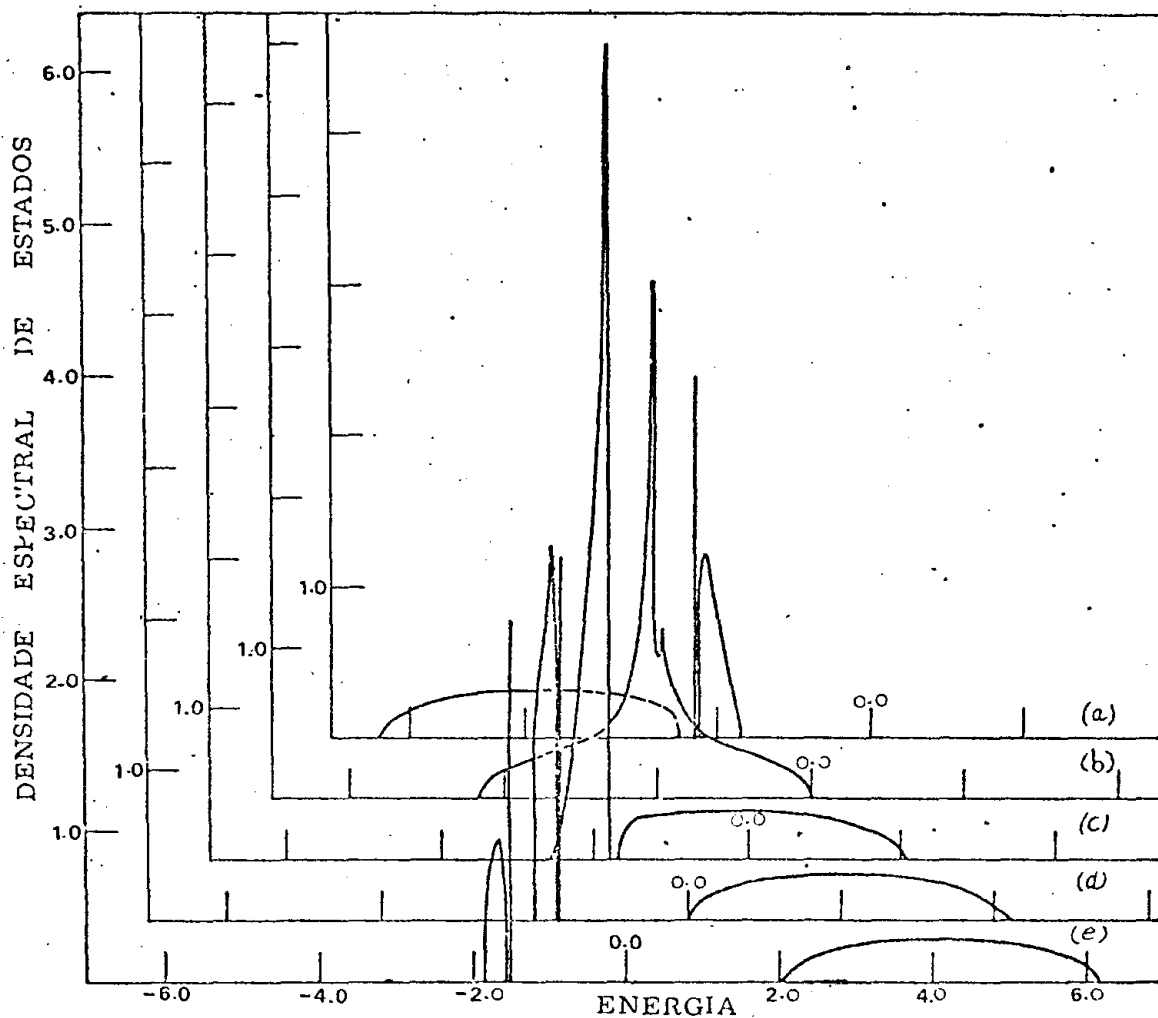


Figura III.4

Densidades espectrais de estados eletrônicos para a superfície (100) do modelo de metal de transição com relaxação. O valor da integral de superposição  $V_{dd}$  na superfície e entre os dois primeiros planos se encontra modificado em relação ao seu valor no cristal periódico. Os valores dos vetores de onda bi-dimensional são os mesmos da Figura III.1

do cristal. A estrutura que se observa na figura III.3, correspondente a  $\gamma=0.5$ , refere-se ao deslocamento do pico de ressonância devido a relaxação.

É necessário que haja uma variação de pelo menos 15% no valor de  $E_d$  para que se consiga retirar um estado do contínuo de estados. Este valor crítico, no entanto, está diretamente vinculado aos valores escolhidos dos parâmetros do modelo.

A figura III.5 mostra as densidades espectrais de estados no caso em que supomos que o efeito de relaxação esteja incorporado integralmente pela variação de 20% no parâmetro de interação direta d-d no plano da superfície e entre os dois primeiros planos do cristal. O resultado que se obtém através deste tipo de relaxação é semelhante ao mostrado na figura III.3. Como anteriormente, verificamos ser possível a obtenção de estados localizados de superfície, assim como estados de ressonância, para uma larga região da zona de Brillouin bi-dimensional. Algumas diferenças merecem comentários especiais. Verificamos, por exemplo, que os pontos da zona de Brillouin caracterizados por  $\gamma(\vec{k})=0.5$  apresentam um deslocamento do pico de ressonância no sentido contrário, em energia, ao resultado anterior. Outra variação é quanto a posição dos estados localizados que, neste caso, encontram-se sempre no gap de energia entre as duas sub-bandas. Pode-se concluir, então, que o tipo de relaxação tem como consequência não apenas a formação dos estados de superfície mas, também, influenciam de um modo determinístico a posição em energia desses estados.

Uma das potencialidades do método da matriz transferência consiste na facilidade que facilita a investigação da estrutura eletrônica para os planos abaixo da superfície.

A densidade espectral para pontos do espaço recíproco com  $\gamma=0.5$  é mostrada na figura III.5. Os valores dos parâmetros são os mesmos da figura III.1, isto é, sem considerarmos efeitos de relaxação. No segundo plano (linha pontilhada) a banda  $\underline{d}$  se localiza perto do mínimo local da banda  $\underline{s}$ , suposta não hibridizada. No terceiro plano (linha cheia) a banda  $\underline{d}$  está localizada perto do máximo local da banda  $\underline{s}$ . Este fato determina um estreitamento do pico dos estados devido à hibridização. As oscilações na densidade de estados, o número de mínimos relativos aumenta com o acréscimo de  $\underline{n}$ , caracterizam a tendência à formação das singularidades unidimensionais que ocorrem nos limites das sub-bandas quando  $n \rightarrow \infty$ . A introdução de relaxação, conforme pode ser visto na figura III.6 para relaxação no nível atômico das orbitais  $\underline{d}$ , este quadro.

Somente modifica o peso dos estados  $\underline{d}$  que são levemente deslocados para energias mais altas.

No capítulo seguinte nós estenderemos o cálculo para um modelo realístico.

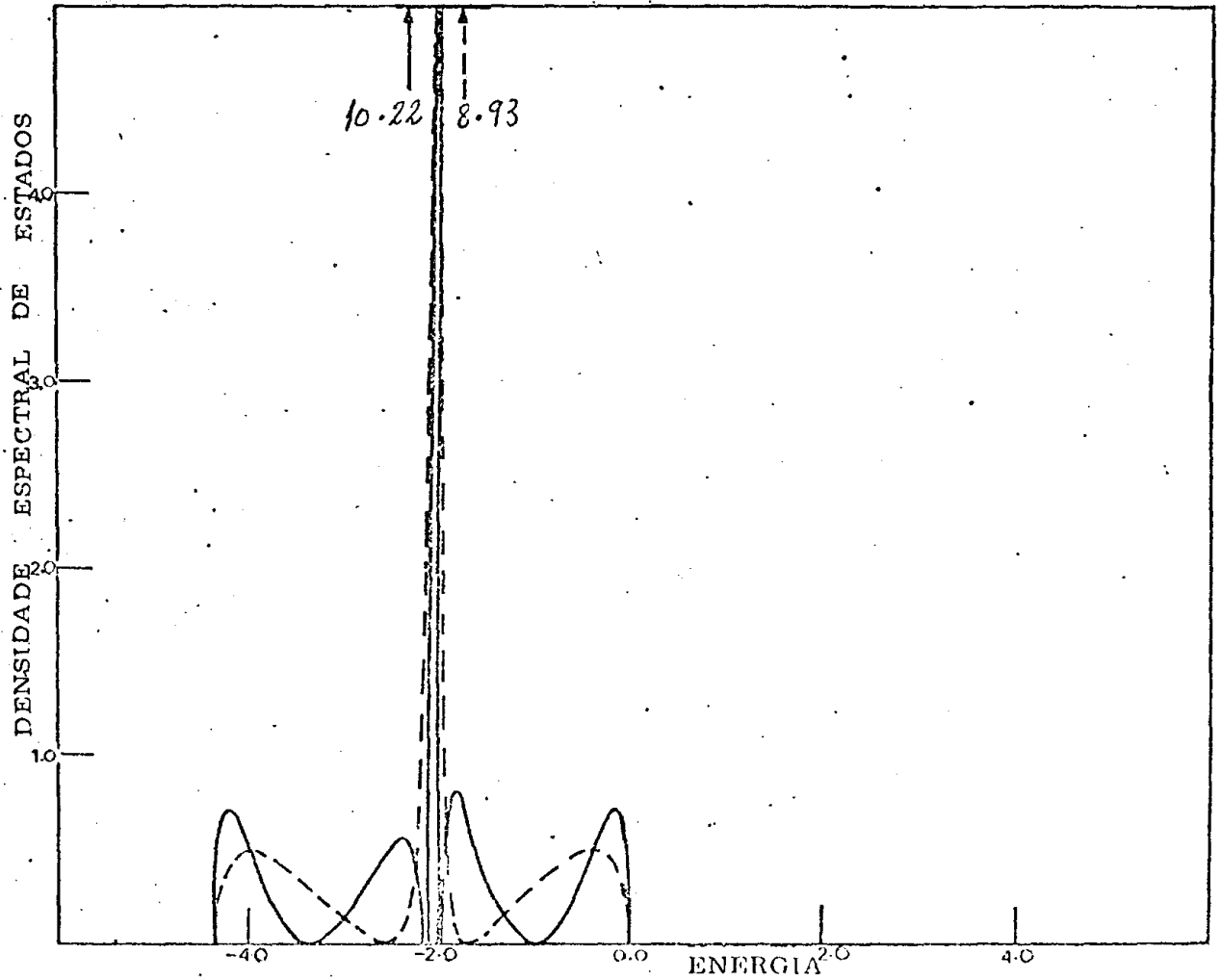


Figura III.5

Densidades espectrais de estados eletrônicos para os dois primeiros planos abaixo da superfície (100) do modelo de metal de transição para  $\gamma=0.5$  sem relaxação. A curva tracejada refere-se ao segundo plano cristalino (100).

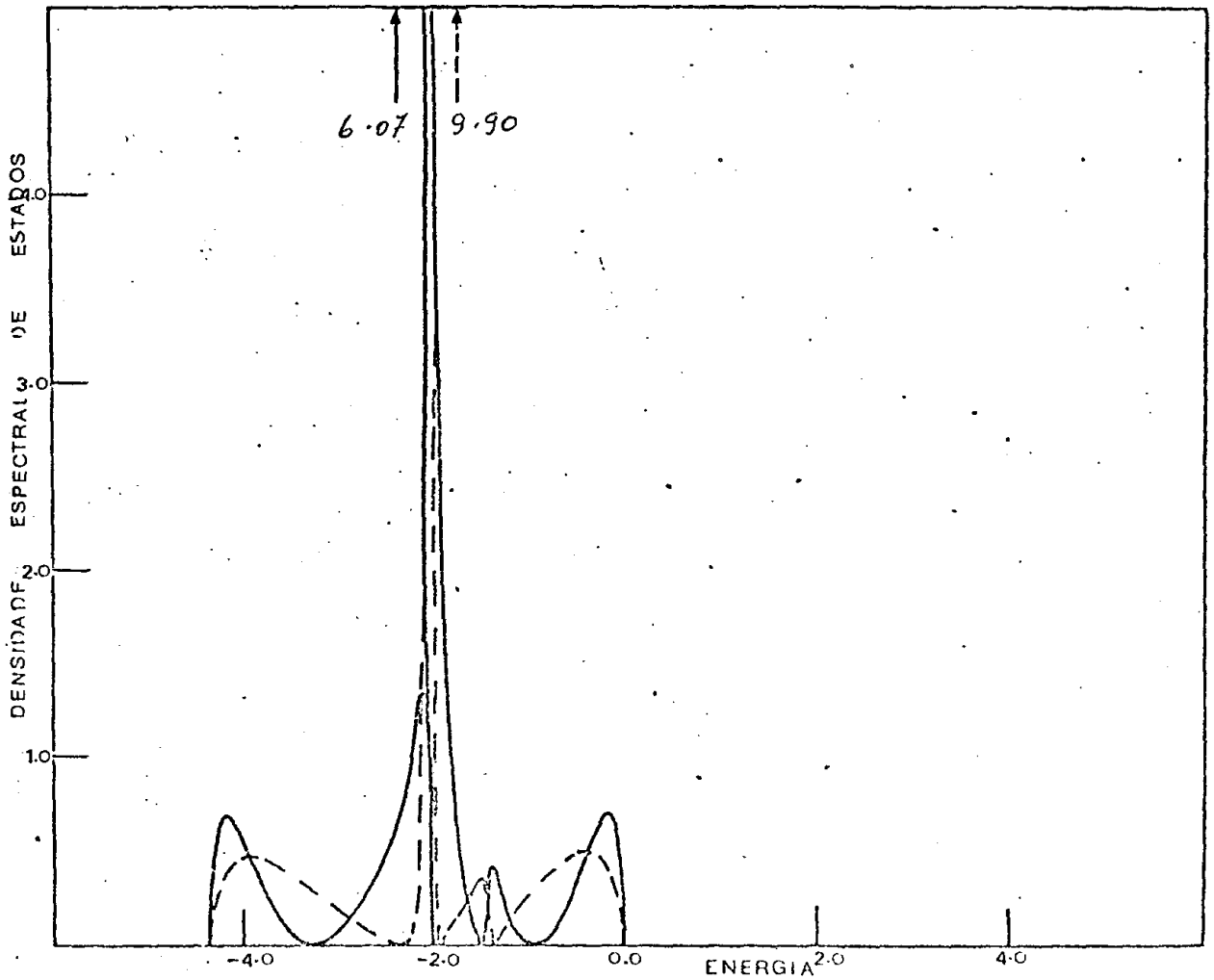


Figura III.6

Densidades espectrais de estados eletrônicos para o segundo plano (linha tracejada) e terceiro plano (linha cheia) para lelos à superfície (100) do modelo de metal de transição no caso em que o nível d na superfície encontra-se relaxado. O valor de  $\gamma = 0.5$  e a relaxação é a mesma da Figura III.3

REFERÊNCIAS

1. V Heine, Phys Rev 153,673 (1967)
2. Veja-se, por exemplo, Principles of the Theory of Solids  
Ziman (Cambridge University Press- 2a ed.) pág. 50
3. D Kalstein, P Soven, Surf Sci 26,85 (1971)
4. MC Desjonquères, F Cyrot-Latkmann, J Phys F5,1368 (1975)

## CAPÍTULO IV

### DENSIDADE ESPECTRAL DOS MONÓXIDOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

Os compostos que formam a série dos monóxidos de metais de transição tem sido objeto de intensos estudos teóricos e experimentais. Todos eles apresentam a mesma estrutura cristalina: cúbica de faces centradas com uma base bi-atômica formada por um átomo do metal e um átomo de Oxigênio, conforme mostra a figura IV.1. Suas propriedades físicas, no entanto, não seguem a mesma homogeneidade. No início da série (TiO e VO) nós encontramos um caráter metálico em contraste com o estado isolante dos monóxidos mais pesados (MnO, FeO, CoO, NiO). Além disso o caráter isolante não pode ser entendido dentro do esquema Bloch-Wilson. Portanto as propriedades eletrônicas dos óxidos de metais de transição 3d apresentam um problema interessante que tem sido abordado fundamentalmente quanto a localização ou não dos elétrons 3d. Um excelente resumo destes trabalhos foi feito por Adler <sup>(1)</sup>.

Em 1972, Mattheiss <sup>(2)</sup> fez um cálculo OPA, não relativístico, da estrutura de bandas não magnéticas desses monóxidos. A aplicabilidade da descrição dos estados eletrônicos, para esta série de compostos, através da aproximação de uma partícula é motivo de muitas discussões; entretanto, Koiller e Falicov <sup>(3)</sup> mostraram ser bastante razoável este tratamento para os compostos do início da série, isto é, os monóxidos de titânio e de vanádio. Recentemente Johansson <sup>(4)</sup> sugeriu que fosse feita uma extensão ao cálculo de Mattheiss.

Sem dúvida a determinação da estrutura de bandas de spin polarizados é mais apropriada aos óxidos isolantes, devido ao seu caráter magnético.



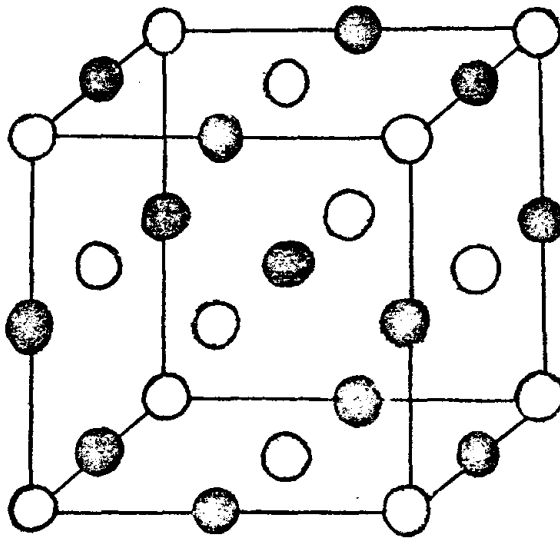


Figura IV.1

Estrutura cristalina dos monóxidos de metais de transição

Nos propomos neste capítulo estudar a estrutura eletrônica da superfície do  $TiO$  e  $V_0$  em que o plano de clivagem é (100), utilizando os resultados do cálculo de Mattheiss.

Como descrito no capítulo II, onde foi desenvolvido o método de cálculo, supomos o cristal como um conjunto de planos paralelos à superfície. Usando os parâmetros de Slater-Koster, obtidos por Mattheiss, podemos construir a matriz do hamiltoniano que acopla os átomos de um mesmo plano e as matrizes que acoplam os átomos de um plano com os átomos situados nos dois planos adjacentes.

Os parâmetros de Slater-Koster, reproduzidos na tabela I, foram obtidos ajustando-se os autovalores de um hamiltoniano AEFL aos 49 autovalores determinados por meio de um cálculo OPA em sete pontos de alta simetria da zona de Brillouin tri-dimensional.

O hamiltoniano foi construído através do método de Slater-Koster usando-se uma base de nove funções: as orbitais 3d do metal e quatro orbitais (2s e 2p) do oxigênio.

As integrais de superposição entre as orbitais metal-metal e oxigênio-oxigênio são supostas pequenas e, por isso, desconsideradas no hamiltoniano. Também não são levadas em conta as orbitais 4s e 4p do metal.

Em nosso cálculo ainda fazemos duas outras aproximações. A observação da estrutura de bandas do cristal perfeito mostra que as orbitais 2s do oxigênio podem ser excluídas, sem grande prejuízo, visto que esta banda é consideravelmente mais baixa em energia, mais de 1 Rydberg, que as bandas 3d do metal e 2p do oxigênio. Esta aproximação é sustentada além disso, segundo argumento de Mattheiss, pelo fato de se

Tabela I

Parâmetros de Slater-Koster

	TiO	VO
$E_p$	-0.0370	-0.0525
(pp $\sigma$ )	0.0179	0.0226
(pp $\pi$ )	-0.0044	-0.0048
$E_{xy}$	0.8173	0.7399
$L_{3z^2-r^2}$	0.7785	0.7083
(dd $\sigma$ )	-0.0569	-0.0511
(dd $\pi$ )	0.0294	0.0255
(dd $\delta$ )	-0.0047	-0.0033
(pd $\sigma$ )	-0.1235	-0.1215
(pd $\pi$ )	0.0566	0.0555

tratar de uma orbital ligante metal-oxigênio envolvendo não apenas as orbitais 2s do oxigênio mas, também, as orbitais 4s e 4p do metal, que igualmente foram excluídas do cálculo.

A segunda aproximação que iremos incluir é a suposição de que as orbitais utilizadas na construção do hamiltoniano sejam ortogonais. Isto implica na necessidade de corrigir-se os valores dos parâmetros de Mattheiss. No entanto, pode-se mostrar (ver apêndice A-1) que a alteração na densidade de estados, proveniente da não ortogonalização das orbitais é pequena.

Resumindo: vamos considerar que cada plano paralelo à superfície (100) forma uma rede bi-dimensional com dois átomos por célula primitiva. Cada uma dessas células contém oito orbitais: as cinco orbitais 3d do metal e as três orbitais 2p do oxigênio.

A célula primitiva é escolhida paralelamente ao plano da superfície e não se consideram efeitos de relaxação e reconstrução.

Na figura IV.2 nós mostramos esquematicamente a geometria do problema.

Os planos com  $n$  pares são deslocados de metade do parâmetro de rede ao longo da direção  $\langle 100 \rangle$  em relação aos planos com  $n$  ímpares.

Em cada plano definimos os vetores

$$\vec{t} = n_1 \vec{t}_1 + n_2 \vec{t}_2 \quad (4.1)$$

onde  $n_1$  e  $n_2$  são números inteiros e

$$\begin{aligned} \vec{t}_1 &= \frac{a}{\sqrt{2}} (1, 1) \\ \vec{t}_2 &= \frac{a}{\sqrt{2}} (1, -1) \end{aligned} \quad (4.2)$$

são vetores unitários definidos em relação aos eixos cúbicos no plano.

As orbitais de Wannier  $|n\vec{r}_n v\rangle$ , que aparecem na expressão (2.5) são centradas nos pontos  $\vec{r}_{nv}$  tal que

$$\vec{r}_{nv} = \vec{t} + \vec{r}_n + \vec{r}_v \quad (4.3)$$

onde  $\vec{t}$  é dado por (4.1)

$$\vec{r}_n = \begin{cases} \vec{0} & \text{para } n \text{ par} \\ \vec{r}_0 & \text{para } n \text{ ímpar} \end{cases} \quad (4.4)$$

e

$$\vec{r}_v = \begin{cases} \vec{0} & \text{para orbitais d} \\ \vec{r}_0 & \text{para orbitais p} \end{cases} \quad (4.5)$$

$\vec{r}_0 = \frac{a}{2} (1,0)$  é um vetor que define o deslocamento de um plano em relação aos planos adjacentes.

Uma vez caracterizada a geometria do problema, podemos, com a utilização dos dados da tabela I, calcular a densidade espectral dos estados eletrônicos.

Passaremos então a discutir os resultados que se obtem, atendo-nos aos pontos de alta simetria da zona de Brillouin quadrada.

Inicialmente vamos nos fixar no estudo do monóxido de titânio.

Na figura IV.3 mostramos a densidade espectral de estados eletrônicos do TiO em tres pontos da zona de Brillouin bi-dimensional para tres diferentes planos (100): o plano da superfície, o plano imediatamente abaixo e um plano, correspondente ao cristal periódico ( $n \rightarrow \infty$ ), no volume do material.

Os gráficos IV.3 (a),(b),(c) referem-se ao ponto  $\Gamma$ ,

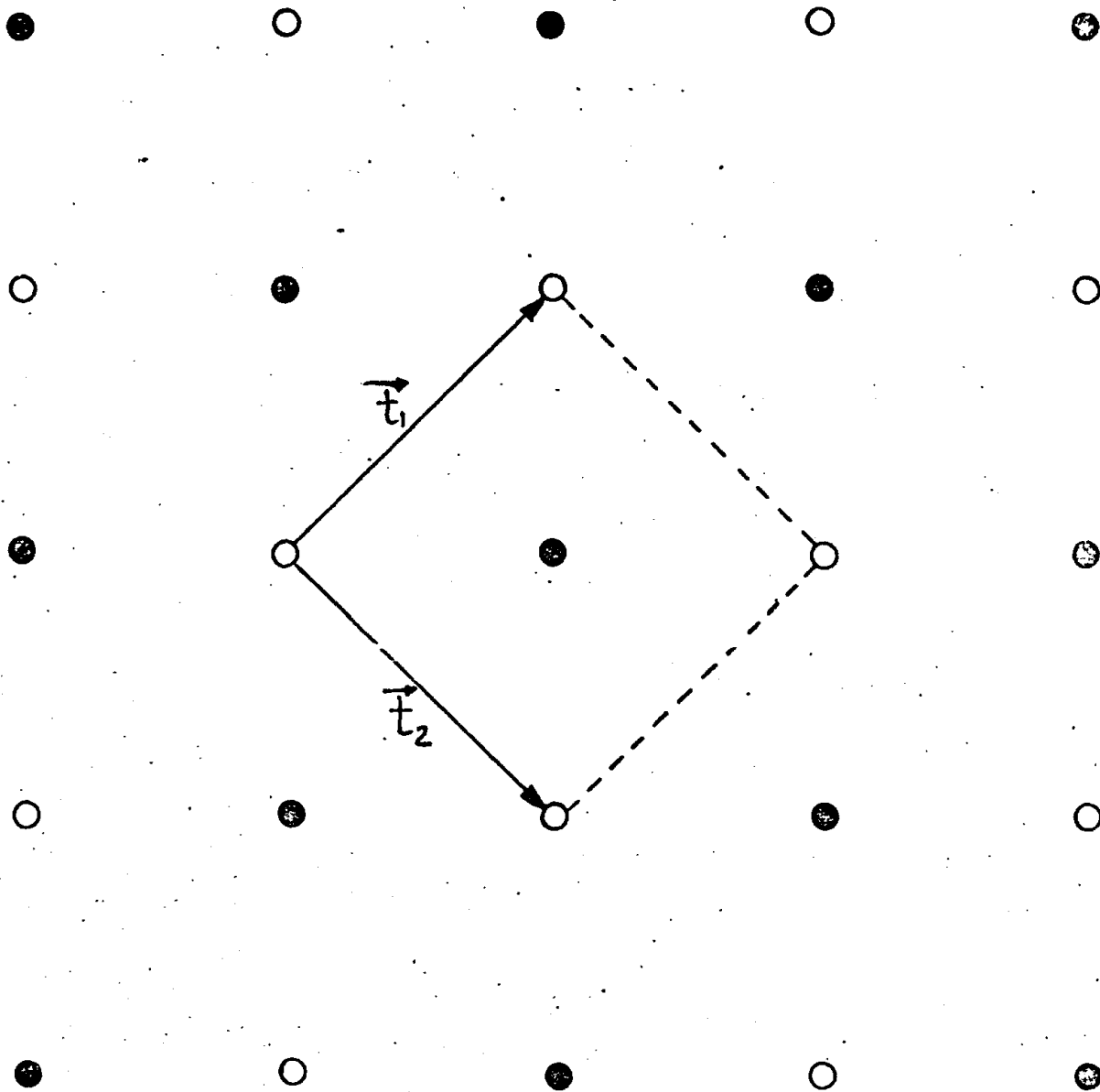


Figura IV.2

Estrutura do plano (100) do  $\text{TiO}$  (VO). Os círculos abertos representam os átomos de oxigênio e os fechados os átomos do metal. Os vetores primitivos estão representados.

nos do cristal. A densidade local no volume é obtida pela superposição de várias sub-bandas, cujos 'edges' são facilmente calculados por meio da diagonalização do hamiltoniano AEFL, que apresentam singularidades unidimensionais. Estas sub-bandas contribuem para a densidade com um peso que está relacionado com a fração do espaço dos  $k$  unidimensional envolvido com cada sub-banda. A introdução de um parâmetro, definido de forma a reproduzir as singularidades que aparecem na densidade espectral para o plano da superfície, permite a interpolação da densidade ao longo dos diversos planos cristalinos.

Este método pode ser interessante se tivermos interessados em verificar o efeito de um número bastante grande de sub-bandas sobre a densidade de estado, quando a aplicação do método da matriz transferência torna-se difícil devido ao tempo computacional envolvido.

A estrutura da banda d no segundo plano é bastante mais complexa do que a do plano da superfície. Observa-se que para energias em que tinha-se, na superfície, máximos relativos da densidade espectral, obtem-se mínimos no plano de baixo. Este comportamento é o equivalente às oscilações que aparecem na densidade espectral no caso do modelo de duas bandas, sendo imposto pela tendência à formação das singularidades unidimensionais. Como consequência tem-se um deslocamento do peso da densidade espectral no sentido das energias em que ocorre os 'edges' das diversas sub-bandas. A posição destas energias, bem como a densidade espectral no plano do volume, podem ser obtidas através das curvas de dispersão. Estas são obtidas facilmente através da diagonalização do hamiltoniano do cristal periódico. Na determinação da densidade de esta--

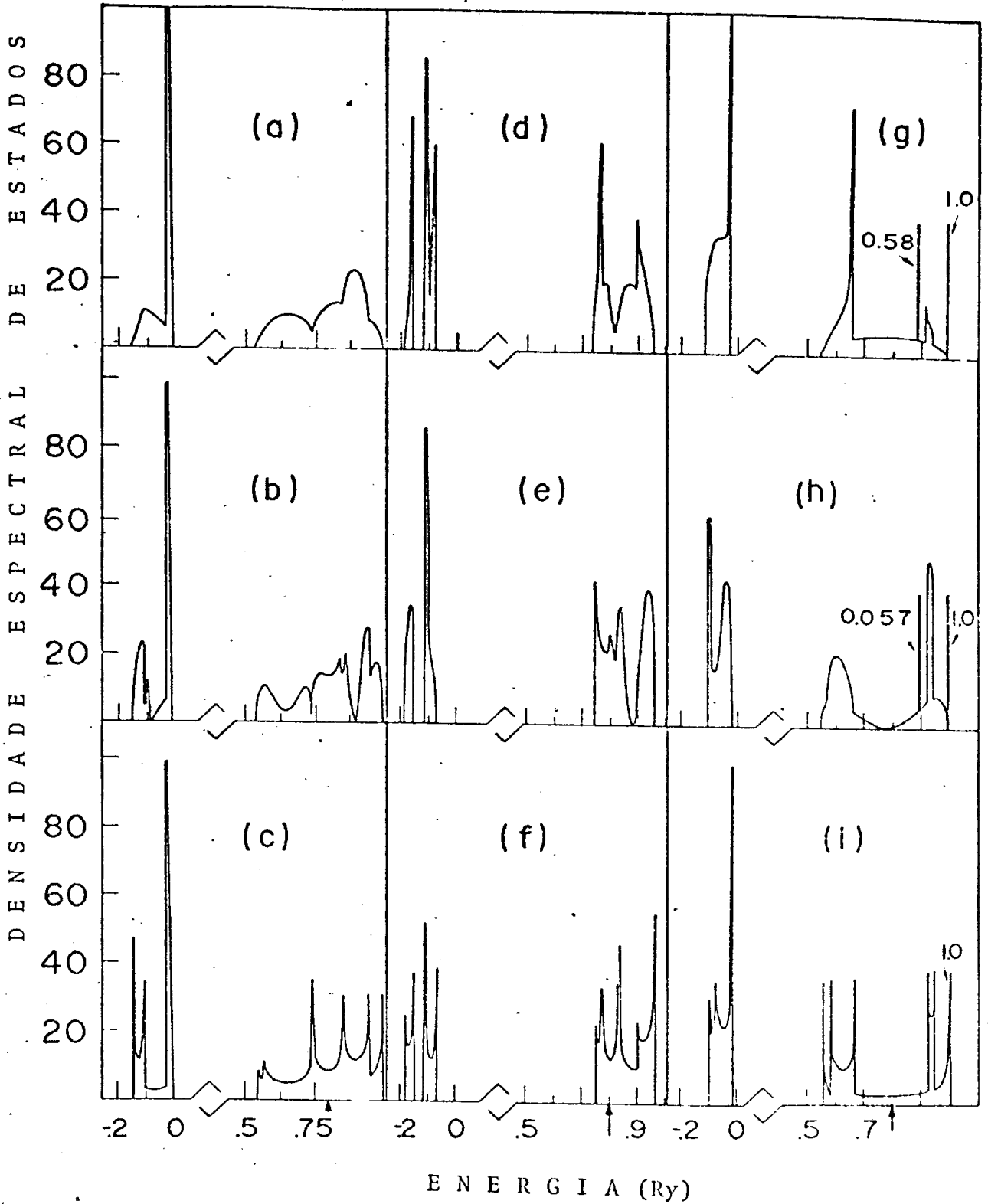


Figura IV.3.

Densidades espectrais para a superfície (100) do TiO nos pontos: (a) F ; (d) X e (g) M. Seguindo a vertical tem-se os resultados para o segundo plano e um plano no interior do cristal ( $n \rightarrow \infty$ ) correspondentes aos mesmos pontos da ZBS. As flechas indicam o nível de Fermi e estão assinalados os pesos dos estados localizados.



centro da zona de Brillouin, e mostram os resultados para os planos da superfície, do plano abaixo e do volume, respectivamente.

A região de energia mais baixa, na qual a densidade espectral é não nula, é dominada pela contribuição dos estados 2p do oxigênio. Os estados 3d do titânio predominam na região de mais alta energia do espectro. A existência do pi co observado no fundo da banda 2p é determinado pela pequena dispersão dos estados derivados das orbitais de simetria  $p_x$  e  $p_y$  do ligante ao longo da direção  $\langle 001 \rangle$ . Isto é mostrado na figura IV.4. Convém observar-se que a existência deste pico se mantém mesmo quando  $n \rightarrow \infty$ , isto é, quando se penetra dentro do cristal, o que caracteriza uma estrutura proveniente do cristal periódico, não se tratando, portanto, de uma ressonância induzida pela presença da superfície.

A banda 3d, no plano da superfície, apresenta algumas estruturas em que o aspecto mais notável é a ocorrência de singularidades de Van Hove do tipo raiz quadrada. Estas singularidades no plano no volume do material ( $n \rightarrow \infty$ ) mudam seu caráter, apresentando um comportamento que vai com o inverso da raiz quadrada. O desenvolvimento destas singularidades de Van Hove unidimensionais se dá de forma gradual na medida em que se considera a estrutura nos planos com  $n$  crescente, se completando totalmente apenas no limite  $n \rightarrow \infty$ . McFeely e Falicov (5) procuraram, em um recente estudo sobre o chumbo, explorar este fato. Eles introduziram um modelo fenomenológico para a densidade de estados em que a principal contribuição é a parametrização do desenvolvimento das singularidades de Van Hove para os diversos pla

dos, obviamente, nós não seguimos este procedimento uma vez que, como descrito no capítulo II, o conhecimento da matriz transferência nos fornece diretamente esta informação.

Ainda assim as curvas de dispersão revelam-se de grande utilidade na análise dos espectros calculados, além de nos fornecer as posições das singularidades de Van Hove, informação esta importante do ponto de vista do processo iterativo que determina a matriz transferência.

As singularidades unidimensionais aparecem nas energias em que é satisfeita a condição:

$$\frac{\partial \omega}{\partial k}(\vec{k}, k_2) = 0 \quad (4.6)$$

onde  $k_2$  é a componente do vetor de onda normal à superfície do cristal.

A figura IV.4 nos mostra as curvas de dispersão para o TiO correspondentes aos pontos (a)  $\Gamma$ , (b) X, (c) M da zona de Brillouin quadrada.

A densidade espectral de estados eletrônicos no ponto X é mostrada na figura IV.3 para os planos da superfície (d), plano abaixo da superfície (e) e plano no volume (f).

Nota-se a existência de um gap na densidade espectral dos estados 2p. Este gap é consequência da dispersão dos estados 2p do oxigênio no cristal periódico, não sendo originado pela presença da superfície do cristal. Relativamente ao ponto  $\Gamma$ , tem-se um estreitamento na largura de banda, predominantemente na banda d.

Não se observa a existência de estados de superfície nos dois pontos da zona de Brillouin analisados.

Os resultados mais interessantes do ponto de vista

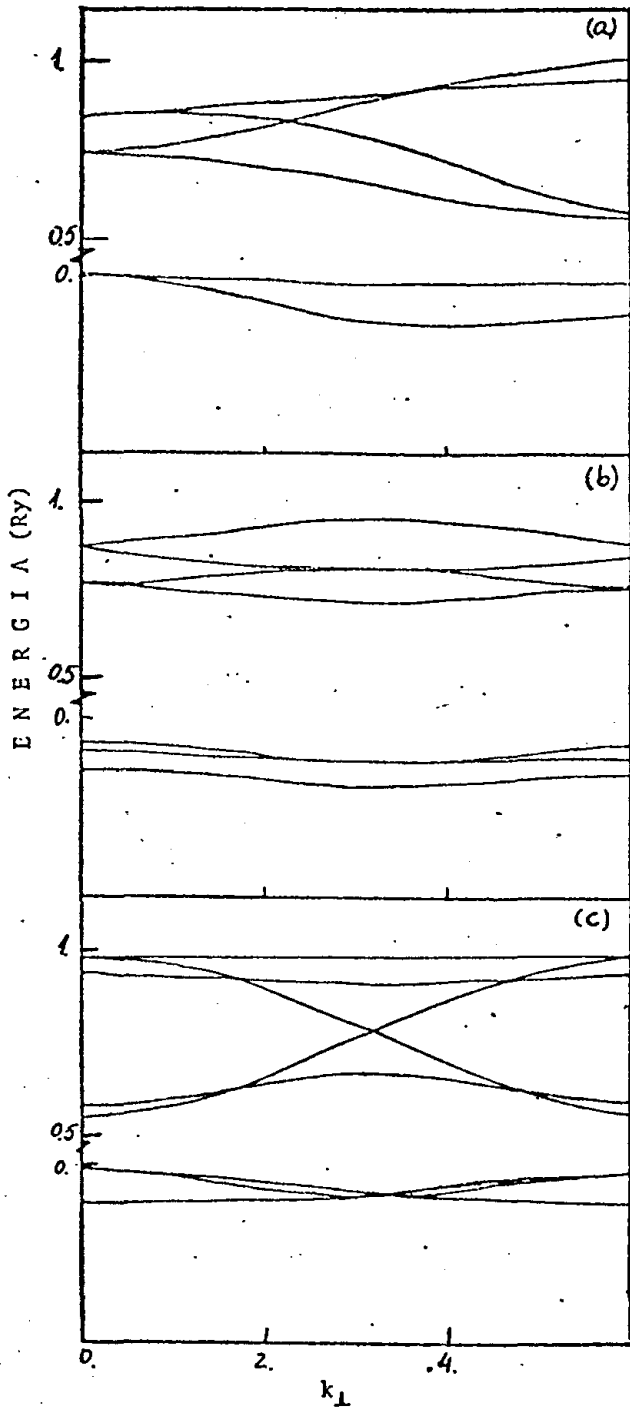


Figura IV.4

Curvas de dispersão do TiO para os tres pontos especiais da ZBS:

(a)  $\Gamma$  ; (b) X; (c) M

de estrutura estão concentrados no ponto M e são mostrados na figura IV.3 (g), (h), (i); como antes, referindo-se aos planos da superfície, plano imediatamente abaixo da superfície e plano no volume do cristal.

No plano da superfície, entre 0.55 Ry e 1.0 Ry, existe uma sub-banda larga e sem estrutura. Os estados desta sub-banda são devidos às orbitais de simetria xz e yz do metal que, neste ponto do espaço recíproco, se comportam como a banda s no modelo de duas bandas, pois para o presente hamiltoniano modelo elas se desacoplam das outras orbitais. As orbitais de simetria xy também se desacoplam das outras orbitais neste ponto. Neste caso, entretanto, o desacoplamento é completo. Consequentemente estas orbitais se comportam como estados atômicos, daí o aparecimento das funções deltas na densidade de estados em  $\omega = 1.0$  Ry. Cabe ressaltar que estes estados, ainda que altamente localizados (peso 1), não são estados de superfície. Na verdade é de se esperar que em um cálculo de bandas mais preciso, que envolvesse segundos vizinhos (o ajustamento dos parâmetros de Slater-Koster feito por Mattheiss desconsidera as interações metal-metal e ligante-ligante), estes estados atômicos não existam como tal e sim pertençam a um contínuo de estados com uma largura de banda bastante pequena. Em outras palavras, estes estados são essencialmente provenientes do modelo de hamiltoniano adotado.

Em  $\omega = 0.89$  Ry observa-se outra função delta correspondente a um estado intrínscico de superfície. Este estado está praticamente localizado nos dois primeiros planos do cristal (o peso espectral deste estado no segundo plano é da ordem de 10% do seu valor na superfície). Neste caso, contra

riamente ao modelo de duas bandas, a hibridização entre as orbitais do metal e do ligante assume uma importância fundamental na existência dos estados de superfície. Se não houvesse esta hibridização, não detectaríamos estes estados para a superfície (100) sem reconstrução.

Estes estados intrínsecos de superfície envolvem as orbitais de simetria  $e_g$  e  $p_z$ , persistindo como estado localizado ao longo da linha de simetria  $\Sigma$  em torno de 50% da distância que separa o ponto M do ponto  $\Gamma$ . Fora da linha de simetria, mas perto dela, estes estados localizados se transformam em ressonâncias.

A hibridização entre as orbitais do metal e do ligante também é responsável pela forte ressonância que aparece em  $\omega = -0.02$  Ry. Isto é enfatizado pela predominância das orbitais  $3z^2-r^2$  no peso espectral desta ressonância.

Cabe ainda analisar as singularidades que aparecem em  $\omega=0.66$  Ry e  $\omega=0.92$  Ry. Esta estrutura deve-se a um efeito de acoplamento das orbitais de simetria  $x^2-y^2$  e  $3z^2-r^2$ , mas centradas em átomos pertencentes a diferentes planos cristalinos. Resultado similar foi obtido por Yndurain e Joannopoulos (6) quando estudaram compostos heteropolares.

Na figura IV.5 estão graficados os valores análogos que se obtêm para a densidade espectral de estados eletrônicos no caso do VO.

Uma vez que não ocorre nenhuma modificação sensível, em relação aos espectros obtidos para o TiO, nos ateremos em comentar apenas algumas alterações verificadas.

Há um pequeno aumento da largura da banda 2p do oxigênio, enquanto que a banda 3d do metal é razoavelmente estreitada. O decréscimo no parâmetro de rede do VO, em relação ao

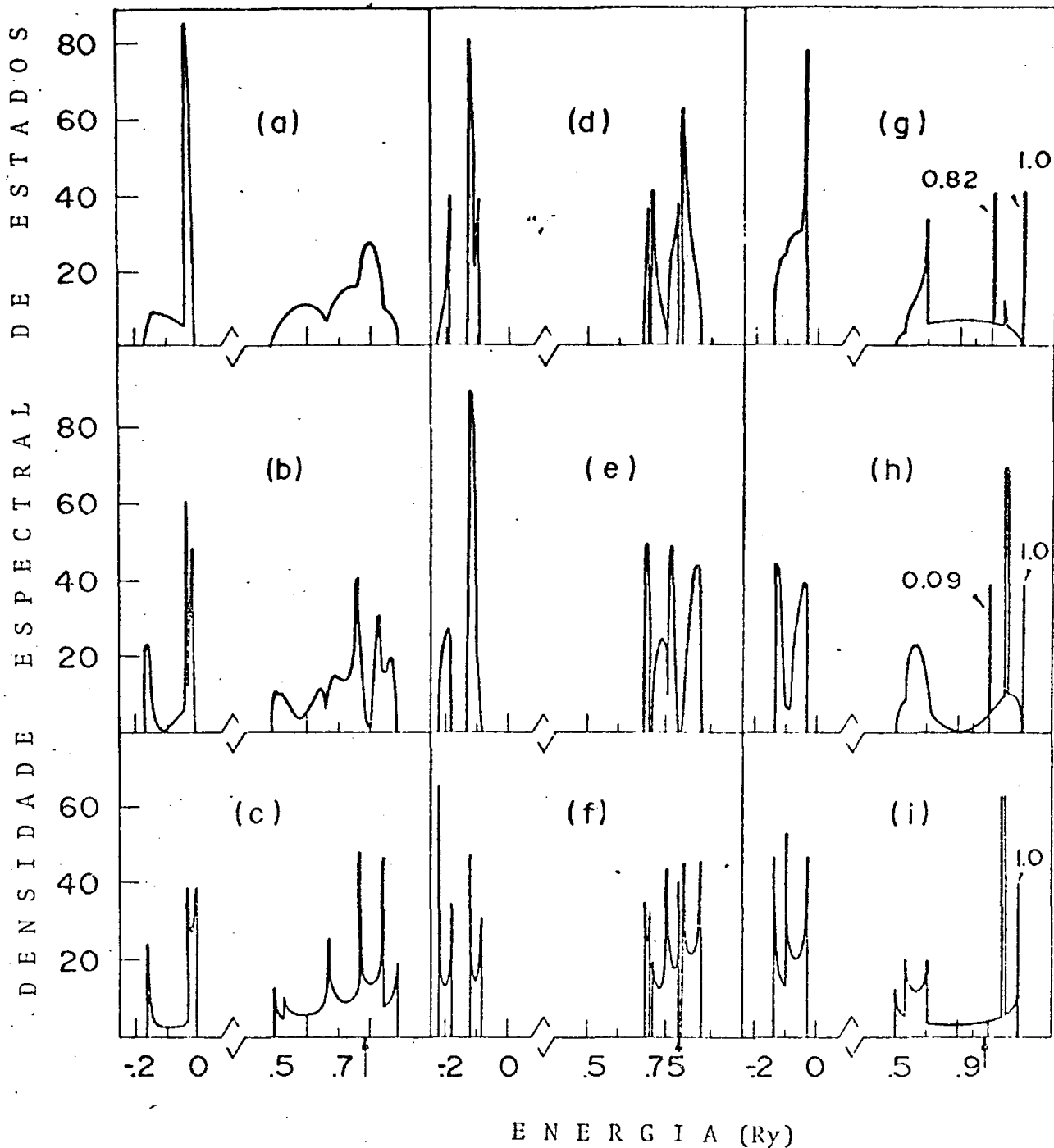


Figura IV.5

Densidades espectrais do VO para o plano da superfície (100), plano imediatamente abaixo e plano no volume do cristal, seguindo a ordem das linhas. Na sequência de colunas estão representados os resultados para os pontos  $\Gamma$ , X e M. As flêchas indicam a posição do nível de Fermi.

TiO, não é compensado pelo decréscimo do raio das orbitais d.

Isto faz com que as integrais  $dd\sigma$ ,  $dd\pi$  e  $dd\delta$  diminuam e conseqüentemente haja o estreitamento da banda d. As integrais  $pp\sigma$  e  $pp\pi$ , ao contrário, sofrem um aumento, o que contribui para o alargamento da banda p.

Outro aspecto interessante é o aparecimento, no ponto X, de outros gaps de energia além do verificado na banda 2p.

A largura desses gaps é bastante reduzida. A existência desses gaps absolutos podem provocar o aparecimento, num cálculo autoconsistente, de estados localizados também no ponto X.

Portanto os cálculos feitos predizem a existência para os monóxidos de Titânio e Vanádio de estados intrínsecos de superfície e ressonâncias em determinadas regiões da zona de Brillouin bi-dimensional correspondente à periodicidade dos planos (100). Estes estados ficam acima da energia de Fermi, indicada nas figuras IV.3 e IV.5 por uma flecha, e portanto detectáveis através de espectroscopia de emissão de elétrons.

Estes compostos são, contudo, difíceis de serem obtidos no seu estado puro, persistindo quase sempre um grande número de vacâncias (7). De certa forma isto desautoriza a busca de algum tipo de autoconsistência, importante no estudo da estabilidade dos estados de superfície, devido às dificuldades de comparações com dados experimentais que possam ser obtidos. Um ponto que parece ser importante é a introdução de um modelo que leve em conta interações com segundos vizinhos, que teria, contudo, o inconveniente de aumentar enormemente o número de parâmetros ajustáveis.

REFERÊNCIAS

1. D Adler, Solid State Phys. 21,1-113 (1968) (New York, Academic Press)
2. LF Mattheiss, Phys Rev B5,290 (1972)
3. B Koiler, LM Falicov, J Phys C7,299 (1974)
4. B Johansson, Phys Rev B15, 5890 (1977)
5. FR McFeely, LM Falicov, Solid State Commun. (1976)
6. F Yndurain, JD Joannopoulos, Phys Rev B11,2957 (1975)
7. JF Baumard, D Panis, AM Anthony, J Solid St. Chem. 20,43 (1977)



## CAPÍTULO V

### DENSIDADE ESPECTRAL DA SUPERFÍCIE (100) DO Fe

#### V.1- Introdução

Nos últimos anos tem-se estudado exaustivamente as superfícies, principalmente, as de baixa densidade dos metais de transição. O conhecimento da estrutura eletrônica destas superfícies tem merecido especial atenção, devido à sua importância em fenômenos físicos, tais como adsorção e catálise.

Neste capítulo fazemos um estudo da estrutura eletrônica da superfície (100) do Fe.

O Fe é um metal de transição com estrutura cúbica de corpo centrado. Como consideramos no modelo do hamiltoniano integrais de superposição até segundos vizinhos, cada plano do cristal, a partir do terceiro plano, está acoplado com seus quatro primeiros planos adjacentes. Isto determina uma equação matricial para a matriz transferência de quarta ordem.

Para reduzir a ordem desta equação, conforme analisamos no capítulo II, escolhemos uma célula unitária que contém dois átomos, ou seja, os átomos situados no vértice e no centro da célula cúbica convencional. Desta forma cada 'camada' atômica contém dois planos cristalinos.

Não consideramos qualquer efeito de reconstrução, de modo que a zona de Brillouin bi-dimensional é a mesma para todas as camadas. A primeira zona de Brillouin bi-dimensional para a superfície (100) é um quadrado de aresta  $\frac{2\pi}{a}$ , onde  $a$ , é o parâmetro de rede.

Investigamos a estrutura eletrônica para dois estados magnéticos distintos do Fe. Na seção V.2 mostramos a densidade espectral de estados para a superfície (100) do Fe para-

magnético em que se considera somente a banda 3d, desprezando-se então qualquer efeito de hibridização sd. Na seção **V.3** é estudado o Fe na fase ferromagnética. Neste caso utilizamos um modelo em que se considera hibridização spd até segundos vizinhos.

### V.2- Fase Paramagnética

Nós empregamos o método da matriz transferência para o cálculo da densidade espectral de estados do Fe, na fase paramagnética, na aproximação do elétron fortemente ligado para vários pontos da ZBS. O modelo do hamiltoniano utilizado para descrever o sistema é expandido em uma base de cinco funções 3d e leva em consideração interações até segundos vizinhos. Considerando uma célula unitária com dois átomos, centro e vértice da célula cúbica, teremos dez orbitais por célula.

As matrizes do hamiltoniano que acoplam átomos de uma mesma camada atômica e átomos de camadas adjacentes estão definidos nas expressões (2.8) e (2.9), respectivamente. Estas são construídas a partir da geometria do cristal considerando-se, apenas, integrais de dois centros. Os parâmetros de Slater-Koster utilizados foram determinados por Desjonquères e Cyrot-Lackmann <sup>(1,2)</sup> e são apresentados na tabela II. Estes valores foram obtidos ajustando-se os autovalores do hamiltoniano AEFL com interação até segundos vizinhos para um cristal periódico aos resultados do cálculo de bandas feito por Pettifor <sup>(3)</sup>. Para obter-se a largura de banda, 0.47 Ry, determinada por outros cálculos de bandas do Fe <sup>(4-6)</sup>, os parâmetros de Slater-Koster foram multiplicados por um fator de escala.

Tabela II

	I	II
$\bar{d}\sigma$	-0.07146	-0.02950
$dd\pi$	0.03384	0.01070
$dd\delta$	-0.00440	-0.00108

Parâmetros de Slater-Koster para o Fe  
Fase Paramagnética

O nível atômico das orbitais 3d é o mesmo para todas as simetrias devido desprezar-se efeitos do campo cristalino. Escolhe-se, então, este nível como referência para a medida da energia. A neutralidade de carga na superfície é regenerada pelo deslocamento do nível atômico das orbitais d, para a superfície, de 0.018 Ry. Este efeito de relaxação provoca o deslocamento dos estados no sentido de maior energia.

A figura V.1 mostra a densidade espectral dos estados eletrônicos da superfície em pontos da ZBS ao longo das direções de simetria  $\Sigma$  e  $\Delta$ . Iremos, agora, discutir os resultados obtidos.

No ponto  $\Gamma$ , figura V.1(a), não se observa a existência de estados de superfície. O único pico na densidade espectral ocorre em 0.08 Ry e se deve à estrutura eletrônica do cristal periódico. Isto pode ser facilmente constatado através das curvas de dispersão ( $\omega \times k$ ) para o ponto  $\Gamma$ . Entre as energias de 0.076 Ry e 0.086 Ry há uma maior concentração de estados com simetria  $\underline{3z^2-r^2}$ . As singularidades de Van Hove que aparecem em -0.106 Ry e 0.086 Ry são devidas ao fundo das sub-bandas  $\underline{t_{2g}}$  e ao topo da sub-banda  $\underline{3z^2-r^2}$ , respectivamente.

Os demais pontos da ZBS apresentam estados de superfície. Na figura V.1(c) temos a densidade espectral da superfície para o ponto M. Entre -0.21 Ry e 0.21 Ry existe uma banda larga sem estrutura proveniente das orbitais de simetria  $\underline{yz}$  e  $\underline{zx}$ . Este resultado é o equivalente ao analisado no capítulo III para a banda tipo s. Como era de se esperar, para os planos abaixo da superfície ocorre oscilações na den

sidade, o que caracteriza a tendência dos estados de procura rem se localizar nos limites da banda à medida que penetramos dentro do cristal. Isto é mostrado nas figuras V.2(a) e V.2(b) onde estão graficadas as densidades para os dois primeiros planos abaixo da superfície. As singularidades que a parecem em  $-0.04$  Ry e  $0.08$  Ry são resultado da mistura de orbitais xy e  $3z^2-r^2$  em planos diferentes. As orbitais  $x^2-y^2$  neste ponto da ZBS somente se misturam entre si, gerando uma sub-banda estreita entre  $0.086$  Ry e  $0.092$  Ry. O estado de superfície em  $0.11$  Ry é resultado da relaxação incorporada ao hamiltoniano para que se tenha neutralidade de carga na superfície, tendo todo o seu peso na superfície. A densidade espectral para o ponto médio na direção  $\Gamma$ -E-M, figura V.4 (b), mostra um estado localizado para  $0.02$  Ry que provem, predominantemente, das orbitais (yz) zx. Observa-se bastante mais estruturas do que as apresentadas pelos pontos  $\Gamma$  e M, devido a mistura total entre as orbitais 3d. As orbitais xy e yz se misturam no ponto X formando duas sub-bandas separadas por um gap entre  $0.0$  Ry e  $0.046$  Ry. A estrutura que observamos na densidade de estados, figura V.4(e), em  $0.046$ Ry se deve à contribuição desses estados. As outras orbitais 3d se misturam produzindo um estado localizado em  $-0.07$  Ry. Este estado, no plano da superfície, tem simetria  $e_g$  enquanto que no plano imediatamente abaixo a simetria é zx.

Todos os estados de superfície determinados decaem a pós tres planos.

Em resumo: o cálculo apresentado para o Fe na fase paramagnética em um modelo em que se considera apenas as orbitais 3d do metal mostra a existência de estados de superfí

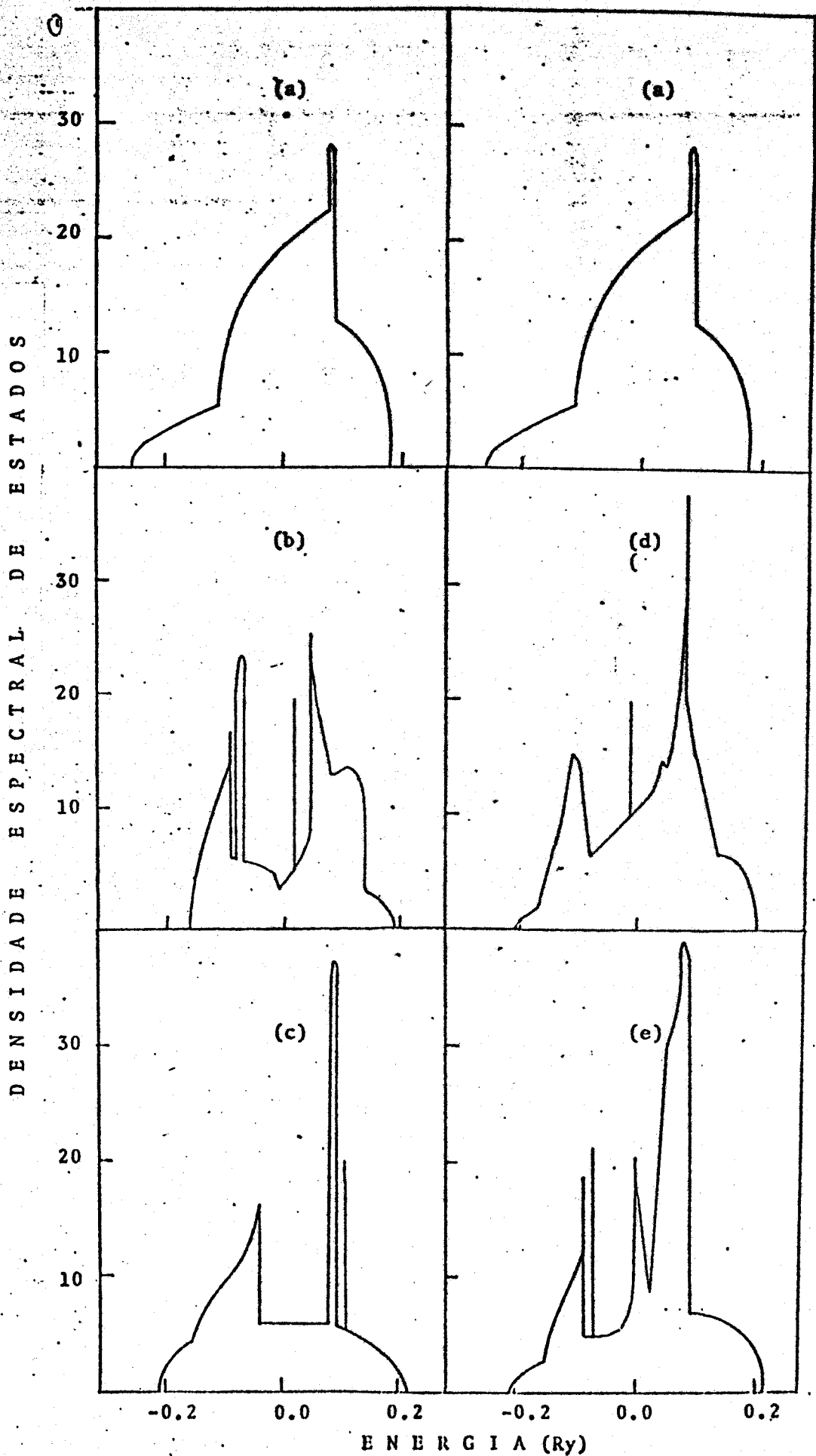


Figura V.1

Densidades espectrais para a superfície (100) do Fe na fase paramagnética nos pontos (a)Γ; (c)M; (e)X e pontos médios nas direções  $\Gamma$ (b),  $\Delta$ (d)

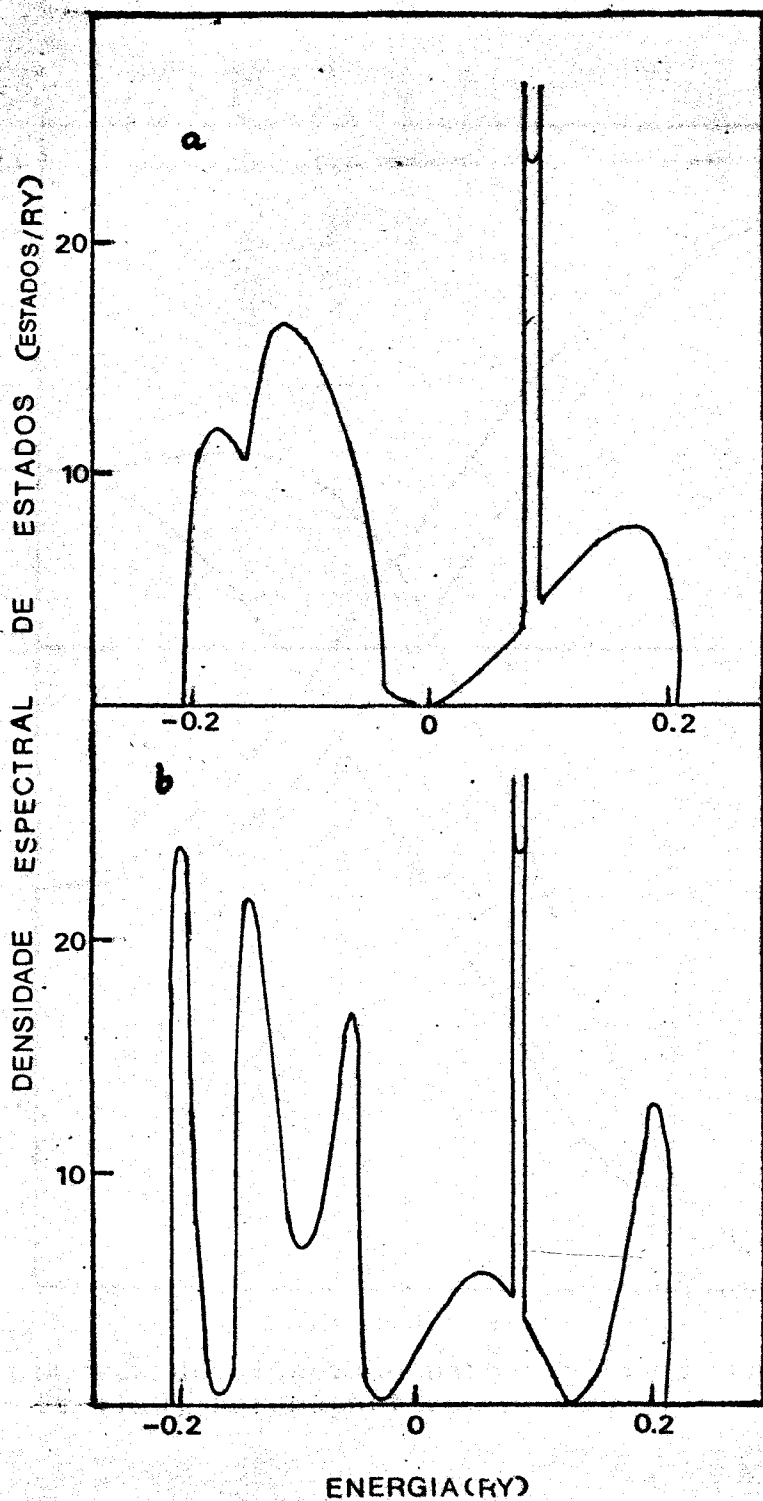


Figura V.2

Densidade espectral de estados do Fe, fase paramagnética, para o ponto M: (a) segundo plano; (b) terceiro plano. Plano de clivagem (100)

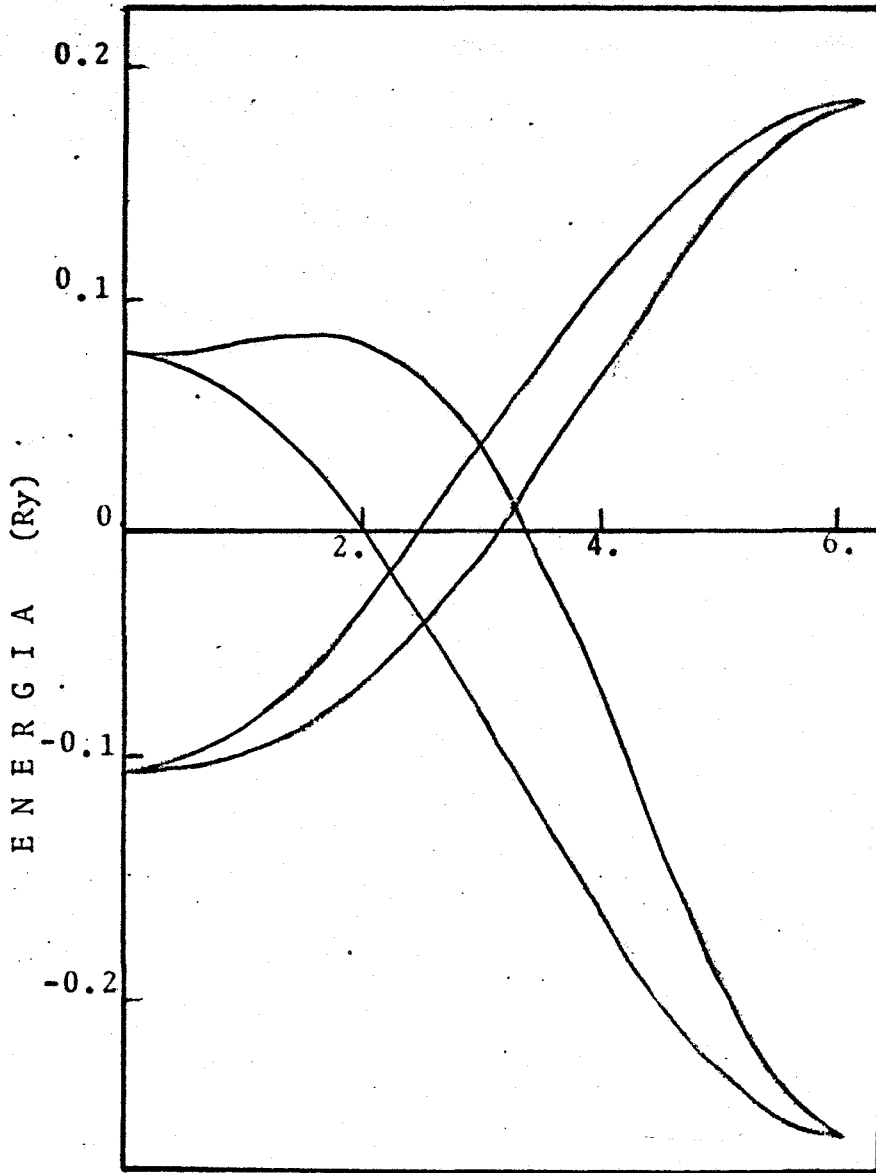


Figura V.3

Curvas de dispersão para o ponto  $\Gamma$  do Fe (100) paramagnético



cie localizados abaixo e acima da energia de Fermi (0.077 Ry).

O cálculo feito por Desjonquères e Cyrot-Lackmann utilizando o método de momentos (ver capítulo I) para a densidade local de estados da superfície (100) revela a existência de um estado de superfície no meio da banda d, não sendo possível observar-se estados acima do nível de Fermi. O nosso cálculo mostra que estes estados de superfície tem contribuição de larga fração da ZBS, contrariamente ao que esperavam Sturm e Feder.

Estes estudaram a superfície (100) do W <sup>(7)</sup> através de um cálculo relativístico e concluíram que o estado de superfície se devia à contribuições, predominantemente, das vizinhanças do ponto  $\Gamma$ .

### V.3- Fase Ferromagnética

Nesta seção faremos uma extensão ao estudo da superfície (100) do Fe para o caso ferromagnético.

Suporemos que o sistema seja descrito por um hamiltoniano AEFL em que se considera interações até segundos vizinhos.

Em cada átomo de Fe são centradas nove orbitais: uma orbital 4s, tres orbitais 4p e cinco orbitais 3d. Usando a célula unitária descrita na seção anterior, resulta para a matriz transferência uma matriz de  $18 \times 18$ .

As matrizes do hamiltoniano (2.8) e (2.9) são construídas; para cada direção de spin, a partir dos parâmetros de Slater-Koster e da geometria do cristal. Os parâmetros de Slater-Koster foram determinados por Dempsey, Kleinman e Caruthers <sup>(8)</sup> e estão indicados na talela III. Eles foram obtidos a partir do cálculo de bandas autoconsistente de Tawil e Callaway <sup>(9)</sup>, deslocado de -0.17 Ry de modo a fornecer o melhor valor da função trabalho <sup>(10)</sup>.

Tabela III

	MAJORITÁRIO (+)		MINORITÁRIO (+)	
	1	2	1	2
ss $\sigma$	-0.10101	-0.04284	-0.09243	-0.05054
pp $\sigma$	0.21556	0.18999	0.15854	0.12635
pp $\pi$	0.03480	-0.00246	-0.00785	-0.00943
dd $\sigma$	-0.05473	-0.02151	-0.05802	-0.02482
dd $\pi$	0.02366	0.00778	0.02779	0.00872
dd $\delta$	-0.00274	-0.00107	-0.00432	-0.00046
sp $\sigma$	-0.14142	-0.09613	-0.12972	-0.07586
sd $\sigma$	-0.07258	-0.02987	-0.07807	-0.02606
pd $\sigma$	0.10131	0.03738	0.09710	0.03397
pd $\pi$	-0.01443	-0.00324	-0.02183	-0.00514
E <sub>s</sub>	0.15975		0.21206	
E <sub>p</sub>	-0.62088		0.52314	
E <sub>d</sub>	-0.47178		-0.30622	

Parâmetros de Slater-Koster  
 Fe - fase ferromagnética

Efeitos de relaxação devido à clivagem do cristal são incorporados ao hamiltoniano do sistema da forma mais elementar possível. As autoenergias das orbitais spd centradas em átomos localizados no plano da superfície são deslocadas de  $-0.0217$  Ry de forma a manter a superfície eletricamente neutra.

Na figura V.4 apresentamos os resultados para a densidade espectral de estados eletrônicos no plano da superfície para os tres pontos de alta simetria  $\Gamma, X$  e  $M$  da zona de Brillouin quadrada e para as duas direções de spin. Nos limitamos à região de energia onde ocorrem as sub-bandas geradas pelas orbitais 3d, uma vez que as orbitais 4s e 4p determinam uma densidade espectral sem estruturas.

O aspecto geral da densidade espectral de estados não se altera com a direção de spin. A maior diferença ocorre no ponto X onde se obtém para os spins minoritários um gap absoluto entre  $-0.52$  Ry e  $-0.48$  Ry. Este gap também foi obtido por Dempsey <sup>(11)</sup> para um filme com 41 planos atômicos.

Além do gap observado para  $X\uparrow$  ocorrem dois outros gaps absolutos:

- (1) para  $M\uparrow$  entre  $-0.304$  Ry e  $-0.240$  Ry
- (2) para  $M\uparrow$  entre  $-0.176$  Ry e  $-0.124$  Ry .

Os limites destes gaps são difíceis de serem obtidos através de um cálculo no esquema de filmes finos como o utilizado na referência (11). Foi necessário considerar-se um filme com 321 planos atômicos para obter-se corretamente estes gaps, enquanto que o formalismo da matriz transferência produzem-os imediatamente. As bandas obtidas para a direção de spin majoritário apresentam, em relação aos spins minoritários, um des

locamento de aproximadamente  $-1.0 \text{ Ry}$ .

Contrariamente ao resultado da fase paramagnética, nota-se a existência de estados de superfície para vetores de onda com componentes paralelas ao plano da superfície nulas.

Isto indica a importância da introdução de hibridização entre as orbitais s-d.

Na tabela IV estão coletadas as informações referentes aos estados localizados verificados para as duas direções de spin. Novamente se nota que existe uma estreita correspondência entre estados com spin majoritário e os estados com spin minoritário. As duas maiores diferenças verificam-se nos pontos  $\Gamma$  e M. No ponto  $\Gamma^+$  tem-se dois estados de superfície que não são observados para a direção de spin majoritário. Também no ponto M ocorre, para a direção de spin minoritário, um estado de superfície inexistente para os spins majoritários.

Os estados de superfície obtidos são de tres tipos.

Os que ocorrem no meio do contínuo de estados, podem ser atribuídos à alta simetria dos pontos da zona de Brillouin considerados ou ao modelo do hamiltoniano usado para descrever o sistema eletrônico. É provável que de um modelo que considerasse interações entre terceiros vizinhos resultassem, para estes estados, não, estados localizados e sim, ressonâncias. O segundo tipo de estados de superfície é verificado nos pontos  $M^+$  ( $-0.253 \text{ Ry}$ ) e  $M^+$  ( $-0.428 \text{ Ry}$ ). Estes estados tem simetria  $x^2-y^2$  e peso 1.0 na superfície. As orbitais  $x^2-y^2$  no ponto M só se misturam com orbitais de mesma simetria de átomos pertencentes a um mesmo plano atômico. Portanto, estes estados correspondem aos estados do tipo atômico, sendo consequência do tipo de relaxação imposta para regenerar a neutralidade de

carga na superfície. Outras formas de relaxação que não o deslocamento dos níveis atômicos para o plano da superfície, certamente, não fornecerão estes estados.

Um último tipo de estados localizados são aqueles situados em gaps absolutos da densidade espectral. Foram obtidos tres estados deste tipo- em  $X^+$  (-0.060 Ry),  $X^+$  (-0.004 Ry) e  $M^+$  (-0.148 Ry), Estes estados persistem em uma direção arbitrária na zona de Brillouin em uma vizinhança dos pontos de alta simetria. Isto indica que se trata de estados de superfície reais e não resultado espúrio proveniente do modelo adotado. Um cálculo ab initio feito para o Fe na fase paramagnética (12) confirma esta conclusão. Neste trabalho se obtem um estado localizado no ponto X. Estes estados se verificam para energias acima do nível de Fermi (-0.335 Ry) e se espera que possam ser detectados por uma experiência de espectroscopia inelástica de elétrons. Os estados de superfície que ficam abaixo da energia de Fermi podem ser verificados, por exemplo, através de espectroscopia de fotoemissão. Recentemente Pessa, Heimann e Neddermeyer (13) fizeram uma experiência deste tipo com um filme fino de Fe, no entanto é difícil comparar os resultados obtidos uma vez que na experiência não foi bem caracterizada a superfície do cristal bem como não foi feita resolução em ângulo.

Tabela IV

	MAJORITÁRIO (+)			MINORITÁRIO (+)			SIMETRIA
	ENERGIA (Ry)	PESO 1° 2°		ENERGIA (Ry)	PESO 1° 2°		
Γ	-	-	-	-0.246	0.12	0.30	$3z^2 - r^2$
	-	-	-	-0.393	0.56	0.21	yz, zx
	-0.565	0.75	0.09	-0.427	0.67	0.15	$3z^2 - r^2$
X	-0.060*	0.60	0.30	-0.004*	0.63	0.29	zx
	-0.446	0.40	0.03	-0.278	0.62	0.03	yz
	-0.596	0.23	0.11	-0.472	0.40	0.30	$x^2 - y^2$
M	-	-	-	-0.148*	0.38	0.31	yz = zx
	-0.428†	1.	zero	-0.253†	1.	zero	$x^2 - y^2$
	-0.452	0.67	0.11	-0.283	0.86	0.11	$3z^2 - r^2$
	-0.582	0.84	0.07	-0.436	0.76	0.09	xy

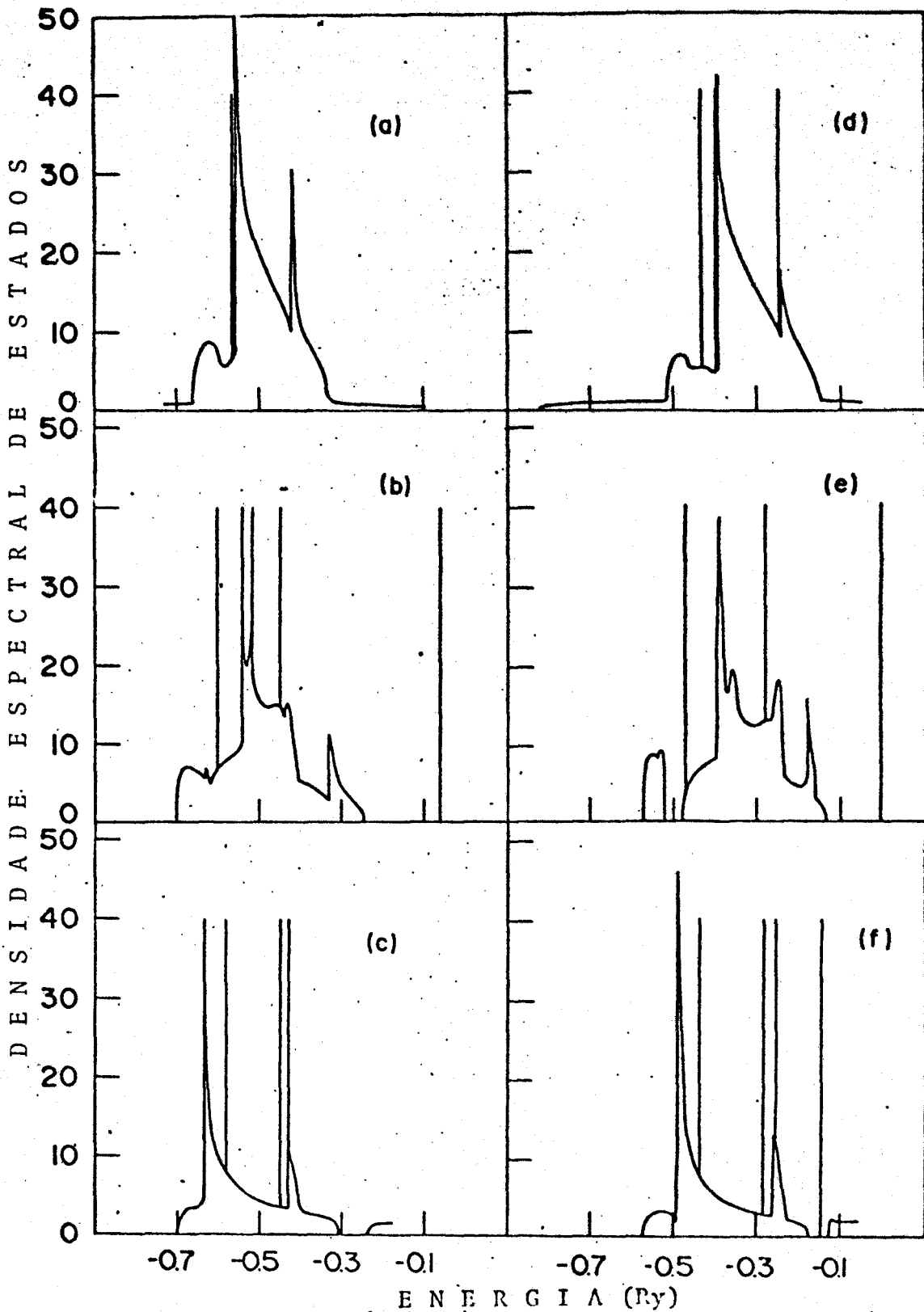


Figura V.4

Densidade espectral de estados de superfície para a superfície (100) do Fe-ferromagnético. Spin majoritário: (a) ponto  $\Gamma$ , (b) ponto X, (c) ponto M. Spin minoritário: (d) ponto  $\Gamma$ , (e) ponto X, (f) ponto M.

REFERÊNCIAS

1. MC Desjonquères, F Cyrot-Lackmann, J Phys F5, 1368 (1975)
2. MC Desjonquères, F Cyrot-Lackmann, J Phys Paris 36, L45 (1975)
3. DG Pettifor, J Phys C2, 1051 (1969), J Phys C3, 367 (1970)
4. JH Wood, Phys Rev 126, 517 (1962)
5. SS Wakoh, J Yamashita, J Phys Soc Japan 21, 1712 (1966)
6. NW Dalton, RA Deegan, J Phys C2, 2369 (1969)
7. K Sturm, R Feder, Solid State Commun. 14, 1317 (1974)
8. DG Dempsey, L Keinman, E Caruthers, Phys Rev B14, 861 (1976)
9. RA Tawil, J Callaway, Phys Rev B7, 4242 (1973)
10. AB Cardwell, Phys Rev 92, 554 (1953)
11. DG Dempsey, L Kleinman, E Caruthers, Phys Rev B12, 2032 (1975)
12. E Caruthers, DG Dempsey, L Keinman, Phys Rev B14, 288 (1976)
13. M Pessa, P Heimann, H Neddermeyer, Phys Rev B14, 3488 (1976)



## CAPÍTULO VI

### ESTRUTURA ELETRÔNICA DO TUNGSTÊNIO

#### VI.1- Introdução

Medidas de emissão de campo feitas em 1966 por Swanson e Crouser<sup>(1)</sup> para a superfície (100) do W revelaram a presença de um pico na distribuição de energia em 0.4 eV a baixo do nível de Fermi. A adsorção de ZrO produzia, no en tanto, o desaparecimento deste pico. Medidas feitas em Mo<sup>(2)</sup> mostraram o mesmo tipo de comportamento.

A descoberta desta estrutura anômala, não explicada pelo modelo de elétrons livres de Fowler e Nordheim<sup>(3)</sup>, de sencadeou intensos estudos teóricos e experimentais que procuraram investigar sua origem e propriedades. Outras experiências feitas em emissão de campo<sup>(4-8)</sup> confirmaram a existência desta estrutura anômala na distribuição de energia pa ra a superfície (100) do W, bem como estabeleceram sua sensibilidade em relação a grande variedade de adsorventes, tais como H, O, N, Ca, CO, Xe e Kr. Recentemente, resultados de espectroscopia Auger<sup>(9)</sup> e de espectroscopia de fotoemissão resolvida em ângulo<sup>(10)</sup> apresentam a mesma estrutura.

A origem desta estrutura tem suscitado do ponto de vista teórico muitas controvérsias. Plummer e Gadzuk<sup>(5)</sup> e Sturm e Feder<sup>(11)</sup> sugeriram que ela está associada a um es tado de superfície localizado no gap relativo produzido pelo acoplamento spin-órbita, ao longo da direção  $\Gamma H$  da zona de Brillouin, isto é, com momento paralelo à superfície igual a zero. Contudo Kasowski<sup>(12)</sup> mostrou que mesmo na ausência de interação spin-órbita é possível obter-se estado de super

fície na vizinhança do nível de Fermi. A mesma conclusão, chegaram Desjonquères e Cyrot-Lackmann <sup>(13)</sup>, através do método de momentos.

Mostraremos agora, através de um cálculo da densidade espectral de estados eletrônicos para a superfície (100) do W <sup>(14)</sup>, que os resultados obtidos por meio de espectroscopia de fotoemissão <sup>(10)</sup> podem ser reproduzidos por um hamiltoniano na aproximação do elétron fortemente ligado. Discutimos também a origem dos estados de superfície. Na seção VI.3 analisamos os resultados obtidos para a superfície (110) do W.

#### VI.2- Superfície (100)

O W é um metal de transição paramagnético com estrutura cúbica de corpo centrado. Supomos que o sistema eletrônico possa ser descrito por um hamiltoniano AEFL com uma base de nove orbitais: 6s, 6p e 5d. As orbitais são consideradas ortogonais e são incluídas no hamiltoniano interações até segundos vizinhos. Portanto nós consideramos, por razões já mencionadas no capítulo anterior, o cristal semi-infinito como um conjunto de camadas, contendo, cada uma delas, dois planos atômicos adjacentes paralelos ao plano da superfície. A célula primitiva para cada camada contém dois átomos em planos diferentes. Os parâmetros de Slater-Koster foram determinados por Chakraborty, Pickett e Allen <sup>(15)</sup> a partir de um cálculo de bandas OPA não relativístico <sup>(16)</sup>. Estes parâmetros estão relacionados na tabela V.

Para tornar mais clara a comparação dos nossos resultados com os dados experimentais obtidos por Willis, Feurbacher e Fitton <sup>(10)</sup>, vamos coletar as conclusões a que chegaram.

Tabela V

$E_{ss}(000)$	1.4532	$E_{ss}(200)$	-0.0474
$E_{xx}(000)$	1.8781	$E_{sx}(200)$	-0.1444
$E_{d_5d_5}(000)$	0.9508	$E_{sd_2}(002)$	0.0667
$E_{d_2d_2}(000)$	0.8449	$E_{xx}(200)$	0.2813
$E_{ss}(111)$	-0.1043	$E_{yy}(200)$	0.0065
$E_{sx}(111)$	-0.0721	$E_{xd_5}(020)$	-0.0056
$E_{sd_5}(111)$	0.0716	$E_{zd_2}(002)$	-0.1044
$E_{xx}(111)$	0.1129	$E_{d_5d_5}(200)$	-0.0100
$E_{xy}(111)$	0.0415	$E_{d_5d_5}(002)$	0.0062
$E_{xd_5}(111)$	-0.0565	$E_{d_2d_2}(002)$	-0.0679
$E_{xd_3}(111)$	-0.0597	$E_{d_1d_1}(002)$	0.0101
$E_{xd_1}(111)$	0.0134	$d_1 \equiv x^2 - y^2$	
$E_{d_5d_5}(111)$	-0.0261	$d_2 \equiv 3z^2 - r^2$	
$E_{d_5d_4}(111)$	-0.0417	$d_3 \equiv yz$	
$E_{d_5d_2}(111)$	-0.0167	$d_4 \equiv zx$	
$E_{d_2d_2}(111)$	0.0344	$d_5 \equiv xy$	

Parâmetros de Slater-Koster do W

A figura VI.1 mostra as curvas de distribuição de energia dos fotoelétrons emitidos para a direção  $\Sigma$  da ZBS correspondentes a vários ângulos polares  $\theta$ . A energia dos fô--tons é de 10.2 eV.

Se observa nestes espectros a existência de tres estruturas. O pico R, centrado em -0.4 eV, é entendido como devido a uma ressonância na superfície. A estrutura em tor--no de +5 eV não é sensível às condições da superfície, sendo atribuída a uma transição entre as bandas  $\Delta_7$  com conservação do vetor de onda tri-dimensional (17). O pico A é interpre--tado como uma estrutura espúria que surge devido a uma li--nha secundária no espectro de descarga do  $H_2$  ( $h\nu = 7.7$  eV) provocando uma sombra de menor intensidade do pico R.

As características do pico R são:

- i) o pico é bem definido e mais intenso para emissão normal à superfície ( $\theta=0$ ).
- ii) a intensidade e posição do pico independe da ener--gia de excitação do fóton no intervalo de energia en--tre 7.7 eV e 16.8 eV.
- iii) o pico se desloca em direção ao nível de Fermi com o aumento do ângulo  $\theta$  (o que corresponde a nos afastarmos do ponto  $\Gamma$  ao longo da direção de simetria  $\Sigma$ )
- iv) a intensidade do pico diminui rapidamente com o au--mento de  $\theta$ ; a largura de linha à meia altura varia de 0.5 eV a 1.0 eV. O pico desaparece para  $k > 0.5 \text{ \AA}^{-1}$

Na figura VI.2 nós mostramos a densidade espectral de estados no plano da superfície para o ponto  $\Gamma$  e pontos ao longo das direções  $\Sigma$  e  $\Delta$ . Não se consideram efeitos de rela

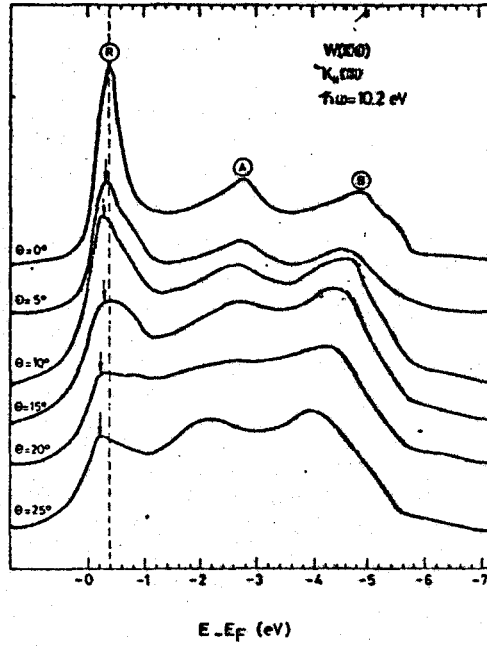


Figura VI.1

Distribuição de energia dos fotoelétrons conforme ref. 10

xação. Para se evidenciar mais facilmente os estados de superfície, a parte imaginária da energia foi tomada igual a  $10^{-2}$  Ry. A linha tracejada indica o nível de Fermi. Nos limitamos, apenas, ao estudo dos estados ocupados.

No ponto  $\Gamma$ , figura VI.2(a), se pode observar um pico aproximadamente 2 eV abaixo da energia de Fermi, denotado por  $S_1$ . Este pico é atribuído a um estado de superfície.

A maior contribuição para a densidade espectral nesta energia é devida às orbitais de simetria  $3z^2-r^2$ . Este pico não aparece nos resultados de fotoemissão <sup>(10)</sup>, mas foi recentemente detectado experimentalmente através de um experimento em emissão de campo <sup>(18)</sup>.

Quando nos afastamos do ponto  $\Gamma$  ao longo das direções de simetria  $\Sigma$  e  $\Delta$ , observamos o aparecimento de outro estado de superfície. Este estado é mostrado em VI.2(b), denotado por  $S_2$ , para  $k_x = k_y = \frac{\pi}{4a}$  e em VI.2(e) para  $k_x = \frac{\pi}{4a}$  e  $k_y = 0$ . Este estado de superfície pode ser identificado como a estrutura R obtida nos resultados de Willis et al.

Todas as orbitais 5d contribuem para o peso espectral deste estado.

É interessante observar-se que em VI.2 (e) não mais se obtém o estado  $S_1$ . No ponto médio da direção  $\Sigma$ , figura VI.2 (c), o estado  $S_2$  se localiza aproximadamente sobre a energia de Fermi. Nota-se o aparecimento de novas estruturas acima e abaixo do nível de Fermi. Nesta posição da zona de Brillouin já não se obtém o estado  $S_1$ , o que está de acordo com os dados experimentais. A densidade espectral ao longo da direção  $\Delta$  mostra comportamento semelhante aos resultados ao longo da direção  $\Sigma$  para o estado  $S_2$ . À medi-

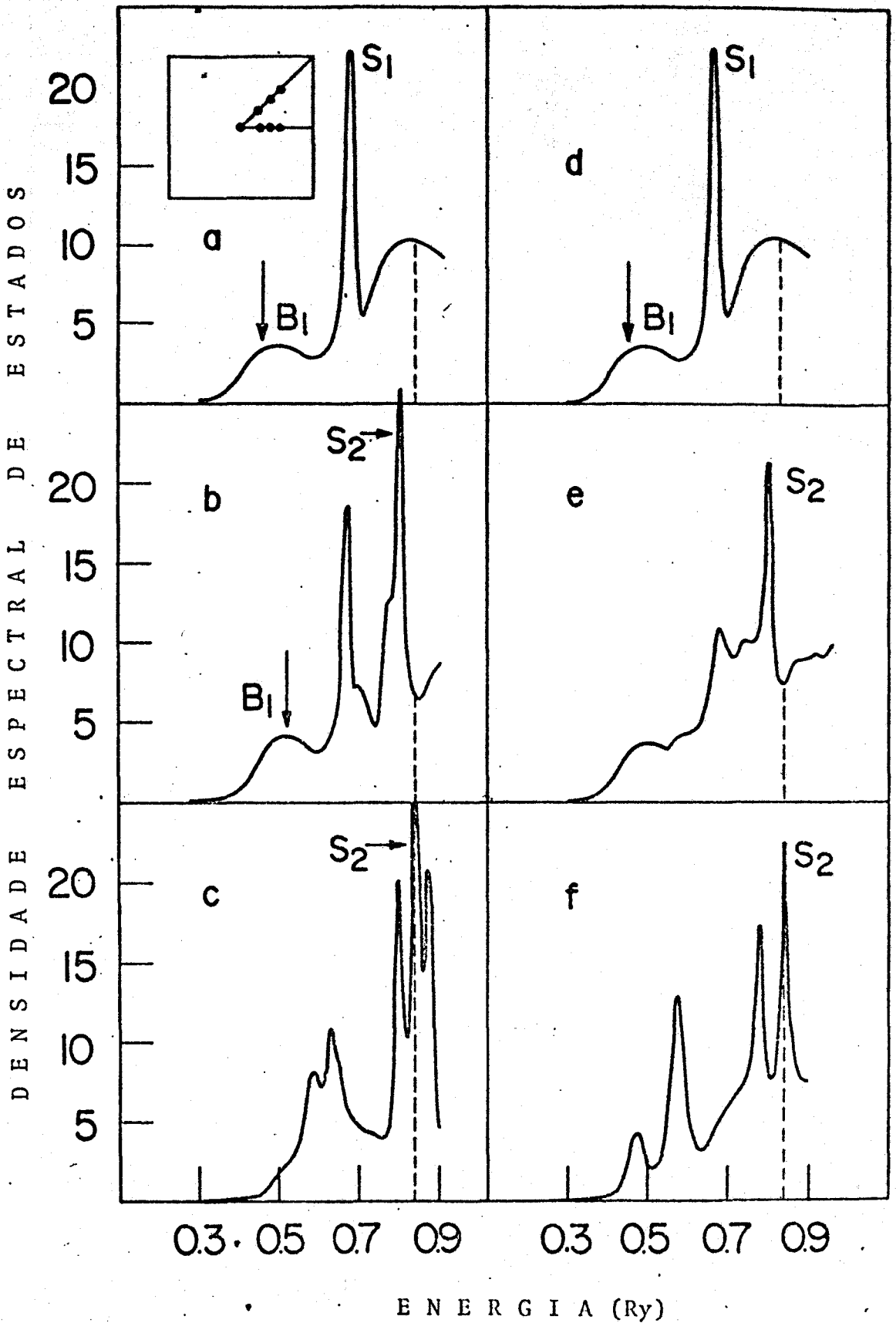


Figura VI.2  
 Densidade espectral de estados para a superfície (100) do W. Ponto  $\Gamma$ : (a) e (d); (b)  $k_x = k_y = \pi/4a$ ; (c)  $k_x = k_y = \pi/2a$ ; (e)  $k_x = \pi/4a$   $k_y = 0$ ; (f)  $k_x = \pi/2a$   $k_y = 0$ .

da que nos afastamos do ponto  $\Gamma$  o estado de superfície se localiza cada vez mais próximo do nível de Fermi.

Nós mostraremos agora que o pico B que se obtem nos resultados experimentais é realmente uma estrutura do cristal periódico.

Na figura VI.3 nós apresentamos a densidade espectral de estados eletrônicos calculada para os quatro primeiros planos do cristal semi-infinito correspondentes ao ponto  $\vec{k} = (\frac{\pi}{3a}, \frac{\pi}{3a})$ . Nos concentraremos na análise das estruturas denotadas por  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $B_1$  e  $B_2$ . Os resultados para a superfície e para o terceiro plano correspondem às linhas cheias dos gráficos (a) e (b), respectivamente. Os resultados para o segundo e quarto planos estão representados pelas linhas tracejadas.

O pico  $B_1$  é um exemplo interessante de uma estrutura do cristal periódico que vai sendo atenuada à medida que se aproxima da superfície. No segundo plano a densidade espectral deste pico aumenta consideravelmente. No terceiro plano observa-se o aparecimento de um 'shoulder' à direita do pico, o qual vai caracterizar-se como pico no quarto plano. Nós identificamos a estrutura B obtida na experiência de fotoemissão como sendo devida a este pico  $B_1$ . A flecha que aparece na figura indica a posição do pico experimental. O peso espectral deste pico no plano da superfície é devido principalmente à contribuição das orbitais  $x^2 - y^2$ .

O pico  $B_2$  que aparece na densidade espectral caracteriza outra estrutura de volume. No plano da superfície ele aparece como um 'shoulder' à direita do estado de super



fície  $S_1$ . No segundo plano o pico  $B_2$  já está caracterizado e o estado  $S_1$  tem seu peso espectral levemente diminuído em relação ao seu valor no plano da superfície. No terceiro plano o estado de superfície aparece como um 'shoulder', desaparecendo completamente no quarto plano. O estado  $S_1$  é uma mistura de orbitais com simetria  $e_g$  e  $s$  no plano da superfície. Nos demais planos a contribuição das orbitais com simetria  $t_{2g}$  é predominante para este estado. A estrutura  $B_2$  é devida a estados com simetria  $t_{2g}$ .

O pico  $S_2$  é facilmente caracterizado como um estado de superfície. Observa-se que este decai mais rapidamente que o estado  $S_1$ .

Na figura VI.4 nós mostramos os resultados para o ponto  $\vec{k} = (\frac{\pi}{3a}, 0)$  correspondentes aos quatro primeiros planos cristalinos. O comportamento é similar ao descrito para o ponto  $\vec{k} = (\frac{\pi}{3a}, \frac{\pi}{3a})$ . A diferença mais evidenciada é a inexistência do estado  $S_1$ , o que está de acordo com os resultados experimentais.

Os nossos resultados permitem as seguintes conclusões:

- 1) os estados  $S_2$  e  $B_1$  podem ser identificados com as estruturas R e B observadas por Willis et all; a interpretação que é dada à estrutura B é evidenciada nos nossos cálculos.
- 2) o estado  $S_1$  é evidenciado através de experiência de emissão de campo (18). As discrepâncias que se observa na posição deste estado podem ser atribuídas a efeitos de relaxação. O não aparecimento desta estrutura, bem como de  $B_2$ , no experimento de fotoemissão é atribuído a uma linha secundária no espectro de descarga da fonte de fótons.

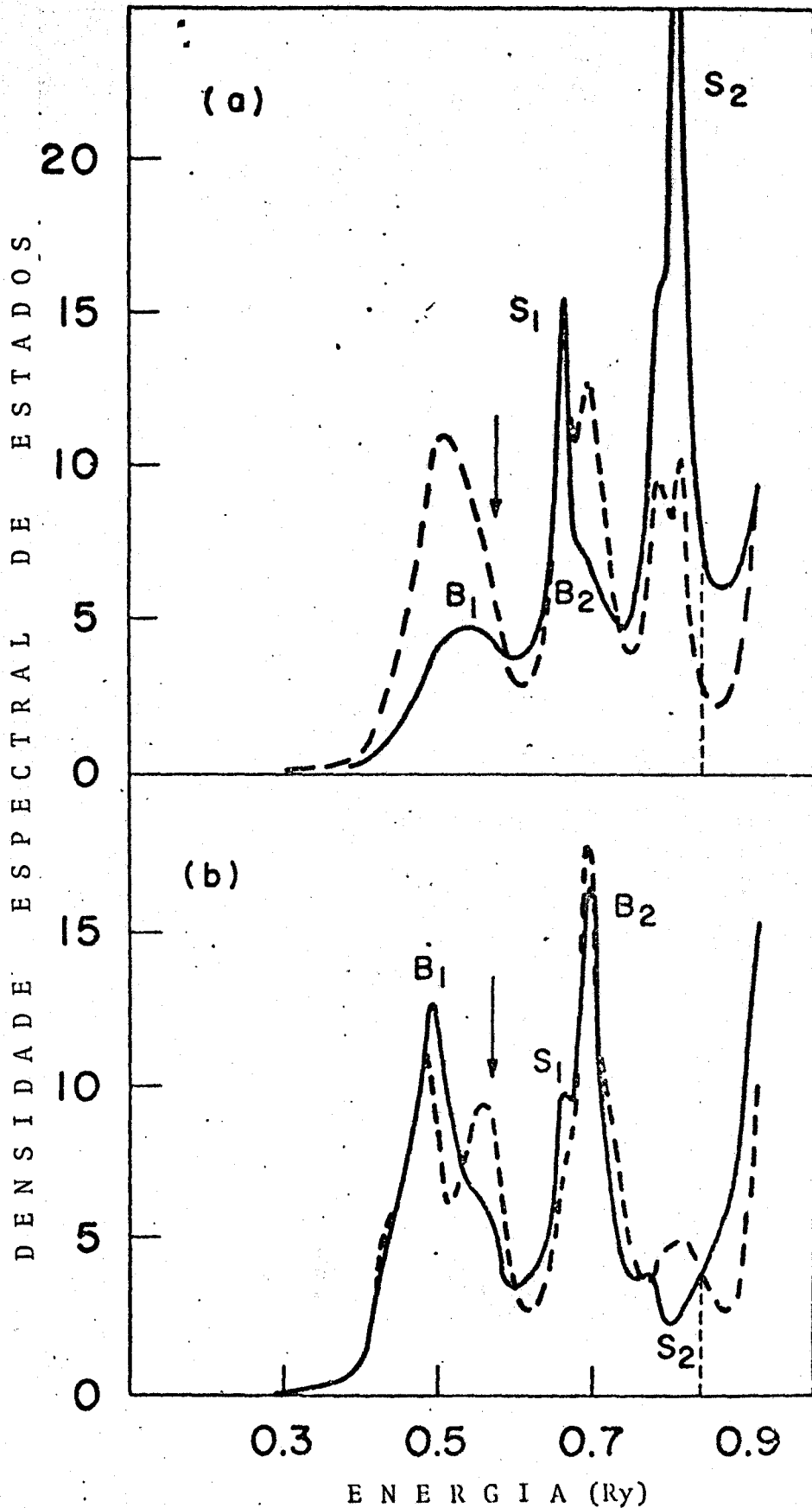


Figura VI.3  
Densidade espectral de estados nos quatro primeiros planos (100) do W para o ponto  $k_x = k_y = \pi/3a$ . O nível de Fermi está indicado pela linha vertical tracejada.

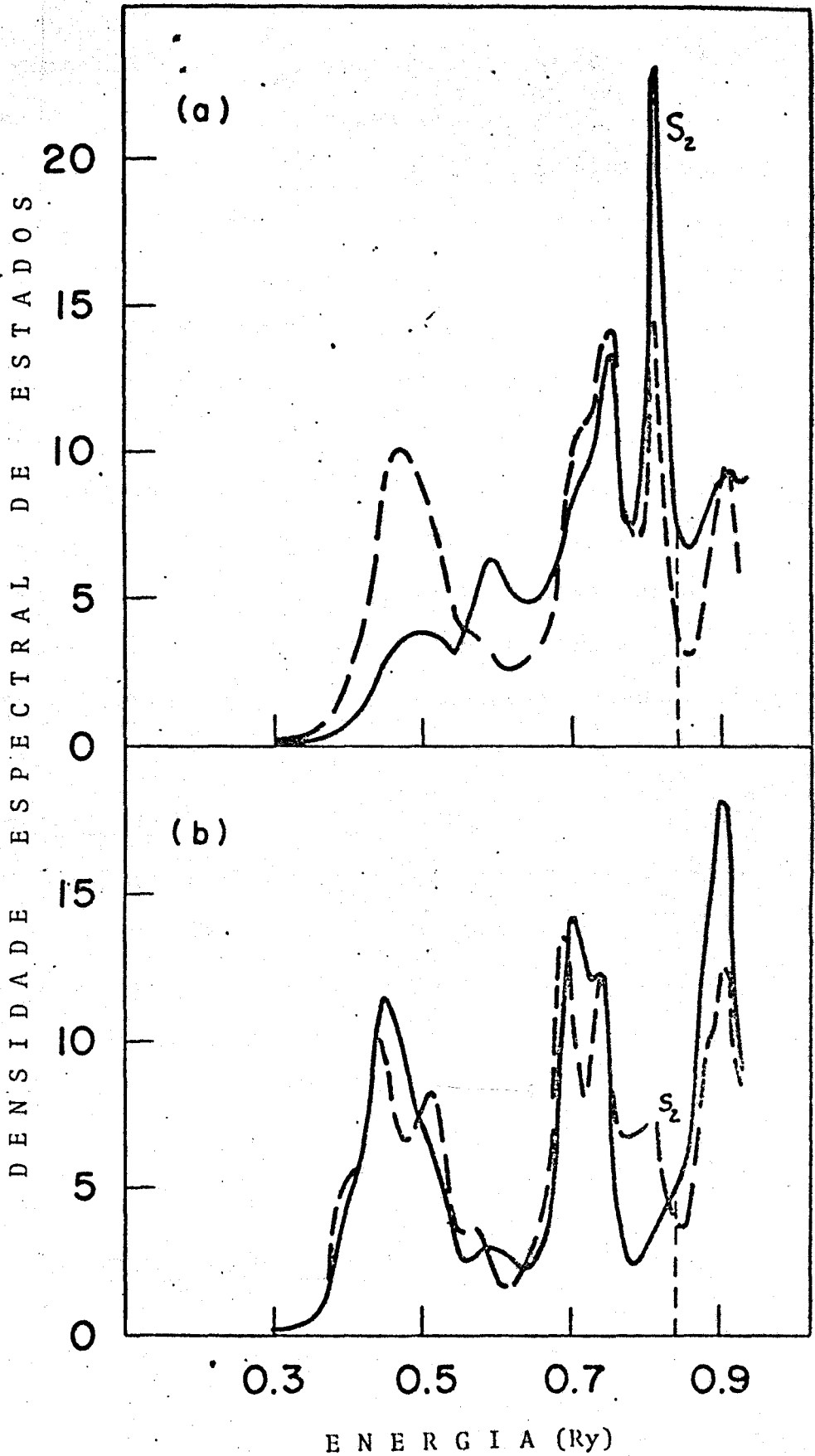


Figura VI.4  
Densidade espectral de estados nos quatro primeiros planos (100) do W para o ponto  $k_x = \pi/3a$   $k_y = 0$ . O nível de Fermi está indicado pela linha vertical tracejada.

- 3) o comportamento da dispersão dos estados  $S_2$  e  $B_1$  é reproduzida nos nossos resultados.
- 4) a origem do estado  $S_2$  não se deve fundamentalmente à interação spin-órbita, como interpretam outros trabalhos (5,11). Os nossos resultados indicam que efeitos relativísticos são importantes só na vizinhança do ponto  $\Gamma$ . Neste ponto o estado de superfície se localiza no gap de hibridização que é relacionado ao cruzamento das bandas  $\Delta_2$  e  $\Delta_5$ .
- 5) o estado  $S_1$  tem sua origem na hibridização spd, o que mostra a importância de se considerar efeitos de hibridização no estudo dos metais de transição. Esta mesma conclusão foi tirada do nosso estudo sobre o Fe.

### VI.3- Superfície (110)

No caso da superfície (110), se consideramos interações até segundos vizinhos, cada plano cristalino está acoplado apenas com seus dois planos adjacentes. Escolhemos então uma célula primitiva no plano (110) que contem apenas um átomo. Os vetores primitivos são dados por:

$$\begin{aligned}\vec{t}_1 &= \frac{a}{\sqrt{2}} \left( 1, 0, -\frac{1}{\sqrt{2}} \right) \\ \vec{t}_2 &= \frac{a}{\sqrt{2}} \left( 1, 0, \frac{1}{\sqrt{2}} \right)\end{aligned}\tag{6.1}$$

definidos em relação aos eixos cúbicos que passam pelo meio das arestas laterais.

O deslocamento de cada plano em relação ao plano adjacente é definido pelo vetor

$$\vec{t}_0 = \frac{\vec{t}_1 + \vec{t}_2}{2}\tag{6.2}$$

A geometria do sistema determina uma ZBS que é um hexágon irregular, como está esquematizado na figura VI.4-1. Os pontos H e N tem coordenadas  $(0,0, \frac{3\pi}{2a})$  e  $(\frac{\pi\sqrt{2}}{2a}, 0, 0)$ , respectivamente.

Vamos discutir os resultados que se obtem para a densidade de estados eletrônicos ao longo das direções de simetria  $\Gamma\Delta H$  e  $\Gamma\Delta N$ . Na figura VI.5 estão representadas as densidades espectrais, para a superfície, ao longo da direção  $\Sigma$ .

Na curva (a), ponto  $\Gamma$ , nota-se a existência de um pico bastante pronunciado em 0.49 Ry. Este estado decai rapidamente dentro do cristal, caracterizando um estado de superfície.

As orbitais que contribuem para este estado tem simetrias  $s$ ,  $3z^2-r^2$  e  $xy$ . À medida que nos deslocamos ao longo da direção de simetria  $\Sigma$  observa-se o deslocamento do estado de superfície em direção à energia de Fermi, comportamento análogo ao verificado com os estados obtidos para a superfície (100). Isto pode ser visto comparando-se os resultados do ponto  $\Gamma$  com os do ponto  $k = (\frac{\pi\sqrt{2}}{8a}, 0, 0)$ , mostrados na figura (b). As demais estruturas que aparecem são estruturas de volume ( $n \rightarrow \infty$ ).

É oportuno observar-se que para a superfície (110) também no ponto  $\Gamma$  aparece estado de superfície localizado, o que pode ser entendido pela existência de um gap de energia absoluto na direção  $\Gamma N_1$  <sup>(19)</sup> da zona de Brillouin tri-dimensional.

No ponto médio da direção  $\Sigma$  não mais se observa o estado  $S_1$ , mas surge uma ressonância, denotada por  $S_2$ , aproximadamente 0.1 eV abaixo do nível de Fermi (ver figura VI.5 c).

As orbitais que contribuem para este estado tem simetria  $t_{2g}$ . A figura VI.5 (d) mostra, para o ponto N da ZBS, a exis-

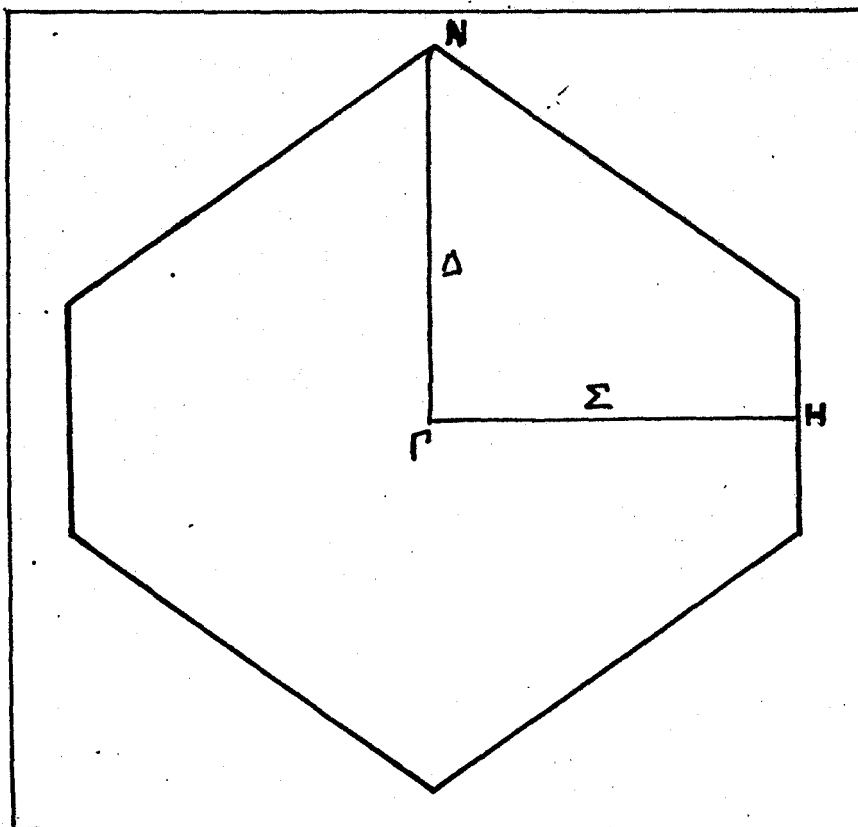


Figura VI.4-1

Zona de Brillouin da superfície (110) de um cristal cúbico com estrutura de corpo centrado.

de outro estado de superfície em 0.54 Ry, onde a maior contribuição é devida às orbitais de simetria  $t_{2g}$ .

Na direção  $\Gamma$ - $\Delta$ -H se obtêm resultados similares ao da direção  $\Gamma$ - $\Sigma$ -N. O estado de superfície  $S_1$  se desloca em direção ao nível de Fermi à medida que consideramos pontos da ZBS que se afastam do ponto  $\Gamma$ . Ele aparece como uma ressonância em 0.58 Ry no ponto  $\vec{k} = (0, 0, \frac{3\pi}{8a})$  (figura VI.6 (b)). No ponto médio da direção  $\Delta$ , curva c, aparecem duas estruturas de superfície, ambas provenientes de orbitais com simetria  $e_g$ . Em 0.79 Ry obtém-se um estado que se localiza próximo à superfície, enquanto que em 0.86 Ry observa-se uma ressonância.

Concluimos, então, que também para a superfície (110) do W é de se esperar a existência de estados de Superfície.

Os dados experimentais obtidos através de um experimento com fotoemissão por Freubacher e Fitton<sup>(19)</sup> para esta superfície são de difícil comparação com os nossos resultados devido a não apresentarem resolução em ângulo.

Ademais, os nossos resultados, evidenciam a impropriedade da não inclusão das orbitais 6s e 6p no hamiltoniano que descreve o cristal. Em um cálculo em que foram apenas consideradas as orbitais 5d, Cyrot-Lackmann e Desjonquères não obtiveram estados de superfície para o plano de clivagem (110)<sup>(13)</sup>.

DENSIDADE ESPECTRAL DE ESTADOS

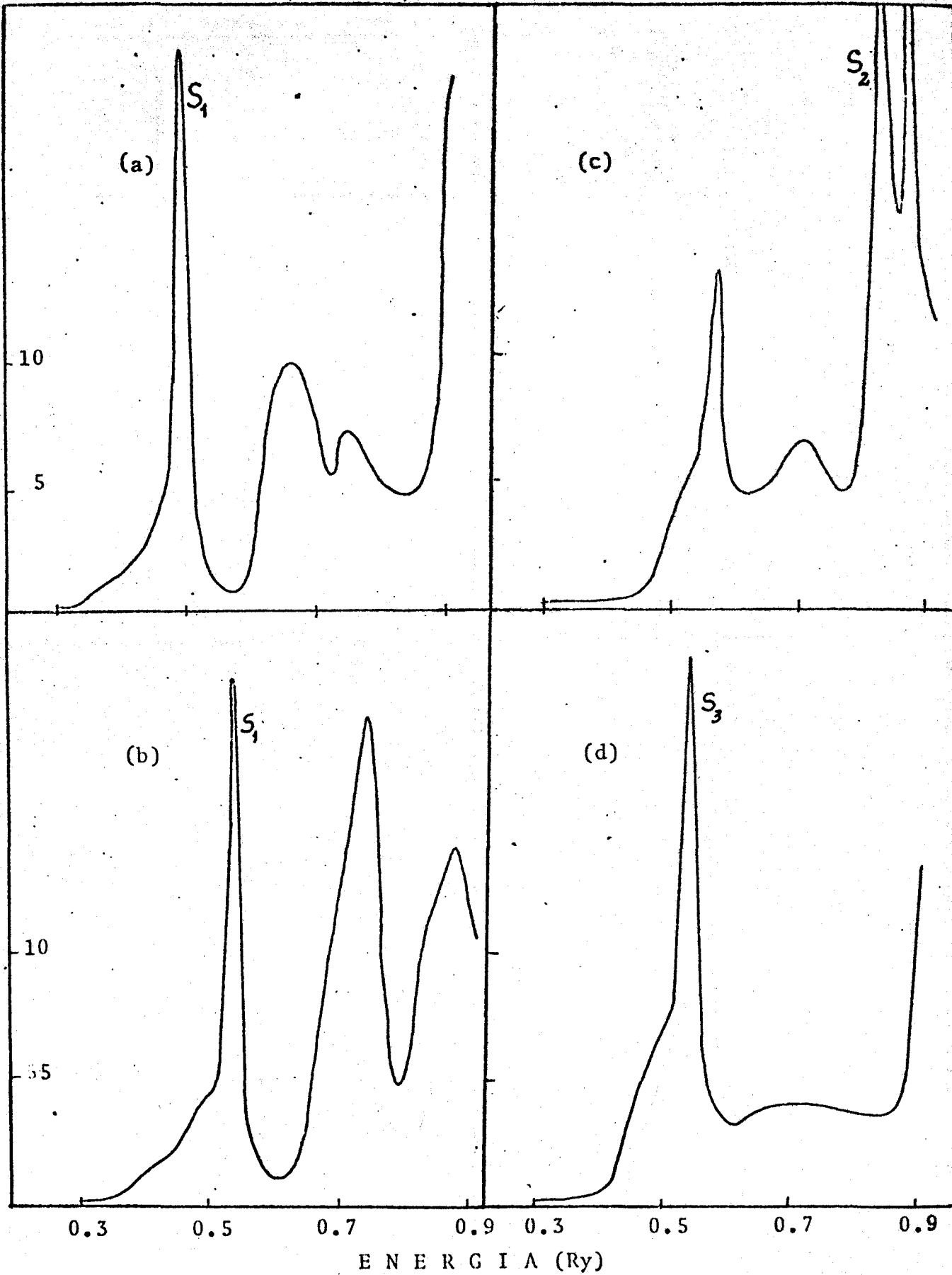


Figura VI.5

Densidade espectral de estados para a superfície (110) do W, na direção  $\Sigma$ : (a)  $k_x=0$ ; (b)  $k_x=\pi/2/8a$ ; (c)  $k_x=\pi/2/4a$ ; (d)  $k_x=\pi/2/2a$



DENSIDADE ESPECTRAL DE ESTADOS

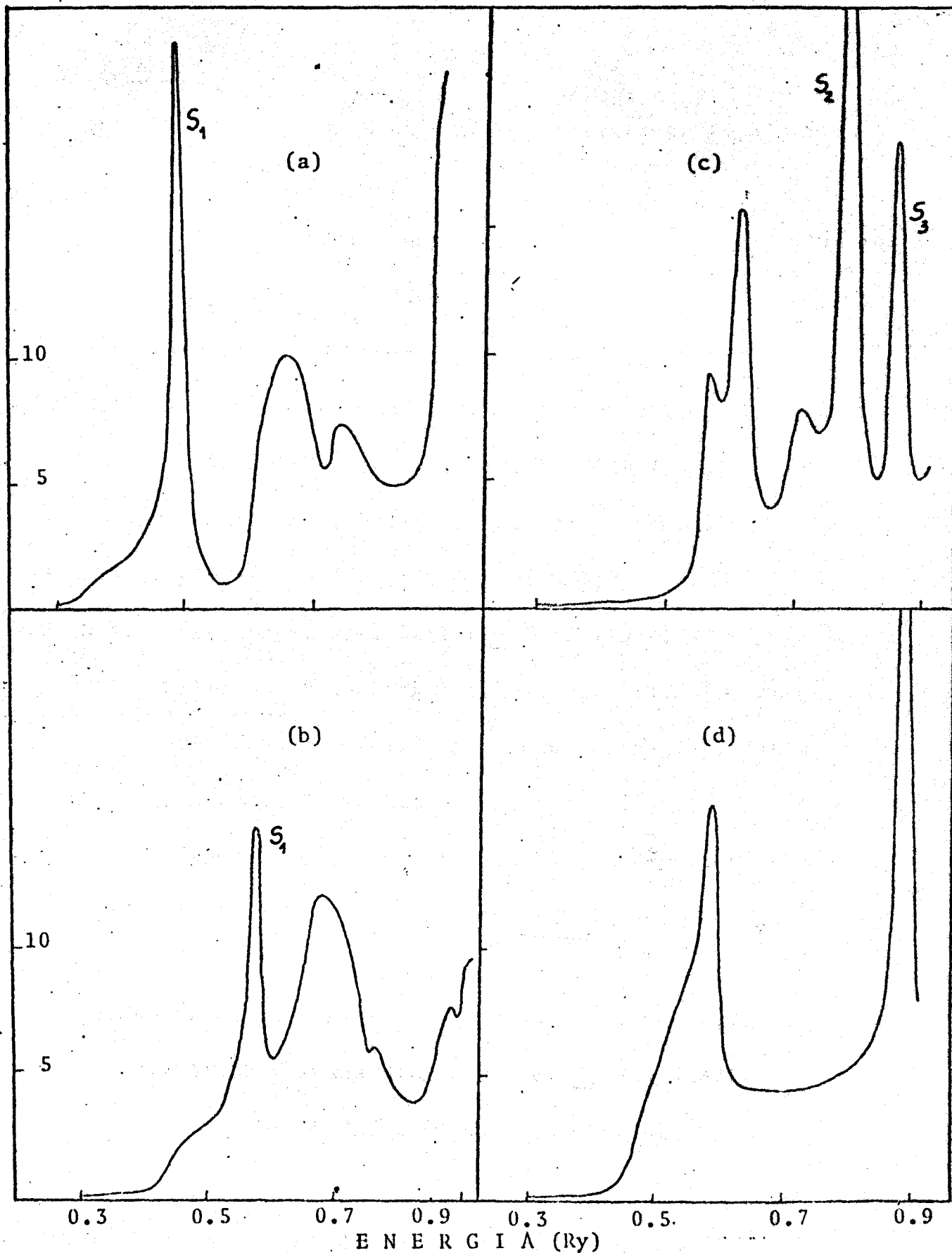


Figura VI.6

Densidade espectral de estados para a superfície (110) do W na direção  $\Delta$ : (a)  $k_z=0.$ ; (b)  $k_z=3\pi/8a$ ; (c)  $k_z=3\pi/4a$ ; (d)  $k_z=3\pi/2a$ .

REFERÊNCIAS

1. L.W. Swanson e L.c. Crouser, Phys. Rev.Lett. 16,389 (1966)  
Phys. Rev. 163,622 (1967)
2. L. W. Swanson e L.c. Crouser, Phys. Rev. Lett. 19,1179 (1967)
3. R.H. Fowler e L.W. Nordheim, Proc. R Soc. A119,173 (1928)
4. E.W. Plummer e R.D. Young, Phys. Rev B1,2088 (1970)
5. E.W. Plummer e J.W. Gadzuk, Phys. Rev. Lett. 25,1493 (1970)
6. C. Lea e R. Gomer, J. Chem. Phys. 54,3349 (1971)
7. E.W. Plummer e A.E. Bell, J. Vac Sci. Technol. 9,583 (1972)
8. J.J. Czyzewski, Surf. Sci. 39,1 (1973)
9. N.V. Avery, Phys. Rev. Lett. 32,1248 (1974)
10. R.F. Willis, B. Feuerbacher, B. Fitton, Solid.St. Commun 18,1315(76)
11. K. Sturm, R. Feder, Solid State Commun. 14,1317 (1974)
12. R.V. Kasowski, Solid State Commun. 17,179 (1975)
13. M.C. Desjonquères, F. Cyrot-Lackmann, J.Phys. F6,567 (1976)
14. B. Laks, CET Gonçalves da Silva, Solid St. Commun.-  
a ser impresso
15. B.Chakraborty, WE Pickett, PB Allen, Phys Rev B14,3227 (1976)
16. J.Petroff, CR Viswanathan, Phys Rev B4,799 (1971)
17. B. Feuerbacher, NE Christensen, Phys Rev B10,2373 (1974)
18. SL Weng, T. Gustafsson, EW Plummer, Phys Rev Lett 39,822 (1977)
19. B. Feuerbacher, B. Fitton, Phys Rev Lett 30,923 (1973)

## CONCLUSÕES

Verificamos neste trabalho que a estrutura eletrônica das superfícies podem ser investigadas por meio do método da matriz transferência, respeitadas certas condições:

1. o sistema apresente periodicidade bi-dimensional
2. o sistema possa ser descrito por um hamiltoniano na aproximação do elétron fortemente ligado.

Obedecidas estas condições, o método apresenta, sobre os demais formalismos existentes, algumas vantagens:

i) o método é exato, toda aproximação contida no cálculo da densidade de estados está incorporada ao hamiltoniano AEFL que descreve o sistema;

ii) o conhecimento da matriz transferência fornece, imediatamente, não apenas a densidade espectral para o plano da superfície mas, também, para todos os demais planos paralelos à superfície

Isto torna mais fácil a caracterização dos estados de superfície

iii) permite o conhecimento da densidade espectral de estados, grandeza física diretamente vinculada às medidas experimentais, permitindo uma análise mais fácil dos dados, em contraposição a outros formalismos que fornecem diretamente a densidade local.

O estudo da estrutura eletrônica dos metais nobres é uma possível aplicação do método. Também seria interessante procurar-se estudar defeitos que apresentem periodicidade bi-dimensional como, por exemplo, falhas de empilhamento e 'twinning'. Dois problemas são, contudo, de interesse imediato: o estudo da estabilidade dos estados de superfície e o efeito de adsorção de gases sobre as superfícies dos metais.

APÊNDICE A1

Formalismo da matriz transferência com orbitais  
não ortogonais

Seja  $|\vec{n}\vec{r}_n\rangle$  uma base normalizada, mas não ortogonais, de orbitais localizadas.

Definamos as matrizes

$$\{Q_{n,n'}(\vec{k})\}_{\nu\mu} \equiv \langle n\vec{k}\nu | n'\vec{k}\mu \rangle - \delta_{nn'}\delta_{\nu\mu} \quad (A1.1)$$

onde

$|n\vec{k}\nu\rangle$  é definida por (2.5)

Supondo

$$Q_{nn'} = 0 \quad \text{para } |n'-n| > 1 \quad (A1.2)$$

as equações (2.26) ficam modificadas para

$$\begin{aligned} \{\omega_1 - \underline{H}(0|\vec{k})\} \underline{G}_{00} &= \underline{1} + Q_{00}(\vec{k}) + \underline{H}(0,1|\vec{k}) \underline{G}_{10} \\ \{\omega_1 - \underline{H}(1|\vec{k})\} \underline{G}_{10} &= Q_{10}(\vec{k}) + \underline{H}(1,0|\vec{k}) \underline{G}_{00} + \underline{H}(1,2|\vec{k}) \underline{G}_{20} \\ \{\omega_1 - \underline{H}(2|\vec{k})\} \underline{G}_{20} &= \underline{H}(2,1|\vec{k}) \underline{G}_{10} + \underline{H}(2,3|\vec{k}) \underline{G}_{30} \\ &\vdots \\ \{\omega_1 - \underline{H}(N|\vec{k})\} \underline{G}_{N0} &= \underline{H}(N, N-1|\vec{k}) \underline{G}_{N-10} + \underline{H}(N, N+1|\vec{k}) \underline{G}_{N+10} \\ &\vdots \\ \{\omega_1 - \underline{H}(n|\vec{k})\} \underline{G}_{n0} &= \underline{H}(1, \nu|\vec{k}) \underline{G}_{n-10} + \underline{H}(-1, \nu|\vec{k}) \underline{G}_{n+10} \end{aligned} \quad (A1.3)$$

para  $n > N$

Nota-se das equações (A1.3) que a matriz transferência é a mesma caso considerassemos as orbitais como sendo ortonormais.

O resíduo de  $\underline{G}_{00}$ , bem como o peso espectral, dependerá de  $Q_{00}$  e  $Q_{10}$ . Expressões análogas se obtem para  $\underline{G}_{11}$ ,  $\underline{G}_{22}$ , ...

APÊNDICE A2

Queremos resolver uma equação matricial de segunda ordem da forma

$$\underline{H}_1 \underline{T}^2 + (\underline{H}_0 - \omega) \underline{T} + \underline{H}_1^\dagger = 0 \quad (A2.1)$$

onde as matrizes envolvidas são de ordem  $N_0 \times N_0$ .

A solução da equação (A2.1) deve satisfazer a condição de contorno

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} \underline{T} = 0 \quad (A2.2)$$

A equação (A2.1) é resolvida por um processo iterativo:

$$\{\underline{H}_1 \underline{T}_i + (\underline{H}_0 - \omega)\} \underline{T}_{i+1} = - \underline{H}_1^\dagger \quad (A2.3)$$

O processo iterativo converge bastante rapidamente (10-15 iterações) exceto próximo aos 'edges' das diversas sub-bandas. É conveniente, neste caso, resolver a equação começando com um valor inicial da matriz transferência fora do eixo real. Uma vez no eixo real, pega-se o valor da matriz transferência para esta dada energia como valor inicial para o cálculo da matriz na próxima energia.

Um conjunto de equações pode ser resolvido para  $\underline{T}$  por um processo iterativo definindo-se dois conjuntos de matrizes

$$\begin{aligned} \underline{T}_i^{(1)} &= \underline{T}_i^{(1)} \underline{c}_{i+1} && \text{para } i < n \\ \underline{T}_i^{(2)} &= \underline{T}_i^{(2)} \underline{c}_{i+1} && \text{para } i > n \end{aligned} \quad (A2.2)$$

APÊNDICE A3

Filmes Finos<sup>(1)</sup>

O método da matriz transferência como desenvolvido no capítulo II fornece um instrumento adequado ao estudo da estrutura eletrônica de cristais semi-infinitos. Vamos, agora, estender o método de forma a que se possa estudar a influência da espessura de um filme nas propriedades eletrônicas do material.

Suponhamos que se tenha um filme com N camadas e se considere apenas interações de curto alcance.

Usando a notação do capítulo II, a equação de Dyson nos fornece para o n-ésimo plano o seguinte conjunto finito de equações acopladas:

$$\begin{aligned}
 \{\omega_{\underline{1}} - \underline{H}(0|\underline{k})\} \underline{G}_{0n} &= \underline{H}(0,1|\underline{k}) \underline{G}_{1n} \\
 \{\omega_{\underline{1}} - \underline{H}(1|\underline{k})\} \underline{G}_{1n} &= \underline{H}(1,0|\underline{k}) \underline{G}_{0n} + \underline{H}(1,2|\underline{k}) \underline{G}_{2n} \\
 \{\omega_{\underline{1}} - \underline{H}(\underline{\vdots}|\underline{k})\} \underline{G}_{nn} &= \underline{H}(n,n-1|\underline{k}) \underline{G}_{n-1n} + \underline{H}(n,n+1|\underline{k}) \underline{G}_{n+1n} + \underline{1} \\
 \vdots & \\
 \{\omega_{\underline{1}} - \underline{H}(N|\underline{k})\} \underline{G}_{Nn} &= \underline{H}(N,N-1|\underline{k}) \underline{G}_{N-1n}
 \end{aligned} \tag{A3.1}$$

Este conjunto de equações pode ser resolvido para  $\underline{G}_{nn}$  por um processo iterativo definindo-se dois conjuntos de matrizes  $\underline{T}_i^{(1)}$  e  $\underline{T}_i^{(2)}$  por:

$$\begin{aligned}
 \underline{G}_{in} &= \underline{T}_i^{(1)} \underline{G}_{i+1n} && \text{para } i < n \\
 \underline{G}_{in} &= \underline{T}_i^{(2)} \underline{G}_{i-1n} && \text{para } i > n
 \end{aligned} \tag{A3.2}$$

A densidade espectral para o plano n é dada por

$$\begin{aligned}
 \rho(n|\underline{k}) &= -\pi^{-1} \text{Im tr} \{ \omega_{\underline{1}} - \underline{H}(n|\underline{k}) - \underline{H}(n,n-1|\underline{k}) \underline{T}_{n-1}^{(1)} - \\
 &\quad - \underline{H}(n,n+1|\underline{k}) \underline{T}_{n+1}^{(2)} \} \tag{A3.3}
 \end{aligned}$$

Das equações (A3.1) obtem-se para o início do processo iterativo:

$$\begin{aligned} T_1^{(1)} &= \{\omega_1 - H(0|\vec{k})\}^{-1} H(0,1|\vec{k}) \\ T_N^{(1)} &= \{\omega_1 - H(N|\vec{k})\}^{-1} H(N,N-1|\vec{k}) \end{aligned} \quad (A3.4)$$

Este método é, em última análise, um formalismo de fração continuada finita. Contudo apresenta sobre os métodos de 'clusters' duas vantagens:

1. é exato, a partir das aproximações introduzidas no hamiltoniano;
2. permite simultaneamente o conhecimento da densidade de estados em diversos planos, além de nos fornecer também a densidade espectral, que os métodos de 'clusters' não fornecem, em diversos planos do cristal.

(1) B.Laks e J.B.Salzburg- Solid State Commun. 22 (1977)417