

Este exemplar corresponde à redação final da
Tese defendida pelo aluno e aprovada pela
Comissão Julgadora.

Campinas, 14 de agosto de 1985

Wesley Caldas.

ESTRUTURA ELETRÔNICA DE H QUIMISSORVIDO

EM Si(111)

DJALMA MEDEIROS

Orientador: CYLON E.T. GONÇALVES DA SILVA

Tese apresentada à Universidade
Estadual de Campinas, como re
quisito parcial à obtenção do
Grau de MESTRE EM CIÊNCIAS - Men
ção Física.

AGOSTO 1985

Ao meu pai, Juvenal

à minha mãe, Rosa

aos meus irmãos

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Cylon E.T. Gonçalves da Silva, pela orientação precisa e segura durante o desenvolvimento deste trabalho;

À Prof^a Marília J. Caldas, que muito contribuiu com valiosas sugestões;

Aos Professores Luiz E. Oliveira, Guillermo G. Cabrera de Oyarzún, Bernardo Laks e Eudenilson L. de Albuquerque, pelas proveitosas discussões;

Aos colegas Jaime, Paulo Fulco, Eraldo, Douglas, Peter e Janúncio;

A todos os professores, amigos e funcionários do Instituto de Física;

Um agradecimento especial às minhas irmãs, Maria José de Medeiros e Maria Rosa Medeiros L. de Albuquerque, pelo estímulo e dedicação;

À Maria Júlia Dini Fray, pela eficiência em datilografar este trabalho;

Ao CNPq, pela ajuda financeira.

RESUMO

A estrutura eletrônica da superfície Si(111), com e sem quimissorção de hidrogênio, tem sido calculada usando o método de renormalização. Uma comparação dos resultados com aqueles obtidos de experiências e de outros cálculos indicam que o presente método é bastante conveniente para calcular a estrutura eletrônica de superfícies.

ABSTRACT

The electronic structure of the Si(111) surface with and without chemisorption of hydrogen, has been calculated through the renormalization method. A comparison of the results with those obtained from experiments and from other calculations indicates that the present method is quite convenient for the calculation of electronic structures of surfaces.

INDICE

Introdução-----	01
Capítulo 1 - Aspectos Gerais da Física de Superfície-----	05
Capítulo 2 - Método de Cálculo-----	14
Capítulo 3 - Estrutura Eletrônica de Si (111)-(1x1)-----	35
Capítulo 4 - Estrutura Eletrônica de H Quimissorvido em Si (111)-(1x1)-----	58
Capítulo 5 - Correlações Eletrônicas no Sítio de H-----	75
Capítulo 6 - Estrutura Eletrônica de H Quisissorvido em Si (111)-(2x1)-----	86

INTRODUÇÃO.

Por causa de sua importância tecnológica e interesse científico básico, a superfície do silício tem sido estudada usando-se uma grande variedade de técnicas experimentais [1-10] e teóricas [11-19]. Devido a crescente sofisticação dessas técnicas, novos e significantes resultados têm sido obtidos. A principal ferramenta na determinação da estrutura geométrica de superfícies é a Difração de Elétrons de Baixa Energia [1-4], que tem sofrido muitos progressos tanto experimental quanto teoricamente. Técnicas de Espectroscopia de Fotoemissão [7-10], especialmente técnicas de ângulo-resolvido, têm sido aplicadas com sucessos a superfície de Si, principalmente na determinação de muitos aspectos da estrutura eletrônica da superfície, incluindo as faixas de dispersão de energia $E_n(\vec{k}_{//})$.

A superfície de Si também tem sido usada para testar e desenvolver muitas técnicas teóricas novas de cálculo de estrutura eletrônica, incluindo técnicas de estrutura de faixas autoconsistentes, tipo pseudopotencial [17-19], assim como a técnica de ligação forte semi-empírica [13-15]. Tais cálculos de estrutura de faixas têm sido feitos por várias razões, como ajustes de dados experimentais afim de testar modelos estruturais propostos ou interpretar dados espectroscópicos, e para ganhar uma maior compreensão das propriedades de superfície e assim gerar novas idéias. Apesar de todos esses progressos, muitos problemas concernentes às várias superfícies do Si não estão totalmente resolvidas, por exemplo, a geometria de qualquer uma das superfícies limpas do Si não está precisamente determinada.

Os primeiros cálculos sobre a superfície do Si relacionavam-se à superfície (1x1) não reconstruída [11-17] e davam nova visão sobre a localização das ligações pendentes, assim como a existência de estados de superfície "back-bond" os quais ocorrem

quando a camada mais externa é relaxada para dentro do cristal. Estes estados resultam do reforço das ligações entre a superfície e sua camada vizinha [17,14]. Apesar da utilidade de cálculos em Si (111)-(1x1) para se ter uma visão geral da superfície Si(111), se queremos resultados mais reais é preciso levarmos em conta a re construção desta superfície. A superfície ideal com um elétron por ligação pendente é uma superfície metálica [15,19], o que é con trário ao que se observa experimentalmente [20,21]. Se a geometria atômica (1x1) é mantida, então uma origem possível do comportamento semiconductor é uma faixa proibida vinda de interações elétron-elétron [22].

Uma maneira mais conveniente de se obter uma superfície semicondutora é reconstruir a rede. Um modelo de reconstrução (2x1) proposto por Haneman [23], com dois átomos não equivalentes por cê lula unitária leva a uma superfície semicondutora [19]; mais recentem ente medidas de fotoemissão [24-28] deram uma curva de dispersão de energia que estava em desacordo com este modelo, o que le vou a um reexame da reconstrução (2x1). Pandey [29] sugeriu uma geomet ria de cadeia ligante π que mostrou estar em boa concordância com estas medidas. Cálculos de energia total [30] mostraram também ser esta geometria a de mais baixa energia.

Outro importante problema em física de superfícies é o relacionado com a quimissorção. Vários estudos experimentais [31-32] e teóricos [33-36] trataram principalmente da quimissorção de H em Si, especialmente sobre a superfície (111). Muitos cálculos foram feitos admitindo-se que o hidrogênio saturava as ligações pendentes da superfície do silício mantendo a estrutura (1x1). Esses cálculos baseavam-se em evidências experimentais de quimissorção de hidrogênio atômico o qual destrói o padrão de difração de Si(111)-(2x1) levando a uma estrutura ordenada (1x1)H com uma cobertura de

saturação de uma monocamada [31]. No entanto, estudos recentes de difração de elétrons de baixa energia com alta resolução [37] mostraram que a estrutura (1x1) não é uma autêntica estrutura (1x1)H; ela resulta de desordens na superfície (ataques químicos, degraus) [37] causadas pela quimissorção de H.

O objetivo deste trabalho é estudar a estrutura eletrônica de H quimissorvido em Si(111), usando a técnica da ligação forte semi-empírica que mostrou ser bastante conveniente para trabalhar tanto a superfície limpa [13-15] quanto a superfície com quimissorção [34]. O cálculo da densidade de estados foi abordado através do formalismo da função de Green via equação de Dyson [16]. A função de Green é obtida resolvendo-se um sistema infinito de equações pelo método da renormalização [38]. Este método foi recentemente aplicado no estudo de propriedades eletrônicas de superfícies e interfaces [39] com ótimos resultados, justificando-se assim o seu uso neste problema de quimissorção.

Inicialmente estudamos a superfície limpa Si(111)-(1x1), já que muitos dos resultados obtidos são úteis para se estudar quimissorção. Em seguida, tratamos da quimissorção de H em Si(111), mantendo a estrutura (1x1). Estes cálculos foram feitos usando o esquema de renormalização [38] e reproduziram de uma forma excelente resultados obtidos por outros métodos [14,17,19,33-36]. Posteriormente, calculamos correlação elétron-elétron no sítio de H mantendo ainda a estrutura (1x1). Este cálculo foi feito de uma forma autoconsistente usando o modelo de Hubbard [40] para tratar correlações eletrônicas; tendo sido motivado por estudos semelhantes realizados na superfície limpa [22,41-45]. Por fim, tratamos da quimissorção de H em Si(111) porém sem manter a geometria (1x1). Consideramos uma reconstrução do tipo (2x1) baseado no modelo de Pandey [29] para a reconstrução da superfície limpa. Estes dois últimos cálculos constituem a contribuição original deste trabalho.

CAPÍTULO 1

ASPECTOS GERAIS DA FÍSICA DE SUPERFÍCIES

Há cada vez mais um interesse crescente no estudo dos problemas fundamentais de superfícies; interesse esse que pode ser atribuído a fatores complementares, tais como novas técnicas experimentais capazes de caracterizar a superfície a um nível microscópico e a relevância de pesquisas sobre superfícies para a solução de muitos problemas tecnológicos encontrados em circuitos impressos, filmes finos, materiais compostos, etc., onde os efeitos de superfícies são relevantes.

Entendemos por superfície uma região estendida de ambos os lados do último plano de átomos, menor do que 10 ou 15 angstroms. Essa extensão é algo arbitrária. No vácuo, o potencial não decai a um valor constante em 10 ou 15 Å devido à natureza de longo alcance da interação coulombiana. No entanto, é uma boa aproximação considerarmos nessas distâncias a variação do potencial perpendicular à superfície como descrita pela eletrostática clássica [46]. Já dentro do sólido, a uma distância de 10 ou 15 Å do último plano de átomos, a questão do potencial ser ou não indistinguível do seu valor no volume depende de o cristal ser metal, semiconductor ou isolante. No metal, a essas distâncias, muitas das propriedades eletrônicas são totalmente independentes da superfície [46]. Em semicondutores e isolantes pode haver acúmulo de carga na superfície, de forma que o distúrbio provocado pelo potencial de longo alcance dessa densidade de cargas superficial pode estender-se por milhares de angstroms dentro do cristal [46].

Neste capítulo veremos um resumo das principais técnicas experimentais usadas no estudo de superfícies, falaremos sobre a geometria e por fim discutiremos o comportamento da função de onda e das faixas de energias na região da superfície.

1.1. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Para descrevermos completamente uma superfície, devemos determinar a química dos átomos presentes, os arranjos geométricos destes átomos e a distribuição dos seus elétrons, tanto em energia como no espaço [47]. O desenvolvimento de uma grande variedade de técnicas experimentais nos permite agora caracterizar com boa precisão a estrutura geométrica e a estrutura eletrônica, bem como realizar purificações de superfícies cristalinas. Tais avanços tiveram como um pré-requisito indispensável o melhoramento dos sistemas de ultravácuo. Difração de elétrons [48,49] tem sido a principal ferramenta usada para o estudo da geometria enquanto técnicas de espectroscopia [50] (fotoemissão, Auger e perda de energia de elétrons) são as mais usadas na análise química e na determinação da estrutura eletrônica.

a. Difração de elétrons de baixa energia (LEED)

É a mais velha e mais versátil ferramenta para a investigação da estrutura geométrica de superfícies. Nesse experimento, um feixe de elétrons monoenergéticos é dirigido para a superfície cristalina e observa-se a componente elástica dos elétrons espalhados. A energia dos elétrons é geralmente de 20-500 eV o que corresponde um comprimento de onda de 3,0 a 0,5 Å.

Se os átomos da superfície estão arrançados periodicamente, eles atuam como uma rede de difração. Feixes de elétrons aparecem em ângulos que dependem da energia dos elétrons, dos ângulos de incidência polar e azimutal e da periodicidade bidimensional da superfície. Esses feixes são detectados com um anteparo fluorescente sobre o qual aparecem manchas luminosas, resultando em um padrão de difração.

b. Espectroscopias de superfície

Os níveis de valência mais altos de um átomo interagem fortemente no sólido dando lugar a faixas de energias, algumas cheias, algumas vazias. Na superfície a redução do número de coordenação dos átomos varia a largura das faixas de valência e pode produzir novos estados [7-10,24-28]. Já os níveis de energia mais baixos dos átomos, conhecidos como níveis de caroço, não são sensíveis aos detalhes da ligação ou geometria da superfície [51,52] como o são os níveis de valência; suas energias, portanto, diferem ligeiramente da dos níveis correspondentes de átomos localizados no interior do cristal.

b.1. Espectroscopia de fotoemissão (PES)

Nessa espectroscopia usamos fótons de uma determinada energia para excitar elétrons acima do nível do vácuo; alguns desses elétrons são ejetados para o vácuo, onde com um analisador de energia eletrônica analisamos sua distribuição de energia. É comum diferenciar de acordo com a energia dos fótons, fotoemissão de ultravioleta (UPS) usada para excitar elétrons de valência, da fotoemissão de raios-X (XPS) usada para excitar elétrons de caroço. A fotoemissão de raios-X pode ser usada para análise química desde que as energias de ligação dos níveis de caroço são únicas para cada elemento químico [50].

b.2. Espectroscopia Auger

Quando um nível de caroço é ionizado por um elétron ou

fóton de alta energia, um elétron de um nível menos ligado pode preencher o nível de caroço vazio com a emissão simultânea de um fóton ou de um segundo elétron que carrega a energia ganha pelo primeiro. Quando a emissão é não-radiativa, ou seja, elétron é emitido, o processo é referido como um processo Auger. Os elétrons Auger com grande energia dão informação acerca dos estados de caroço iniciais e semelhantemente a XPS podem ser usados para análise química.

b.3. Espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS)

Aqui "iluminamos" a amostra com um feixe monocromático de elétrons e medimos a distribuição de energia dos elétrons espalhados inelasticamente, que perdem energia ao excitar transições eletrônicas ou vibrações na superfície. EELS dá informação sobre estados ocupados e não-ocupados de átomos perto da superfície. Ela também pode ser usada para análise química.

1.2. GEOMETRIA

Para entendermos as propriedades da superfície de um sólido devemos começar com alguma representação dos arranjos dos átomos nas camadas externas do sólido. Tais modelos estruturais representam um ingrediente essencial em qualquer descrição microscópica do material.

Se o sólido é monocristalino e livre de impurezas, as camadas próximas a superfície diferem muito pouco das camadas para

lelas no interior do cristal [49]. No entanto, há importantes situações como está esquematizado na Fig. 1.1.

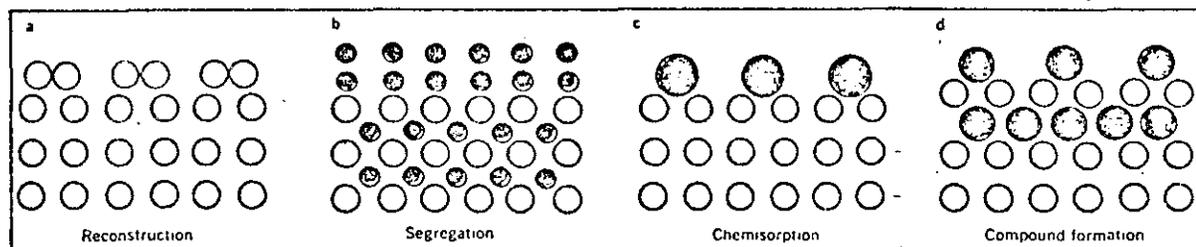


Fig. 1.1 - A superfície de um cristal pode diferir da estrutura do volume por várias maneiras, algumas das quais estão ilustradas. Os átomos da superfície podem se rearranjar (a) levando a uma nova periodicidade lateral. Na superfície de uma liga, segregação de um dos componentes pode ocorrer (b). Átomos podem ser quimissorvidos na superfície (c). Se as espécies adsorvidas são reativas compostos podem ser formados (d). [Ref. 48, Fig. 2].

A superfície de muitos materiais covalentes e de uns poucos metais exibem reconstrução [49], ou seja, os átomos da superfície são deslocados de suas posições originais na rede. Pode ocorrer também mudanças da distância entre as camadas paralelas à superfície, efeito esse conhecido por relaxação [49]. Já em ligas, segregação de um dos componentes pode ocorrer [48]. Em fenômenos tais como quimissorção, crescimento epitaxial, oxidação e catálise heterogênea, há formação de camadas externas, as quais diferem, tanto em composição como em estrutura, da superfície inicial do substrato [48].

1.3. A FUNÇÃO DE BLOCH BIDIMENSIONAL

Em um sólido cristalino infinito os estados eletrônicos são descritos por funções de Bloch $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$, dando lugar às faixas de energia permitidas $E_{n\vec{k}}$ e proibidas. Os estados de Bloch são por definição não-localizados, isto é, estendem-se por todo o espaço real. Com a introdução da superfície, o cristal torna-se finito em pelo menos uma direção, com o estado original de Bloch sendo modificado ao longo da coordenada correspondente. Como a região da superfície representa somente uma pequena fração do sólido, a energia dos estados permitidos não é fortemente afetada [53]. No entanto, as funções de onda são drasticamente modificadas perto da superfície. Podem aparecer novos estados eletrônicos, confinados à região da superfície, os quais têm propriedades físicas e níveis de energia diferentes daqueles no volume. Se suas energias correspondem a uma faixa proibida na estrutura de faixas do volume projetadas, tais estados são chamados "estados de superfície" ou "estados bona fide". Estes estados são caracterizados por funções de onda que decaem para dentro do cristal. Estados de superfície estão portanto na interface cristal-vácuo, conseqüentemente são chamados também de estados localizados, compreendendo-se que eles podem ser não-localizados (no sentido de Bloch) nas duas dimensões paralelas a superfície. Assim, os estados de superfície formam faixas análogas às faixas do volume no espaço recíproco bidimensional de vetores de onda $\vec{k}_{//}$ paralelos à superfície.

Todos os estados eletrônicos na superfície, ou seja, estados de volume que estendem-se para a superfície e estados localizados, são descritos pela densidade local de estados na superfície $\rho(E)$. Os estados eletrônicos e funções de onda perto da interface são mostrados na Fig. 1.2.

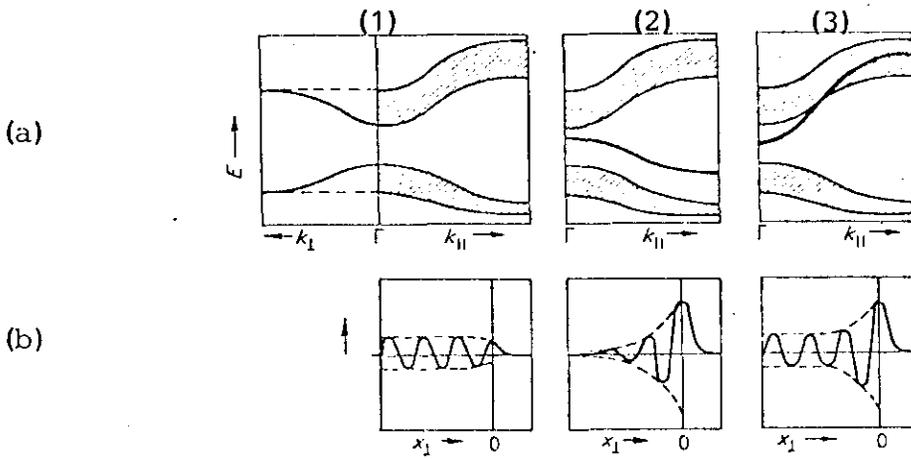


Fig. 1.2 - Ilustração esquemática dos estados eletrônicos (a) e funções de onda associadas (b) na interface sólido-vácuo, mostrando faixas de estados de volume na superfície (a.1 e b.1), uma faixa de estados de superfície na faixa proibida de estados do volume (a.2 e b.2) e uma faixa de estados de ressonância (a.3 e b.3). [Ref. 53, Fig. 2].

O diagrama a.1 mostra estados do volume na superfície. Ao introduzirmos a superfície localizamos estados na direção x_{\perp} perpendicular a superfície. Logo, pelo princípio da incerteza, passamos a desconhecer completamente o valor da componente normal k_{\perp} do vetor de onda. Assim, k_{\perp} deixa de ser um bom número quântico na superfície. Como na direção paralela a superfície os estados são não-localizados, \vec{k}_{\parallel} continua a ser um bom número quântico. Para cada valor de \vec{k}_{\parallel} são possíveis intervalos de estados, correspondentes a diferentes valores permitidos de k_{\perp} , como mostrado pelas áreas hachuradas. O lado esquerdo do diagrama mostra para o ponto Γ ($\vec{k}_{\parallel} = 0$) o comportamento das faixas de energia do volume como uma função de k_{\perp} . Projetando-se estas faixas sobre o eixo das energias obtemos os intervalos de energia no ponto Γ . Fazendo o mesmo para outros valores de \vec{k}_{\parallel} obtemos as faixas de energia mostradas em escuro no lado direito do diagrama. Por isso, elas são também conhecidas por estruturas de faixas do volume projetadas, suas larguras

dando o quase-contínuo de estados permitidos na superfície. Vale salientar que em geral a densidade de estados destes "estados de volume" na superfície não é igual a densidade de estados dos mesmos no volume, como veremos no Capítulo 3. A correspondente amplitude da função de onda é mostrada no diagrama (b.1). Como podemos notar ela é modificada na região da superfície. O diagrama (a.2) mostra estados que existem na região proibida da estrutura de faixas projetadas. Estes são os estados de superfície propriamente ditos. Sua posição depende dos detalhes do potencial na superfície, ou seja, ligações quebradas [19], níveis de quimissorção [34], etc. A função de onda dos estados de superfície está concentrada perto da superfície, decaindo em direção ao interior do cristal assim como em direção ao vácuo (diagrama (b.2)). Às vezes, podem existir, como no caso de relaxação [17,14] na superfície ou de quimissorção [34], estados de superfície apenas para uma determinada região da zona de Brillouin bidimensional, sendo degenerados com os estados de volume para outros valores de $\vec{k}_{//}$ como mostra o diagrama (a.3). Isso caracteriza os assim chamados estados de ressonância. A função de onda destes estados, diagrama (b.3), tem amplitude máxima na região próxima a superfície, estendendo-se para dentro do cristal.

CAPÍTULO 2

MÉTODO DE CÁLCULO

A determinação da estrutura eletrônica de materiais é provavelmente um dos mais importantes, mais estudados e um dos mais difíceis problemas em física do estado sólido. Neste capítulo, estudaremos, dentre os diversos métodos de cálculo da estrutura eletrônica, o método de ligação forte ("tight-binding") [54] e uma de suas aproximações, a de Slater-Koster [55]. Abordaremos o problema do sólido semi-infinito através da formulação da teoria da função de Green via equação de Dyson [16] e discutiremos o esquema de renormalização [38], que usamos para calcular a densidade de estados.

1.1. O MÉTODO DA LIGAÇÃO FORTE

O problema central do estudo de sistemas eletrônicos é a resolução da equação de Schroedinger

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}) + V(\vec{r}) \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad (2.1)$$

onde \vec{r} é o conjunto de coordenadas eletrônicas e nucleares e $V(\vec{r})$ é o potencial.

Para átomos multieletrônicos esta equação não pode ser resolvida na prática por causa da presença no Hamiltoniano de termos da forma e^2/\vec{r}_{ij} , onde \vec{r}_{ij} é a coordenada do j -ésimo elétron com respeito ao i -ésimo elétron. Como uma primeira aproximação, podemos admitir que cada elétron vê uma energia potencial efetiva média $V(\vec{r}_i)$. Para átomos onde a simetria é esférica então a equação de Schroedinger é separável em coordenadas esféricas (r, θ, ϕ) , sendo as soluções da parte angular, semelhantes àsquelas para o átomo de hidrogênio, chamadas de orbitais atômicas.

Para sólidos, a equação (2.1) torna-se

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(\vec{r}_i) \right] \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}_i) = E_n(\vec{k}) \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}_i) \quad (2.2)$$

onde o potencial $V(\vec{r}_i)$ é suposto invariante para todas as operações de simetria do grupo espacial do cristal e $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}_i)$ é a função de onda periódica, n sendo um índice de faixas e \vec{k} o vetor de onda. Um dos métodos padrão para a solução de problemas de potencial periódico encontrados na teoria de estados eletrônicos em sólidos é o método da ligação forte. Ele foi proposto originalmente por Bloch [54] em 1928. A idéia básica é esta: quando os átomos estão separados, a superposição das funções de onda dos elétrons de átomos vizinhos é muito pequena. Portanto, a interação entre estes átomos é relativamente fraca ficando as funções de onda e os níveis de energia do cristal associados intimamente aos dos átomos isolados. Para separação infinita entre os N átomos de um sistema, cada nível é N vezes degenerado e as "regiões proibidas" são os intervalos entre os autovalores de energia atômica. Ao aproximarmos os átomos, as interações interatômicas levantam a degenerescência espalhando os N níveis de energia atômica numa faixa e reduzindo a largura das regiões proibidas. Para valores particulares da distância interatômica, algumas regiões proibidas podem ter suas larguras reduzidas a zero, ou termos cruzamentos dos ramos de energia.

Para ilustrar o método, consideremos o caso simples em que temos um elétron por orbital atômico. Seja um átomo com vetor posição \vec{R}_j . Um elétron em \vec{r} terá uma coordenada $(\vec{r} - \vec{R}_j)$ com respeito a este átomo. Seja $\phi(\vec{r} - \vec{R}_j)$ os orbitais atômicos para este elétron. Olhemos para a solução,

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_j \exp(i \vec{k} \cdot \vec{R}_j) \phi(\vec{r} - \vec{R}_j) \quad (2.3)$$

onde a soma é feita sobre todos os átomos do cristal. Denotemos o vetor posição de um ponto da rede (o qual não é necessariamente o

mesmo da posição atômica \vec{R}_j) por \vec{r}_a . Substituindo na eq. (2.3) \vec{r} por $\vec{r} + \vec{r}_a$ e multiplicando o seu lado direito por $\exp(i \vec{k} \cdot \vec{r}_a) \exp(-i \vec{k} \cdot \vec{r}_a)$ teremos

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{r}_a) = \exp(i \vec{k} \cdot \vec{r}_a) \sum_j \exp[i \vec{k} \cdot (\vec{R}_j - \vec{r}_a)] \phi[\vec{r} - (\vec{R}_j - \vec{r}_a)]$$

ou

$$\psi(\vec{r} + \vec{r}_a) = \exp(i \vec{k} \cdot \vec{r}_a) \psi(\vec{r}) \quad (2.4)$$

donde concluímos que a solução (2.3) está na forma de Bloch.

Multiplicando a equação de Schroedinger por $\psi_{\vec{k}}$ e $\psi_{\vec{k}}^*$ e integrando sobre todo o espaço, obtemos

$$\int \psi_{\vec{k}}^* [-(\hbar^2/2m) \nabla^2 + V] \psi_{\vec{k}} d\tau - E \int \psi_{\vec{k}}^* \psi_{\vec{k}} d\tau = 0 \quad (2.5)$$

Decompondo V em dois termos

$$V(\vec{r}) = V_a(\vec{r} - \vec{R}_j) + V'(\vec{r} - \vec{R}_j) \quad (2.6)$$

onde V_a é o potencial o qual um elétron teria em um único e isolado átomo e V' é o potencial adicional adquirido quando o átomo é incorporado ao cristal, e substituindo (2.6) em (2.5), ficaremos

$$\int \psi_{\vec{k}}^* [-(\hbar^2/2m) \nabla^2 + V_a + V'] \psi_{\vec{k}} d\tau - E \int \psi_{\vec{k}}^* \psi_{\vec{k}} d\tau = 0 \quad (2.7)$$

o termo

$$E \int \psi_{\vec{k}}^* \psi_{\vec{k}} d\tau$$

pode ser calculado pela substituição da eq. (2.3), então

$$E \int \sum_i \exp(-i \vec{k} \cdot \vec{R}_i) \phi^*(\vec{r} - \vec{R}_i) \sum_j \exp(i \vec{k} \cdot \vec{R}_j) \phi(\vec{r} - \vec{R}_j) d\tau$$

ou

$$E \int \sum_{ij} \exp(-i \vec{k} \cdot \vec{R}_i) \exp(i \vec{k} \cdot \vec{R}_j) \phi^*(\vec{r} - \vec{R}_i) \phi(\vec{r} - \vec{R}_j) d\tau$$

Isto é uma soma de produtos de orbitais atômicos e usando a hipótese de que se os átomos estão suficientemente separados a superposição das funções de onda é praticamente nula, então integrais envolvendo funções centradas em torno de dois átomos diferentes será nula. Considerando as funções normalizadas a unidade, as integrais de um centro da forma

$$\int_j \Sigma \exp(-i \vec{k} \cdot \vec{R}_j) \exp(i \vec{k} \cdot \vec{R}_j) \phi^*(\vec{r} - \vec{R}_j) \phi(\vec{r} - \vec{R}_j) d\tau$$

serão iguais a unidade. Como há N integrais desse tipo, onde N é o número de átomos do cristal, o segundo termo de (2.7) será

$$E \int \psi_{\vec{k}}^* \psi_{\vec{k}} d\tau = E N \quad (2.8)$$

O primeiro termo em (2.7) pode ser dividido em duas partes, uma delas sendo

$$\int \psi_{\vec{k}}^* [-(\hbar^2/2m)\nabla^2 + V_a] \psi_{\vec{k}} d\tau = N E_a \quad (2.9)$$

onde E_a é a energia do elétron no átomo livre. A outra parte

$$\int \psi_{\vec{k}}^* V' \psi_{\vec{k}} d\tau$$

pode ser escrita fazendo uso de (2.3) como

$$\int \Sigma_m \exp(-i \vec{k} \cdot \vec{R}_m) \phi^*(\vec{r} - \vec{R}_m) V' \Sigma_j \exp(i \vec{k} \cdot \vec{R}_j) \phi(\vec{r} - \vec{R}_j) d\tau$$

ou

$$\begin{aligned} & \Sigma_j \int \phi^*(\vec{r} - \vec{R}_j) V' \phi(\vec{r} - \vec{R}_j) d\tau \Sigma_j \exp[i \vec{k} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_j)] \\ & + \Sigma_j \int \phi^*(\vec{r} - \vec{R}_m) V' \phi(\vec{r} - \vec{R}_j) d\tau \Sigma_m \exp[i \vec{k} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_m)] \end{aligned}$$

Como temos N átomos, ficamos

$$N \int \phi^*(\vec{r} - \vec{R}_j) V' \phi(\vec{r} - \vec{R}_j) d\tau$$

$$+ N \int \phi^*(\vec{r} - \vec{R}_m) V' \phi(\vec{r} - \vec{R}_j) d\tau \sum_m \exp[i \vec{k} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_m)]$$

Definindo as integrais de um centro como α

$$\alpha = -N \int \phi^*(\vec{r} - \vec{R}_j) V' \phi(\vec{r} - \vec{R}_j) d\tau \quad (2.10)$$

e as integrais de dois centros como β

$$\beta = -N \int \phi^*(\vec{r} - \vec{R}_m) V' \phi(\vec{r} - \vec{R}_j) d\tau \quad (2.11)$$

onde o sinal negativo é usado para fazer α e β positivos, teremos

$$\int \psi_{\vec{k}}^* V' \psi_{\vec{k}} d\tau = -\alpha - \beta \sum_m \exp[i \vec{k} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_m)] \quad (2.12)$$

Estendendo esses resultados a um cristal com átomos não-equivalentes por célula unitária, haverá uma expressão da forma (2.3) para cada átomo na célula unitária. A solução geral para a equação de Schroedinger é então

$$\phi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{j,\mu,s} C_{\mu s} \exp(i \vec{k} \cdot \vec{R}_{js}) \phi_{\mu}(\vec{r} - \vec{R}_{js}) \quad (2.13)$$

onde os $C_{\mu s}$ são constantes a serem determinadas e o subscrito s refere-se aos átomos não-equivalentes. Escrevendo V como $V_a + V'$, introduzindo este $\psi_{n\vec{k}}$ na equação de Schroedinger e multiplicando-a por $\psi_{n\vec{k}}^*$, seguido de uma integração, obtemos uma série de equações homogêneas nos coeficientes $C_{\mu s}$, a solução deste sistema requer que o determinante destes coeficientes seja zero levando-nos portanto a

uma equação secular. Esse procedimento é vantajoso apenas nos casos em que um pequeno número de termos são importantes na expansão uma vez que a dimensão do determinante é igual ao número total de orbitais atômicos. Mostraremos agora o procedimento padrão apontado por Slater-Koster [55] para calcular os elementos da matriz do hamiltoniano do método de ligação forte.

1.3. APROXIMAÇÃO DE SLATER-KOSTER

Afim de introduzirmos os resultados geométricos de Slater-Koster, escolhamos algum átomo no cristal como a origem O de um sistema de coordenadas esféricas e consideramos o vetor \vec{r} determinado por qualquer um dos vizinhos localizados no ponto P , como mostrado abaixo.

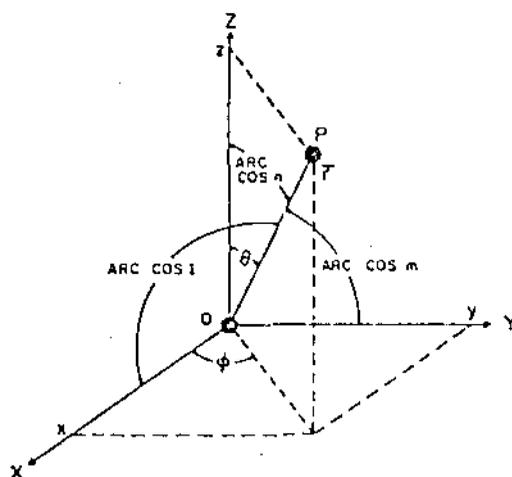


Fig. 2.1 - Coordenadas usadas para integrais de dois centros

Os cossenos diretores com relação às coordenadas retangulares são:

$$l = x/r = \cos\phi \sin\theta, \quad m = y/r = \sin\phi \sin\theta, \quad n = z/r = \cos\theta$$

(2.14)

Com a finalidade de expressar integrais da forma $\langle \phi_\mu | V' | \phi_\nu \rangle$ em termos de integrais radiais de dois centros, consideremos um segundo sistema de coordenadas $0 x'y'z'$ com a mesma origem que o sistema $0xyz$ mas com o eixo $0z'$ orientado ao longo da reta que une os dois átomos mais próximos.

A transformação que liga um sistema de coordenadas ao outro é dada por

$$\begin{array}{l} 0x' \quad 0y' \quad 0z' \\ 0x \quad a_{11} \quad a_{12} \quad a_{13} \\ 0y \quad a_{21} \quad a_{22} \quad a_{23} \\ 0z \quad a_{31} \quad a_{32} \quad a_{33} \end{array}$$

com

$$a_{13} = l, \quad a_{23} = m, \quad a_{33} = n \quad (2.15)$$

Como exemplo, seja o elemento de matriz do Hamiltoniano de uma função do tipo p_x centrada na origem com uma outra função p_x centrada no ponto P , conforme a Fig. 2.2.

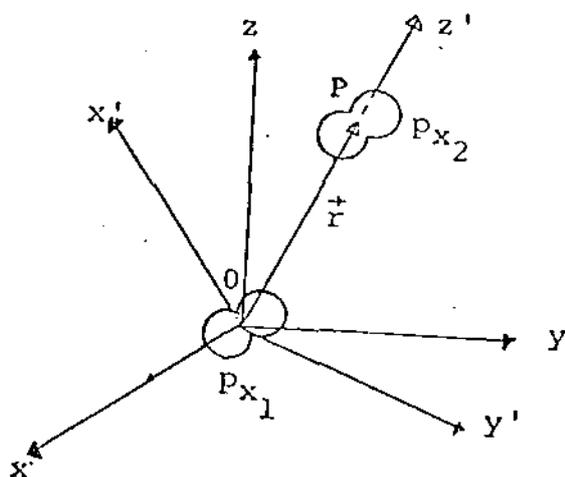


Fig. 2.2 - Coordenadas cartesianas $0xyz$ e $0x'y'z'$

onde p_x é um orbital atômico. Abaixo reproduzimos a parte angular

normalizada dos quatro primeiros orbitais atômicos

ℓ	m_ℓ		
0	0	$s = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	
	1	$p_+ = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2\pi}} \sin\theta e^{i\phi}$	$p_x = \frac{1}{\sqrt{2}} (p_+ + p_-)$
0	0	$p_0 = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos\theta$	$p_z = p_0$
	-1	$p_- = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2\pi}} \sin\theta e^{-i\phi}$	$p_y = \frac{1}{\sqrt{2}} (p_+ - p_-)$

As funções transformadas são obtidas como se segue:

$$\begin{bmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \ell \\ a_{21} & a_{22} & m \\ a_{31} & a_{32} & n \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p'_x \\ p'_y \\ p'_z \end{bmatrix} \quad (2.16)$$

Assim, a componente x do orbital p será:

$$p_x = a_{11} p'_x + a_{12} p'_y + \ell p'_z$$

reescrevendo-a como

$$p_x = \frac{1}{2} (a_{11} + ia_{12}) (p'_x - ip'_y) + \frac{1}{2} (a_{11} - ia_{12}) (p'_x + ip'_y) + \ell p'_z$$

e substituindo p'_x , p'_y e p'_z em termos de p'_+ , p'_- e p'_0 teremos

$$p_x = \frac{1}{2} (a_{11} + ia_{12})p_- + \frac{1}{2} (a_{11} - ia_{12})p_+ + \ell p_0 \quad (2.17)$$

analogamente encontramos

$$p_y = \frac{1}{2} (a_{21} + ia_{22})p_- + \frac{1}{2} (a_{21} - ia_{22})p_+ + m p_0 \quad (2.18)$$

e

$$p_z = \frac{1}{2} (a_{31} + ia_{32})p_- + \frac{1}{2} (a_{31} - ia_{32})p_+ + n p_0 \quad (2.19)$$

de forma que o elemento de matriz

$$E_{x,x} = \int \psi_{p_x}^*(\vec{r}) v' \psi_{p_x}(\vec{r} - \vec{R}) d\vec{r} = \langle p_x(\vec{r}) | v' | p_x(\vec{r} - \vec{R}) \rangle \quad (2.20)$$

ficará

$$\begin{aligned} E_{x,x} = & \frac{1}{2} (a_{11}^2 + a_{12}^2) \langle p_-(\vec{r}) | v' | p_-(\vec{r} - \vec{R}) \rangle + \frac{1}{2} (a_{11} - ia_{12})^2 \langle p_-(\vec{r}) | v' | p_+(\vec{r} - \vec{R}) \rangle + \\ & \frac{1}{2} (a_{11} - ia_{12}) \ell \langle p_-(\vec{r}) | v' | p_0(\vec{r} - \vec{R}) \rangle + \frac{1}{2} (a_{11} + ia_{12})^2 \langle p_+(\vec{r}) | v' | p_-(\vec{r} - \vec{R}) \rangle + \\ & \frac{1}{2} (a_{11}^2 - a_{12}^2) \langle p_+(\vec{r}) | v' | p_+(\vec{r} - \vec{R}) \rangle + \frac{1}{2} \ell (a_{11} + ia_{12}) \langle p_+(\vec{r}) | v' | p_0(\vec{r} - \vec{R}) \rangle + \\ & \frac{1}{2} \ell (a_{11} + ia_{12}) \langle p_0(\vec{r}) | v' | p_-(\vec{r} - \vec{R}) \rangle + \frac{1}{2} \ell (a_{11} - ia_{12}) \langle p_0(\vec{r}) | v' | p_+(\vec{r} - \vec{R}) \rangle \\ & + \ell^2 \langle p_0(\vec{r}) | v' | p_0(\vec{r} - \vec{R}) \rangle \end{aligned}$$

Desenvolvendo cada uma dessas nove integrais encontramos que algumas delas são nulas, pois

$$\int_0^{2\pi} \exp(im_\lambda \phi) d\phi = 0 \quad (2.21)$$

onde $m_\ell = \pm 1, \pm 2, \dots$

Portanto, a expressão para E se reduz a

$$E_{x,x} = \frac{1}{2} (a_{11}^2 + a_{12}^2) [\langle p_+(\vec{r}) | v' | p_+(\vec{r} - \vec{R}) \rangle + \langle p_-(\vec{r}) | v' | p_-(\vec{r} - \vec{R}) \rangle] + \ell^2 \langle p_0(\vec{r}) | v' | p_0(\vec{r} - \vec{R}) \rangle$$

Usando a terminologia de moléculas onde aos valores $m_\ell = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ correspondem as ligações σ, π, δ , etc. Slater-Koster rotularam as integrais independentes também através dos símbolos σ, π, δ , etc. Assim, integrais de dois centros entre dois orbitais s são expressas pelo símbolo $(ss\sigma)$, integrais de dois centros entre orbitais s e p por $(sp\sigma)$ e integrais de dois centros entre dois orbitais p podem ser designadas por $(pp\sigma)$ e $(pp\pi)$ desde que para esses orbitais os valores de m_ℓ podem ser 0 e ± 1 .

Logo, no nosso exemplo teremos

$$(pp\sigma) = \langle p_0(\vec{r}) | v' | p_0(\vec{r} - \vec{R}) \rangle$$

$$(pp\pi) = \langle p_+(\vec{r}) | v' | p_+(\vec{r} - \vec{R}) \rangle = \langle p_-(\vec{r}) | v' | p_-(\vec{r} - \vec{R}) \rangle$$

donde

$$E_{x,x} = (a_{11}^2 + a_{12}^2) (pp\pi) + \ell^2 (pp\sigma) \quad (2.22)$$

Das propriedades de uma matriz ortogonal

$$a_{11}^2 + a_{12}^2 + \ell^2 = 1$$

ou

$$a_{11}^2 + a_{12}^2 = 1 - \ell^2 \quad (2.23)$$

Assim, $E_{x,x}$ ficará

$$E_{x,x} = \ell^2 (pp\sigma) + (1 - \ell^2) (pp\pi) \quad (2.24)$$

De uma maneira semelhante, podem ser encontradas todas as outras combinações dos orbitais. Abaixo, apresentamos as combinações dos orbitais s e p

$$E_{s,s} = (ss\sigma)$$

$$E_{s,x} = \ell(sp\sigma)$$

$$E_{x,x} = \ell^2(pp\sigma) + (1 - \ell^2)(pp\pi) \quad (2.25)$$

$$E_{x,y} = \ell m(pp\sigma) - \ell m(pp\pi)$$

$$E_{x,z} = \ell n(pp\sigma) - \ell n(pp\pi)$$

Devido a propriedades de simetria outras integrais de dois centros dos orbitais s e p podem ser obtidas das eqs.(2.25), bastando para tanto uma simples permutação das coordenadas e cossenos diretores. Assim, $E_{y,y}$ é obtido substituindo-se na terceira equação de (2.25) x por y e o cosseno diretor ℓ pelo cosseno diretor m .

A aplicação do método da ligação forte ao estudo das propriedades eletrônicas de superfície tem sido exaustivamente explorada [11-16]. Devido aos sucessos do método no estudo das propriedades da faixa de valência de semicondutores, em suas várias fases cristalinas [56] e em seus estados amorfos [57], foi natural estender as técnicas desenvolvidas em estudos de volume para o estudo das propriedades de superfície. A atração do método da ligação forte está na sua conexão imediata com idéias de ligações químicas. Nas superfícies semicondutoras do grupo IV o conjunto base de funções tem sido restrito apenas aos orbitais s e p . Como mostrado por Kane [58] e Chadi [59] estes orbitais produzem um excelente resultado para a faixa de valência e para a faixa de condução mais baixa destes semi

condutores. Admite-se em geral que para uma superfície semicondutora ideal, os elementos de matriz do volume e da superfície são idênticos [15], exceto para vizinhos ausentes, de forma que se pode tratar os elementos de matriz do Hamiltoniano como parâmetros fixos. No caso de quimissorção elementos de matriz adicionais são introduzidos por outros meios [34].

A aproximação padrão no método da ligação forte é a aproximação de Slater-Koster [55]. Nela os parâmetros que aparecem nas integrais de dois centros são obtidas por um esquema de ajuste, feito em pontos de alta simetria da zona de Brillouin, através de cálculos de estrutura de faixa obtidos por outros métodos mais precisos, como o pseudopotencial autoconsistente [17-19], mas que necessitam de mais tempo computacional. Outra forma de ajuste é através de estruturas de faixas obtidas experimentalmente. Desde que se tenha o valor dos parâmetros de Slater-Koster nos pontos de alta simetria usa-se o esquema de interpolação para obtenção da estrutura de faixas ao longo da zona de Brillouin.

2.3. O FORMALISMO DA FUNÇÃO DE GREEN

Ao introduzirmos uma superfície em um sólido causamos uma perturbação na região da superfície que se propaga para dentro do cristal. Portanto, é conveniente tratarmos este problema através da função de Green.

Um cristal periódico semi-infinito pode ser pensado como uma sequência semi-infinita de camadas como esquematizado na Fig. 2.3, onde v é um índice de camadas, H_{vv} é o hamiltoniano na camada v e $H_{v,v+1}$ é o hamiltoniano de interação entre as camadas v e $v+1$.

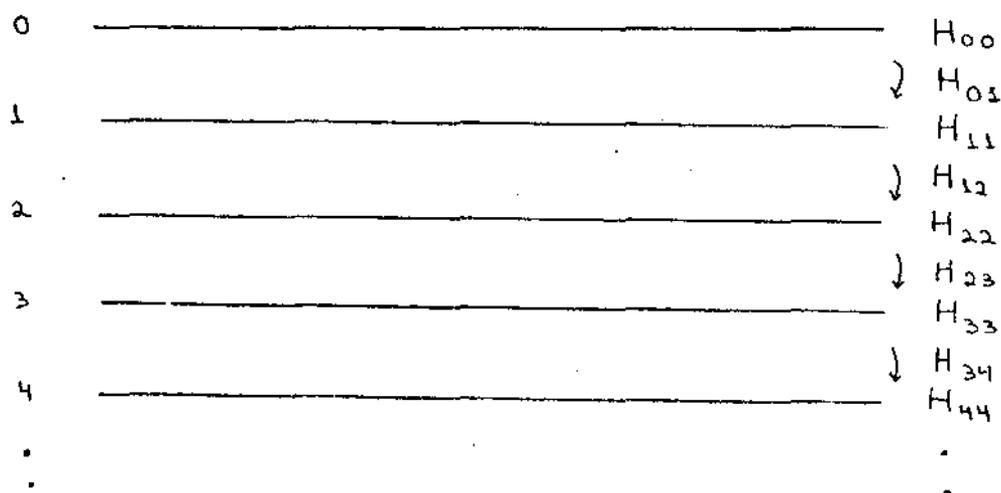


Fig. 2.3 - Camadas de um cristal semi-infinito

Suponhamos que os sítios atômicos, em cada camada paralela ao plano de clivagem, formam um arranjo periódico bidimensional. Se escolhermos a origem de coordenadas em algum sítio sobre uma camada, qualquer outro sítio sobre esta camada será localizado pelo vetor de translação \vec{t} da camada. Podemos escrever uma autofunção na camada v como uma combinação linear das autofunções dos orbitais atômicos de cada átomo na camada. Assim

$$|v, \vec{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_{//}}} \sum_{\vec{t}} \exp(i \vec{k}_{//} \cdot \vec{t}) |v, \vec{t}\rangle$$

onde $N_{//}$ é o número de átomos por camadas e $\vec{k}_{//}$ o vetor de onda paralelo a camada. Observe-se que as autofunções $|v, \vec{k}\rangle$ são funções tipo Bloch com respeito a uma translação paralela ao plano de clivagem, porém estão localizadas na v -ésima camada.

Seja o operador de Green

$$G(E + i\eta) = \sum_j \frac{|j\rangle\langle j|}{E - \epsilon_j + i\eta}, \quad \eta > 0 \text{ (infinitesimal)} \quad (2.26)$$

onde a soma se estende sobre todos os auto-estados $|j\rangle$. Um elemento

de matriz da diagonal deste operador é escrito como

$$G_{jj}(E + i\eta) = \langle j | G(E + i\eta) | j \rangle = \frac{1}{E - \epsilon_j + i\eta} \quad (2.27)$$

Pelo teorema de Cauchy

$$\frac{1}{x + i\eta} = P \left(\frac{1}{x} \right) - i\pi \delta(x) \quad (2.28)$$

Assim,

$$\sum_j \frac{1}{E - \epsilon_j + i\eta} = \sum_j P \left(\frac{1}{E - \epsilon_j} \right) - i\pi \sum_j \delta(E - \epsilon_j)$$

Definindo a densidade de estados $\rho(E)$ como

$$\rho(E) = \sum_j \delta(E - \epsilon_j) \quad (2.29)$$

vem

$$\rho(E) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \sum_j \frac{1}{E - \epsilon_j + i\eta} = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \sum_j G_{jj}$$

ou

$$\rho(E) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} T_R G(E + i\eta) \quad (2.30)$$

A densidade local de estados $\rho_v(E, \vec{k}_{//})$ correspondendo a um vetor $\vec{k}_{//}$ na camada v será

$$\rho_v(E, \vec{k}_{//}) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} T_R G(E + i\eta) \quad (2.31)$$

A densidade total de estados $\rho_v(E)$ na camada v é obtida integrando $\rho_v(E, \vec{k}_{//})$ sobre toda a zona de Brillouin bidimensional

$$\rho_v(E) = -\frac{1}{\pi} \sum_{\vec{k}_{//}} \operatorname{Im} T_R G(E + i\eta) \quad (2.32)$$

Os elementos de matriz que aparecem na expressão da densidade de estados são obtidos resolvendo-se a equação de Dyson

$$G = z^{-1} (I + HG) \quad (2.33)$$

onde $Z = E + i\eta$

Os elementos de matriz de G são dados, considerando as autofunções $|\nu, \vec{k}_{//}\rangle$ ortonormalizadas, por

$$z \langle \alpha \vec{k}_{//} | G(z) | \beta \vec{k}_{//} \rangle = \delta_{\alpha\beta} + \langle \alpha \vec{k}_{//} | HG | \beta \vec{k}_{//} \rangle \quad (2.34)$$

Introduzindo a relação de completeza

$$\sum_{\gamma} |\gamma \vec{k}_{//}\rangle \langle \gamma \vec{k}_{//}| = 1 \quad (2.35)$$

no segundo termo do lado direito de (2.34), teremos

$$z \langle \alpha \vec{k}_{//} | G(z) | \beta \vec{k}_{//} \rangle = \delta_{\alpha\beta} + \sum_{\gamma} \langle \alpha \vec{k}_{//} | H | \gamma \vec{k}_{//} \rangle \langle \gamma \vec{k}_{//} | G(z) | \beta \vec{k}_{//} \rangle \quad (2.36)$$

onde α , β e γ são índices genéricos para as camadas.

Considerando interações somente entre camadas adjacentes, obtemos de (2.36) o seguinte conjunto infinito de equações

$$\begin{aligned} (z - H_{00}) G_{00} &= 1 + H_{01} G_{10} \\ (z - H_{11}) G_{10} &= H_{10} G_{00} + H_{12} G_{20} \\ (z - H_{22}) G_{20} &= H_{21} G_{10} + H_{23} G_{30} \\ (z - H_{33}) G_{30} &= H_{32} G_{20} + H_{34} G_{40} \\ &\vdots \end{aligned} \quad (2.37)$$

onde $H_{\mu\nu}$ e $G_{\mu\nu}$ são os símbolos para $\langle\mu|H|\nu\rangle$ e $\langle\mu|G|\nu\rangle$ respectivamente.

Supondo que os hamiltonianos de cada camada sejam iguais entre si e que os hamiltonianos de interação entre as camadas também sejam iguais entre si, ou seja,

$$\begin{aligned} H_{00} &= H_{11} = H_{22} = H_{33} = \dots = H \\ H_{01} &= H_{11} = H_{23} = H_{34} = \dots = V \\ H_{10} &= H_{21} = H_{32} = H_{43} = \dots = W \end{aligned} \tag{2.38}$$

o conjunto de equações (2.37) ficará

$$\begin{aligned} (Z - H) G_{00} &= 1 + VG_{10} \\ (Z - H) G_{10} &= WG_{00} + VG_{20} \\ (Z - H) G_{20} &= WG_{10} + VG_{30} \\ (Z - H) G_{30} &= WG_{20} + VG_{40} \\ &\vdots \end{aligned} \tag{2.39}$$

Resolvendo o sistema de equações acima obteremos a matriz G_{00} e através dela a densidade de estados da superfície. Existem várias maneiras de resolver o sistema (2.39), tal como o método da matriz de transferência [16], no entanto neste trabalho usamos o método de renormalização [38].

2.4. O MÉTODO DA RENORMALIZAÇÃO

Este método é baseado no trabalho de Gonçalves da Silva e Koiller [38] no qual aplicam técnicas do grupo de renormalização para calcular a densidade local de estados de fônons em uma cadeia linear desordenada. Posteriormente, Gonçalves da Silva e Fulco [39] estenderam esse método ao estudo de propriedades eletrônicas de interfaces, obtendo excelentes resultados tanto para a superfície Si(100) quanto para a interface Si-SnO₂.

Para renormalizar o sistema (2.39) explicitamos os G ímpares,

$$G_{10} = \frac{1}{Z-H} (W G_{00} + V G_{20})$$

$$G_{30} = \frac{1}{Z-H} (W G_{20} + V G_{40})$$

$$G_{50} = \frac{1}{Z-H} (W G_{40} + V G_{60})$$

⋮

e os substituímos nas expressões para os G pares. Assim, ficaremos

$$\begin{aligned} \left(Z - H - V \frac{1}{Z-H} W \right) G_{00} &= 1 + V \frac{1}{Z-H} V G_{20} \\ \left(Z - H - V \frac{1}{Z-H} W - W \frac{1}{Z-H} V \right) G_{20} &= W \frac{1}{Z-H} W G_{00} + V \frac{1}{Z-H} V G_{40} \\ \left(Z - H - V \frac{1}{Z-H} W - W \frac{1}{Z-H} V \right) G_{40} &= W \frac{1}{Z-H} W G_{20} + V \frac{1}{Z-H} V G_{60} \\ &\vdots \end{aligned}$$

Definindo

$$\Sigma_1 = H + V \frac{1}{Z-H} W$$

$$\Gamma_1 = \Sigma_1 + W \frac{1}{Z-H} V$$

$$V_1 = V \frac{1}{Z-H} V$$

$$W_1 = W \frac{1}{Z-H} W$$

as equações acima ficam

$$(Z - \Sigma_1)G_{00} = 1 + V_1 G_{20}$$

$$(Z - \Gamma_1)G_{20} = W_1 G_{00} + V_1 G_{40}$$

$$(Z - \Gamma_1)G_{40} = W_1 G_{20} + V_1 G_{60}$$

⋮

Repetindo o processo de dizimação várias vezes chegaremos a seguinte expressão para o G_{00}

$$(Z - \Sigma_{n+1})G_{00} = 1 + V_{n+1} G_{(2^{n+1})0} \quad (2.40)$$

onde

$$V_{n+1} = V_n \frac{1}{Z - \Gamma_n} V_n$$

$$W_{n+1} = W_n \frac{1}{Z - \Gamma_n} W_n \quad (2.41)$$

$$\Sigma_{n+1} = \Sigma_n + V_n \frac{1}{Z - \Gamma_n} W_n$$

$$\Gamma_{n+1} = \Gamma_n + V_n \frac{1}{Z - \Gamma_n} W_n + W_n \frac{1}{Z - \Gamma_n} V_n$$

Esse processo de dizimação é repetido até que as matrizes V e W vão a zero e conseqüentemente as matrizes Σ e Γ converjam, ou seja,

$$\lim_{n \rightarrow \infty} V_n \rightarrow 0 \quad \lim_{n \rightarrow \infty} W_n \rightarrow 0$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \Sigma_n \rightarrow \Sigma(z) \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \Gamma_n \rightarrow \Gamma(z)$$

Atingida a convergência, a expressão para G_{00} ficará

$$(Z - \Sigma(z))G_{00} = 1 \tag{2.42}$$

ou

$$G_{00} = (Z - \Sigma(z))^{-1}$$

Com um procedimento similar, podemos obter através de (2.36) um sistema de equações para a função de Green da primeira cama da logo abaixo da superfície G_{11} ,

$$(Z - H)G_{01} = V G_{11}$$

$$(Z - H)G_{11} = 1 + W G_{01} + V G_{21}$$

(2.43)

$$(Z - H)G_{21} = W G_{11} + V G_{31}$$

$$(Z - H)G_{31} = W G_{21} + V G_{41}$$

⋮

Explicitando o G_{01} da primeira equação e substituindo-o na segunda, ficaremos

$$(Z - H)G_{11} = 1 + W \frac{1}{Z-H} V G_{11} + V G_{21}$$

$$(Z - H)G_{21} = W G_{11} + V G_{31}$$

$$(Z - H)G_{31} = W G_{11} + V G_{41}$$

⋮

Fazendo a dizimação semelhante ao do sistema anterior, ob-
teremos

$$G_{11} = [Z - \Sigma(z) - W(Z - H)^{-1} V]^{-1} \quad (2.44)$$

De uma maneira análoga, podemos obter a função de Green
para a segunda camada

$$G_{22} = \{Z - \Sigma(z) - W[Z - H - W(Z - H)^{-1} V]V\}^{-1} \quad (2.45)$$

a terceira, a quarta, etc., camadas. No entanto, em nossos cálculos nos limitaremos até a segunda camada, já que a medida que penetramos no cristal semi-infinito, os efeitos de superfície vão se tornando cada vez mais desprezíveis. Como veremos posteriormente, já na segunda camada, o gráfico da densidade de estados assemelha-se bastante ao do volume. Se estamos na v -ésima camada, os efeitos de superfície são totalmente nulos, e a função de Green G_{vv} dará a densidade de estados em uma camada genérica do volume.

$$G_{vv} = (Z - \Gamma(z))^{-1} \quad (2.46)$$

Como era de se esperar, nesta expressão não aparece explicitamente a matriz Σ , pois é por ela que a perturbação da superfície é "carregada" para dentro do cristal e na v -ésima camada, essa perturbação é nula.

CAPÍTULO 3

ESTRUTURA ELETRÔNICA DE Si(111) - (1x1)

Se nós clivarmos a superfície Si(111) à vácuo na temperatura ambiente obtemos uma estrutura metaestável (2x1) [1]. Recozendo-a, em torno de 650°K , a estrutura (2x1) converte-se irreversivelmente, através de uma estrutura (1x1), em uma estrutura (7 x 7) [2,3]. Esta estrutura converte-se reversivelmente em uma estrutura (1x1) por aquecimento adicional até 1170°K [4]. Esta estrutura (1x1) de altas temperaturas pode ser estabilizada à temperatura ambiente por pequenas quantidades de impurezas (Cl, Te) ou por resfriamento rápido [1].

Apesar da superfície Si(111)-(1x1) limpa ser instável a baixo de 1170°K , ela é um excelente modelo para estudos teóricos da estrutura eletrônica e bastante útil para se ter uma visão geral da superfície. Desde que evidências experimentais [4] sugerem que a fase (1x1) não é muito diferente da fase estável (7x7), resultados teóricos para a superfície ideal podem ser comparadas com dados experimentais [3,5] obtidos para a estrutura (7x7). Portanto, começaremos nosso estudo da superfície Si(111) com a superfície limpa, não relaxada e não reconstruída, na qual todos os átomos da superfície permanecem em suas posições originais na rede cristalina. Para calcular a estrutura eletrônica utilizaremos a técnica da ligação forte [54]. Os elementos de matriz do hamiltoniano são obtidos dentro do esquema de Slater-Koster [55] e a densidade de estados eletrônicos é calculada através do método de renormalização [38].

3.1. GEOMETRIA DA SUPERFÍCIE Si(111)-(1x1)

A estrutura do silício pode ser pensada como sendo formada pelo empilhamento de planos atômicos (111), de uma forma tal que

Os dois vetores primitivos da rede direta no plano (111) são

$$\vec{t}_1 = (a/\sqrt{2}, 0, 0) \quad (3.1)$$

$$\vec{t}_2 = [(a/\sqrt{3}), (3a/\sqrt{24}), 0]$$

onde a é o parâmetro da rede. Todo vetor de translação no plano (vetores \vec{t} da rede de Bravais bidimensional) será escrito como

$$\vec{t} = n_1 \vec{t}_1 + n_2 \vec{t}_2 \quad (3.2)$$

onde n_1 e n_2 são inteiros.

O deslocamento entre os planos está designado na Fig. 3.2 pelo vetor $\vec{\sigma}$.

$$\vec{\sigma} = [0, -(a/\sqrt{6}), 0] \quad (3.3)$$

Assim,

. o plano A tem um átomo em $\vec{\sigma}_A = \vec{\sigma}$

. o plano B tem um átomo em $\vec{\sigma}_B = -\vec{\sigma}$

. o plano C tem um átomo em $\vec{\sigma}_C = \vec{0}$

A rede do silício é construída seguindo o empilhamento

... AA' BB' CC' AA' ...

onde o símbolo (') indica que o plano pertence a subrede fcc' (o silício pode ser pensado como duas redes fcc deslocadas de um quarto do diagonal).

A separação entre planos consecutivos de mesma espécie é

$$d_{AA'} = d_{BB'} = d_{CC'} = \frac{a\sqrt{3}}{4} \quad (3.4)$$

e entre planos consecutivos de espécies diferentes

$$d_{AC'} = d_{CB'} = d_{BA'} = a\sqrt{3}/12 \quad (3.5)$$

As distâncias entre átomos primeiros, segundos e terceiros vizinhos são respectivamente

$$d(1) = a\sqrt{3}/4$$

$$d(2) = a/\sqrt{2} \quad (3.6)$$

$$d(3) = a\sqrt{6}/3$$

Os vetores primitivos da rede recíproca são

$$\vec{g}_1 = \sqrt{8} \pi/a (1, -1/\sqrt{3}, 0) \quad (3.7)$$

$$\vec{g}_2 = \sqrt{8} \pi/a (0, 2/\sqrt{3}, 0)$$

A célula primitiva e a zona de Brillouin correspondentes aos vetores \vec{t}_1 e \vec{t}_2 estão mostrados nas Figs. 3.3 e 3.4, onde Γ , J e K são pontos de alta simetria.

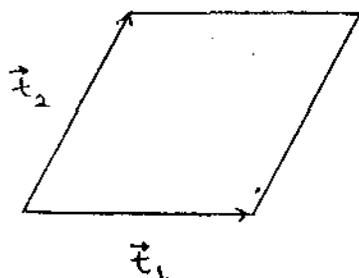


Fig. 3.3 - Célula primitiva da superfície (111)

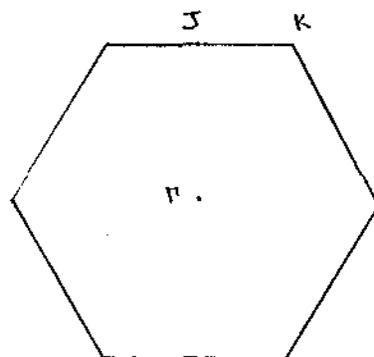


Fig. 3.4 - Zona de Brillouin da superfície (111)

3.2. ELEMENTOS DE MATRIZ DO HAMILTONIANO E ESTRUTURA DE FAIXAS

Como dito antes, o silício pode ser representado pelo empilhamento de planos do tipo (111) de forma que seis planos representam a estrutura, como mostrado na Fig. 3.5.

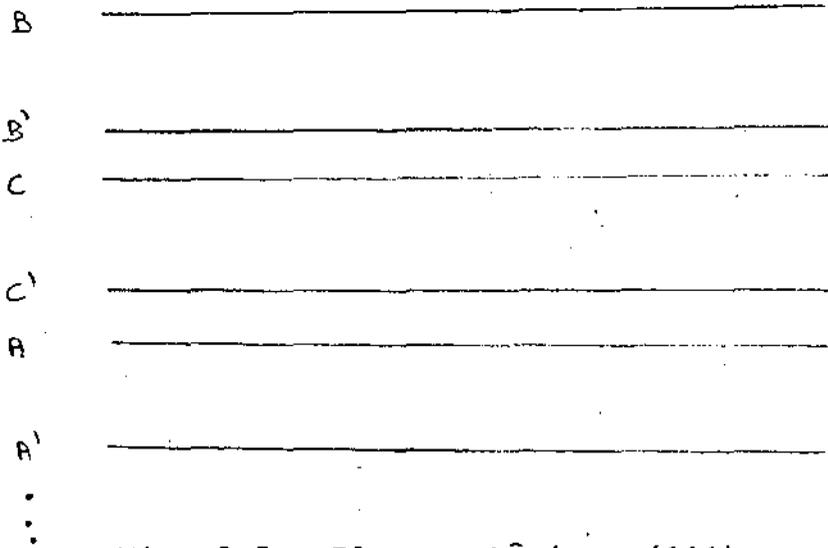


Fig. 3.5 - Planos atômicos (111)

Na construção dos elementos de matriz consideraremos apenas o conjunto dos orbitais s , p_x , p_y e p_z para cada átomo da base [58,59]. Além disso, consideraremos interações até 2º vizinhos [15].

Em um determinado plano, cada átomo possui 4 primeiros vizinhos: 01 vizinho situado no plano imediatamente acima e 03 vizinhos situados no plano imediatamente abaixo; e 12 segundos vizinhos: 6 situados no mesmo plano, 3 vizinhos situados no 2º plano imediatamente acima e 3 vizinhos situados no 2º plano imediatamente abaixo.

A posição desses átomos e as respectivas diferenças de fase requeridas pelo método de Slater-Koster são construídas com o auxílio da Fig. 3.2.

Os parâmetros do método de ligação forte utilizados neste trabalho são os mesmos de Pandey e Phillips [15], os quais listamos abaixo em eV

E_s	E_p	$(ss)_1$	$(sp\sigma)_1$	$(pp\sigma)_1$	$(pp\pi)_1$	$(pp\sigma)_2$	$(pp\pi)_2$
0.00	4.39	-2.08	-2.12	-2.32	-0.52	-0.58	-0.10

Os subscritos 1 e 2 referem-se a primeiros e segundos vizinhos. Vale salientar que na interação de segundos vizinhos levamos em conta apenas interações entre orbitais p [15], ou seja, integrais $(pp\sigma)$ e $(pp\pi)$. O motivo de usarmos estes parâmetros vem da excelente precisão de ajuste obtida por Pandey, como mostram seus resultados para as faixas de dispersão de energia e da densidade de estados de Si(111), os quais estão em ótimo acordo tanto com dados experimentais [7-10] quanto com outros cálculos teóricos [17-19]. Com esses parâmetros obtivemos quatro matrizes distintas:

. Matrizes relacionadas aos segundos vizinhos no plano

$$H(AA) = H(A'A') = H(BB) = H(B'B') = H(CC) = H(C'C')$$

(3.8)

. Matrizes relacionadas aos segundos vizinhos no plano abaixo

$$H(AB) = H(BC) = H(CA) = H(A'B') = H(B'C') = H(C'A')$$

(3.9)

Essas matrizes são hermitianas daquelas relacionadas aos segundos vizinhos do plano acima.

. Matrizes relacionadas ao primeiro vizinho do plano acima

$$H(A'A) = H(B'B) = H(C'C) \quad (3.10)$$

. Matrizes relacionadas aos primeiros vizinhos do plano abaixo

$$H(A'B) = H(B'C) = H(C'A) \quad (3.11)$$

Para calcular a densidade de estados é necessário encontrarmos a função de Green dada por (2.36). Para tanto, é conveniente esquematizarmos o cristal semi-infinito como mostrado abaixo.

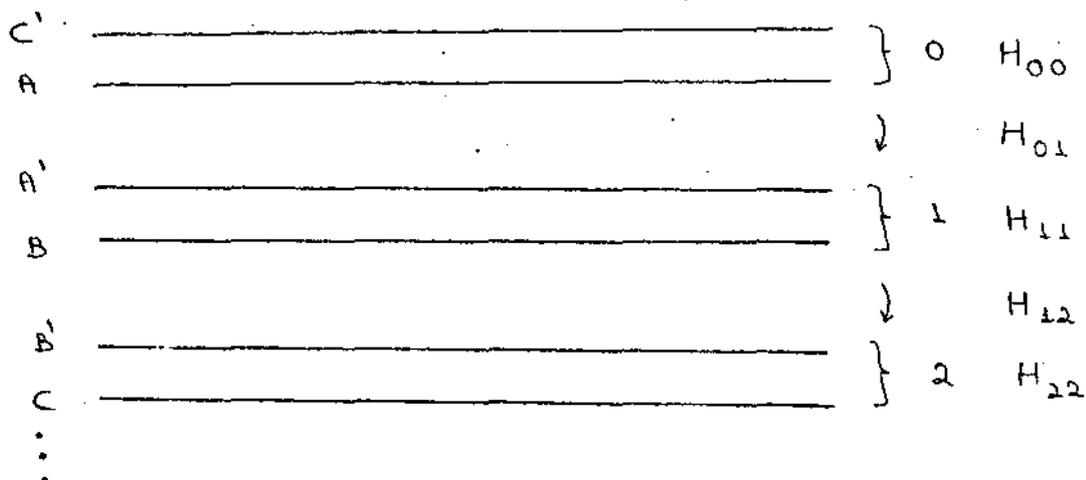


Fig. 3.6 - Planos atômicos e camadas (111)

Como temos interações até 2º vizinhos, devemos encontrar um meio para simplificar as equações. Isso é feito através do acoplamento de dois planos atômicos adjacentes de sub-redes diferentes, formando uma única camada como está indicado na figura acima. Devido às equações (3.8 - 3.11) as matrizes dos hamiltonianos das camadas são todas iguais, assim como as matrizes de interação entre estas camadas. Rotulando sucessivamente as camadas por 0, 1, 2, 3, ..., onde 0 corresponde à camada C'A da superfície,

1 a camada A'B, 2 a camada B'C, etc., e usando as relações

$$\langle v | H | v \rangle = H$$

$$\langle v | H | v+1 \rangle = V \quad (3.12)$$

$$\langle v+1 | H | v \rangle = W = V^\dagger$$

onde v é o rótulo das camadas e as matrizes H e V são dadas por

$$H = H_{00} = H_{11} = \dots = \begin{vmatrix} H(C'C', \vec{k}_{//}) & H(C'A, \vec{k}_{//}) \\ H^\dagger(C'A, \vec{k}_{//}) & H(AA, \vec{k}_{//}) \end{vmatrix} \quad (3.13)$$

$$V = H_{01} = H_{12} = \dots = \begin{vmatrix} H(C'A', \vec{k}_{//}) & 0 \\ H(A'A, \vec{k}_{//}) & H(AB, \vec{k}_{//}) \end{vmatrix}$$

chegamos, assim, usando a equação de Dyson, a um sistema de equações, o qual é idêntico ao sistema de equações (2.39). Isto nos permite usar o método de renormalização afim de resolver este sistema de equações obtendo a função de Green para as camadas e consequentemente a densidade de estados.

Vale salientar que a maneira com que acoplamos os planos atômicos é um tanto arbitrária. No caso acima, acoplamos os planos em camadas do tipo C'A, A'B, B'C, etc, porque estamos interessados na superfície com uma ligação pendente por átomo da superfície e vimos quando estudamos a geometria que um plano do tipo C', A' ou B' na superfície tem essa característica.

Se estivéssemos interessados na superfície com três ligações pendentes, poderíamos acoplar os planos em camadas do tipo AA', BB', CC', etc., já que planos do tipo A, B ou C na superfície tem três ligações pendentes por átomo. Assim, teríamos matrizes H e V da forma

$$H = H_{00} = H_{11} = \dots = \begin{vmatrix} H(AA, \vec{k}_{//}) & H(A'A, \vec{k}_{//}) \\ H^+(A'A, \vec{k}_{//}) & H(A'A', \vec{k}_{//}) \end{vmatrix} \quad (3.14)$$

$$V = H_{01} = H_{12} = \dots = \begin{vmatrix} H(AB, \vec{k}_{//}) & 0 \\ H(A'B, \vec{k}_{//}) & H(AB, \vec{k}_{//}) \end{vmatrix}$$

Chamamos a atenção para o fato de estarmos trabalhando com um sistema de coordenadas adaptadas a cálculos de superfície. Neste sistema os vetores primitivos da rede direta são

$$\begin{aligned} \vec{e}_1 &= (0, a/\sqrt{2}, 0) \\ \vec{e}_2 &= (a/3, 3a/\sqrt{24}, 0) \\ \vec{e}_3 &= (0, 0, a/\sqrt{3}) \end{aligned} \quad (3.15)$$

e os vetores primitivos da rede recíproca

$$\begin{aligned} \vec{g}_1 &= \frac{\sqrt{8}\pi}{a} (1, -1/\sqrt{3}, 0) \\ \vec{g}_2 &= \frac{\sqrt{8}\pi}{a} (0, 2/\sqrt{3}, 0) \\ \vec{g}_3 &= \frac{\sqrt{8}\pi}{a} (0, 0, \sqrt{3}/\sqrt{2}) \end{aligned} \quad (3.16)$$

As Figs. 3.7 e 3.8 abaixo mostram a célula primitiva da rede direta e a primeira zona de Brillouin, respectivamente, correspondentes a estes vetores.

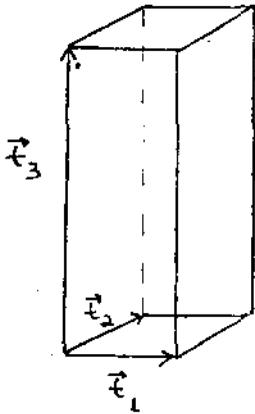


Fig. 3.7 - Célula primitiva

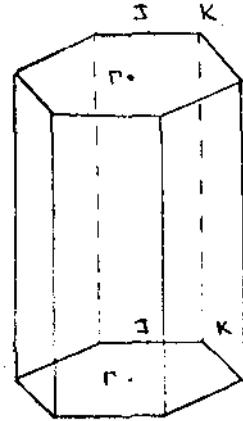


Fig. 3.8 - Primeira zona de Brillouin

A estrutura de faixas do volume é obtida diagonalizando a matriz

$$M(\vec{k}) = H(k_x, k_y) + e^{ik_z \cdot t_z} V(k_x, k_y) + e^{-ik_z \cdot t_z} W(k_z, k_y) \quad (3.17)$$

onde k_z é a componente perpendicular do vetor de onda e t_z é igual a $a/\sqrt{3}$.

A densidade total de estados $\rho(E)$ é obtida integrando a densidade local de estados $\rho(E, k_{\parallel})$ na zona de Brillouin. Para tanto, usamos o método de pontos especiais apresentando em Cunningham [60], que consiste basicamente em calcular o valor de uma função em um grupo de pontos discretos e somá-los com um peso apropriado

para cada ponto. A Fig. 3.9 mostra o segmento irreduzível da zona de Brillouin bidimensional de uma rede hexagonal assim como os grupos de pontos especiais.

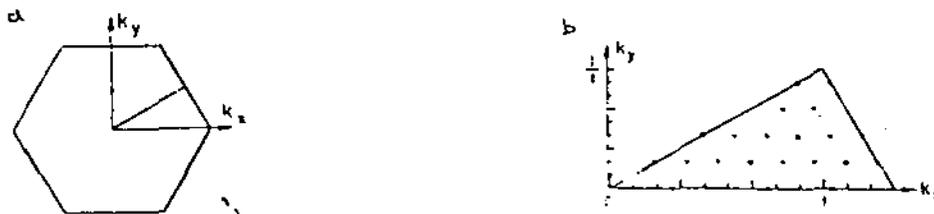


Fig. 3.9 - Zona de Brillouin bidimensional da rede hexagonal.

(a) segmento irreduzível; (b) grupo de pontos especiais; grupo de seis pontos (círculos) e grupo de dezoito pontos (cruzes) [Ref. 60, Fig. 1.e e 2.e]

3.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Efetuamos cálculos da densidade de estados da superfície Si(111) ideal, assim como na primeira e segunda camadas e para uma camada genérica do volume. Estes cálculos foram inicialmente feitos para os pontos Γ , J e K que são os pontos de alta simetria na zona de Brillouin bidimensional. Fizemos uma varredura na energia com um incremento de 0,002 eV abrangendo toda a faixa de valência e penetrando na faixa de condução. Na função de Green usamos uma parte imaginária de 0,005 de forma a que não perdessemos nenhum pico.

Nos gráficos a seguir consideramos o topo da faixa de valência como o zero da energia e pelo fato do método da ligação forte não fornecer bons resultados para a faixa de condução nossa discussão será restrita à faixa de valência.

As estruturas de faixas nas direções $\Gamma\Gamma$, JJ e KK (Fig. 3.8) foram obtidas diagonalizando a matriz $M(k)$. Para cada direção fixamos o valor de $\vec{k}_{//}$, e variamos k_z de zero a $|\vec{g}_3|/2$.

Os resultados para o ponto Γ , de coordenadas $(0,0)$ correspondendo ao centro da zona de Brillouin bidimensional (Fig. 3.4), estão mostrados nos gráficos da Fig. 3.10. Como temos tratado o cristal semi-infinito em termos de camadas, ao localizarmos uma determinada camada na direção z , pelo princípio da incerteza passamos a desconhecer completamente o valor da componente k_z do vetor de onda. Portanto, k_z deixa de ser um bom número quântico. Todavia, em cada camada os estados são não-localizados na direção paralela de modo que $\vec{k}_{//}$ continua a ser um bom número quântico. Assim, para cada $\vec{k}_{//}$ existe um intervalo de estados permitidos correspondendo aos diferentes valores de k_z ao longo da zona de Brillouin tridimensional (ver Fig. 3.8). Para uma camada genérica situada no volume do cristal semi-infinito, onde os efeitos de superfície são nulos, a densidade de estados corresponde exatamente a estrutura de faixas do volume de um cristal infinito na direção k_z , como se nota comparando as Figs. 3.10.d e 3.10.e. Nas camadas próximas a superfície, a densidade de estados destes "estados de volume" é modificada, podendo aparecer novos estados. A Fig. 3.10.a mostra a densidade de estados na camada da superfície. O pico em $0,30\text{eV}$ é um estado de superfície (já que está situado em um intervalo proibido da densidade de estados do volume) localizado entre as faixas de valência e condução. Ele é originário das ligações pendentes na superfície e desaparece, como veremos no Capítulo 4, quando espécies quimissorvidas saturam estas ligações. As outras estruturas são os "estados de volume" que se estendem até a superfície. À medida que penetramos no cristal, Figs. 3.10.b e 3.10.c, elas vão se "abrindo" assumindo a forma de singularidades de van Hove nas cama

das do volume. Observem que já na primeira camada o estado de superfície se torna bastante atenuado até desaparecer por completo na camada do volume. Isto está em concordância com cálculos [19], que mostraram que a densidade de cargas depois da primeira camada não difere significativamente da densidade de cargas no volume, indicando que a perturbação causada pela superfície praticamente não afeta a natureza das ligações, a não ser nas camadas mais externas do cristal.

A Fig. 3.11 mostra a densidade de estados do ponto J, de coordenadas $(0, \sqrt{8}\pi/\sqrt{8}a)$, assim como a estrutura de faixas na direção JJ. O estado de superfície está localizado em $-0,28\text{eV}$, entre as faixas de valência e condução, e como era de se esperar, vai desaparecendo à medida que penetramos no cristal.

O ponto K está situado no vértice da zona de Brillouin bidimensional cujas coordenadas são $(\sqrt{8}\pi/3a, \sqrt{8}\pi/\sqrt{3}a)$. Na Fig. 3.12 uma característica logo percebida são as estruturas em forma de agulhas nos gráficos da densidade de estados, o que se deve a pouca dispersão das faixas de energia na direção KK. Há dois estados de superfície, um estado em $-0,28\text{eV}$ e outro em $-7,18\text{eV}$, sendo ambos originários das ligações pendentes. O primeiro está localizado entre as faixas de valência e condução; no entanto, o segundo estado está situado em um intervalo proibido dentro da faixa de valência. Isto é particularmente interessante, pois estados de superfície na faixa de valência são geralmente associados a relaxação da superfície [14,17] ou a quimissorção [33,34]. Todavia, este estado, como mostrado nas Refs. [16,19], é uma propriedade intrínseca da superfície $(111)-(1\times 1)$.

Na Fig. 3.13 mostramos a estrutura de faixas de energia da superfície ao longo de linhas de simetria da zona de Brillouin

bidimensional. Para cada $\vec{k}_{//}$ calculamos a densidade de estados e a projetamos sobre o eixo das energias, obtendo assim as regiões de energias permitidas e proibidas. As áreas hachuradas são as energias permitidas da estrutura de faixas do volume projetadas e representam os "estados de volume" na superfície. As linhas cheias são estados de superfície e as linhas tracejadas estados de ressonância. A linha pontilhada em 0,0eV (topo da faixa de valência) indica o nível de Fermi. Este nível foi determinado integrando a densidade de estados do fundo da faixa de valência até um certo E_F , de forma a que o valor da integral fosse quatro, correspondendo aos quatro elétrons de valência por átomo de silício.

A faixa de estados permitidos situado na região entre as faixas de valência e condução é originária das ligações pendentes. Esta faixa possui uma dispersão de apenas 0,58eV e como o nível de Fermi a atravessa ela é parcialmente cheia, levando portanto a uma superfície do tipo metálica. Contrastando com esta faixa, a qual se estende por toda a zona de Brillouin bidimensional, há uma faixa de estados de superfície entre -7,0 e -9,0eV que se estende por uma região da zona de Brillouin em torno do ponto K, misturando-se em seguida com os "estados de volume" e tornando-se uma forte ressonância. Estes estados existem independentemente da relaxação da superfície e constituem uma característica intrínseca da superfície (111).

A densidade total de estados para a camada da superfície, a primeira e segunda camadas e para uma camada genérica do volume estão mostradas na Fig. 3.14, onde as linhas pontilhadas indicam o nível de Fermi. Para cada um dos pontos especiais (usamos dezoito pontos) consideramos um incremento na energia de 0,002eV e na função de Green uma parte imaginária de 0,005. Na Fig. 3.14.a o pico no topo da faixa de valência é o estado de superfície que corres

ponde a faixa de estados de superfície entre as faixas de valência e condução da Fig. 3.13. Como o nível de Fermi está no meio do pico, o estado é parcialmente ocupado e a superfície metálica. Já o pico em torno de $-7,4\text{eV}$ corresponde aos estados de superfície e de ressonância localizados na região entre $-7,0$ e $-9,0\text{eV}$ da Fig. 3.13. As estruturas restantes são devidas aos "estados de volume" na superfície. Os estados de superfície decrescem rapidamente na primeira camada e praticamente não existem resquícios deles na segunda. Como já salientamos acima, isto está de acordo com cálculos de densidade de cargas [19] que indicam que a perturbação causada pela superfície não afeta a natureza das ligações, a não ser nas camadas mais externas. Na Fig. 3.14.d temos os resultados para uma camada do volume. Como para cada um dos $\vec{k}_{//}$ existem estados correspondendo aos diferentes valores de k_z , a densidade total de estados de uma camada genérica do volume é idêntica a densidade de estados do volume.

A superfície Si(111) ideal não é realística. No entanto, estudos experimentais [4] sugerem que a estrutura estável (7×7) não é muito diferente da estrutura (1×1) , de forma que podemos fazer uma comparação dos nossos resultados com dados experimentais obtidos para a fase (7×7) . A Fig. 3.15.a mostra a densidade de estados da superfície inferida de medidas de fotoemissão realizadas por Rowe e Ibach [10] para a fase (7×7) . Eles encontraram cinco picos, rotulados por A_1 , A_2 , A_3 , B_1 e B_2 . Os três primeiros foram identificados como estados de superfície enquanto os picos B_1 e B_2 foram identificados como podendo ser estados de superfície em uma parte da zona de Brillouin bidimensional e estados de ressonância em outra parte. O nível de Fermi foi localizado em torno de $0,5\text{eV}$ acima do topo da faixa de valência, cortando assim o estado A_1 , de forma que a superfície tem um caráter metálico. Outras medidas experimentais [20,27] concordam com esta, principalmente no tocante

a posição do nível de Fermi e ao caráter metálico da superfície, a pesar de diferenças em relação a posição dos estados de superfície.

Nossos cálculos para a superfície (111) não relaxada e não reconstruída (Fig. 3.16.a) reproduzem, a menos de detalhes, o estado de superfície A_1 e o estado de superfície-ressonância B_2 . Encontramos também, em concordância com as Refs. [10,20,27], uma superfície metálica, apesar do nosso nível de Fermi, está localizado em 0,0eV enquanto o medido experimentalmente está em torno de 0,50eV. Todavia, cálculos [14,17,19] que levaram em conta relaxação da superfície (111) encontraram o nível de Fermi deslocado para cima em torno de 0,50eV, o mesmo ocorrendo para o estado de ligação pendente, que além de ser deslocado para cima, aumenta o valor de sua dispersão. Também como uma consequência de relaxação, estes cálculos obtiveram as estruturas A_2 , A_3 e B_2 (tidas como originárias de estados localizados nas ligações de trás dos átomos da superfície) porém não encontraram o pico B_1 . No entanto, isto era de se esperar, pois a superfície com reconstrução (7x7) tem uma faixa de ligação pendente que se separa ("split") de uma maneira complicada [20,27] de forma que no cálculo da superfície relaxada mas não reconstruída esta "separação" se perde. O cálculo efetuado por Schlüter et al. [19] reproduziu todas as estruturas das referências [14,17], com a particularidade que, em concordância com nosso resultado, o estado B_2 foi encontrado independentemente da relaxação da superfície. O gráfico 15.b mostra a densidade de estados do volume inferida por Rowe e Ibach [10], a qual concorda plenamente com nosso resultado teórico.

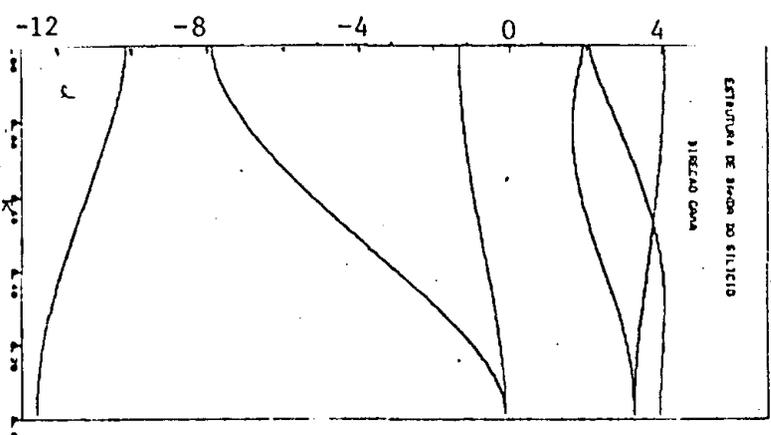
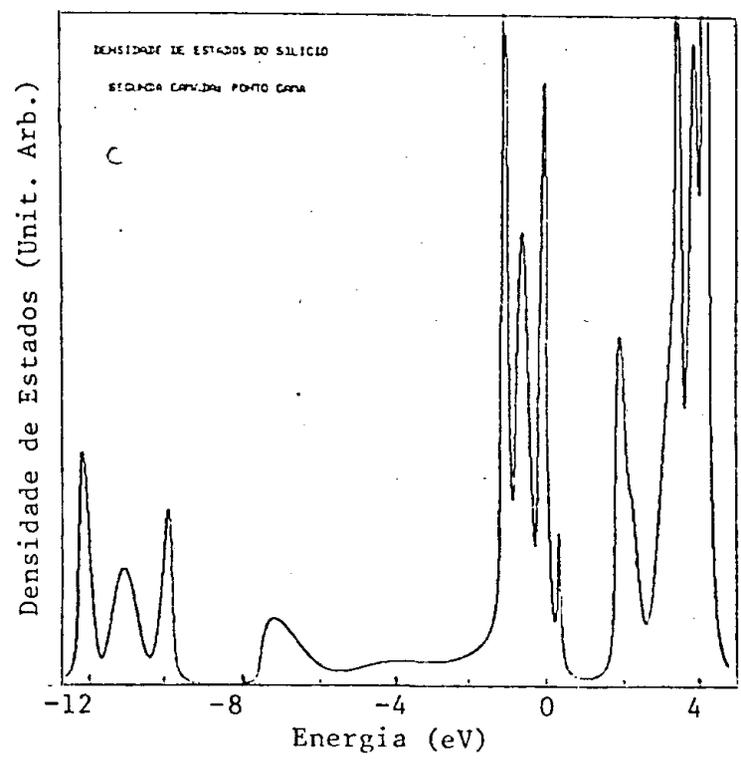
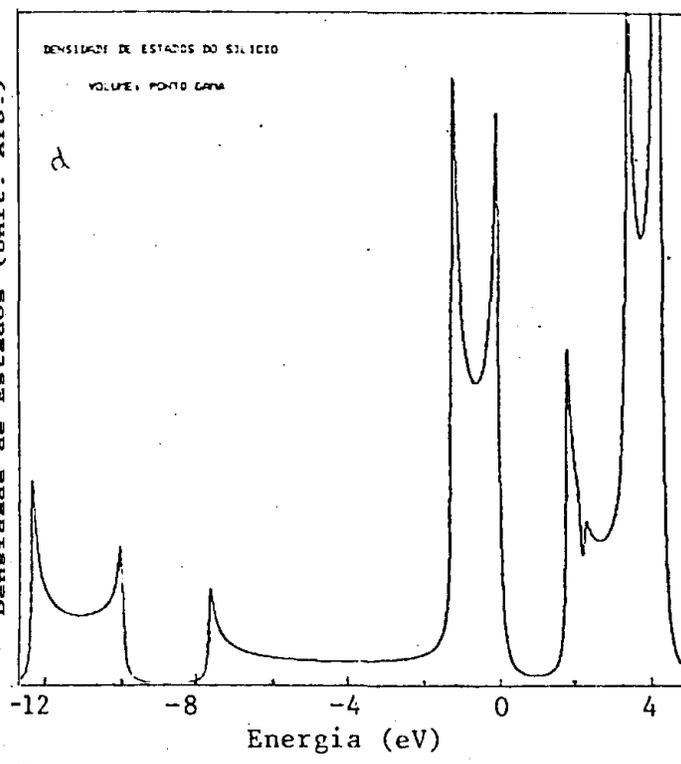
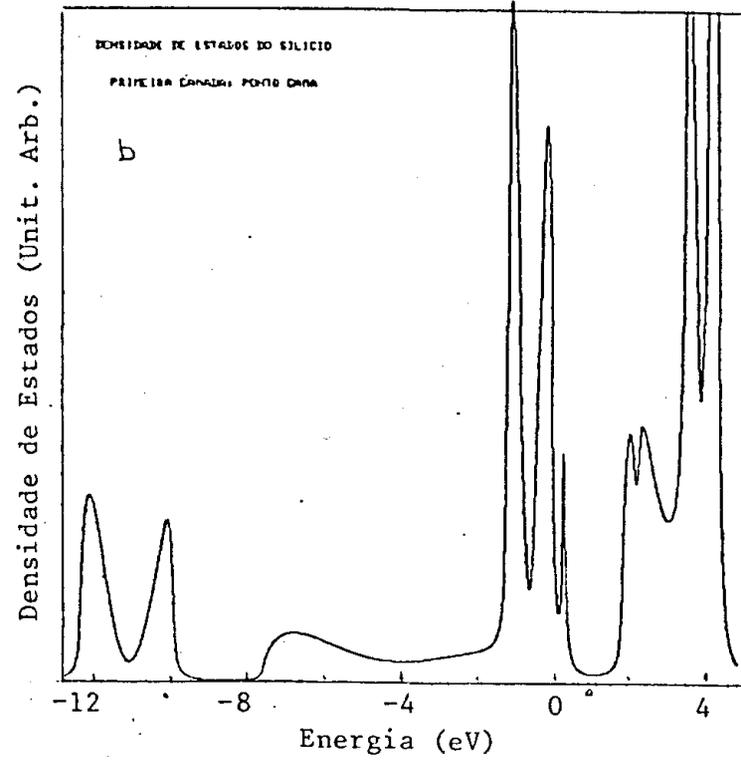
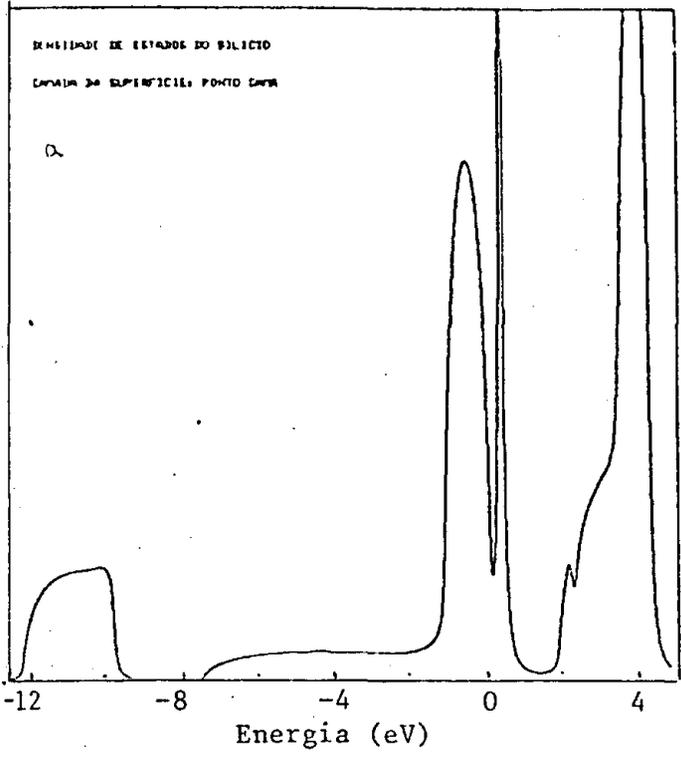


Fig. 3.10

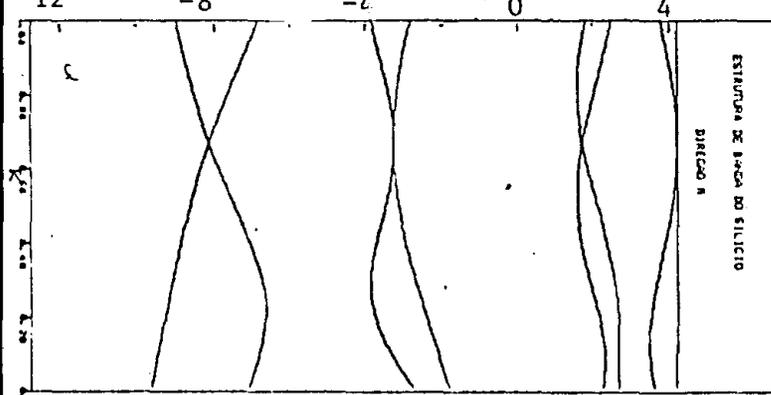
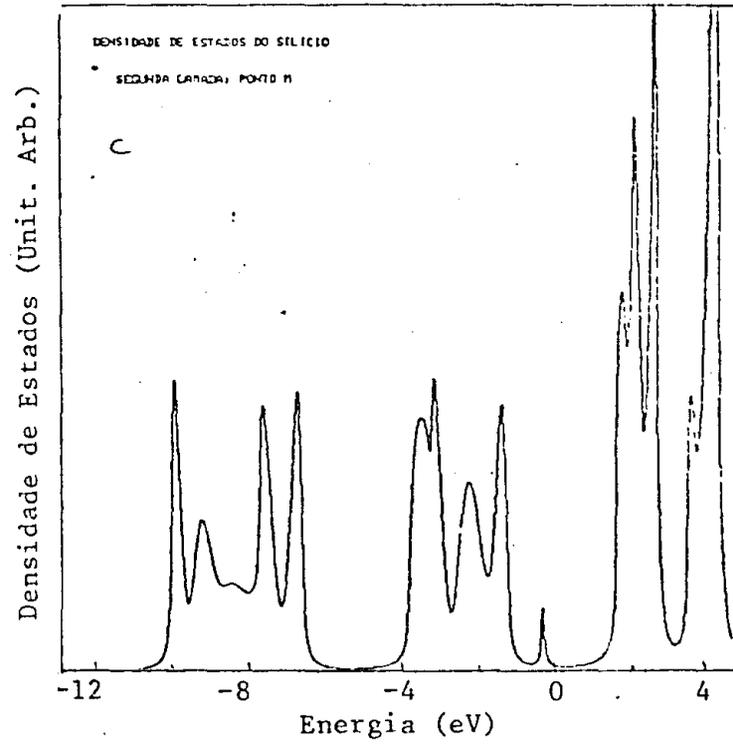
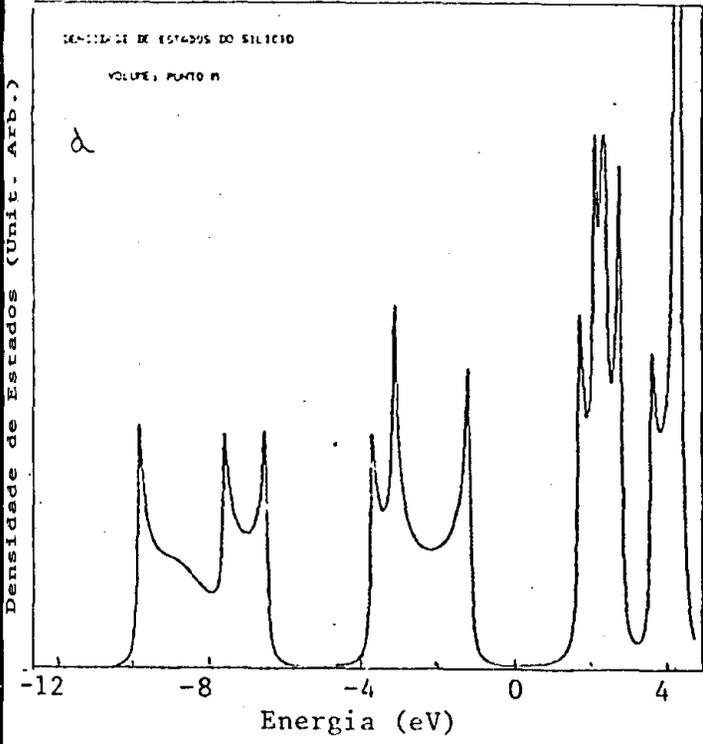
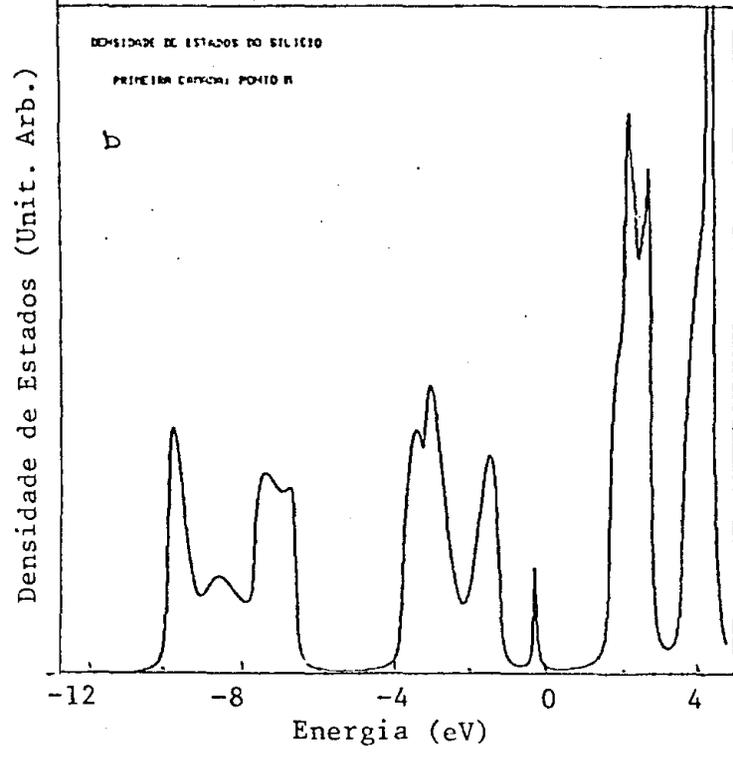
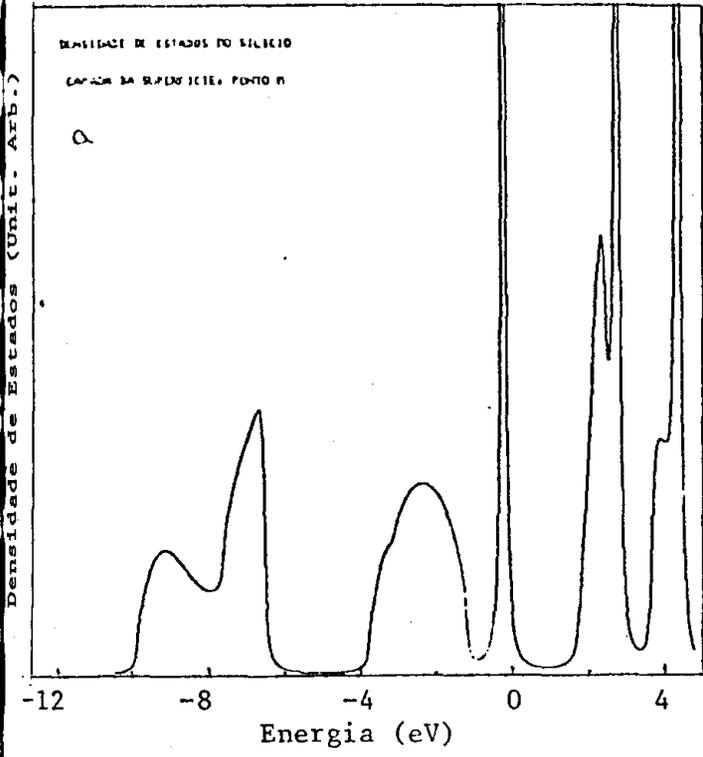


Fig. 3.11

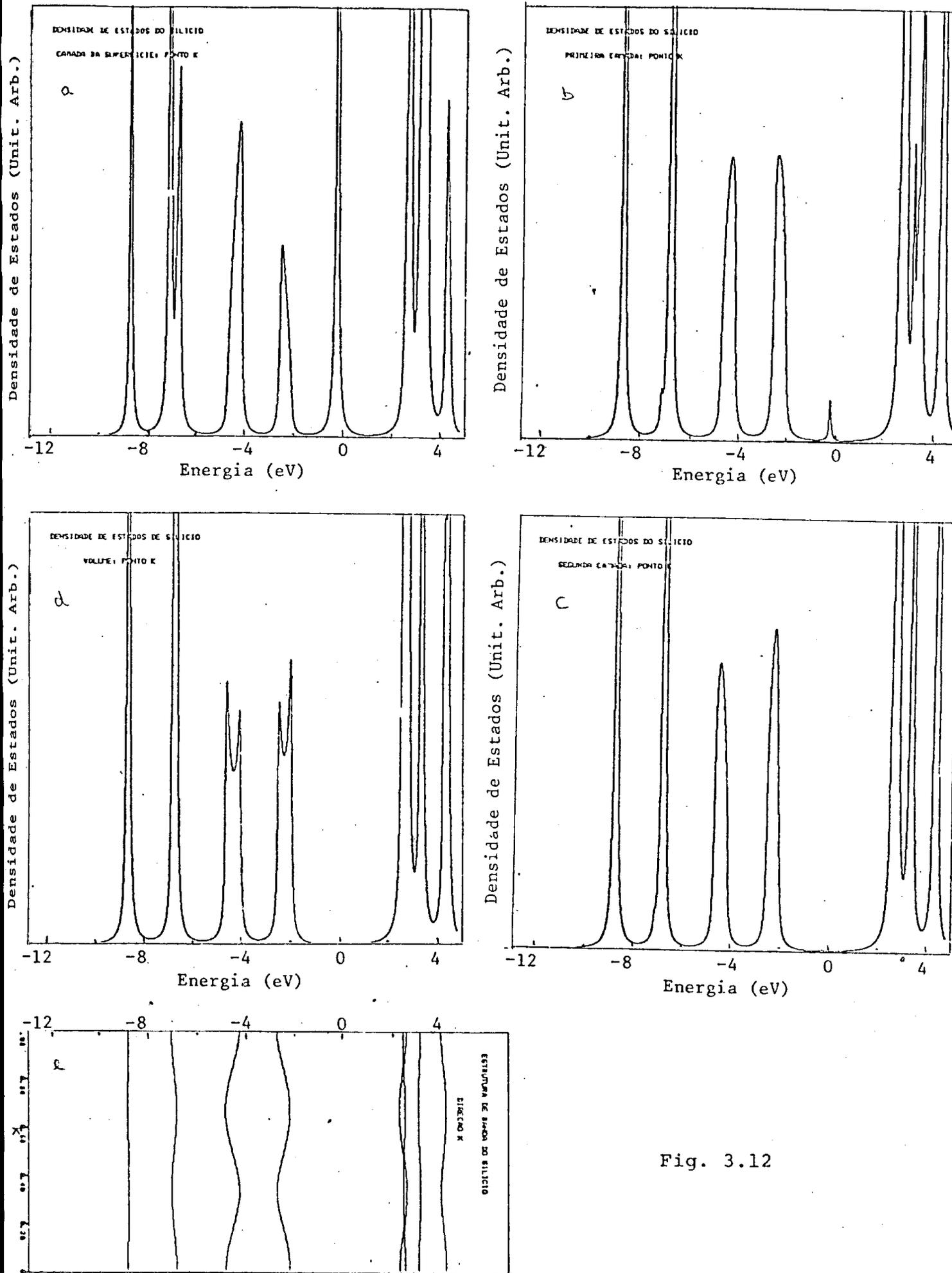


Fig. 3.12

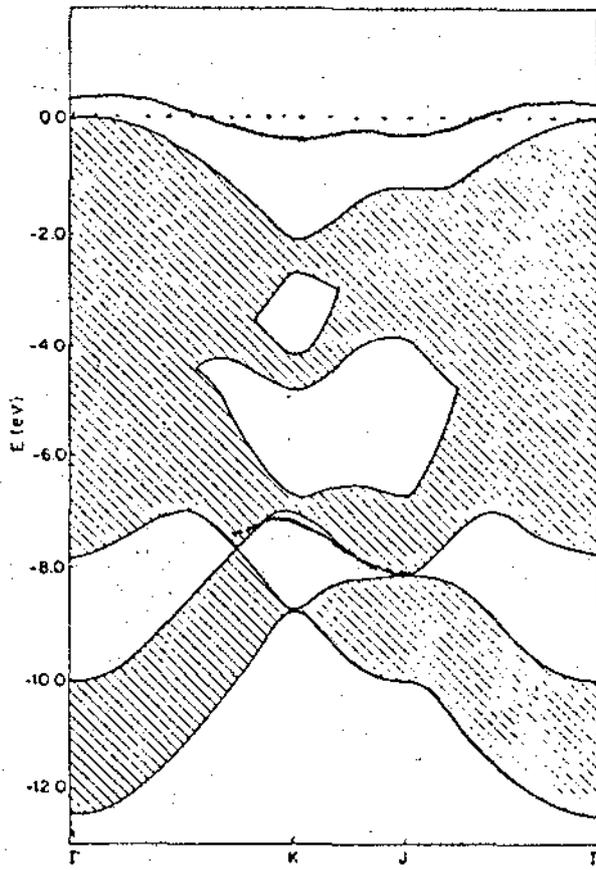


Fig. 3.13

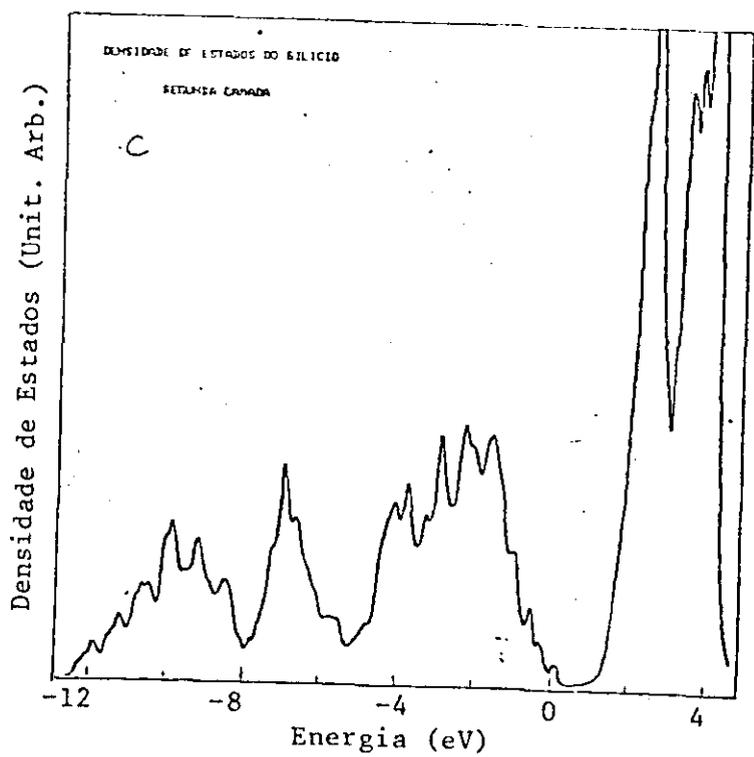
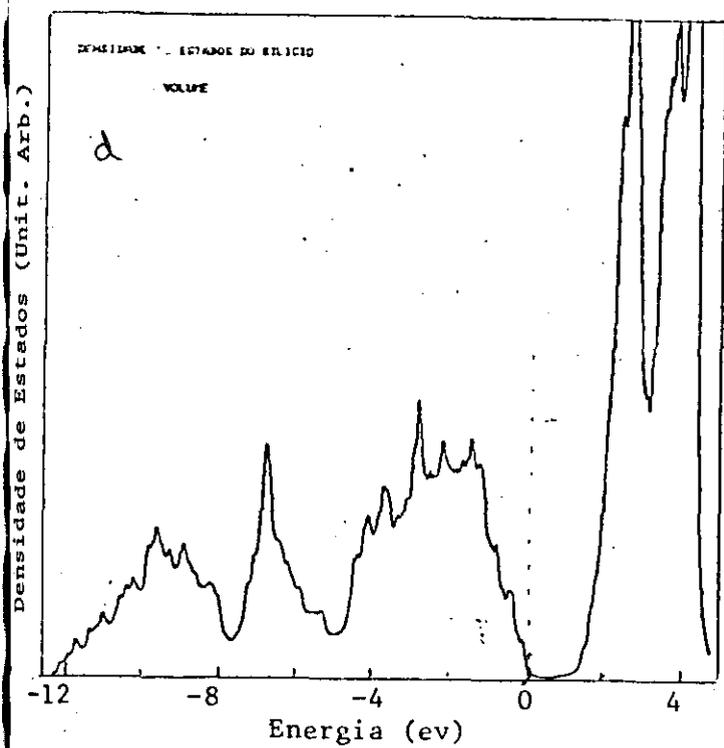
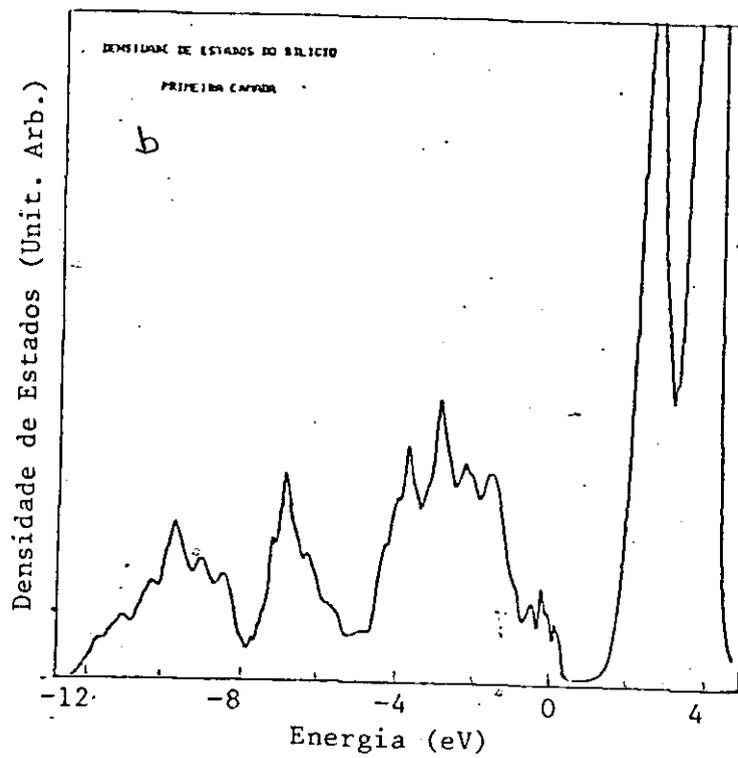
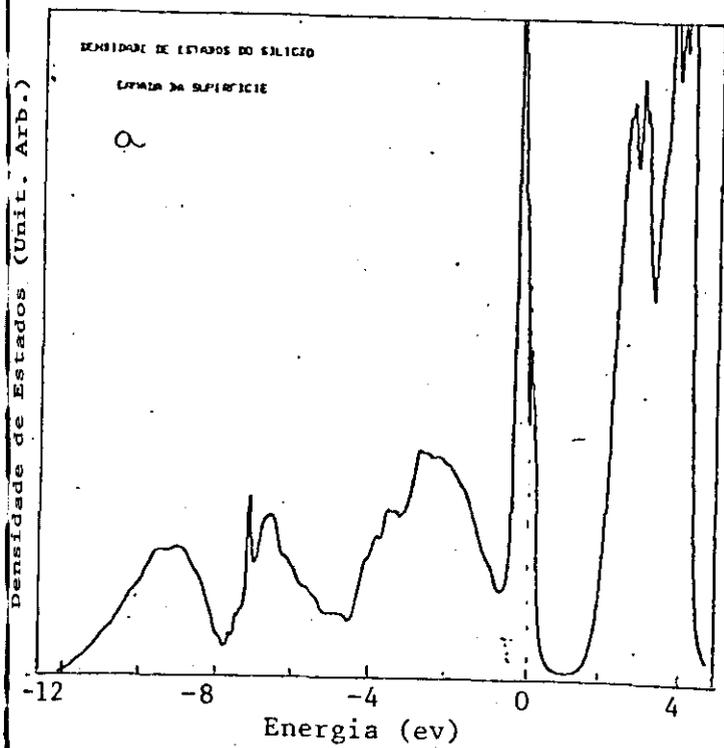


Fig. 3.14

CAPÍTULO 4

ESTRUTURA ELETRÔNICA DE H QUIMISSORVIDO
EM Si(111)-(1x1)

Quimissorção é definida como a adsorção de átomos ou moléculas sobre uma superfície em consequência da formação de ligações químicas envolvendo transferência ou compartilhamento de elétrons. Ela distingue-se da fisiossorção que resulta principalmente de forças de dispersão, forças de interação fracas tipo van der Waals entre os átomos fisiossorvidos e o substrato (como por exemplo gases nobres sobre superfícies metálicas).

Quimissorção não difere em princípio de ligações em outras situações de modo que muitos conceitos úteis em química, como o uso de orbitais atômicos para a construção de orbitais moleculares, podem ser estendidos para a quimissorção. De fato as ligações entre uma substância quimissorvida e a superfície se parecem com as ligações de uma molécula pequena [61]; por exemplo, gasta-se aproximadamente a mesma energia para se quebrar as ligações em ambos os tipos. No entanto, devemos ter algum cuidado na extrapolação dos conceitos de química. Conhecemos a química de átomos ligados linearmente, em que tanto o comprimento como os ângulos de ligação permanecem constantes para um dado tipo de átomos e ligações, como no caso de uma molécula em que o número de átomos é constante e permanecem praticamente fixos uns em relação aos outros, exceto pequenas vibrações em torno de suas posições de equilíbrio. Na quimissorção os átomos arranjam-se sobre o substrato da melhor maneira que podem, sendo possível configurações com comprimento e ângulos de ligação diferentes das moléculas ordinárias. Além disso, o número de átomos adsorvidos pode variar de zero a um número necessário para cobrir toda a superfície.

A superfície possui muitos lugares energeticamente equivalentes para a adsorção devido a regularidade dos átomos que a constitui, de forma que a posição exata dos lugares preferenciais varia com a natureza do substrato e dos átomos adsorvidos. Alguns

desses átomos adsorvidos se ligam mais fortemente ao topo de um átomo da superfície [31], enquanto outros ficam entre os buracos existentes entre tais átomos [62]. De qualquer forma, somente em poucos casos, a configuração átomos adsorvidos-substrato é conhecida.

Neste capítulo analisaremos a quimissorção do hidrogênio no silício. Inicialmente, veremos um pouco sobre a geometria da superfície. Em seguida, falaremos sobre os elementos de matriz do Hamiltoniano e por fim a densidade de estados é obtida para a superfície, assim como para a primeira e para a segunda camadas abaixo da superfície.

4.1. GEOMETRIA DE H SOBRE Si(111) E ELEMENTOS DE MATRIZ

Como o hidrogênio se localiza na superfície do silício é um dos maiores problemas no estudo desta quimissorção. Tem sido propostas diversas estruturas, que analisaremos melhor no Capítulo 6. No entanto, a interpretação de muitos resultados experimentais [31, 32] para a quimissorção de uma monocamada de H foi baseada sobre a hipótese de que os átomos de H saturam as ligações pendentes do Si posicionando-se diretamente acima de cada átomo da superfície. Os primeiros cálculos realísticos de H sobre Si(111) foram levados a efeito por Appelbaum e Hamann [33] usando o método do pseudopotencial auto-consistente. Subseqüentes cálculos foram feitos, como o cálculo de Pandey [34], dentro do esquema da ligação forte semi-empírica. A hipótese básica do modelo de Pandey, o qual está baseado sobre a aproximação de Hückel, é que a forte ligação local (ou seja, a ligação da quimissorção) na superfície é similar à correspondente ligação em uma molécula apropriadamente escolhida.

Assim, o entendimento qualitativo dos efeitos do hidrogênio atômico quimissorvido pode ser obtido notando que as ligações pendentes, sendo quimicamente mais ativas, formam fortes ligações Si-H similares àquelas na molécula SiH_4 . E a notável constância dos comprimentos de ligação em várias moléculas sugerem que a ligação H-Si na superfície tenha o mesmo comprimento que a ligação H-Si na molécula SiH_4 . Pandey [34] admitiu que a monocamada de H estava separada do substrato de Si por 1.48 Å. O suporte para os argumentos acima vieram de estudos experimentais [61] da frequência vibracional associada com a ligação Si-H em SiH_4 e na superfície. As duas frequências estão em boa concordância entre si.

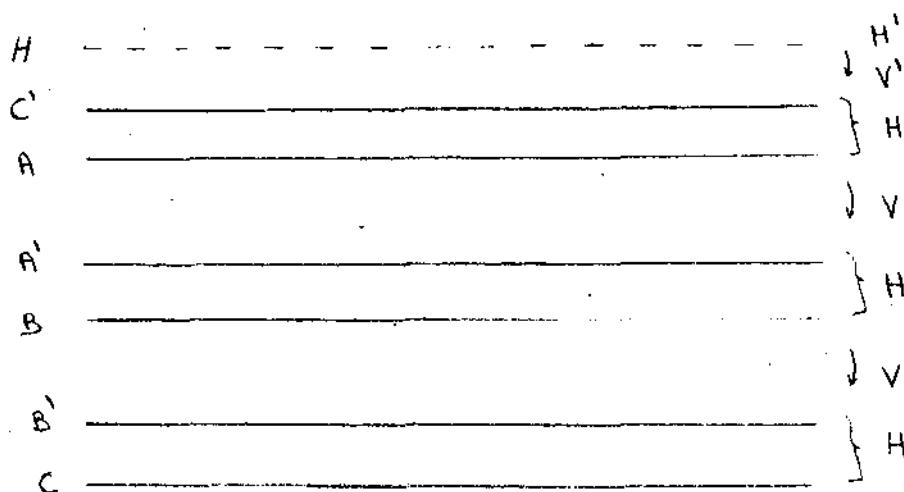
O mais importante ingrediente nos cálculos de ligação forte é o conhecimento dos elementos de matriz do Hamiltoniano entre os orbitais dos átomos constituintes. Uma vez determinado os parâmetros de interação para o volume, os estados eletrônicos do substrato são completamente especificados, desde que dentro do cristal, o arranjo atômico, potencial cristalino, etc., são esperados ser o mesmo como no volume [15]. No entanto, na superfície a situação é mais complicada. Quando a superfície é coberta por uma monocamada de hidrogênio, as ligações quimicamente ativas são saturadas formando fortes ligações H-Si. Desde que os parâmetros do Si sejam conhecidos, para estudar a quimissorção os únicos parâmetros a serem especificados são aqueles entre os orbitais H e Si e o elemento diagonal E_H para o orbital s do hidrogênio. Neste trabalho usamos os parâmetros de Pandey [34], com os quais ele obteve excelente concordância com resultados experimentais [31,32] e teóricos [33]. Estes parâmetros estão listados abaixo em eV

E_H	ss σ	sp σ
-3.38	-3.57	-2.76

Vale salientar que a energia diagonal refere-se a $E=0$ no topo da faixa de valência.

4.2. A FUNÇÃO DE GREEN E O MÉTODO DE RENORMALIZAÇÃO

O cristal semi-infinito coberto por uma monocamada de H está esquematizado na Fig. 4.1.



4.1. Camadas (111). A camada H representa a monocamada de hidrogênio, as restantes o substrato de silício

onde H' é o hamiltoniano da monocamada de hidrogênio, V' a interação hidrogênio-silício e H e V são matrizes dadas por (3.13). Em nosso cálculo não consideramos interações entre átomos de hidrogênio e a interação H-Si inclui apenas primeiros vizinhos. Usando a relação (2.36) chegaremos a seguinte sequência de equações:

$$(Z - H') G_{HH} = 1 + V' G_{H0}$$

$$(Z - H) G_{H0} = W' G_{HH} + V G_{10}$$

$$\begin{aligned}
 (Z - H)G_{10} &= W G_{H0} + V G_{20} \\
 (Z - H)G_{20} &= W G_{10} + V G_{30} \\
 (Z - H)G_{30} &= W G_{20} + V G_{40} \\
 &\vdots
 \end{aligned}
 \tag{4.1}$$

onde $W' = V'^+$.

A fim de obtermos a função de Green G_{HH} usaremos o método de renormalização [38]. Para tanto, explicitamos os G ímpares e substituímos nos G pares, obtendo

$$\begin{aligned}
 (Z - H')G_{HH} &= 1 + V'G_{H0} \\
 (Z - \Sigma_1)G_{H0} &= W'G_{HH} + V_1G_{20} \\
 (Z - \Gamma_1)G_{20} &= W_1 G_{00} + V_1 G_{40} \\
 (Z - \Gamma_1)G_{40} &= W_1 G_{20} + V_1 G_{60} \\
 &\vdots
 \end{aligned}$$

Repetindo o processo várias vezes, chegaremos a seguinte expressão para G_{H0}

$$(Z - \Sigma_{n+1})G_{H0} = W' G_{HH} + V_{n+1} G_{(2^{n+1}),0}
 \tag{4.2}$$

com V_{n+1} , W_{n+1} , Σ_{n+1} e Γ_{n+1} dados pelas relações (2.41). O processo de dizimação é repetido até as matrizes V e W irem a zero e conseqüentemente Σ e Γ convergirem. Atingida a convergência a expressão para G_{H0} ficará

$$G_{H0} = (Z - \Sigma)^{-1} W' G_{HH} \quad (4.3)$$

Substituindo este G_{H0} na primeira equação de (4.1), obtemos finalmente a função de Green da monocamada de hidrogênio

$$(Z - H') G_{HH} = 1 + V' (Z - \Sigma)^{-1} W' G_{HH}$$

ou

$$G_{HH} = [Z - H' - V' (Z - \Sigma)^{-1} W']^{-1} \quad (4.4)$$

Observe-se que $(Z - \Sigma)^{-1}$ é igual ao G_{00} da superfície do silício sem quimissorção e que a influência do substrato vem através de $V' (Z - \Sigma)^{-1} W'$.

Analogamente, podemos obter a função de Green para a primeira camada logo abaixo da superfície

$$G_{00} = [Z - \Sigma - W' (Z - H')^{-1} V']^{-1} \quad (4.5)$$

assim como para a segunda

$$G_{11} = \{Z - \Sigma - W[Z - H - W' (Z - H')^{-1} V'] V\}^{-1} \quad (4.6)$$

a terceira, a quarta, etc., camadas. A influência da monocamada do hidrogênio é carregada pelo termo $W' (Z - H')^{-1} V'$ e já na segunda camada sua contribuição, como veremos pelos resultados, é pequena.

4.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os cálculos para a superfície de silício com quimissorção foram feitos de uma maneira similar a da superfície limpa. Calculamos a densidade de estados na monocamada de hidrogênio e na pri

meira e segunda camadas de silício. Como o método de ligação forte não fornece bons resultados para a faixa de condução, nos comentários a seguir nos restringiremos a faixa de valência.

Os resultados para o ponto Γ estão mostrados na figura 4,2, onde para facilitar comparações também mostramos a densidade de estados na superfície limpa e para uma camada genérica do volume. Como era de se esperar a densidade de estados na camada de hidrogênio é bastante diferente da densidade de estados no volume. Todavia, como a superfície representa apenas uma pequena fração do cristal semi-infinito as faixas de energia permitidas não são afetadas. Comparando as figuras 4.2.a e 4.2.e, vemos que não há estados de superfície. É interessante confrontar as figuras 4.2.b e 4.2.d, ambas representam a densidade de estados para a mesma camada de silício. A primeira figura a camada com quimissorção e a segunda sem quimissorção. Há grande semelhança entre as estruturas, no entanto o estado de superfície das ligações pendentes situado em 0,30eV da Fig. 4.2d desaparece. isto é uma consequência da saturação das ligações pendentes pelo hidrogênio.

A densidade de estados no ponto J é apresentada na Fig. 4.3. Há um forte pico em -4,94eV no gráfico para a monocamada de hidrogênio. Este pico é um estado de superfície sendo originário da ligação Si-H. Comparando as Figs. 4.3.b e 4.3.d vemos que o estado de superfície em -0,28eV na superfície sem quimissorção desaparece, surgindo na camada com quimissorção o estado em -4,94eV devido a ligação com o hidrogênio.

No ponto K, Fig. 4.4, há dois estados de superfície localizados em -3,38 e -5,02eV, e um estado de ressonância em -8,83eV. Os estados de ligações pendentes na superfície sem quimissorção soem como consequência da saturação destas ligações.

Na Fig. 4.5 mostramos a estrutura de faixas para a superfície limpa e para a superfície quimissorvida. As linhas cheias representam estados de superfície e as linhas tracejadas estados de ressonância. O nível de Fermi está no topo da faixa de valência, sendo indicado pela linha pontilhada. O principal efeito do hidrogênio é suprimir as faixas dos estados das ligações pendentes introduzindo novas faixas. Há estados de superfície somente perto dos contornos da zona de Brillouin bidimensional, em torno de $-3,0$ e de $-5,0\text{eV}$, os quais misturam-se em seguida com "estados de volume" tornando-se ressonâncias. Sobre uma região nas proximidades do centro da zona de Brillouin e do ponto K há outras ressonâncias ao redor de $-7,0$ e $-9,0\text{eV}$, respectivamente.

Na densidade total de estados para a camada de hidrogênio, Fig. 4.6.a, o mais evidente aspecto é o forte pico em $-5,0$ eV originário da ligação Si-H, o qual está relacionado ao ponto de sela, perto de J, como pode ser visto na Fig. 4.5. As estruturas em $-7,0$ e $-10,0\text{eV}$ são devidas a ressonâncias; portanto suas posições são muito similares às correspondentes estruturas no volume. Outro aspecto interessante é o pequeno valor da densidade de estados (excetuando-se a estrutura em $-3,5\text{eV}$ devida ao estado de superfície perto de K) no intervalo de $-4,0$ a $0,0\text{eV}$ comparado com o correspondente valor no volume. Isto vem basicamente do fato de que nesta região de energia os elétrons de Si são principalmente do tipo p_x e p_y , com respeito a $\vec{k}_{//}$, de modo que eles não podem se ligar com o orbital s do H. A densidade de estados para os átomos de Si na superfície, Fig. 4.6.b, reflete claramente a formação da ligação com H. As duas principais estruturas estão em $-5,0$ e $-7,0\text{eV}$, havendo outras duas em $-3,5$ e $-10,0\text{eV}$; todas correspondendo a estruturas similares nos átomos de hidrogênio. O pico em $-5,0\text{eV}$ origina-se da forte ligação entre o orbital p_z do Si e s do H, enquanto o pico em $-7,0\text{eV}$ vem do acoplamento entre os orbitais s do Si e s do

H, como está ilustrado na Fig. 4.7 onde apresentamos a densidade de estados parciais dos orbitais s e p para a primeira camada de silício, assim como para o volume. Isto é também confirmado por cálculos de densidade de cargas [36] para estados sob estes dois picos. Estados em $-5,0\text{eV}$ (em torno de K,J) são mais fortemente localizados na superfície, enquanto estados em $-7,0\text{eV}$ (em torno de Γ) acoplam-se consideravelmente com os estados de volume. Este último estado não aparece no caso de um único átomo de H quimissorvido [35,63] em Si(111), podendo ser interpretado como o resultado de uma interação coerente entre átomos de H via o substrato [64,65]. Comparando com a superfície limpa notamos que o principal efeito da quimissorção de hidrogênio é suprimir o estado de ligação pendente localizado no topo da faixa de valência. Eliminando assim o caráter metálico da superfície limpa e obtendo com a quimissorção uma superfície semicondutora. Na segunda camada de Si os efeitos da quimissorção são bastante atenuados, concordando com cálculos [36] que mostram que depois do segundo plano de átomos o potencial e a densidade de cargas são praticamente iguais ao caso sem quimissorção.

Uma comparação quantitativa entre nosso resultado teórico e medidas experimentais [32] são mostrados na Fig. 4.8, O espectro experimental foi obtido da superfície recozida (7x7) depois da quimissorção de uma monocamada de hidrogênio. Há uma concordância muito boa entre as estruturas A, B e C. No entanto, o pico D em $-10,0\text{eV}$ é difícil de comparar com dados experimentais porque nesta região de energias uma considerável contribuição ao espectro de fotoemissão se deve ao aumento de elétrons secundários espalhados.

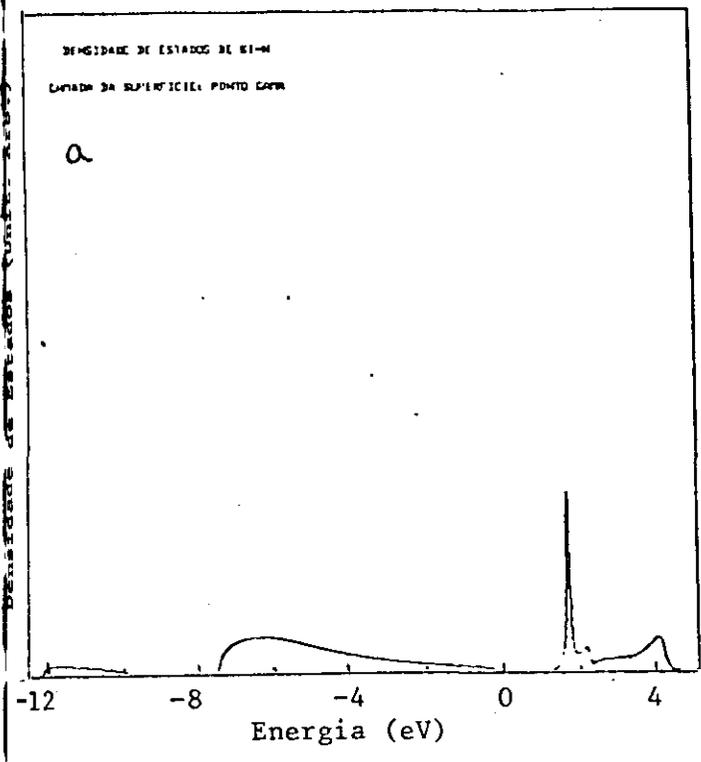
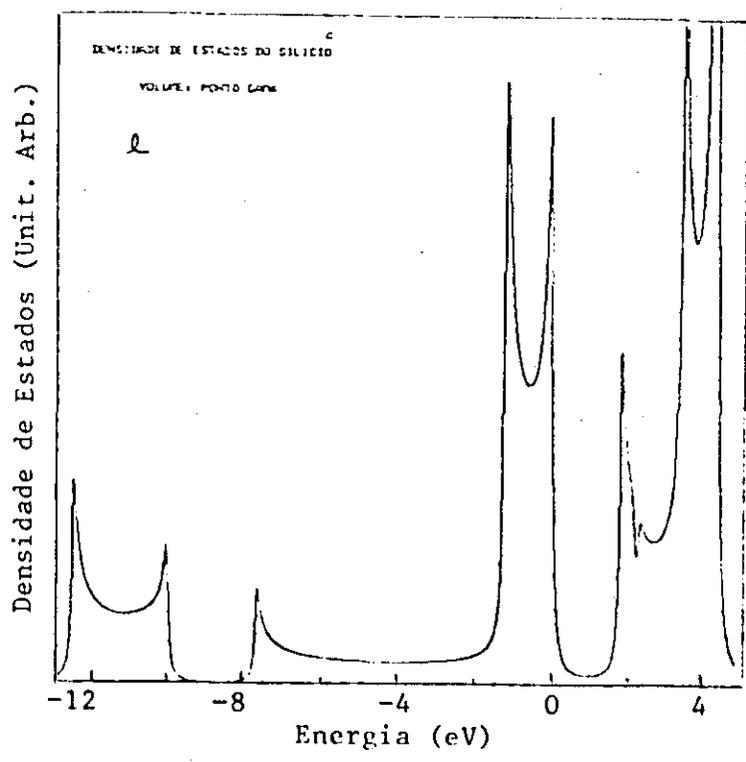
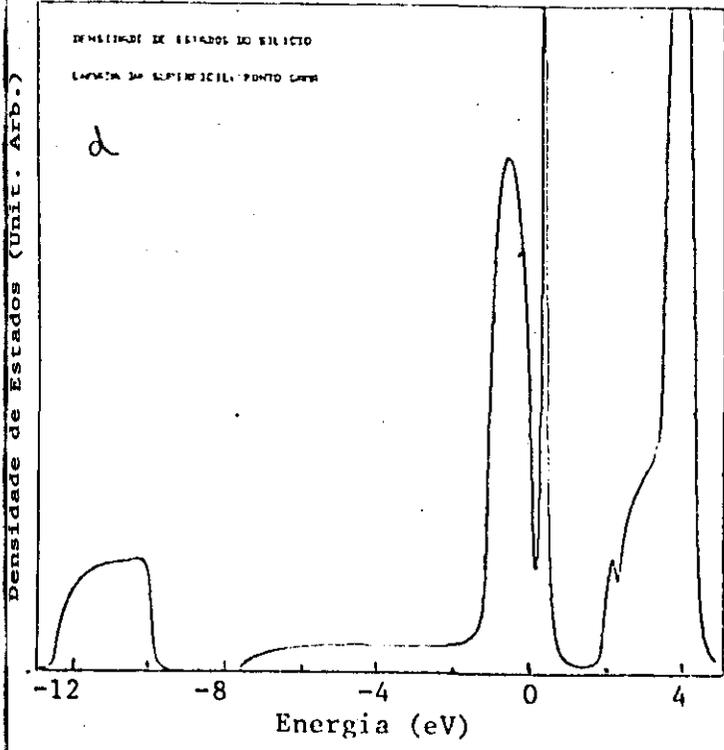
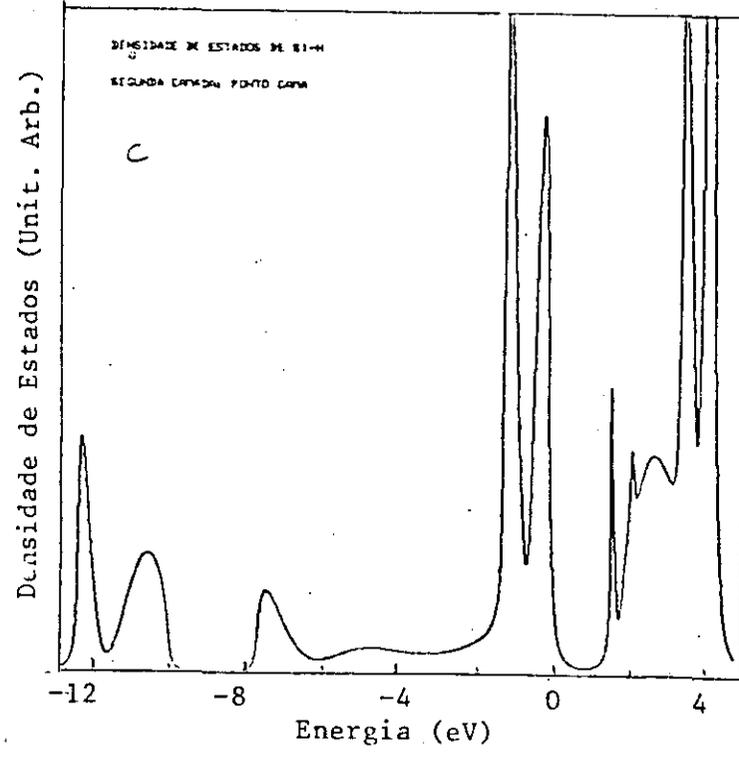
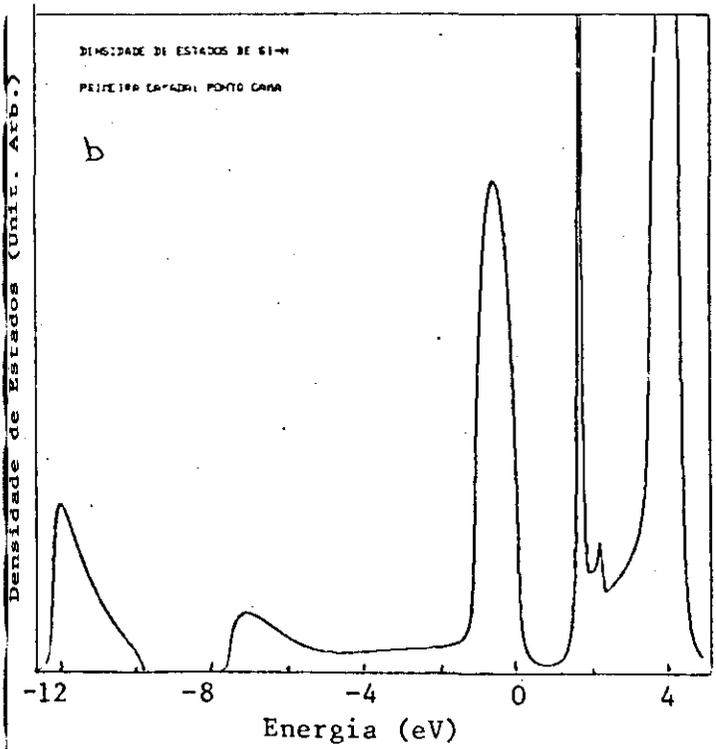


Fig. 4.2



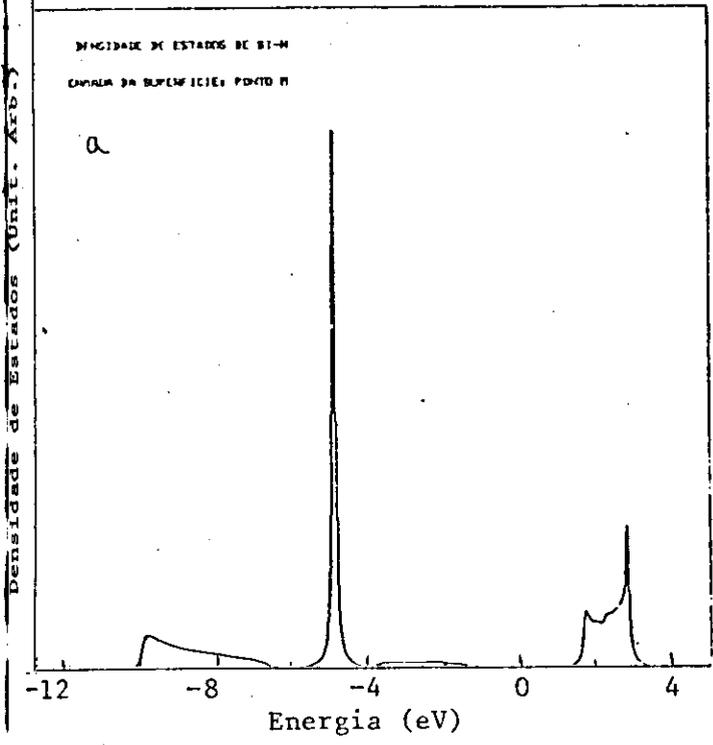
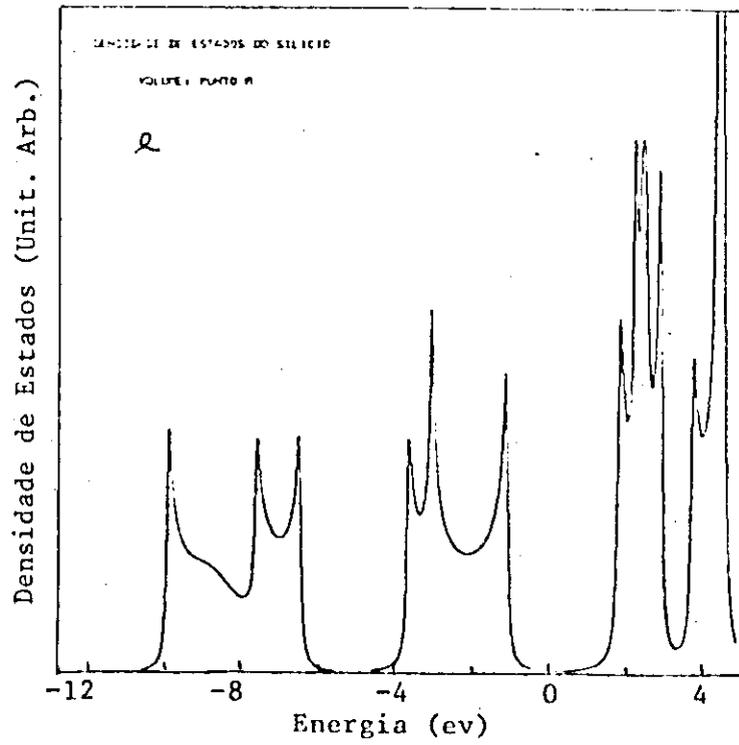
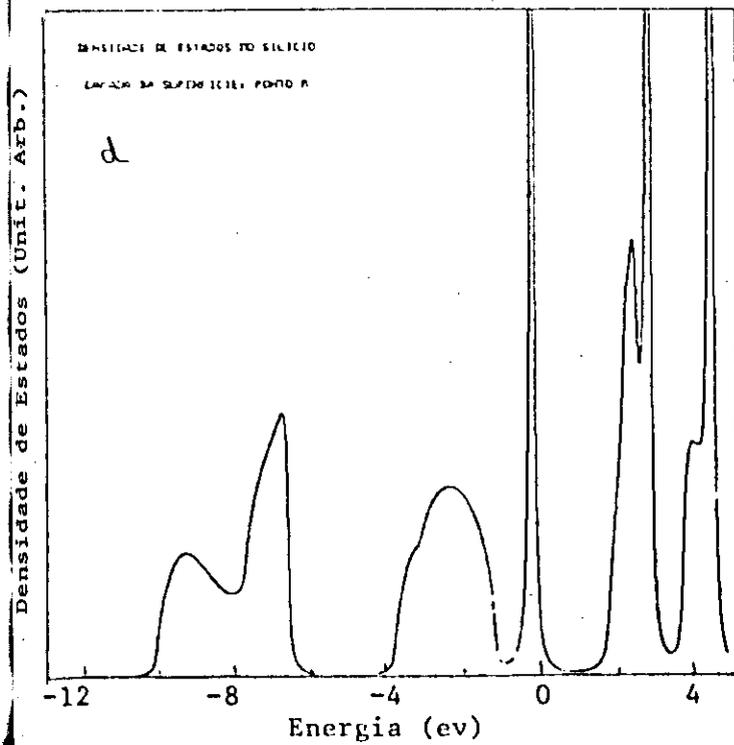
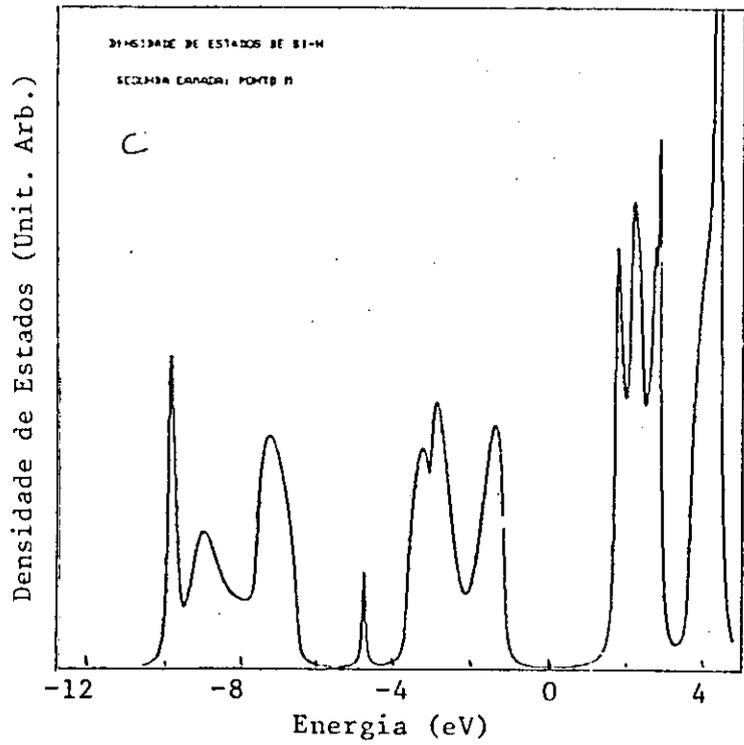
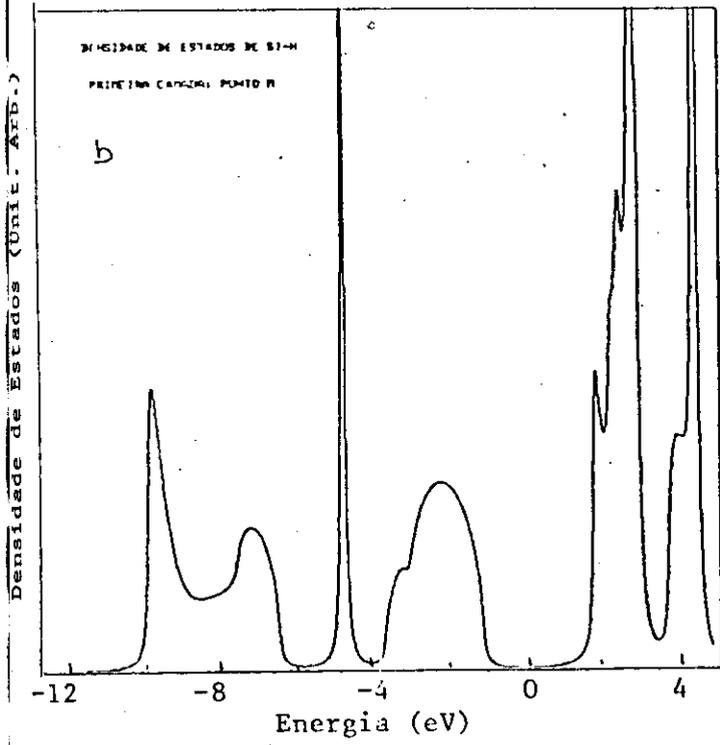
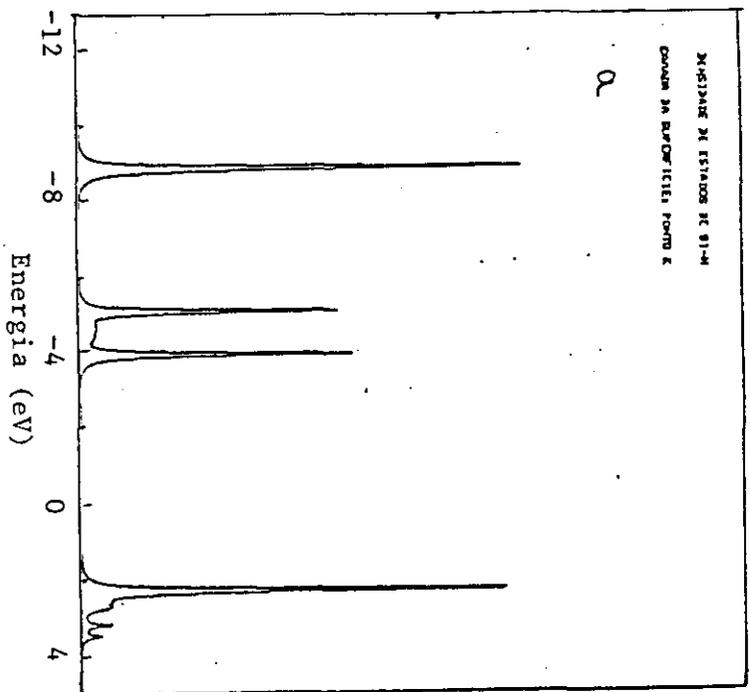


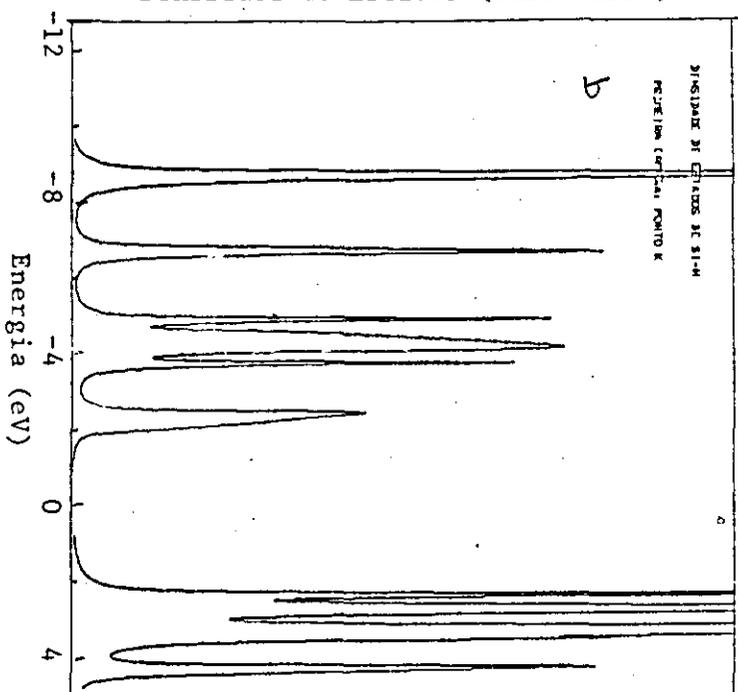
Fig. 4.3



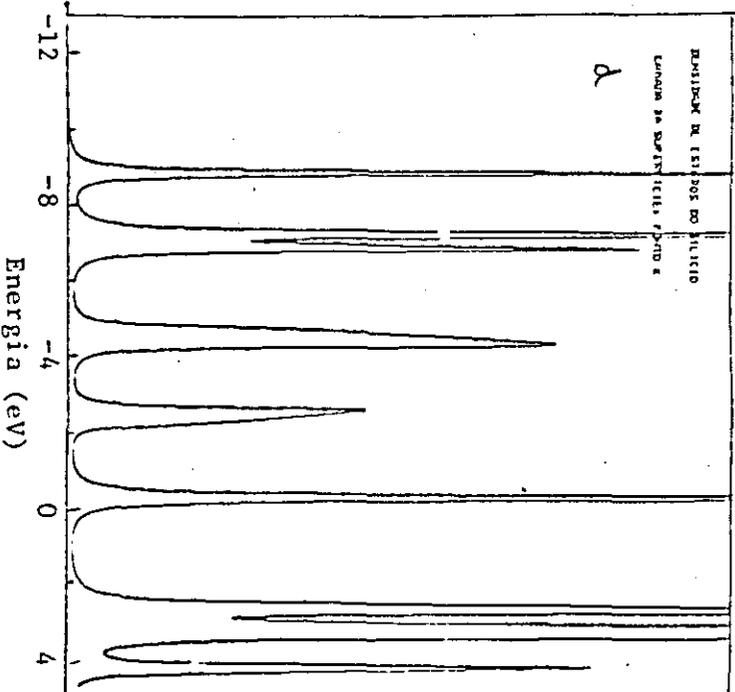
Densidade de Estados (Unit. Arb.)



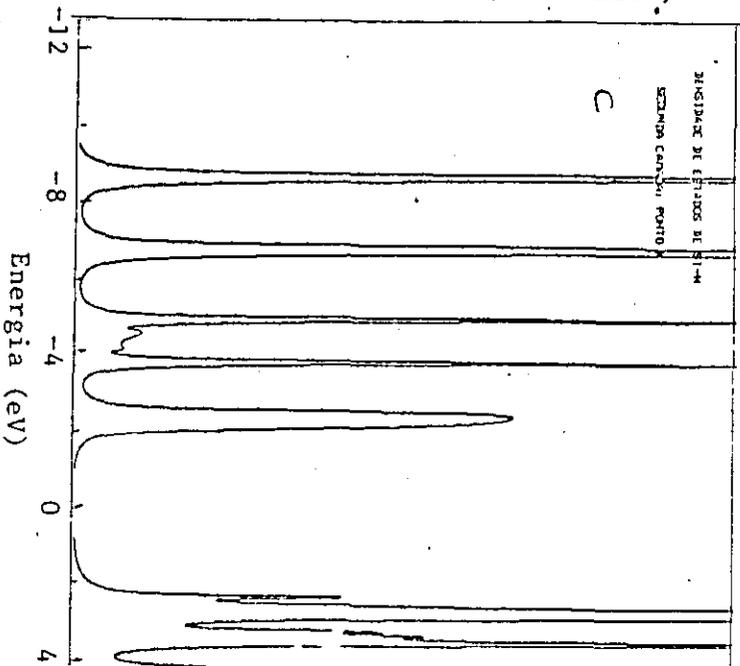
Densidade de Estados (Unit. Arb.)



Densidade de Estados (Unit. Arb.)



Densidade de Estados (Unit. Arb.)



Densidade de Estados (Unit. Arb.)

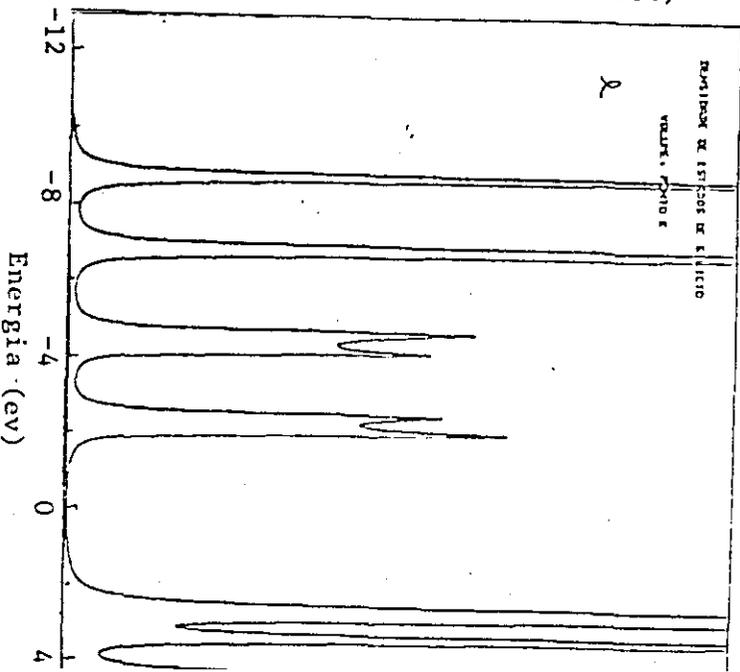


Fig. 4.4

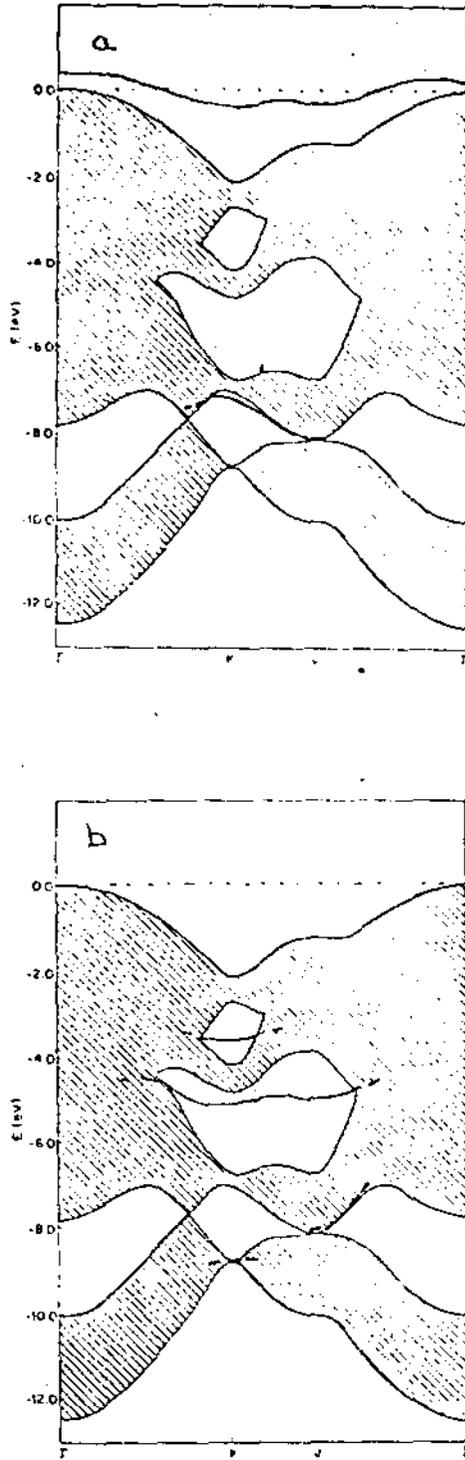


Fig. 4.5

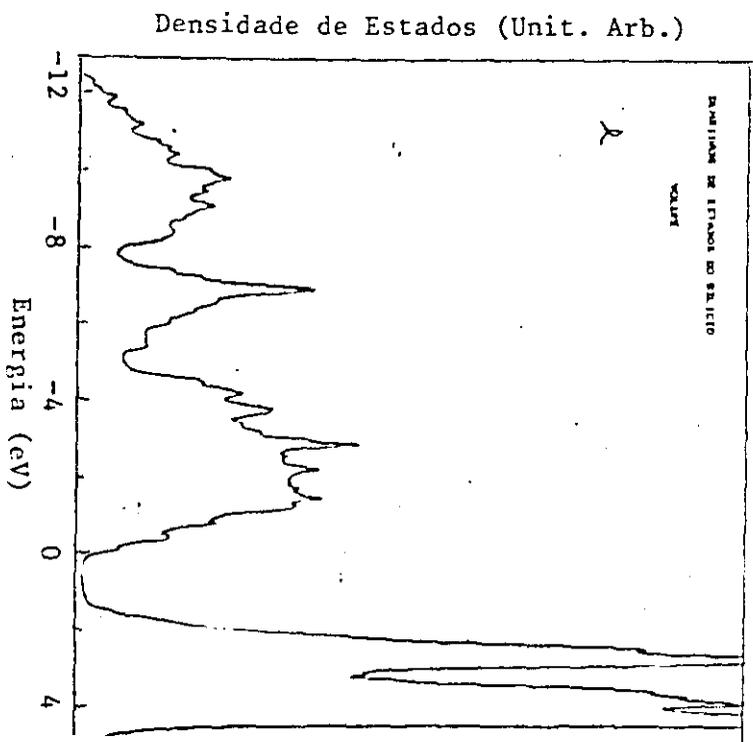
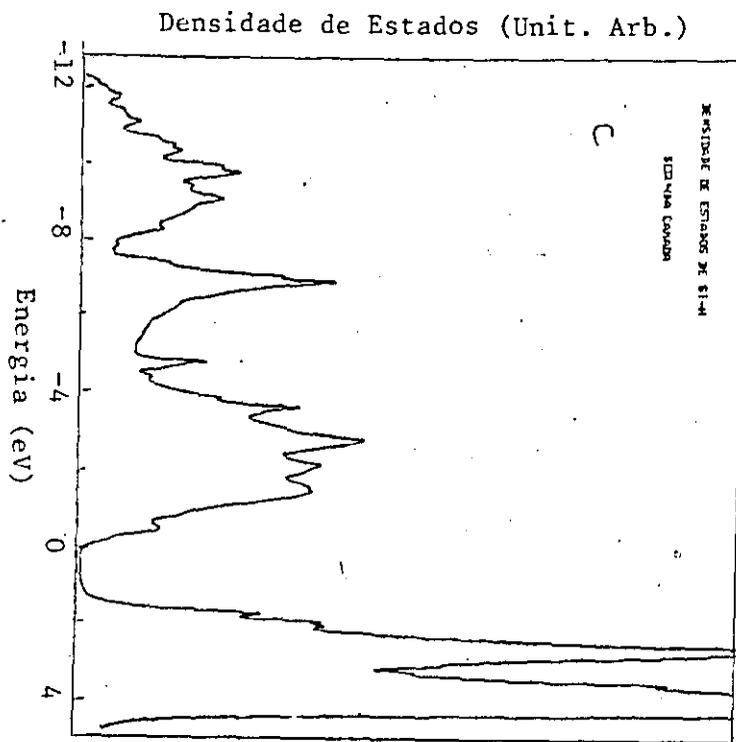
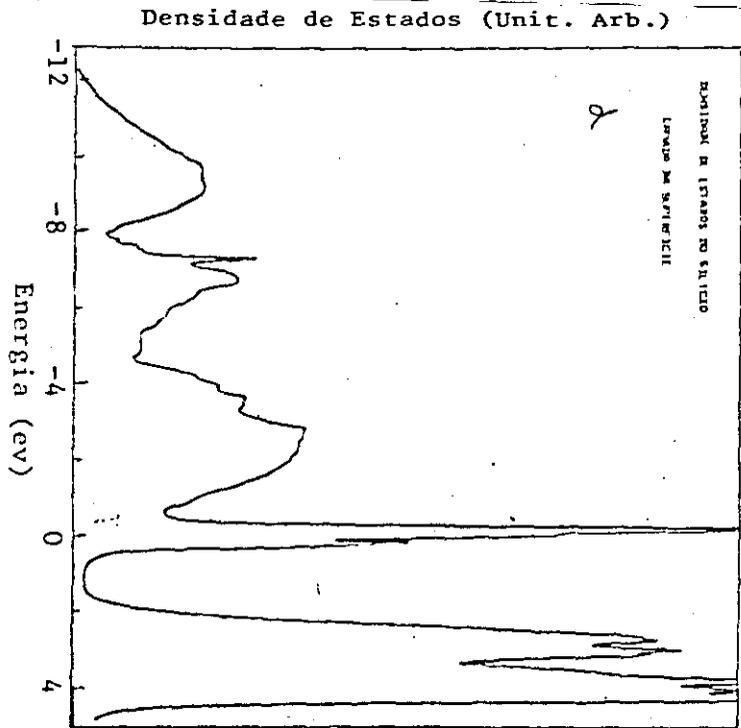
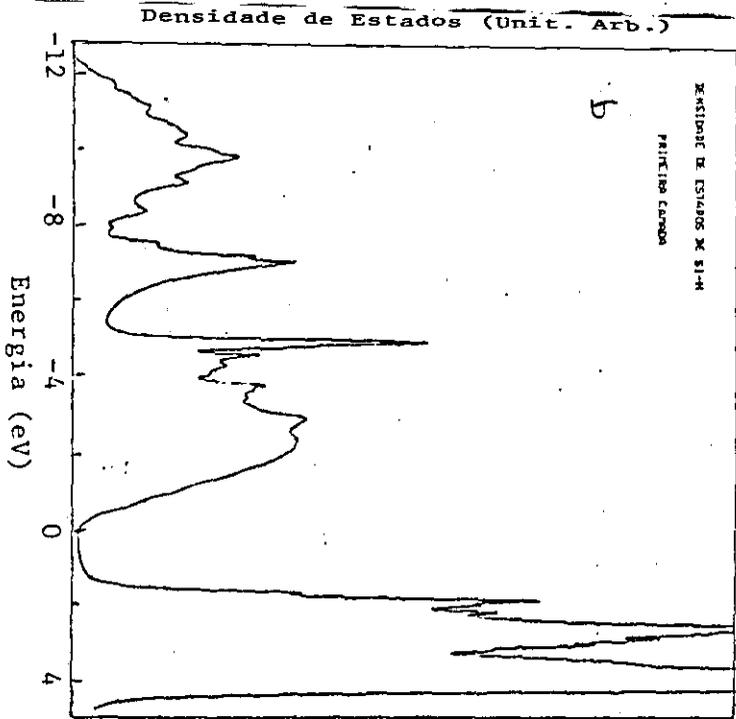
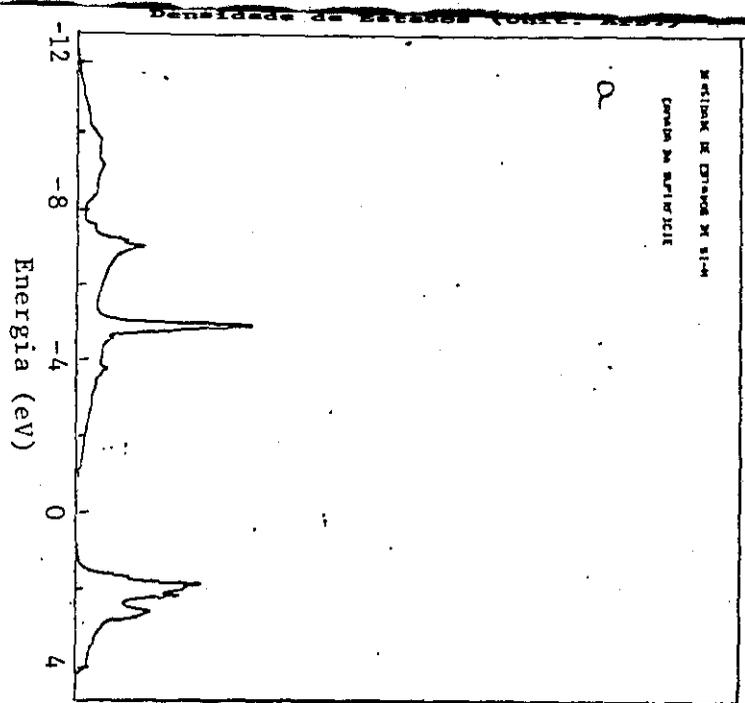


Fig. 4.6

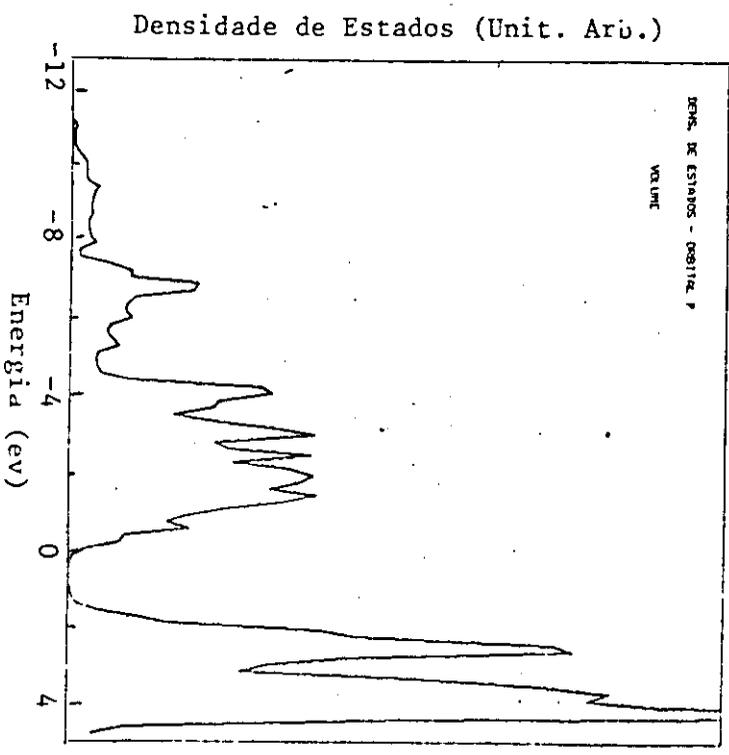
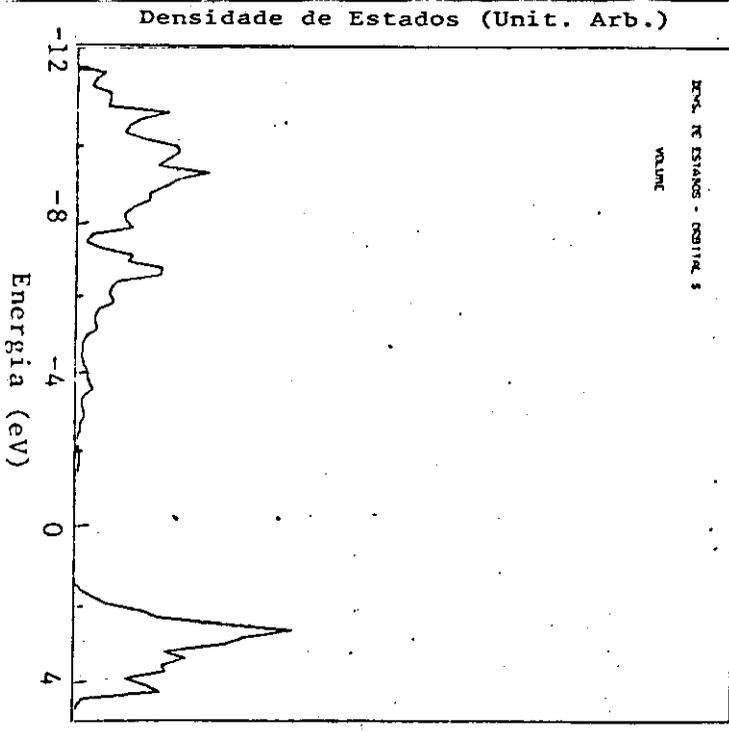
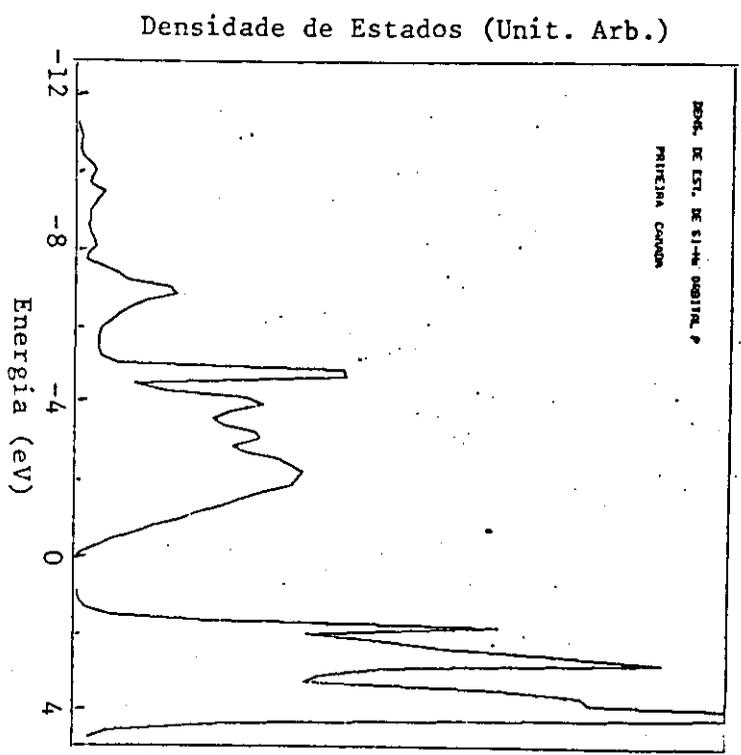
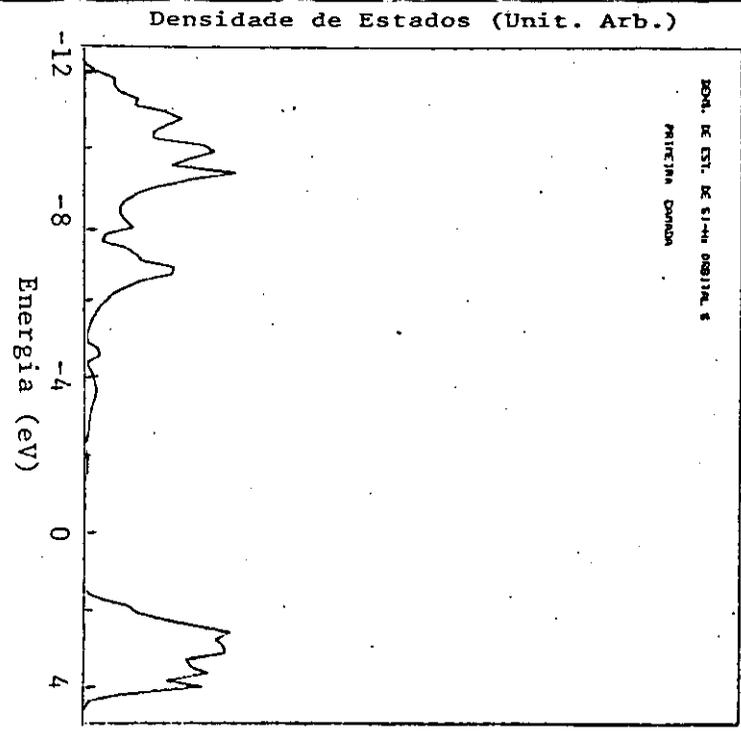


Fig. 4.7

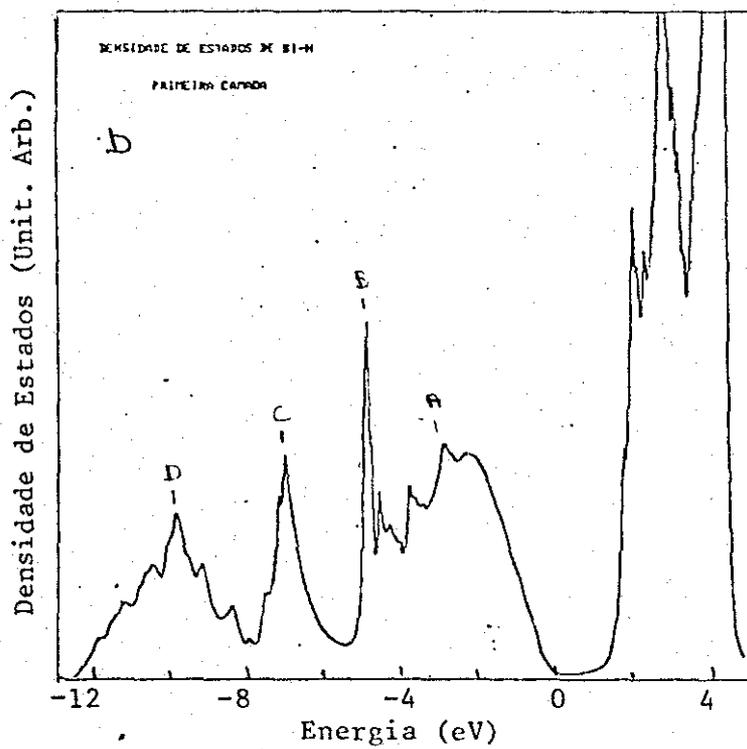
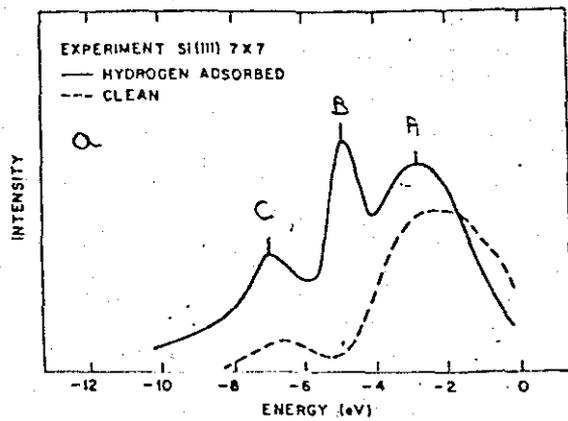


Fig. 4.8

CAPÍTULO 5

CORRELAÇÕES ELETRÔNICAS NO SÍTIO DE H

Uma estrutura metaestável (1x1) para a superfície Si(111) pode ser obtida através de recozimento por laser [66]. Análises de difração de elétrons de baixa energia revelaram que os espaçamentos entre os três primeiros planos atômicos são modificados, relativos ao volume, mas não há rearranjo paralelo a superfície [67]. No entanto, medidas de fotoemissão para esta mesma estrutura não revelaram o estado de superfície parcialmente ocupado, originário das ligações pendentes [20,68], como eram preditos por cálculos efetuados sobre a superfície Si(111)-(1x1) relaxada [14,17,19]. Foi sugerido que a superfície recozida por laser não era uma autêntica superfície (1x1) [20,27] ou que a forte interação entre elétrons ocupando estados da ligação pendente poderia explicar o caráter não-metálico da superfície (1x1) [42], já que devido a pouca dispersão das faixas de energia os efeitos de correlação poderiam ser importantes [24,27]. Medidas de espalhamento de íons [69], indicaram que a superfície recozida por laser não é uma autêntica (1x1), mas é similar em estrutura à superfície (7x7). Isto é consistente com medidas de fotoemissão [20,68] mas está em contradição com LEED [67]. Todavia, embora a questão se a superfície bem ordenada Si(111)-(1x1) pode ou não ser obtida experimentalmente ainda permanece sem resposta, a hipotética estrutura (1x1) continua sendo de interesse teórico.

Algo semelhante ocorre com H quimissorvido em Si(111). Ibach e Rowe [31] estudando difração de elétrons encontraram que os átomos de hidrogênio formam uma monocamada com estrutura (1x1) sobre a superfície clivada Si(2x1). Em contraste, estudos feitos na superfície recozida Si(7x7) [32] indicaram que o hidrogênio não varia a estrutura (7x7). Medidas de fotoemissão [31] realizadas sobre a superfície clivada encontraram apenas uma larga estrutura em -6,5eV abaixo do topo da faixa de valência, enquanto para a super

fície recozida [32] foram observados dois picos em $-4,8$ e $-7,0$ eV . Cálculos teóricos [33-36] feitos admitindo uma estrutura (1×1) , com os átomos de hidrogênio posicionados no topo dos átomos de silício, explicaram os dados obtidos para a superfície (7×7) , no entanto não conseguiram explicar os resultados para a superfície clivada (2×1) . Isto é surpreendente já que se esperaria uma melhor concordância com a superfície Si (2×1) sobre a qual se forma a estrutura (1×1) de H. Mais recentemente, medidas de LEED com alta resolução [37] indicaram que a estrutura (1×1) não é uma autêntica estrutura (1×1) H . Ela resultaria de desordens causadas pela quimissorção de H. Todavia, como pode ser notado na Fig. 4.5, o estado de superfície induzido pela ligação Si-H tem uma pequena dispersão de forma que, analogamente a superfície limpa, efeitos de correlação elétron-elétron podem ser importantes, o que será discutido neste capítulo.

5.1. O MODELO DE HUBBARD

Consideremos uma faixa S estreita parcialmente cheia contendo n elétrons por átomo. As funções de onda da faixa serão denotadas por $\psi_{\vec{k}}$ e a energia correspondente por $E_{\vec{k}}$ onde \vec{k} é o vetor de onda. Como estamos interessados em tratar a faixa S de uma maneira detalhada, dividiremos o problema em dois: consideraremos a interação dos elétrons da faixa S com os elétrons das outras faixas dentro da aproximação de campo médio de Hartree-Fock e a interação dos elétrons da faixa S entre si de uma maneira mais rigorosa. O cálculo de Hartree-Fock será feito independente de spin de forma que teremos a mesma energia para ambos os spins.

Usando os operadores de criação $a_{\vec{k}\sigma}^{\dagger}$ e de aniquilação $a_{\vec{k}\sigma}$ para elétrons no estado de Bloch (\vec{k}, σ) , onde $\sigma = \pm 1$ é o rótulo de spin, a dinâmica dos elétrons na faixa pode ser descrita aproxima

damente pelo hamiltoniano

$$H = \sum_{\vec{k}\sigma} E_{\vec{k}} a_{\vec{k}\sigma}^{\dagger} a_{\vec{k}\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}'_1, \vec{k}'_2} \sum_{\sigma_1 \sigma_2} (\vec{k}_1 \vec{k}_2 | 1/r | \vec{k}'_1 \vec{k}'_2) \quad (5.1)$$

$$a_{\vec{k}_1 \sigma_1}^{\dagger} a_{\vec{k}_2 \sigma_2}^{\dagger} a_{\vec{k}'_2 \sigma_2} a_{\vec{k}'_1 \sigma_1}$$

$$- \sum_{\vec{k}\vec{k}'} \sum_{\sigma} \{ 2(\vec{k}\vec{k}' | 1/r | \vec{k}\vec{k}') - (\vec{k}\vec{k}' | 1/r | \vec{k}'\vec{k}) \} v_{\vec{k}} a_{\vec{k}\sigma}^{\dagger} a_{\vec{k}\sigma}$$

onde a soma é sobre toda a zona de Brillouin e onde

$$(\vec{k}_1 \vec{k}_2 | 1/r | \vec{k}'_1 \vec{k}'_2) = e^2 \int \frac{\psi_{\vec{k}_1}^*(\vec{x}) \psi_{\vec{k}'_1}(\vec{x}) \psi_{\vec{k}_2}^*(\vec{x}') \psi_{\vec{k}'_2}(\vec{x}')}{|\vec{x} - \vec{x}'|} d_{\vec{x}} d_{\vec{x}'} \quad (5.2)$$

O primeiro termo em (5.1) representa as energias de faixa dos elétrons, o segundo sua energia de interação e o último a energia de interação dos elétrons da faixa S entre si que deve ser subtraída da energia de Hartree-Fock de forma a não contar esta interação duas vezes. O $v_{\vec{k}}$ é o número de ocupação dos estados da faixa no cálculo de Hartree-Fock; onde consideramos os estados de spins para cima e para baixo igualmente ocupados.

É conveniente introduzir em (5.1) as funções de Wannier

$$\phi(\vec{x}) = N^{-1/2} \sum_{\vec{k}} \psi_{\vec{k}}(\vec{x}) \quad (5.3)$$

onde N é o número de átomos. A função $\psi_{\vec{k}}(\vec{x})$ será escrita

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{x}) = N^{-1/2} \sum_{\vec{R}_i} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} \phi(\vec{x} - \vec{R}_i) \quad (5.4)$$

onde a soma estende-se sobre todas as posições atômicas \vec{R}_i . Os opo

radores de criação e de destruição para um elétron de spin no estado $\phi(\vec{x} - \vec{R}_i)$ serão

$$a_{\vec{k}\sigma} = N^{-1/2} \sum_i e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} a_{i\sigma}, \quad a_{\vec{k}\sigma}^\dagger = N^{-1/2} \sum_i e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} a_{i\sigma}^\dagger \quad (5.5)$$

Assim, a eq. (5.1) será reescrita

$$H = \sum_{i,j} \sum_{\sigma} T_{ij} a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma} + 1/2 \sum_{ijkl} \sum_{\sigma\sigma'} (ij|1/r|k\ell) a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma'}^\dagger a_{\ell\sigma'} a_{k\sigma} \\ - \sum_{ijkl} \sum_{\sigma} \{2(ij|1/r|k\ell) - (ij|1/r|\ell k)\} v_{j\ell} a_{i\sigma}^\dagger a_{k\sigma}^\dagger \quad (5.6)$$

onde

$$T_{ij} = N^{-1} \sum_{\vec{k}} E_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \quad (5.7)$$

$$(ij|1/r|k\ell) = e^2 \int \frac{\phi^*(\vec{x} - \vec{R}_i) \phi(\vec{x} - \vec{R}_k) \phi^*(\vec{x}' - \vec{R}_j) \phi(\vec{x}' - \vec{R}_\ell)}{|\vec{x} - \vec{x}'|} d\vec{x} d\vec{x}' \quad (5.8)$$

e

$$v_{j\ell} = N^{-1} \sum_{\vec{k}} v_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_\ell)} \quad (5.9)$$

Como estamos tratando com uma faixa estreita, o raio da camada atômica S é pequeno comparado com o espaçamento interatômico, de forma que consideraremos em (5.8) somente a integral de interação U entre elétrons no mesmo sítio,

$$U = \langle ii|1/r|ii \rangle \quad (5.10)$$

Pode ser mostrado [40] que a integral (5.10) é muito maior em magnitude do que qualquer outra integral de (5.8) de modo que poderemos

desprezar todas as integrais de (5.8) exceto a integral U. Usando esta aproximação o hamiltoniano será escrito como

$$H = \sum_{i,j} \sum_{\sigma} T_{ij} a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} + 1/2 U \sum_{i,\sigma} n_{i\sigma} n_{i,-\sigma} - U \sum_{i,\sigma} v_{ii} n_{i\sigma} \quad (5.11)$$

onde $n_{i\sigma} = a_{i\sigma}^+ a_{i\sigma}$ é o número de ocupação.

Em (5.9)

$$v_{ii} = N^{-1} \sum_{\vec{k}} v_{\vec{k}} = \frac{1}{2} n$$

então o último termo de (5.11) se reduz a

$$- \frac{1}{2} U n \sum_{i,\sigma} n_{i\sigma} = - \frac{1}{2} U N n^2 = \text{constante} \quad (5.12)$$

e portanto não necessita ser considerado. Assim, obtemos o hamiltoniano de Hubbard

$$H = \sum_{i,j} \sum_{\sigma} T_{ij} a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} + \frac{1}{2} U \sum_{i,\sigma} n_{i\sigma} n_{i,-\sigma} \quad (5.13)$$

Apesar de termos feito um número de aproximações para chegar a este hamiltoniano, sua análise é muito difícil. A mais simples aproximação neste ponto é empregar a aproximação de Hartree-Fock,

$$n_{i\sigma} n_{i,-\sigma} \cong n_i^2 \langle n_{i,-\sigma} \rangle + n_{i,-\sigma} \langle n_{i\sigma} \rangle \quad (5.14)$$

onde $\langle n_{i\sigma} \rangle$ é a média termodinâmica do operador de número $n_{i\sigma}$. Usando (5.14) em (5.13) chegaremos ao hamiltoniano de Hartree-Fock

$$H_{HF} = \sum_{i,j} \sum_{\sigma} T_{ij} a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} + U \sum_{i,\sigma} n_{i\sigma} \langle n_{i,-\sigma} \rangle \quad (5.15)$$

Supondo

$$\langle n_{i\sigma} \rangle = n_{\sigma} \quad (5.16)$$

para todo i . teremos

$$H_{HF} = \sum_{i,j} \sum_{\sigma} T_{ij} a_{i\sigma}^{\dagger} a_{j\sigma} + U \sum_{i\sigma} n_{-i\sigma} a_{i\sigma}^{\dagger} a_{i\sigma} \quad (5.17)$$

ou colocando na notação dos operadores $a_{\vec{k}\sigma}^{\dagger}$ e $a_{\vec{k}\sigma}$,

$$H_{HF} = \sum_{\vec{k}} \sum_{\sigma} \{ E_{\vec{k}} + U n_{-\sigma} \} a_{\vec{k}\sigma}^{\dagger} a_{\vec{k}\sigma} \quad (5.18)$$

o qual é simplesmente o hamiltoniano para um sistema de elétrons não-interagentes com uma estrutura de faixas ligeiramente modificada, a energia do estado (\vec{k}, σ) sendo agora $E_{\vec{k}} + U n_{-\sigma}$.

Seja $\rho_{\sigma}(E, n_{-\sigma})$ a densidade de estados correspondentes aos elétrons com spins σ . Se E_F é o nível de Fermi, então na temperatura de zero absoluto teremos

$$n_{\uparrow} = \int_{-\infty}^{E_F} \rho_{\uparrow}(E, n_{\downarrow}) dE \quad (5.19)$$

e

$$n_{\downarrow} = \int_{-\infty}^{E_F} \rho_{\downarrow}(E, n_{\uparrow}) dE$$

onde os símbolos \uparrow e \downarrow referem-se a spins para cima e para baixo, respectivamente; com o vínculo

$$n_{\uparrow} + n_{\downarrow} = n \quad (5.20)$$

O par de equações (5.19) devem ser resolvidas juntamente com a eq. (5.20) para n_{\uparrow} , n_{\downarrow} e E_F .

Uma possível solução é aquela

$$n_{\uparrow} = n_{\downarrow} = \frac{1}{2} n ,$$

a qual representa um estado não-magnético do sistema.

Se U é suficientemente grande é também possível encontrar soluções para a qual

$$n_{\uparrow} \neq n_{\downarrow}$$

representando soluções ferromagnéticas. Neste caso (5.19) dará duas soluções distintas tal que elas satisfaçam (5.20).

5.2. CORRELAÇÃO ELÉTRON-ELÉTRON EM H

A função de Green correspondente a monocamada de hidrogênio pode ser escrita como

$$G_{HH}^{\sigma}(z, \vec{k}_{//}) = \{z - H'_{\sigma}(\vec{k}_{//}) - v'(\vec{k}_{//}) [z - \Sigma(z, \vec{k}_{//})]^{-1} w'(\vec{k}_{//})\}^{-1} \quad (5.21)$$

onde $H'_{\sigma}(\vec{k}_{//})$ é o hamiltoniano da monocamada de hidrogênio e $v'(\vec{k}_{//})$ dá a interação da monocamada de H com o substrato de Si [$w'(\vec{k}_{//}) = v'^{\dagger}(\vec{k}_{//})$].

O hamiltoniano da monocamada de H tem a seguinte forma

$$H'_{\sigma}(\vec{k}_{//}) = E_A + \gamma(\vec{k}_{//}) + U n_{-\sigma} \quad (5.22)$$

onde E_A é a energia do átomo de hidrogênio, $\gamma(\vec{k}_{//})$ é a integral de "hopping" entre os átomos de hidrogênio e U é a integral de intera

$$H = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\vec{k}_n} \sum_{\sigma} \left[T_n(\vec{a}) + \delta_n(\vec{k}_n) \right] a_{n\vec{k}_n\sigma}^\dagger a_{n\vec{k}_n\sigma}$$

$$+ \sum'_{n, m=n \pm 1} V_{n,m}(\vec{k}_n) a_{n\vec{k}_n\sigma}^\dagger a_{m\vec{k}_m\sigma} +$$

$$i = (\vec{R}_i, n)$$

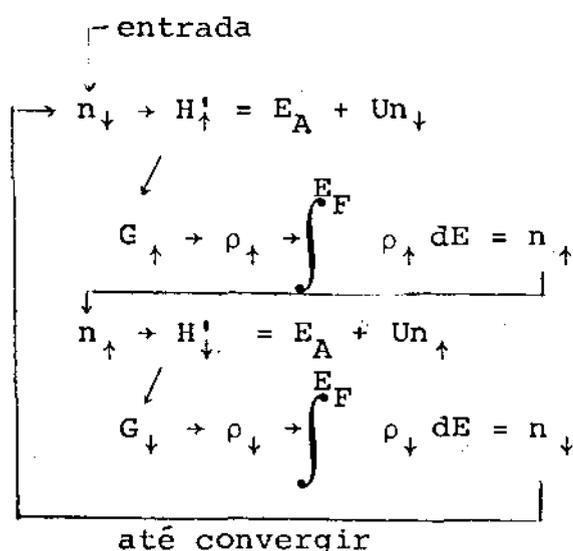
$$j = (\vec{R}_j, m')$$

$$i, j \begin{cases} n = m' & T_n(\vec{R}_i, \vec{R}_j) \rightarrow T_m(0) \\ n \neq m' & \sum_{\vec{R}' \neq 0} T_n(0, \vec{R}') e^{i\vec{T}_n \cdot \vec{R}'} \rightarrow \delta_n(\vec{k}_n) \end{cases}$$

ção dos elétrons no sítio de H. A integral de "hopping" é muito pequena no caso da estrutura Si(111)-(1x1)H [70] de forma que não será considerada nos cálculos a seguir. Assim, a eq.(5.22) ficará

$$H'_\sigma = E_A + Un_{-\sigma} \quad (5.23)$$

Para obtermos n_\uparrow e n_\downarrow devemos resolver o par de eqs. (5.19). Isto é feito de uma maneira autoconsistente da seguinte forma. Damos um "chute" inicial para n_\downarrow (ou n_\uparrow). Usando a eq.(5.23) obtemos o valor de H'_\uparrow com o qual calculamos a função de Green G_\uparrow e portanto a densidade de estados ρ_\uparrow . Integrando ρ_\uparrow até o nível de Fermi, teremos o número de elétrons com spins para cima n_\uparrow . Este número será usado como entrada na eq.(5.23) para H'_\downarrow e o processo repetido até obtermos a convergência, como esquematizamos abaixo



5.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A integral de interação U é muito difícil de se estimar teoricamente, de maneira que no nosso cálculo fizemos uma variação em U de zero a 12,8eV que é o valor de U no íon H^- . A Fig. 5.1 mos

mostra a densidade de elétrons com spins para cima (linha cheia) e com spins para baixo (linha tracejada) em função da energia de correlação U . Para todos os valores de U obtemos $n_{\uparrow} = n_{\downarrow}$ significando um estado não-magnético. Como era de se esperar na situação hipotética de $U = 0$ temos a maior densidade de elétrons $n = n_{\uparrow} + n_{\downarrow}$ no sítio de H e a medida que aumentamos a energia repulsiva a densidade de elétrons diminui. Vale salientar que o cálculo feito no Cap. 4, considerando degenerescência de spins, forneceu uma densidade eletrônica $n = 1,36$ correspondendo a uma energia de interação $U \approx 8,0\text{eV}$, o que está de acordo com nosso cálculo auto-consistente. Isto está relacionado com o fato do hidrogênio ser mais eletronegativo do que o silício de forma que a nuvem eletrônica fique mais confinada ao sítio do hidrogênio como confirmam cálculos [33,36] de densidade de cargas. Não há na literatura referências de estudos experimentais que tenham encontrado soluções magnéticas para este sistema, o que é confirmado por nossos cálculos.

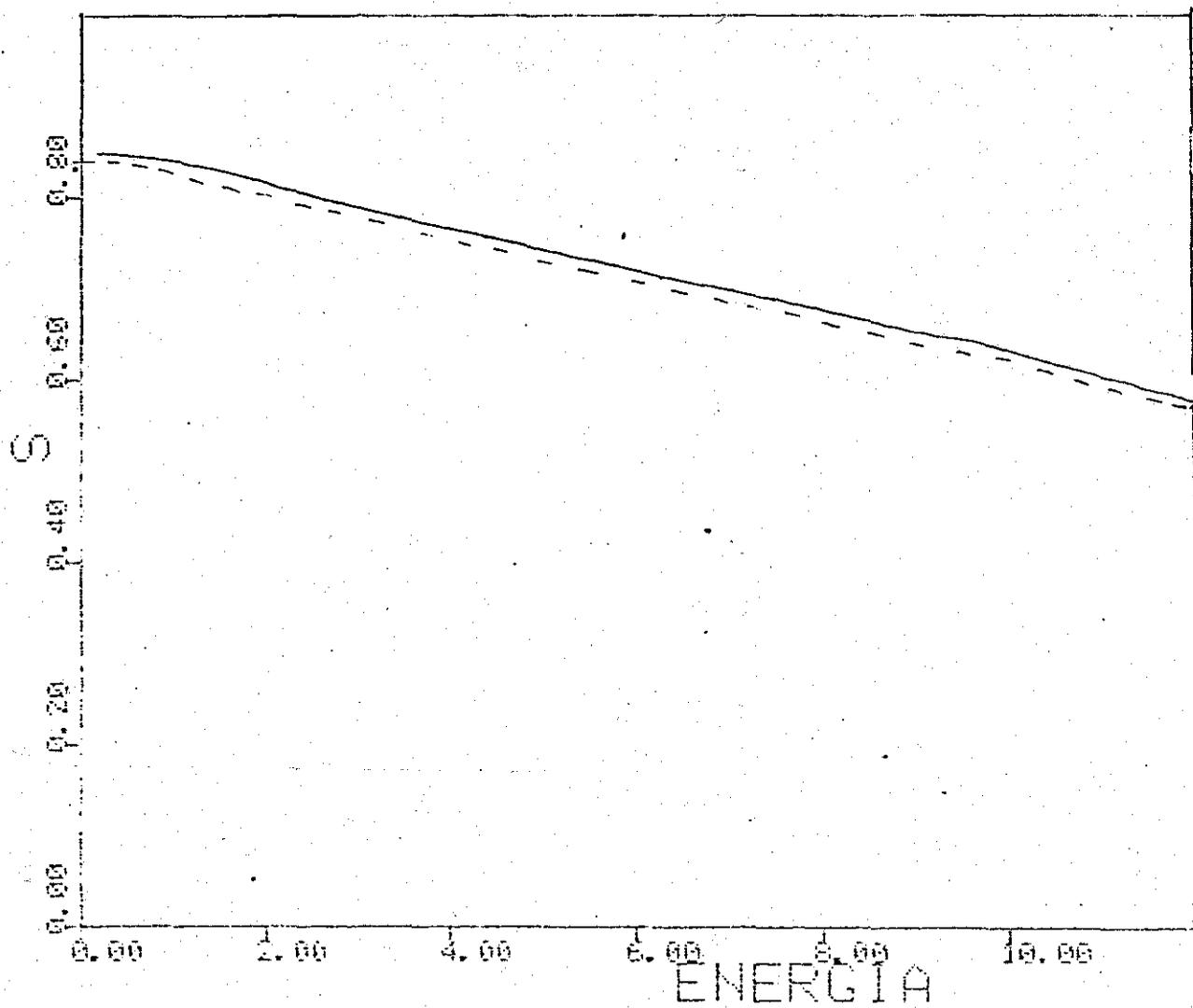


Fig. 5.1

CAPÍTULO 6

ESTRUTURA ELETRÔNICA DE H QUIMISSORVIDO

EM Si(111)-(2x1)

A superfície Si(111) clivada a temperatura ambiente apresenta uma estrutura metaestável (2x1). Dos muitos modelos propostos para esta reconstrução o modelo de enrugamento de Haneman [23] era o mais aceito. No entanto, medidas mais recentes de fotoemissão [24-28] deram uma curva de dispersão da ligação pendente que mostrou estar em desacordo com o modelo de enrugamento. Pandey [29] propõe uma geometria de cadeia ligante π que além de concordar com estas medidas leva a um mínimo na energia da superfície [30]. Por outro lado, a quimissorção de H em Si(111)-(2x1) permanece inexplicada. Medidas de difração de elétrons [31] sugerem uma geometria (1x1) para a monocamada de H, enquanto cálculos teóricos [33-36] em Si(111)-(1x1)H não reproduzem as estruturas de fotoemissão [32]. Estudos recentes indicam a existência de desordens causadas pela quimissorção [37] assim como a possibilidade de outras fases além da monohídrida [70,75].

Neste capítulo investigamos este problema dentro do seguinte modelo: admitiremos que os átomos de hidrogênio se ligam aos átomos de silício ao longo da estrutura de cadeia, de forma que o arranjo dos átomos de silício na superestrutura (2x1) permaneça inalterada. Muito provavelmente este modelo não seja particularmente significativo para uma comparação direta com espectros experimentais da superfície saturada com hidrogênio, mas fornecerá um melhor conhecimento da conexão entre estrutura de superfície e quimissorção.

6.1. GEOMETRIA

Vamos supor que uma monocamada de silício é sobreposta ao plano (1x1) com uma ligação pendente de forma que os átomos desta monocamada se arranjam em uma estrutura de cadeias (2x1). Os átomos de hidrogênio quimissorvidos se ligariam aos átomos de silício ao longo da cadeia preservando a estrutura (2x1) como está esquematizado na Fig. 6.1.

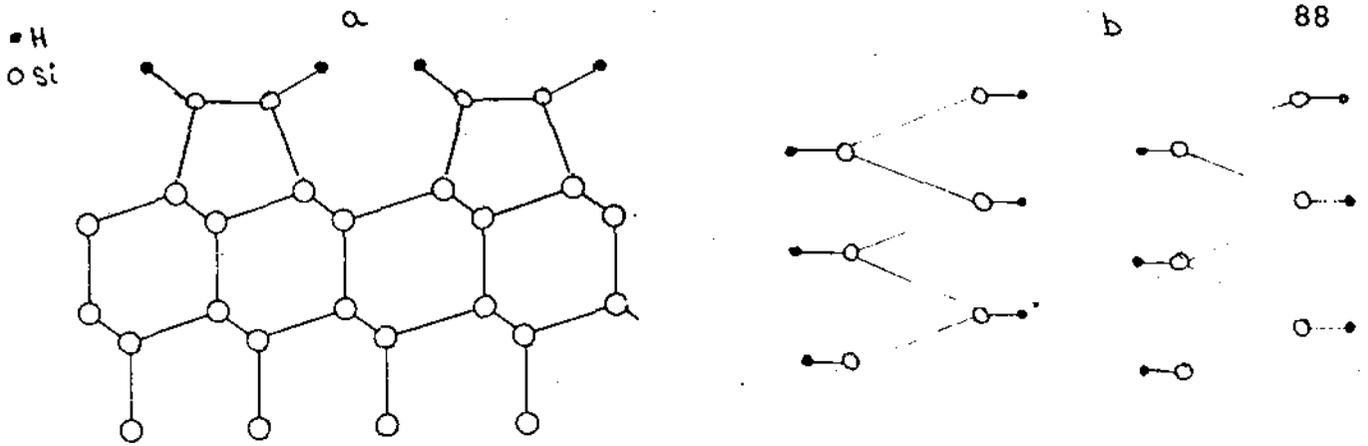


Fig. 6.1 - Estrutura em cadeias para a superfície Si(111)-(2x1)H,
(a) vista de lado, (b) vista de cima

Os dois vetores primitivos da rede direta são dados por

$$\vec{T}_1 = \frac{\sqrt{3}a}{\sqrt{8}} (\sqrt{3}, -1) \quad \text{e} \quad \vec{T}_2 = \frac{a}{\sqrt{8}} (1, \sqrt{3}) \quad (6.1)$$

onde a é o parâmetro de rede. Os vetores da rede recíproca são

$$\vec{G}_1 = \frac{\sqrt{8}\pi}{a} (1/2, -1/2\sqrt{3}) \quad \text{e} \quad \vec{G}_2 = \frac{\sqrt{8}\pi}{a} (1/2, \sqrt{3}/2) \quad (6.2)$$

A zona de Brillouin correspondente aos vetores \vec{G}_1 e \vec{G}_2 está mostrada na Fig. 6.2, juntamente com a zona de Brillouin correspondente a superfície (1x1). Os pontos de alta simetria assim como o segmento irreduzível para a zona de Brillouin da superfície (2x1) estão indicados. Devemos notar que ao dobrarmos a rede direta, reduzimos pela metade a zona de Brillouin.

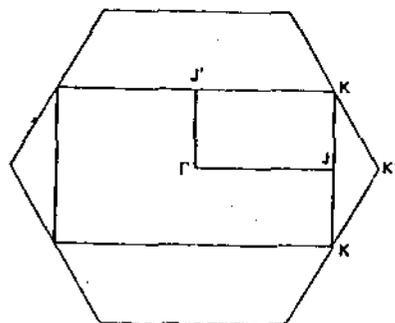


Fig. 6.2 - Zona de Brillouin para a superfície (1x1) e para a superfície (2x1)

6.2. ELEMENTOS DE MATRIZ E A FUNÇÃO DE GREEN

Sejam $|A\vec{Q}\alpha\rangle$ um estado da camada adsorvida e $|0\vec{q}\beta\rangle$ um estado do plano de átomos mais externo do substrato, onde \vec{Q} é um vetor de onda da zona de Brillouin reduzida e \vec{q} é um vetor de onda da zona de Brillouin inteira. Logo,

$$\langle 0\vec{q}\beta | H | A\vec{Q}\alpha \rangle \neq 0 \quad (6.3)$$

se

$$\vec{q} = \vec{Q} \quad (6.4)$$

ou se

$$\vec{q} = \vec{Q} + \vec{G} \quad (6.5)$$

onde \vec{G} é o vetor da rede recíproca reconstruída.

Da equação de Dyson

$$ZG = 1 + HG \quad (6.6)$$

e de (6.4) e (6.5), obteremos um sistema de equações semelhante a (2.38). Para a camada adsorvida, teremos,

$$\begin{aligned} [Z - H_{AA}(\vec{Q})] G_{AA}(\vec{Q}, \vec{Q}) &= 1 + \\ &+ H_{AO}(\vec{Q}, \vec{Q}) G_{OA}(\vec{Q}, \vec{Q}) + \\ &+ H_{AO}(\vec{Q}, \vec{Q} + \vec{G}) G_{OA}(\vec{Q} + \vec{G}, \vec{Q}) \end{aligned} \quad (6.7)$$

onde $G_{AA}(\vec{Q}, \vec{Q})$ é a notação para $\langle A\vec{Q} | G | A\vec{Q} \rangle$. As equações correspondentes ao restante das camadas será

$$\begin{aligned}
 [A - H_{00}(\vec{Q})]G_{0A}(\vec{Q}, \vec{Q}) &= H_{0A}(\vec{Q}, \vec{Q})G_{AA}(\vec{Q}, \vec{Q}) + \\
 &+ H_{01}(\vec{Q}, \vec{Q})G_{1A}(\vec{Q}, \vec{Q}) \\
 &\vdots
 \end{aligned} \tag{6.8}$$

Renormalizando, temos

$$[Z - \Sigma(\vec{Q})]G_{0A}(\vec{Q}, \vec{Q}) = H_{0A}(\vec{Q}, \vec{Q})G_{AA}(\vec{Q}, \vec{Q}) \tag{6.9}$$

Analogamente,

$$\begin{aligned}
 [Z - H_{00}(\vec{Q} + \vec{G}, \vec{Q} + \vec{G})]G_{0A}(\vec{Q} + \vec{G}, \vec{Q}) &= \\
 &= H_{0A}(\vec{Q} + \vec{G}, \vec{Q})G_{AA}(\vec{Q}, \vec{Q}) + \\
 &+ H_{01}(\vec{Q} + \vec{G}, \vec{Q} + \vec{G})G_{1A}(\vec{Q} + \vec{G}, \vec{Q} + \vec{G}) \\
 &\vdots
 \end{aligned} \tag{6.10}$$

Renormalizando,

$$[Z - \Sigma(\vec{Q} + \vec{G})]G_{0A}(\vec{Q} + \vec{G}, \vec{Q}) = H_{0A}(\vec{Q} + \vec{G}, \vec{Q})G_{AA}(\vec{Q}, \vec{Q}) \tag{6.11}$$

Substituindo (6.9) e (6.11) em (6.7), teremos para a função de Green da monocamada adsorvida

$$\begin{aligned}
 G_{AA}(\vec{Q}, \vec{Q}) &= \{Z - H_{AA}(\vec{Q}) - \\
 &- H_{A0}(\vec{Q}, \vec{Q})[Z - \Sigma(\vec{Q})]^{-1}H_{0A}(\vec{Q}, \vec{Q}) - \\
 &- H_{A0}(\vec{Q}, \vec{Q} + \vec{G})[Z - \Sigma(\vec{Q} + \vec{G})]^{-1}H_{0A}(\vec{Q} + \vec{G}, \vec{Q})\}^{-1}
 \end{aligned} \tag{6.12}$$

Devido a reconstrução na superfície as distâncias entre os átomos são diferentes das correspondentes distâncias no volume. Portanto, devemos considerar na construção dos hamiltonianos variação nos parâmetros de Slater-Koster. Para distâncias d entre d_1 e d_2 consideramos a seguinte fórmula de interpolação

$$V(d) = V(d_1) + \frac{d - d_1}{d_2 - d_1} [V(d_2) - V(d_1)] \quad (6.13)$$

onde d_1 e d_2 são as distâncias entre átomos primeiros e segundos vizinhos, respectivamente, e $V(d_1)$ e $V(d_2)$ são os parâmetros correspondentes a estas distâncias. Uma fórmula semelhante foi usada para distâncias intermediárias entre distâncias de segundos e terceiros vizinhos.

6.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nós efetuamos cálculos da densidade de estados para duas posições diferentes dos átomos de hidrogênio. Na primeira configuração supomos os átomos de Si ligados em cadeia com o átomo de H posicionado no topo dos átomos de Si, figura 6.3a. Na segunda configuração os átomos de H estão posicionados fazendo um ângulo de 66° em relação a vertical, com os átomos de Si permanecendo ligados em cadeia, figura 6.3b.

Comparando as figuras 6.3a e 6.3b vemos que a densidade de estados é bastante sensível a diferenças da posição do H. A mais evidente diferença está na região de $0,0$ e V_1 ; no caso de H no topo não há estados para essa região enquanto para H em uma posição inclinada há uma estrutura nesta região. Devemos notar tam

bêm o ligeiro aumento da estrutura em $-6,0$ e V para o último caso.

Concluimos assim, que uma determinação precisa da estru
tura geométrica desta superfície é de fundamental importância pa
ra a estrutura eletrônica.

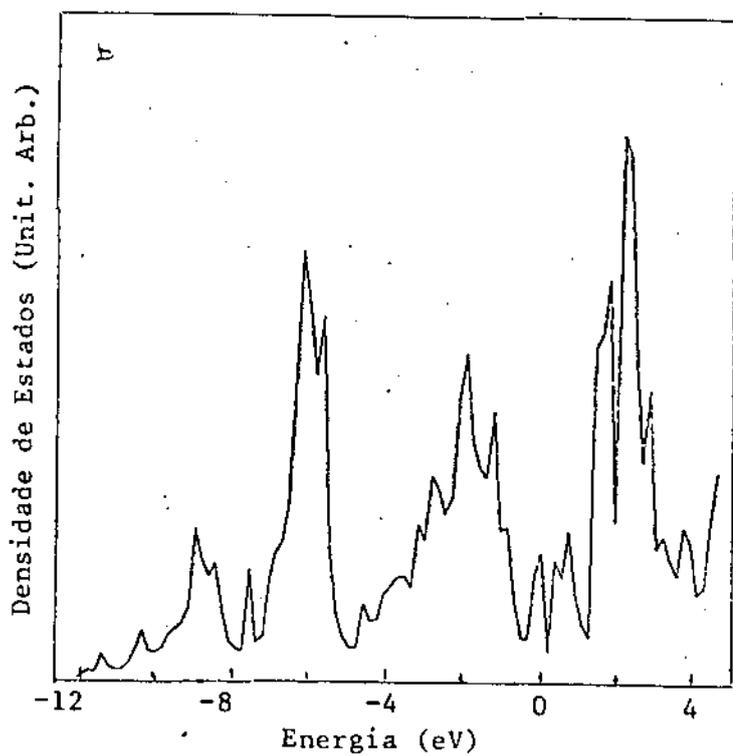
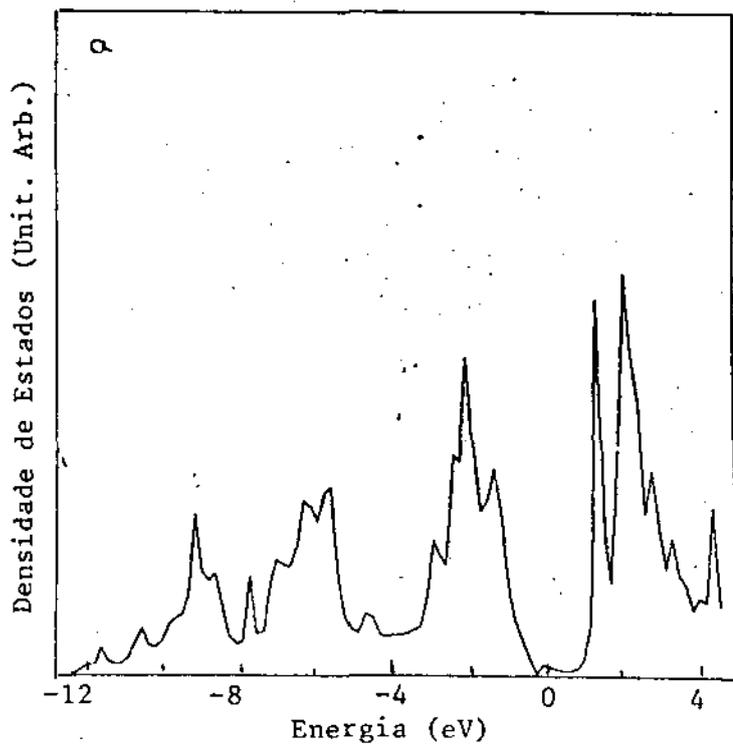


Fig. 6.3

REFERÊNCIAS

01. H.D.SHIH; F.JONA; D.W.JEPSEN e P.M.MARCUS, Phys. Rev. Lett. 37, 1622(1976).
02. P.P.AUER e W.MONCH, Surf. Sci. 80, 45 (1979).
03. W.MONCH e P.P.AUER, J. Vac. Sci. Technol. 15, 1230 (1978).
04. J.V.FLORIO e W.D.ROBERTSON, Surf. Sci. 24, 173 (1971).
05. J.E.ROWE e H.IBACH, Phys. Rev. Lett, 31, 102 (1973).
06. H.D.HAGSTRUM e G.E.BECKER, Phys. Rev. B 8, 1580 (1973).
07. D.E.EASTMAN e W.D.GROBMAN, Phys. Rev. Lett. 28, 1378 (1972).
08. L.F.WAGNER e W.E.SPICER, Phys. Rev. Lett. 28, 1381 (1972).
09. W.D.GROBMAN e D.E.EASTMAN, Phys. Rev. Lett. 29, 1508 (1972).
10. J.E.ROWE e H.IBACH, Phys. Rev. Lett. 32, 421 (1974).
11. K.HIRABAYASHI, J.Phys. Soc. Jap. 27, 1475 (1969).
12. I.ALSTRUPI, Surf. Sci. 20, 335 (1970).
13. K.C.PANDEY e J.C.PHILLIPS, Sol. State Commun. 14, 439 (1974).
14. K.C.PANDEY e J.C.PHILLIPS, Phys. Rev. Lett. 32, 1433 (1974).
15. K.C.PANDEY e J.C.PHILLIPS, Phys. Rev. B 13, 750 (1976).
16. L.M.FALICOV e F.YNDURAIN, J. Phys. C 8, 147; 1563 (1975).
17. J.A.APPELBAUM e D.R.HAMANN, Phys. Rev. Lett. 31, 106 (1973); 32, 225 (1974).
18. J.A.APPELBAUM e D.R.HAMANN, Phys. Rev. B 12, 1410 (1975).

19. M.SCHLUTER; J.R.CHELIKOWSKY; S.G.LOWE e M.L.COHEN, Phys. Rev. B 12, 4200 (1975).
20. Y.J.CHABAL; J.E.ROWE e D.A.ZWEMER, Phys. Rev. Lett. 46, 600 (1981).
21. F.J.HIMPSEL; D.E.EASTMAN; P.HEIMANN; B.REIHL; C.W. WHITE e D.M.ZEHNER, Phys. Rev. B 24, 1120 (1981).
22. D.J.CHADI e R.DEL SOLE, J. Vac. Sci. Technol. 21, 319 (1982).
23. D.HANEMAN, Phys. Rev. 121, 1093 (1961).
24. F.HOUZAY; G.M.GIUCHAR; R.PINCHAUSE e Y.PETROFF, J. Vac. Sci. Technol. 18, 860 (1981).
25. G.M.GUICHAR; F.HOUZAY; R.PINCHAUSE e Y.PETROFF, Sol. State Commun. 38, 809 (1981).
26. F.J.HIMPSEL; P.HEIMANN e D.E.EASTMAN, Phys. Rev. B 24, 2003 (1981).
27. C.ZEINER; C.W.WHITE; P.HEIMANN; B.REIHL; F.J.HIMPSEL e D.E.EASTMAN, Phys. Rev. B 24, 4875 (1981).
28. R.I.G.UHRBERG; G.V.HANSSON, J.M.NICHOLLS e S.A.FLODSTROM, Phys. Rev. Lett. 48, 1032 (1982).
29. K.C.PANDEY, Phys. Rev. Lett. 47, 1913 (1981); 49, 223 (1982).
30. J.E.NORTHROP e M.L.COHEN, Phys. Rev. B 27, 6553 (1983).
31. H.IBACH e J.E.ROWE, Surf. Sci, 43, 481 (1974).
32. T.SAKURAI e H.D.HAGSTRELM, Phys. Rev. B 12, 5349 (1975).
33. J.A.APPELBAUM e D.R.HAMANN, Phys. Rev. Lett. 34, 806 (1975).
34. K.C.PANDEY, Phys. Rev. B 14, 1557 (1976).

35. F.YNDURAIN e E.LOUIS, Sol. State Commun. 25, 439 (1978).
36. K.M.HO; M.SCHLUTER e M.L.COHEN, Phys. Rev. B 15, 3888 (1977).
37. G.SCHULZE e M.HENZLER, Surf. Sci. 124, 336 (1983).
38. C.E.T.GONÇALVES DA SILVA e B.KOILLER, Sol. State Commun. 40, 215 (1981).
39. P.FULCO, Tese de Doutorado, Unicamp (1984).
40. J.HUBBARD, Proc. Roy. Soc. A 276, 238 (1963).
41. G.ALLAN e M.LANNOO, Surf. Sci. 63, 11 (1977).
42. C.B.DUKE e W.K.FORD, Surf. Sci. 111, L 685 (1981).
43. R.DEL SOLE e D.J.CHADI, Phys. Rev. B 24, 7430 (1981).
44. G.ALLAN e M.LANNOO, Phys. Rev. B 29, 1474 (1984).
45. E.LOUIS; C.TEJEDOR e F.FLORES, Sol. State Commun. 47, 939 (1983).
46. J.A.APPELBAUM, Surface Physics of Materials, Vol. 2.
47. C.B.DUKE e R.L.PARK, Phys. Today, august 1972, p. 23.
48. P.J.ESTRUP, Phys. Today, april 1975, p. 33.
49. C.B.DUKE, Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 8, 69 (1979).
50. J.DEMUTH e P.AVOURIS, Phys. Today, november 1983, p. 62.
51. F.J.HIMPSEL; P.HEIMANN; T.-C.CHIANG e D.E.EASTMAN, Phys. Rev. Lett. 45, 1112 (1980).
52. S.BRENNAN; J.STOHR; R.JALGER e J.E.ROWE, Phys. Rev. Lett. 49, 1414 (1980).
53. B.FEVERBACHER e R.F.WILLIS, J. Phys. C 9, 169 (1976).

54. F.BLOCH, Z.Physik 52, 555 (1928).
55. J.C.SLATER e G.F.KOSTER, Phys. Rev. 94, 1498 (1954).
56. D.J.CHADI e M.L.COHEN, Phys. Stat. Sol. (6) 68, 408 (1975).
57. M.F.THORPE e D.WEAIRE, Phys. Rev. B 4, 2508; 3518 (1971).
58. E.O.KONE, Phys. Rev. B 13, 3478 (1976).
59. D.J.CHADI, Phys. Rev. B 16, 3572 (1977).
60. S.L.CUNNINGHAM, Phys. Rev. B 10, 4988 (1974).
61. G.E.BECKER e G.W.GOBELI, J. Chem. Phys. 38, 2942 (1963).
62. M.SEEL e P.S.BAGUS, Phys. Rev. B 23, 5464 (1981).
63. G.V.GODIYAK; A.A.KARPUSHIN; I.V.KOROLENKO; YU N.MOROKOV, A.N. SOROKIN e M.TOMASHEK, Sov. Phys. Semicond. 18, 638 (1984).
64. K.FUJIWARA, Phys. Rev. B 24, 2240 (1981).
65. K.FUJIWARA, Phys. Rev. B 26, 2036 (1982).
66. D.M.ZEHNER; C.W.WHITE e G.W.QUINBY, Appl. Phys. Letters 37, 456 (1980).
67. D.M.ZEHNER; J.R.NOONAN; H.L.DAVIS e C.W.WHITE, J.Vac. Sci. Technol. 18, 852 (1981).
68. C.W.WHITE; D.M.ZEHNER, D.E.EASTMAN; P.HEIMANN; F.J.HIMPSEL e B.REIHL, Bull. Am. Phys. Soc. 26, 350 (1981).
69. R.M.TROMP; E.J.LEONEN; M.IWAMI e F.W.SARIS, Sol. State Commun. 44, 971 (1982).
70. K.C.PANDEY; T.SAKURAI e H.D.HAGSTRUM, Phys. Rev. Lett. 35, 1729 (1975).

71. H.WAGNER; R.BUTZ; V.BACKES; D.BRUCHMANN, Sol. State Commun. 38, 1155 (1981).
72. R.BUTZ; R.MEMEO e H.WAGNER, Phys. Rev. B 25, 4327 (1982).
73. H.FROITZHEIM; H.LAMMERING e H.-L.GUNTER, Phys. Rev. B 27, 2278 (1983).
74. R.BUTZ; E.M.OELLING; H.IBACH e H.WAGNER, Surf. Sci. 147, 343 (1984).
75. H.FROITZHEIM; V.KOHLER e H.LAMMERING, Surf. Sci. 149, 537 (1984).