

## PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DE LA SUPERFICIE DE GERMANIO (111) RECONSTRUIDA 2x1

Martín Solís-Pérez y Cecilia Noguez

Depto. de Estado Sólido, Instituto de Física, UNAM. Apdo. Postal 20-364,  
C.P. 01000, México, D.F. E-mail: cecilia@fenix.ifisicacu.unam.mx

### RESUMEN

En este trabajo se estudiaron teóricamente las propiedades electrónicas de la superficie semiconductor de germanio (Ge) en su cara (111) y reconstruida 2x1 (Ge(111)-2x1). Para realizar este estudio se utilizó el modelo de Enlace Fuerte semiempírico para cristales, el cual se adaptó para estudiar superficies. La estructura de bandas obtenida para la superficie se estudia en función de la reconstrucción atómica. Los resultados se comparan y discuten con otros resultados teóricos y con medidas experimentales.

**Palabras Clave:** Enlace Fuerte, estructura electrónica, reconstrucción atómica, superficies semiconductoras.

### ABSTRACT

We study the electronic structure of the semiconductor surface of Germanium (Ge) in its face (111), which is reconstructed 2x1 (Ge(111)-2x1). For this study we employ a Tight-Binding formalism, within a semiempirical approximation. The calculated electronic band structure is described in terms of the atomic reconstruction of the surface. The results are discussed and compared with other theoretical results and experimental measurements.

**Palabras Clave:** Tight-Binding, electronic structure, atomic reconstruction, semiconductor surfaces.

### INTRODUCCIÓN

**E**l estudio moderno de las superficies semiconductoras comenzó en 1947 con la construcción del transistor de emisión de campo o FET en los Laboratorios Bell por William Shockley, John Bardeen y Walter Brattian. Inmediatamente después de este descubrimiento los investigadores se dieron cuenta de que además de las propiedades volumétricas del cristal, también las de la superficie jugaban un papel muy importante en la caracterización de estos dispositivos semiconductores. Por otro lado, en 1957 se consolidó la tecnología para producir alto vacío (presiones inferiores a  $10^{-9}$  torr), por lo que se desarrollaron varios métodos para obtener superficies atómicas limpias como: crecimiento epitaxial molecular, cortes mecánicos, bombardeo iónico, técnicas de calentamiento, etc. En la actualidad, con la técnica de Ultra Alto Vacío ( $10^{-10}$  torr) se ha logrado producir superficies muy limpias en el laboratorio, y con la ayuda de las espectroscopías de superficie (Electrones de Baja Energía, de Auger, etc.) se

ha logrado identificar a los átomos presentes en la superficie del sólido, así como sus posiciones atómicas. Por otra parte, el estudio teórico de la física de superficies no tendría el nivel de conocimiento actual sin la ayuda de las computadoras modernas, debido a que es necesario realizar una gran cantidad de cálculos muy complejos de las posiciones atómicas, propiedades electrónicas, ópticas, etc., que nos permitan tanto verificar como predecir las características de estos sistemas.

Un tópico central en la física moderna de superficies es el desarrollo de un modelo que permita comprender en forma detallada la estructura electrónica de una superficie. En la parte teórica, el método general es similar al que se emplea para el sustrato o volumen del cristal: en esencia se utiliza la aproximación de un electrón y se intenta resolver la ecuación de Schrödinger para cuando éste se encuentra cerca de la superficie. Una gran variedad de métodos aproximados pueden entonces ser utilizados para que tomen en cuenta el efecto de los demás electrones. El formalismo matemático para estudiar las superficies es más complicado respecto al

del sustrato o volumen, debido a que en la superficie sólo existe simetría de traslación en las direcciones del plano de la superficie, mientras que en la dirección perpendicular a la superficie la simetría se rompe al pasar del sustrato al vacío. Un cálculo completo de la estructura electrónica de la superficie requiere conocer las posiciones de los átomos debido a que se presenta relajación o reconstrucción de la superficie; y por lo tanto, los átomos son desplazados de las posiciones que ellos ocuparían si el sustrato del cristal se truncara en dos partes.

La superficie de un sólido cristalino en el vacío se define generalmente como las capas atómicas exteriores del sólido cuyas posiciones atómicas difieren de las posiciones que tendrían en el interior del sustrato. La superficie puede estar totalmente limpia o puede tener átomos extraños depositados sobre ella (adsorbatos). Si la superficie está limpia, las capas atómicas superiores pudiesen estar reconstruidas o no. En superficies no reconstruidas el ordenamiento atómico es coherente con el del sustrato, excepto por una variación en la separación entre capas de la superficie; a este fenómeno se le conoce como relajación. En la reconstrucción, los átomos de las capas superficiales forman estructuras en las cuales los átomos no están en concordancia con los átomos que forman el sustrato. La reconstrucción superficial puede ser una consecuencia de una redistribución de enlaces rotos en la superficie. En estas condiciones los átomos en la superficie se agrupan en filas con separaciones alternativamente mayores y menores que en el sustrato; la creación de una superficie dejaría enlaces no saturados que cuelgan hacia el espacio exterior; a estos enlaces se les conoce como enlaces colgantes, rotos o sueltos.

El germanio (Ge) es un material muy importante y sus principales usos son los siguientes: a) en transistores, b) en lámparas fosforescentes y fluorescentes, c) como catalizadores, d) en equipo óptico ultra sensible, como son los detectores infrarrojos, lentes de cámaras y objetivos de microscopios, etc. Dada su relevancia, vemos que es importante estudiar las propiedades físicas de las superficies de Ge, y como observaremos en el presente trabajo, el estudio de la superficie del Ge(111)-2x1 reconstruida ha sido un tema que ha llamado la atención de muchos investigadores teóricos y experimentales<sup>19-151</sup>. Aunque ha habido un progreso considerable, las propiedades de esta superficie aún no se conocen detalladamente. Por su importancia tecnológica, en el presente trabajo vamos a calcular la estructura electrónica de la superficie en la cara (111) del Ge con una reconstrucción 2x1. Para llevar a cabo dicha tarea, vamos a utilizar el método de Enlace Fuerte empleando una base de orbitales atómicos  $sp^3s^*$ .

Los cálculos obtenidos los analizaremos en función de la estructura atómica del sistema y los vamos a comparar con la

estructura electrónica medida en los experimentos, y con otros resultados teóricos. Uno de los objetivos de realizar cálculos de la estructura de bandas del Ge(111)-2x1, es comparar nuestros resultados usando la aproximación de Enlace Fuerte, con otros resultados teóricos.

## FORMALISMO

### Generalidades

En un cristal perfecto e infinito los iones están colocados en un arreglo periódico, esto nos lleva a considerar el problema de un electrón sujeto a un potencial que tiene una periodicidad igual a la de la red<sup>111</sup>, es decir,  $U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = U(\mathbf{r})$ , para todos los vectores  $\mathbf{R}$  de la red. Como la escala de la periodicidad del potencial  $U$  es aproximadamente  $10^{-10}$  m, es esencial utilizar la mecánica cuántica para conocer los efectos del potencial sobre el electrón. El problema de un electrón en un sólido es en realidad un problema de muchos electrones que se puede simplificar si sustituimos el potencial debido a todos los electrones, por un potencial efectivo  $U_{eff}(r_i)$ , que es el que sentiría en promedio cada uno de los electrones debido a la presencia del resto de ellos y de los iones. Si el arreglo de los iones es periódico, también lo es  $U_{eff}(r_i)$ . Con esta simplificación se puede escribir el hamiltoniano para cada uno de los electrones del sistema de la forma:

$$h_i = \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + U_{eff}(r_i), \quad (1)$$

donde el primer término del lado izquierdo corresponde a la energía cinética y  $m_e$  es la masa del electrón, y el segundo término corresponde a la energía potencial.

En el caso del cristal infinito los estados propios de cada electrón toman la forma de una onda plana multiplicados por una función que tiene la misma periodicidad de la red:  $\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ , en donde  $\mathbf{k}$  es el vector de onda, y  $n$  un número natural. Aquí, la función  $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  tiene el mismo periodo que la red,  $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ . El vector de onda  $\mathbf{k}$  lo podemos ver como un número cuántico que caracteriza a la simetría de traslación del potencial periódico. Como resultado del teorema de Bloch, el vector de onda  $\mathbf{k}$  se puede restringir a la primera zona de Brillouin. El índice  $n$  que aparece en la función de onda es consecuencia de que para una  $\mathbf{k}$  dada tenemos muchas soluciones a la ecuación de Schrödinger. Por lo que  $n$  nos proporciona un índice de banda. Esto nos lleva a describir a los niveles de energía de un electrón en un potencial periódico en términos de una familia de funciones continuas  $\epsilon_n(\mathbf{k})$ , cada una con la periodicidad de la red recíproca. La información contenida en estas funciones se conoce como la estructura de bandas electrónicas del sólido. Para cada  $n$ , el conjunto de niveles electrónicos especificados por  $\epsilon_n(\mathbf{k})$  se llama *banda de energía*. A esta función de onda se le conoce como función de Bloch.

### Estados de superficie

Los átomos en la superficie tienen un menor número de vecinos que los que tienen los átomos del sustrato, y parte de los enlaces químicos que constituyen la superficie se rompen. La creación de la superficie tiene un costo energético, y consecuentemente, la estructura de bandas electrónicas cerca de la superficie difiere respecto a la del sustrato. Muchos efectos macroscópicos en las superficies están relacionados con este cambio en la estructura electrónica, como la energía superficial y las fuerzas de adhesión.

Dentro del plano de la superficie podemos ver que la simetría de traslación se conserva, mientras que en la dirección perpendicular se rompe en la superficie. Las coordenadas del cristal semiinfinito en los planos paralelos a la superficie del cristal están dadas por el vector  $r_{\parallel}$ , mientras que la coordenada perpendicular la podemos denotar por  $r_{\perp}$ . La función de onda más general para un electrón cuyos estados de energía están localizados cerca de la superficie tiene el carácter de una función de Bloch en el plano paralelo a la superficie,  $\Psi(r_{\parallel}, r_{\perp}) = u_{k_{\parallel}}(r_{\parallel}, r_{\perp}) \exp(ik_{\parallel} \cdot r_{\parallel})$ , en donde  $k_{\parallel}$  es un vector de onda también paralelo a la superficie. La función de modulación  $u_{k_{\parallel}}(r_{\parallel}, r_{\perp})$  tiene la periodicidad de la superficie, pero también depende de  $r_{\perp}$ . Tomando en cuenta las condiciones de periodicidad y el cambio en el potencial al pasar del cristal al vacío, algunas soluciones a la ecuación de Schrödinger son funciones de Bloch estacionarias dentro del cristal pero que decaen exponencialmente en el vacío (Figura 1(a)). Los niveles de energía correspondientes no se ven muy diferentes respecto a los estados del sustrato del cristal. También se tienen soluciones adicionales que esencialmente son ondas estacionarias con una amplitud que tiene un decaimiento exponencial tanto en el vacío como en el sustrato y por lo tanto se localizan en la vecindad de la superficie, como se muestra en la Figura 1(b). Los valores propios de la energía  $E$  son reales y caen dentro de la banda prohibida de la estructura electrónica de bandas del sustrato del cristal, además  $\psi$  no diverge para valores muy grandes de  $r_{\perp}$ <sup>(2,3)</sup>.

### Reconstrucción de la superficie

Debido a la ausencia de átomos vecinos en la parte superior de una superficie, las fuerzas interatómicas en las capas superiores se modifican considerablemente. Las condiciones de equilibrio para los átomos en la superficie son diferentes con respecto a las del sustrato; por lo que las posiciones atómicas se alteran, y en consecuencia no concuerdan con la estructura del sustrato; por lo que una superficie no consiste en tan sólo truncar el sustrato del cristal. La distorsión en la estructura de la superficie va a depender del material, y ésta va a ser diferente en metales y en semiconductores.

El Ge es un semiconductor cúbico que cristaliza con enlaces tetraédricos, por lo que los enlaces tienen una dirección preferente. La contribución principal a la energía superficial de

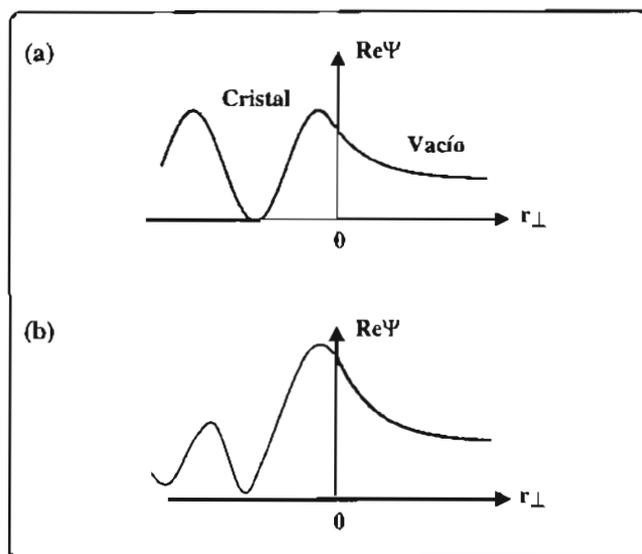


Figura 1. Parte real de la función de onda para un electrón  $\text{Re}|\Psi\rangle$ , cuando (a) tenemos una función de Bloch estacionaria ( $\Psi_i$ ) que se iguala con una función exponencial ( $\Psi_0$ ) que decae en el vacío. Y cuando (b) tenemos una función de onda para un estado localizado en la superficie ( $r_{\perp} = 0$ ).

un semiconductor es la energía necesaria para romper los enlaces atómicos. Las superficies de cristales cúbicos en la cara (111) se ven favorecidas energéticamente porque tienen la menor densidad de enlaces que romper, comparadas con otras caras. Por lo tanto, el plano de corte natural para el cristal del Ge es la superficie (111). Si las capas exteriores de átomos de la superficie se mueven únicamente en una dirección  $r_{\perp}$ , decimos que tenemos una *relajación*. En este caso, la red paralela al plano es periódica y tiene el mismo periodo que tendría la proyección de la celda unitaria del sustrato en la superficie del cristal. Se pueden tener cambios más dramáticos en la estructura de la superficie si los átomos además se mueven en las direcciones paralelas a la superficie. Como resultado cambia el periodo de la red en el plano de la superficie y la celda unitaria tiene diferentes dimensiones respecto a la celda unitaria del sustrato proyectada sobre la superficie. A este tipo de cambios en las posiciones atómicas se le conoce como *reconstrucción*. En la Figura 2 se muestra un modelo de reconstrucción que se ha encontrado para la superficie  $\text{Ge}(111)-2 \times 1$ <sup>(9,10)</sup>. Los átomos de Ge en la superficie se acomodan de manera tal que los enlaces colgantes de los átomos vecinos forman cadenas en zigzag. Los átomos de las capas adyacentes cambian sus posiciones, y también participan en la reconstrucción. Cálculos realizados usando la técnica de Dinámica Molecular Cuántica muestran que este cambio en las posiciones atómicas cumple con los requerimientos de minimizar la energía total respecto a otras configuraciones atómicas<sup>(9,10)</sup>.

Nuestro propósito en este trabajo es encontrar la estructura electrónica de la superficie reconstruida del  $\text{Ge}(111)-2 \times 1$ .

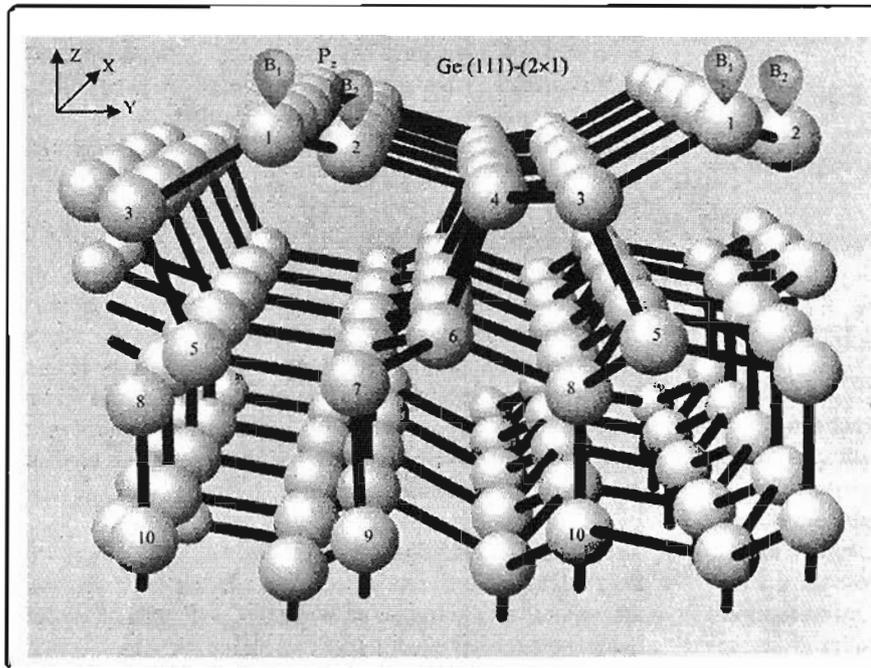


Figura 2. Modelo de la reconstrucción atómica de la superficie Ge(111)-(2x1). Los lóbulos etiquetados con B<sub>1</sub> y B<sub>2</sub> son orbitales con carácter P<sub>x</sub>. Como podemos observar, a lo largo del eje X tenemos cadenas de átomos etiquetados con "1", con orbitales colgantes ocupados, y con átomos etiquetados con "2" que tienen orbitales colgantes desocupados.

Dadas las características de esta superficie, vamos a utilizar el método de Enlace Fuerte, el cual describiremos brevemente a continuación:

#### Método de Enlace Fuerte

Uno de los métodos más usados en la teoría de bandas electrónicas en sólidos es el de Enlace Fuerte (*Tight Binding*)<sup>11-31</sup>. Este método originalmente fue propuesto por Bloch, y consiste en llevar a cabo combinaciones lineales de los orbitales atómicos de los electrones que pertenecen a los átomos que forman al cristal.

Consideremos orbitales atómicos  $\chi_n(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i)$  localizados en los átomos en la posiciones  $\mathbf{R}_i$  y con números cuánticos simbolizados por el subíndice  $n$ . Para cada  $n$  podemos construir funciones de Bloch tomando como funciones periódicas a los orbitales atómicos, de la siguiente manera:

$$\varphi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i) \chi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \quad (2)$$

donde la suma se realiza sobre todos los átomos con posiciones equivalentes dentro de cada una de las  $N$  celdas unitarias del cristal.

Podemos obtener soluciones considerando lo siguiente: los electrones que están muy cerca de los núcleos atómicos no se tomarán en cuenta, ya que su energía potencial no contribuye en

gran medida a las propiedades que nos interesan del material, como es la conductividad o la respuesta óptica. Consideraremos únicamente los electrones de valencia, y por lo tanto, para construir las funciones de Bloch, tomaremos únicamente el conjunto finito de orbitales atómicos correspondiente a estos electrones. Supondremos que los núcleos y los electrones más ligados permanecen fijos. Es decir,  $n$  va a tomar todos los números cuánticos posibles de los orbitales atómicos ocupados por electrones de valencia. Con estos orbitales atómicos construimos las funciones de Bloch. Finalmente, para un valor de  $\mathbf{k}$  dado tenemos que la función de onda del electrón se construye como la combinación lineal de todas las funciones de Bloch correspondientes a cada uno de los orbitales atómicos de los electrones de valencia.

Por construcción los orbitales atómicos  $\chi_n(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i)$  son ortogonales entre sí siempre y cuando pertenezcan al mismo átomo. Sin embargo, esto no sucede cuando dos orbitales pertenecen a dos átomos

diferentes. Podemos eliminar esta dificultad gracias al teorema de Lödwin<sup>15,61</sup>, el cual nos permite construir nuevos "orbitales atómicos" a partir de combinaciones lineales de los originales, que son ortogonales entre sí, y que conservan la simetría de los orbitales originales. Asumiremos que esto ya se hizo, y los utilizaremos para calcular la función de onda del electrón, que se construye de la manera siguiente:

$$\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_n D_n \varphi_n(\mathbf{k}, \mathbf{R}) = \sum_n D_n \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i) \chi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \quad (3)$$

con  $\chi_n(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i)$  ahora los orbitales ortogonales que se construyeron a partir del teorema de Lödwin. Si tenemos varios átomos por celda unitaria, vamos a usar diferentes sumas de Bloch para cada átomo en la celda unitaria. Es decir,  $n$  además de representar los números cuánticos del orbital, también tiene un índice que etiqueta al número de átomo en la celda unitaria.

Sustituyamos la Ec. 3 en la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo  $\mathbf{H}\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = E_n(\mathbf{k})\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ , de donde se obtiene una combinación lineal de ecuaciones para los coeficientes  $D_n$ , de la forma

$$\sum_{m,i} D_m \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i) \mathbf{H} \chi_{n,i}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) = E_n(\mathbf{k}) \sum_{m,i} D_m \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i) \chi_{n,i}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \quad (4)$$

Multiplicando a la ecuación anterior por el complejo conjugado de la función de Bloch  $\varphi_n^*$  de la Ec. 3, e integrando sobre el

volumen que ocupa el cristal, obtenemos los siguientes elementos de matriz:

$$H_{mn} = \langle \varphi_n | H | \varphi_m \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{r}} \exp(-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)) \int_V \chi_n^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) H \chi_m(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) d\mathbf{r} \quad (5)$$

en donde se tomó en cuenta la condición de ortogonalidad entre los orbitales atómicos de Löwdin,

$$\int_V \chi_\alpha^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \chi_\beta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) d\mathbf{r} = \delta_{\alpha\beta} \delta(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i).$$

En las sumas de la Ec. 5, se están considerando todas las interacciones entre los orbitales atómicos de todos los átomos que forman al cristal. Sin embargo, podemos restringirnos a tomar en cuenta sólo aquellas interacciones entre átomos que guardan una distancia de primeros vecinos, segundos o incluso hasta terceros vecinos. En el caso de semiconductores cúbicos se ha observado que considerando únicamente la interacción a primeros vecinos y una base correspondiente a los electrones de valencia igual a  $sp^3 = \{s, p_x, p_y, p_z\}$ , los resultados de la estructura de bandas de valencia son muy cercanos a la realidad. En este caso los cálculos numéricos de la estructura de bandas son sencillos, ya que sólo nueve de los elementos de matriz, definidos en la Ec. 5, son independientes. Si consideramos interacciones hasta segundos vecinos, los resultados que se obtienen son muy buenos, pero el número de elementos de matriz que son independientes crece a 23, lo que implica un enorme trabajo numérico. El modelo  $sp^3$  a primeros vecinos no reproduce la brecha indirecta entre el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción que se presenta en la mayoría de los semiconductores cúbicos, como el Ge. Para que los cálculos sigan siendo sencillos vamos a aumentar la base  $sp^3$  a una base extendida  $sp^3s^* = \{s, p_x, p_y, p_z, s^*\}$ , y consideremos nuevamente interacciones sólo a primeros vecinos. Aquí  $s^*$  es un orbital atómico excitado con simetría esférica que repele a la banda de conducción con energía más baja. Además, supondremos que la interacción entre dos orbitales  $s^*$  es igual a cero; y que la única interacción no despreciable del orbital  $s^*$  es con orbitales tipo  $p$  de los átomos que son primeros vecinos. Con estas aproximaciones se obtienen resultados muy satisfactorios con tan sólo 11 elementos de matriz independientes.

Para encontrar los coeficientes  $D_n$  de la combinación lineal y la relación de dispersión entre la energía y el vector de onda  $\mathbf{k}$ , tenemos que encontrar las soluciones no triviales a la siguiente ecuación secular:  $\text{Det} | H_{nm}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) - E(\mathbf{k}) \delta_{nm} | = 0$ . Y para esto tenemos que encontrar primero los elementos de matriz de la Ec. 5, es decir, tenemos que realizar las integrales de la Ec. 5, lo que puede ser una tarea difícil de realizar dependiendo del hamiltoniano que estamos considerando. Sin embargo, se le puede dar la vuelta al problema asignando

parámetros a dichas integrales. Estos parámetros se obtienen generalmente ajustando las bandas de energía en ciertos puntos  $\mathbf{k}$  de alta simetría, a otros resultados de estructuras de bandas experimentales o teóricos<sup>(9)</sup>. Cuando se ajustan parámetros en lugar de realizar las integrales el método se conoce como semiempírico.

En general, si  $n$  es el número de orbitales por cada uno de los átomos de la celda unitaria, y  $\nu$  es el número de átomos por celda unitaria, entonces se tendrán a lo más  $n\nu$  raíces diferentes de la ecuación secular para cada diferente valor de  $\mathbf{k}$ . Las raíces de la ecuación secular que tengan el valor más pequeño formarán la primera banda de energía, aquéllas con la segunda energía más baja, formarán la segunda banda, y así sucesivamente. En ciertos puntos de alta simetría las bandas de energía pueden estar degeneradas.

### Estructura electrónica del cristal de Ge

Para calcular la estructura electrónica del Ge se desarrollaron un conjunto de programas en lenguaje C++<sup>(7)</sup>. Para comprobar que nuestros programas trabajan correctamente vamos a calcular la estructura electrónica del cristal de Ge utilizando una base  $sp^3$ , y una base  $sp^3s^*$ . También con este cálculo se demostrará la ventaja de la base  $sp^3s^*$  sobre la  $sp^3$ .

La red espacial del germanio consiste en dos redes cúbicas de caras centradas interpenetradas, lo que da lugar a una estructura cristalina tipo diamante. Cada átomo tiene cuatro vecinos más próximos y doce vecinos siguientes a los próximos. La distancia a primeros vecinos en una red tipo diamante está dada por

$$|\mathbf{d}| = \frac{\sqrt{3}}{4} a,$$

mientras que la constante de red del cristal de Ge es  $a = 5.658 \text{ \AA}^{(11)}$ . En la Tabla I se muestran los parámetros que se utilizaron en los elementos de matriz que se emplearon para el cálculo de la estructura electrónica.

Se obtuvieron los siguientes resultados:

1. La base  $sp^3$  reproduce correctamente los estados de energía en la banda de valencia; sin embargo, en la banda de conducción, los estados energéticos no reproducen lo medido experimentalmente.
2. La base  $sp^3s^*$  preserva los estados de energía de la banda de valencia, reproduce exitosamente los estados energéticos que se encuentran en la banda de conducción, y también muestra correctamente la brecha indirecta del Ge.

En la Figura 3(a) se muestra la estructura electrónica del Ge usando las bases  $sp^3s^*$  y  $sp^3$ . Los datos obtenidos usando la base  $sp^3s^*$  coinciden con los resultados publicados por Volg y

Parámetro	Valor (eV), para la base $sp^3s$	Valor (eV), para la base $sp^3s^*$
$(n=m=s), (R=0)$ $E_{ss}$	-5.8800	-5.8800
$(n=s, m=p_x, p_y, p_z), (R=0)$ $E_{px}, E_{py}, E_{pz}$	2.1000	1.6100
$(n=m=s^*), (R=0)$ $E_{s^*}$	0	6.3900
$(n=m=s), (R=d)$ $V_{ss}$	-1.7900	-1.6950
$(n=s, m=p_x, p_y, p_z), (R=d)$ $V_{sp}$	2.3600	2.3664
$(n=p_x, p_y, p_z, m=s), (R=d)$ $V_{ps}$	-2.3600	-2.3664
$(n=p_x, p_y, p_z, m=s), (R=d)$ $V_{ppx}$	-1.0500	-0.8225
$(n=p_x, p_y, p_z, m=s), (R=d)$ $V_{pp\sigma}$	4.0700	2.8525
$(n=s^*, m=p_x, p_y, p_z), (R=d)$ $V_{s^*p}$	0	2.260

Tabla 1. Parámetros empíricos que se utilizan para generar los elementos de la matriz hamiltoniana usando la base  $sp^3s^*$  y  $sp^3s^{(1)}$ , respectivamente.

colaboradores<sup>(5)</sup>, mientras que los datos obtenidos utilizando la base  $sp^3$  coinciden con los publicados por Harrison<sup>(4)</sup>, como se muestra en la Figura 3(b). En la parte izquierda de la Figura 3(b) se presentan los valores calculados utilizando una base  $sp^3s^*$ , la línea punteada muestra los valores experimentales. Por lo que podemos concluir que la base  $sp^3s^*$  reproduce de manera más aproximada a los valores experimentales que caen dentro de la banda de valencia y conducción, obteniendo así la brecha indirecta entre los puntos L y  $\Gamma$  del Ge. Por otro lado, la gráfica de la derecha muestra que la base  $sp^3$  sólo nos puede dar una descripción cualitativa de las bandas. En conclusión la base extendida  $sp^3s^*$  es mejor que la base  $sp^3$ .

**Método de Enlace Fuerte para superficies**

El paso siguiente es adaptar la formulación de Enlace Fuerte a las superficies. Usemos la descripción de la superficie en términos de una red periódica bidimensional paralela al plano de la superficie y con celdas unitarias que se extienden infinitamente en dirección perpendicular a la superficie. Denotemos los vectores de esta red por  $\mathbf{r}$  y los de la base de los átomos de cada celda unitaria por  $\mathbf{r}_{pv}$ , en donde  $p$  indica

el número de átomo de la celda y  $v$  el número de plano. El vector de posición  $\mathbf{R}_{pv} = \mathbf{r} + \boldsymbol{\tau}_{pv}$  corresponde al  $p$ -ésimo átomo del plano  $v$  de la celda unitaria localizada en  $\mathbf{r}$ . Escribamos el vector de posición del  $p$ -ésimo átomo del plano  $v$  en sus componentes paralela y perpendicular a la superficie,  $\mathbf{R}_{pv} = \mathbf{r} + \boldsymbol{\tau}_{pv}^{\parallel} + \boldsymbol{\tau}_{pv}^{\perp}$ . Los estados electrónicos estacionarios de la superficie se pueden describir como funciones de Bloch  $\varphi_{\mathbf{q}}(\mathbf{x})$ , en donde  $\mathbf{q}$  son vectores de onda de la red bidimensional recíproca en la primera zona de Brillouin. Escribamos a estas funciones de Bloch en 2D  $\chi_{n\mathbf{q}}^{pv}(\mathbf{x})$  como:

$$\chi_{n\mathbf{q}}^{pv}(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{N_{\parallel}}} \sum_{\mathbf{r}} \exp[i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} + \boldsymbol{\tau}_{pv}^{\parallel})] \varphi_n(\mathbf{x} - \mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}_{pv}^{\perp} - \boldsymbol{\tau}_{pv}^{\parallel}), \tag{6}$$

en donde  $N_{\parallel}$  es el número de celdas unitarias de superficie. Estas funciones de Bloch son conocidas como *orbitales de plano*. Con este conjunto de ecuaciones se explota la simetría bidimensional del sistema. Entonces la función de onda del electrón en función de estas funciones de Bloch se obtiene como la combinación lineal de las funciones de Bloch para cada uno de los orbitales  $\chi_{n\mathbf{q}}^{pv}(\mathbf{r})$ ,

$$\varphi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}) = \sum_n \sum_{p,v} d_n^{pv} \chi_{n\mathbf{q}}^{pv}(\mathbf{r}). \tag{7}$$

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

$$\sum_{u,p',v'} (H_{nu}^{p'p'v'}(\mathbf{q}) - E\delta_{nu} \delta_{pp'} \delta_{vv'}) d_u^{p'v'}(\mathbf{q}) = 0, \tag{8}$$

en donde los elementos de la matriz hamiltoniana son,

$$H_{nm}^{p'p'v'}(\mathbf{q}) = \frac{1}{N_{\parallel}} \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} \exp[-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} + \boldsymbol{\tau}_{p'}^{\parallel} - \mathbf{r}' - \boldsymbol{\tau}_p^{\parallel})] H_{nm}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_{p'}, \mathbf{r}' + \mathbf{R}_p), \tag{9}$$

con los elementos de matriz  $H_{nm}$  dados por

$$H_{nm}(\mathbf{R}_p, \mathbf{R}_{p'}) = \int \varphi_n^*(\mathbf{x} - \mathbf{R}_p) H \varphi_m(\mathbf{x} - \mathbf{R}_{p'}) d^3x.$$

Esto nos lleva en principio a resolver una matriz de orden infinito; sin embargo, es posible aproximar la interacción sólo a primeros vecinos, es decir, considerando que los elementos de matriz son distintos de cero cuando  $v = v'$  ó  $v = v' \pm 1$ , cuando

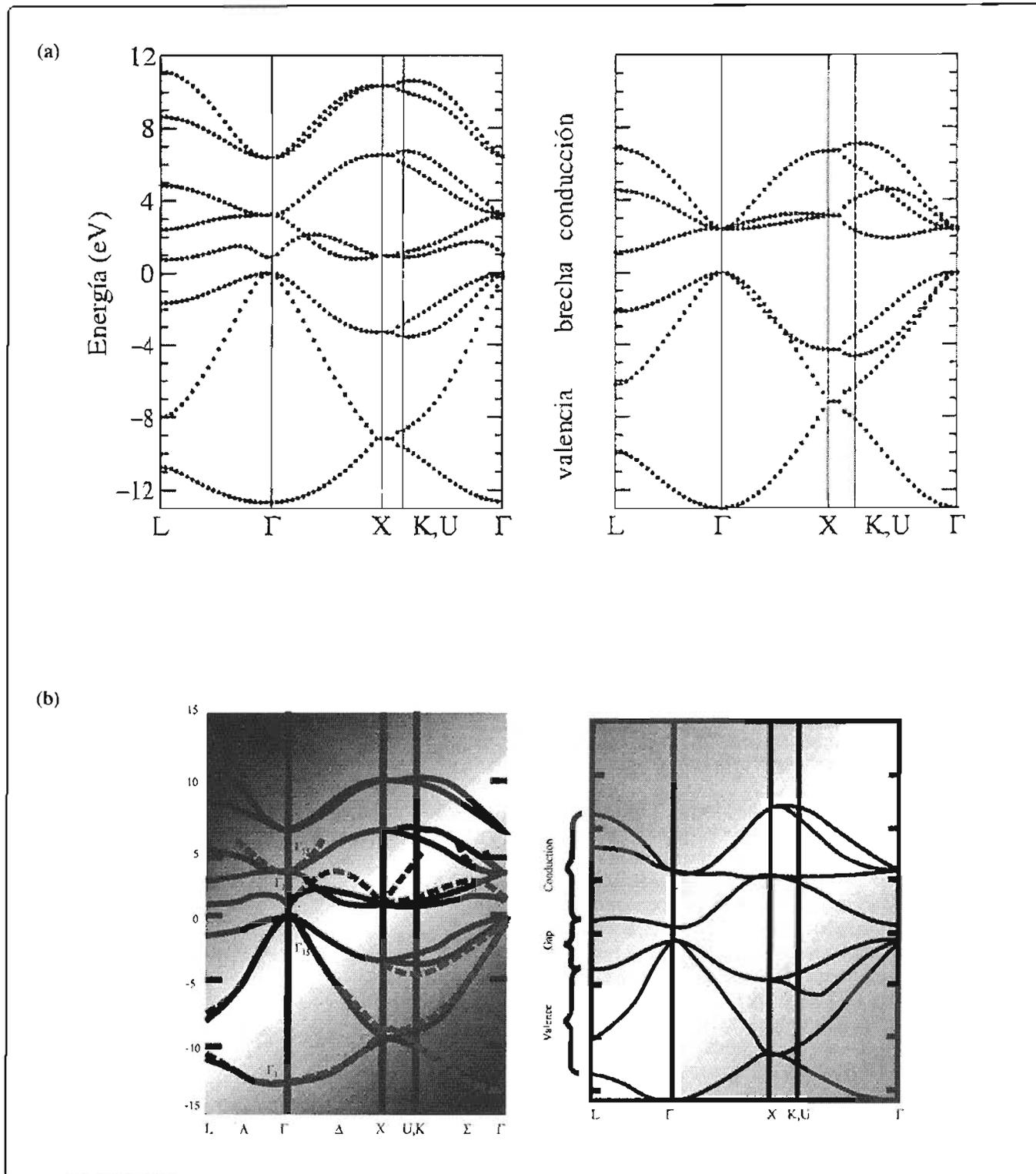


Figura 3. (a) En el cuadro de la izquierda se muestran las bandas de energía calculadas utilizando la base  $sp^3s'$  para el Ge. En el cuadro que está a la derecha se muestra la estructura electrónica del Ge utilizando una base  $sp^3$ . En esta figura se puede ver que la brecha disminuye y la banda de valencia no cambia considerablemente al usar la base extendida  $sp^3s'$ . (b) En la parte derecha se presentan las bandas de energía del Ge publicadas por Harrison<sup>(4)</sup> usando una base  $sp^3$ . Mientras que en la parte izquierda se presentan las bandas de energía del Ge publicadas por Volz y colaboradores usando una base  $sp^3s'$ <sup>(4)</sup>.

son primeros vecinos. Como la celda unitaria se extiende infinitamente en la dirección perpendicular a la superficie, debemos simular nuestro sistema compuesto de la superficie y sustrato por un número finito de planos conocido como placa, lámina o *slab*. Estos sistemas deben reproducir los efectos causados por la superficie, así como los del sustrato. Hay dos tipos diferentes de placas, aquéllas con dos superficies separadas por un número suficiente de planos atómicos con los átomos en sus posiciones de sustrato, el número de planos atómicos se escoge de manera que no exista interacción entre las dos superficies. El segundo tipo de placa tiene una sola superficie y algunos planos que simulan el sustrato, en donde el último de ellos se fija o satura de manera que simule el sistema. En este trabajo se utilizará el primer tipo de placa.

En la siguiente sección se calcula la estructura electrónica de la superficie reconstruida del Ge(111)-2x1. Se va a utilizar el método de Enlace Fuerte descrito en esta sección. Los resultados se van a comparar con las medidas experimentales y cálculos teóricos reportados con anterioridad.

## ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DEL Ge(111)-2x1

### Modelo atómico de la superficie

La superficie (111) del Ge muestra una reconstrucción (2x1) cuando se corta mecánicamente a temperatura ambiente. Aunque la naturaleza de la reconstrucción (2x1) es desconocida, un candidato posible es la geometría de cadenas con enlaces  $\pi$  propuesta por Pandey<sup>[8]</sup> para la superficie de Si(111)-2x1. Este modelo se sustenta en medidas experimentales de fotoemisión electrónica<sup>[11,12]</sup>, de reflectancia diferencial<sup>[13]</sup>, y de espectroscopía de tunelaje<sup>[14]</sup>. Por otro lado, cálculos teóricos de primeros principios han encontrado que este modelo es energéticamente favorable<sup>[9,10]</sup>.

Para modelar a la superficie del Ge(111)-2x1 vamos a considerar una lámina de 24 capas atómicas, que contiene en total 48 átomos de Ge. En el plano de la superficie se toman condiciones a la frontera periódicas. El espesor de la lámina es lo suficientemente grande para desacoplar los estados de superficie que se presentan tanto en la parte superior como en la inferior. En la Figura 4 se muestra una vista frontal de la superficie, y su celda unitaria que contiene dos átomos de Ge por capa atómica.

Para calcular los estados de superficie se utilizó el método de Enlace Fuerte con una base de orbitales  $sp^3s^*$ , descrito en el capítulo anterior. Las posiciones

de los átomos se tomaron de los resultados teóricos de primeros principios obtenidos por Takeuchi y colaboradores<sup>[11]</sup>, y que son similares a los calculados por Northrup y Cohen<sup>[9]</sup>, también usando un método de primeros principios. Esta reconstrucción se caracteriza por la formación de cadenas en zigzag a lo largo del eje X en la superficie como se muestra en las Figuras 2 y 4. Otra característica importante de esta reconstrucción, es que los átomos en la superficie que forman la cadena muestran un desplazamiento entre ellos de 0.264 Å en la dirección vertical o normal a la superficie. En el modelo de enlace  $\pi$  de Pandey<sup>[8]</sup> para Si(111)-2x1, y que es muy parecida a la de Ge(111)-2x1, estos átomos que forman la cadena se encontrarían a la misma altura. La longitud del enlace entre los átomos que forman a la cadena en la superficie es 5.351 Å, la cual es ligeramente menor que la longitud del enlace en el sustrato 5.658 Å. En las cuatro capas atómicas adyacentes a la superficie también se encuentran desplazamientos atómicos importantes respecto a las posiciones que guardarían los átomos en el sustrato. Con las posiciones atómicas descritas en el párrafo anterior, ahora vamos a calcular la estructura electrónica correspondiente.

Como las energías de interacción  $V_{ss}$ ,  $V_{sp}$ ,  $V_{ps}$ ,  $V_{pp\sigma}$ , y  $V_{pp\pi}$ , de la Tabla I se obtuvieron para el sustrato, en la superficie utilizamos la regla de Harrison<sup>[4]</sup> para encontrar los parámetros adecuados. Es decir, los nuevos parámetros se ajustan por la cantidad

$$\frac{|r|^2}{d^2}$$

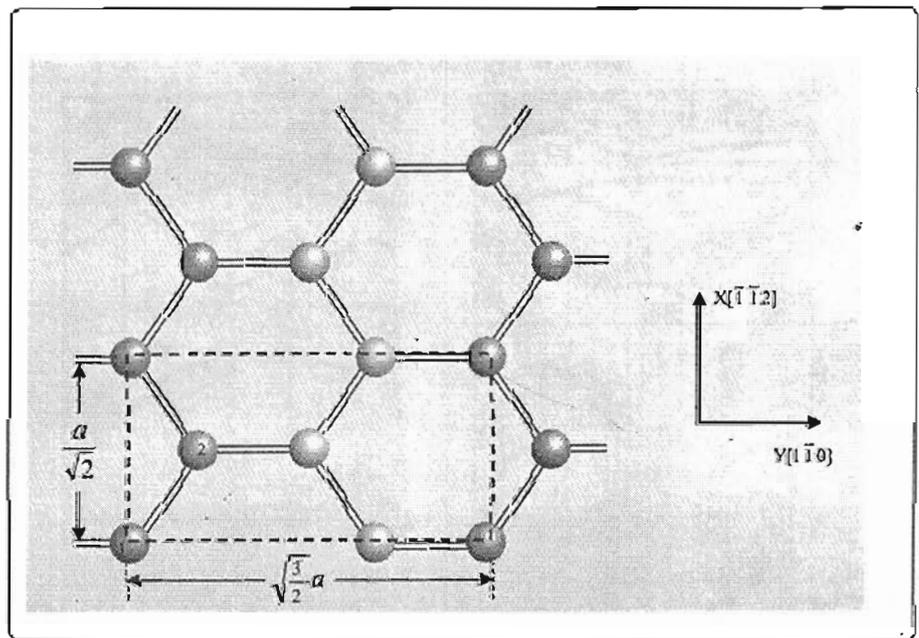


Figura 4. Vista frontal de la superficie Ge(111)-2x1. La línea punteada muestra a la celda unitaria de la superficie, cuyas dimensiones se encuentran en términos de la constante de red  $a$  del sustrato. Los átomos en la superficie de la celda unitaria están etiquetados con los símbolos "1" y "2", respectivamente.

donde  $r$  es la distancia entre los átomos primeros vecinos de la superficie reconstruida y

$$d = \frac{\sqrt{3}}{4} a,$$

es la distancia entre dos átomos vecinos en el sustrato.

**Resultados y discusión**

Los estados de superficie y la proyección de los estados del sustrato calculados teóricamente se presentan en la Figura 5. En la estructura de bandas de la superficie Ge(111)-2x1 reconstruida encontramos que los estados de superficie etiquetados con  $B_2$  tienen un carácter  $P_z$ , es decir, son enlaces colgantes caracterizados con un orbital tipo  $p$  en la dirección normal a la superficie ( $z$ ). Esta banda también se caracteriza por un enlace de carácter  $\pi$  entre orbitales tipo  $P$  a lo largo de las direcciones del plano  $XY$ . Por este motivo los estados de enlace y anti enlace entre los átomos 1 y 2 forman las cadenas llamadas  $\pi$  (ver Figura 2). Estos estados  $B_2$  y cuyo carácter es  $P_z$  se encuentran localizados en el átomo etiquetado como 2 en la Figura 2, y pertenecen a la primera capa de la superficie. La banda  $B_2$  se encuentra por arriba del nivel de Fermi, y por lo tanto, está desocupada. En el punto  $\Gamma$ , la banda  $B_2$  se encuentra alrededor de 0.56 eV por arriba del máximo de la banda de valencia, y alcanza su mínimo en el punto de

alta simetría  $K$  y tiene un valor de 0.18 eV, que es el tamaño de la brecha indirecta. Por otro lado, el máximo de  $B_2$  se encuentra alrededor del punto  $J'$  y tiene un valor de 0.9 eV. Además, la dispersión que se observa entre los puntos  $K$ - $J'$  que corresponde en el espacio real a la dirección  $X$ , se debe a que los electrones se pueden mover de manera más libre a lo largo de los enlaces que forman las cadenas- $\pi$  en la superficie. Mientras que en la dirección  $J$ - $K$  la dispersión es mucho menor, y esto se debe a la poca interacción de los electrones que se encuentran en cadenas adyacentes, en la dirección correspondiente a  $Y$ . Nótese que la distancia entre cadenas adyacentes es del tamaño

$$\sqrt{\frac{3}{2}} a > d.$$

Por debajo del nivel de Fermi, se encuentra una banda de estados electrónicos de superficie etiquetada como  $B_1$  que también tienen carácter  $P_z$  y que se encuentran localizados en los átomos etiquetados como "1" en la Figura 2. Esta banda  $B_1$  también se debe al enlace  $\pi$  entre los átomos que forman la cadena. Se encuentra por debajo del nivel de Fermi, y por lo tanto, está ocupada. En el punto  $\Gamma$ , la banda ocupada  $B_1$  se localiza aproximadamente a 0.69 eV por debajo del máximo de la banda de valencia, y alcanza su mínimo en el punto de alta simetría  $J'$  y tiene un valor de -0.73 eV. Por otro lado, el máximo de  $B_1$  se encuentra alrededor del punto de alta simetría  $K$  y tiene un valor de -0.46 eV. Como podemos observar en la Figura 5, la banda de energía  $B_1$  muestra una dispersión menor que la banda desocupada  $B_2$ . En los puntos de alta simetría  $J$  y  $K$  la banda es bastante plana. También podemos observar que  $B_1$  se mete en los estados proyectados del sustrato cuando se acerca al punto  $\Gamma$ .

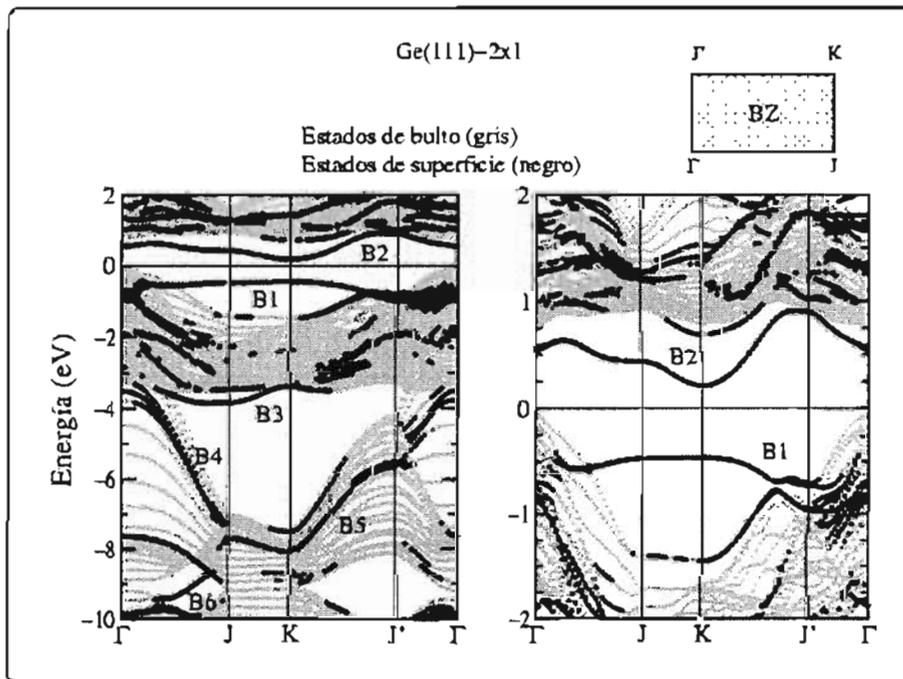


Figura 5. Estructura electrónica de la superficie Ge(111)-2x1 reconstruida. En el cuadro de la parte izquierda se presentan las bandas de energía entre los valores -10.0 eV a 2.0 eV. Como las bandas  $B_1$  y  $B_2$  muestran un carácter  $P_z$ , se les conoce como estados energéticos  $\pi$ . Mientras que a los estados energéticos de la banda  $B_2$ , por tener carácter  $S$ , se les llama estados  $\sigma$ . En el cuadro derecho se da una vista de los estados de superficie en el rango de -2.0 a 2.0 eV. Como puede observarse, la banda de energía  $B_1$  muestra gran dispersión.

El mínimo de la banda  $B_2$  y el máximo de la banda  $B_1$  nos dan una brecha directa en el punto de alta simetría  $K$  de aproximadamente 0.65 eV. Experimentalmente, usando técnicas de reflectancia diferencial<sup>[11]</sup>, espectroscopía de fotoemisión<sup>[11,12]</sup> y de espectroscopía de tunelaje<sup>[14]</sup>, para la superficie Ge(111)-(2x1), se reportaron valores de la brecha que van desde 0.45 eV hasta 0.75 eV<sup>[13]</sup> (de la referencia [10] ver la Tabla 5). Mientras que otros cálculos teóricos basados en métodos de primeros principios encontraron valores muy pequeños de la brecha, de aproximadamente 0.25

eV<sup>[9]</sup> y de 0.56 eV<sup>[10]</sup>. Estos cálculos teóricos se basan en la teoría de la funcional de la densidad, la cual no describe de manera adecuada estados electrónicos excitados, y por esto, la brecha que se encuentra siempre está subestimada. Sin embargo, se puede corregir en una primera aproximación. Se encontró que haciendo correcciones en la teoría de la funcional de la densidad<sup>[15]</sup>, la brecha que se obtiene de 0.67 eV es muy parecida a la que nosotros calculamos (0.65 eV). En nuestros cálculos se encontró que la energía de Fermi ( $E_F$ ) es igual a 0.04 eV. Los cálculos de primeros principios dan un valor de 0.1 eV, muy parecido al nuestro<sup>[15]</sup>.

La banda de energía  $B_2$  que encontramos muestra una dispersión entre los puntos que van de  $\Gamma$  a K, de 0.69 eV, muy cercano al valor calculado por Northrup y Cohen<sup>[9]</sup> de 0.8 eV y por Zhu y Louie<sup>[14]</sup>. Mientras que la banda de energía  $B_1$  en nuestros cálculos presenta una dispersión más pequeña, de 0.27 eV en los mismos puntos de simetría. La banda  $B_2$  es totalmente plana de K a J, y esto se debe a las cadenas de átomos que se forman a lo largo del eje X, y a que los electrones en las diferentes cadenas (dirección Y) no interaccionan entre sí. A los estados de superficie de las bandas  $B_1$  y  $B_2$  se les llama estados  $\pi$ , por tener un fuerte carácter de enlace y antienlace, respectivamente, entre estados  $P_x$  y  $P_y$ .

También de la Figura 5 se observa una banda de estados de superficie etiquetada por  $B_3$  que se encuentra por debajo del nivel de Fermi a energías entre 3.0 y 4.0 eV. Estos estados se deben principalmente al enlace entre los átomos de la primera capa atómica y la segunda. En particular, debido al enlace entre el átomo "2" y el átomo "4". A energías más bajas también se encuentran estados de superficie etiquetados con  $B_4$  con el mismo origen físico. Los estados de superficie de la banda  $B_4$  también se presentan tanto en la superficie ideal del Ge(111)-2x1 como en la superficie reconstruida. Muestran un carácter S,  $P_y$ , muy fuerte en las capas 4 y 5, mientras que en la superficie ideal su carácter es  $P_x$ ,  $P_y$ . Por lo que el proceso de reconstrucción al formar cadenas de átomos a lo largo de X cambia el carácter de los estados de energía en la superficie reconstruida. Las bandas  $B_3$  y  $B_6$  en la superficie reconstruida muestran un carácter S, es decir, son estados de superficie debido a enlaces de tipo  $\sigma$  de los átomos involucrados en la reconstrucción. A los estados de superficie de las bandas  $B_3$  y  $B_6$  por su carácter S se les denomina estados  $\sigma$ . La banda  $B_6$  se encuentra en una brecha que está a -9.00 eV de la banda de valencia, entre los puntos  $\Gamma$  y J, Northrup y Cohen<sup>[9]</sup>, también en sus cálculos encontraron a esta banda de estados de superficie situada a -8.00 eV. La dispersión de esta banda es creciente y es de 1.00 eV. Estos estados energéticos están asociados a los enlaces  $\sigma$  entre los átomos involucrados en la reconstrucción de la superficie.

Los resultados teóricos publicados por diferentes autores que aplicaron el mismo método (densidad funcional) no

coinciden<sup>[9,10,15]</sup>. Una situación similar se presenta con los resultados experimentales; por ejemplo, las medidas de espectroscopía de fotoemisión hechos por Nicholls y sus colaboradores<sup>[11]</sup>, muestran una banda ocupada altamente dispersiva con un ancho de banda de 0.8 eV, en tanto que, F. Solal y sus colaboradores<sup>[12]</sup> midieron una dispersión de sólo 0.2 eV, cuyo valor es muy similar al que obtuvimos en nuestros resultados teóricos de 0.27 eV, ver Figura 2 de la referencia [15].

En conclusión, sería necesario realizar más cálculos y medidas experimentales de otras propiedades físicas como la pérdida de energía de electrones, de reflectancia diferencial, etc., para poder aclarar cuál método de cálculo está más cercano a la realidad, y si el modelo teórico propuesto corresponde o no a la reconstrucción de esta superficie.

### Densidad de estados

Otra cantidad importante en el análisis de la estructura electrónica de materiales es la densidad local de estados de superficie (DOS) por capa atómica  $v$ , que podemos definir para cada plano del sistema como:

$$\rho^v(E) = \sum_{n,p,k} |d_n^{pv} \chi_{nq}^{pv}(\mathbf{r})|^2 \delta(E - E(\mathbf{k})). \quad (10)$$

donde se suman sobre todos los puntos de la ZB de la superficie, los orbitales  $n$  y los átomos  $p$  de la celda unitaria. Usando la función de onda definida por la ecuación 6 encontramos que la densidad de estados se puede reescribir en función de los coeficientes de la expansión lineal,

$$\rho^v(E) \propto \sum_{n,p,k} |d_n^{pv}(\mathbf{k})|^2 \delta(E - E(\mathbf{k})) \quad (11)$$

que se obtienen al diagonalizar la matriz de la Ec. 9. Finalmente, la densidad de estados total del sistema será igual a la suma de las densidades parciales por plano,

$$\rho(E) = \sum_v \rho^v(E). \quad (12)$$

En la Figura 6, se graficó la densidad de estados total y para las tres primeras capas atómicas de la superficie del Ge(111)-2x1. En las gráficas se pueden ver claramente los estados de superficie al comparar las densidades de los primeros planos con la densidad total del sistema. En el primer plano se observan principalmente los estados dentro de la brecha asociados a los enlaces sueltos y las cadenas. Mientras nos alejamos de la superficie estas estructuras desaparecen y la densidad de estados se parece más a la densidad de estados del bulto; esto puede observarse claramente en la Figura 6. La contribución principal a la densidad de estados para las bandas de energía etiquetadas con  $B_1$  y  $B_2$  está dada por los átomos de la primera.

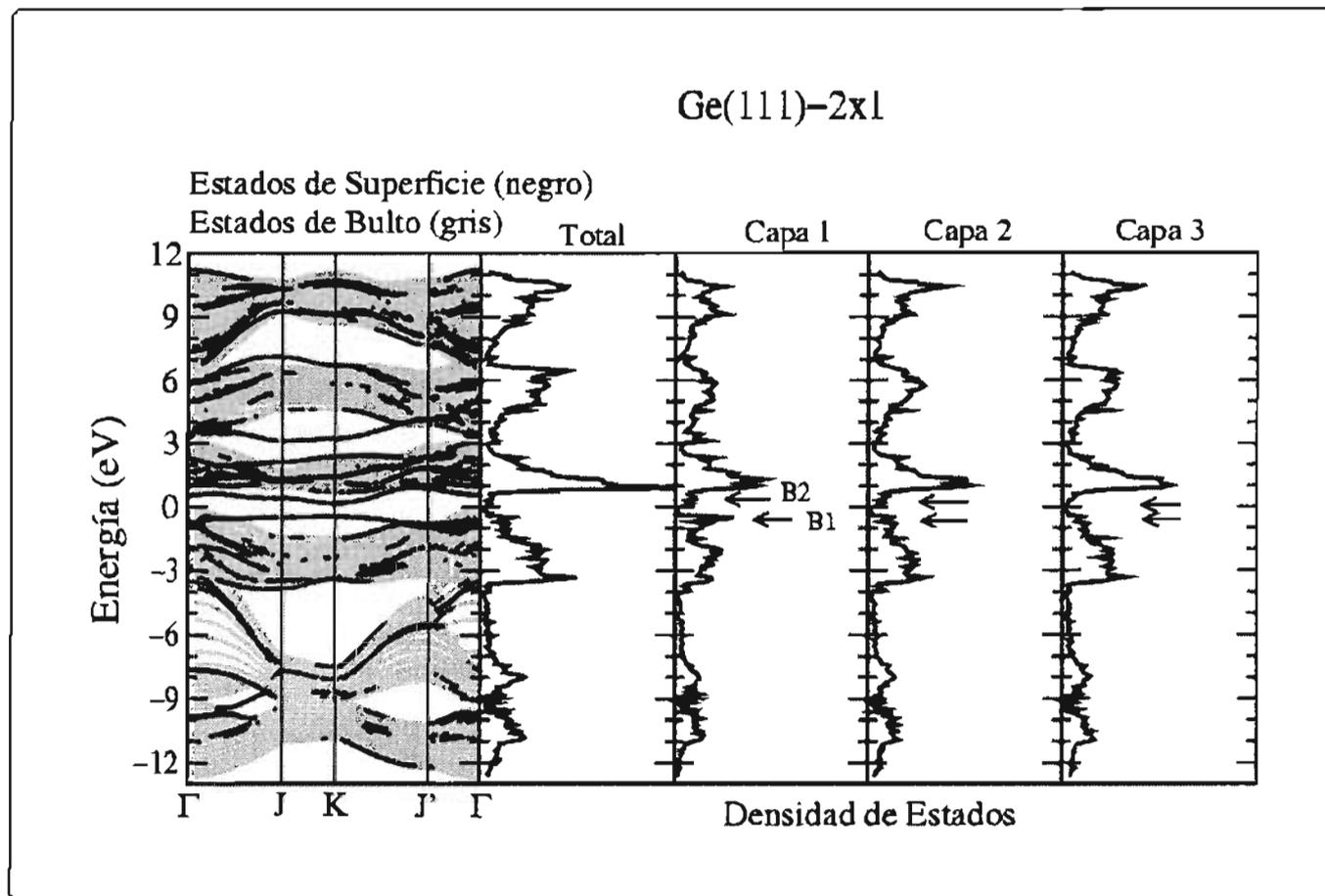


Figura 6. Densidad de estados de superficie del Ge(111)-2x1 reconstruida. En el cuadro que está más a la izquierda se muestra la estructura electrónica de la superficie Ge(111)-2x1. Después se muestra la densidad de estados total del sistema. En los cuadros siguientes se muestra la densidad de estados de la primera, segunda y tercera capas atómicas de la superficie reconstruida, respectivamente.

segunda y tercera capas atómicas, en ese orden. Esto confirma que los estados energéticos que pertenecen a estas bandas son estados de superficie, porque están localizados en las primeras capas atómicas.

### CONCLUSIONES

En este trabajo se calculó la estructura electrónica de la superficie Ge(111)-2x1 reconstruida. Para llevar a cabo esta tarea, se adaptó al problema de la superficie el método de Enlace Fuerte con la aproximación a primeros vecinos, usando una base de orbitales atómicos  $sp^3s^*$ , en donde,  $s$  y  $s^*$  son orbitales con simetría esférica,  $s^*$  es un orbital excitado, y los orbitales  $p$  corresponden a los números cuánticos con ( $l = 1$ ).

Se calculó la estructura electrónica del cristal de Ge, y se compararon los datos obtenidos con los resultados publicados por otros autores. Un resultado importante que obtuvimos es que la base  $sp^3s^*$  preserva los estados de energía de la banda de valencia, reproduce exitosamente los estados energéticos que se encuentran en la banda de conducción, y también muestra correctamente la brecha indirecta del Ge.

En nuestro cálculo de la estructura electrónica de la superficie Ge(111)-2x1 reconstruida, se observó que en la brecha hay dos bandas  $B_1$  y  $B_2$  debido a la reconstrucción, y la dispersión calculada por nuestro modelo teórico de la banda de estados de superficie  $B_1$  con carácter  $\pi$  coincide cualitativamente con la dispersión observada experimentalmente por Nicholls<sup>(11)</sup>. Nuestros resultados, al igual que los obtenidos por Northrup y Cohen<sup>(9)</sup>, predicen la existencia de una banda de estados de superficie con carácter  $\sigma$  en una brecha dentro de la estructura electrónica de la banda de valencia aproximadamente a 9.0 eV abajo del máximo de la banda de valencia.

Un resultado importante que se obtuvo de nuestro modelo teórico es el tamaño de la brecha directa de la superficie Ge(111)-2x1 reconstruida con un valor aproximado de 0.65 eV, que cae dentro del rango de valores (0.45, 0.75 eV) reportados por otros autores que utilizaron técnicas experimentales como la reflectancia diferencial, fotoemisión, y espectroscopía de tunelaje. Hace falta explorar tanto teóricamente como experimentalmente las propiedades físicas de la superficie Ge(111)-2x1 reconstruida para

conocer con certeza su estructura atómica real y el método teórico más adecuado.

En resumen, la base  $sp^3s^*$ , hace posible el cálculo con una buena aproximación, minimizando el número de parámetros empíricos que se requieren para calcular la estructura electrónica de la superficie Ge(111)-2x1 reconstruida. Esto nos permite conocer las propiedades físicas de la superficie, y que podrían utilizarse para el desarrollo de nuevas tecnologías.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores queremos agradecer el apoyo financiero del Fondo "Ricardo J. Zevada" y al CONACyT a través del proyecto 27646-E.

#### REFERENCIAS

1. Kittel, C. Introducción a la física del estado sólido (Editorial Reverté, Barcelona, 1995).
2. Lüth, H. Surfaces and interfaces of solid materials (Springer-Verlag, New York, 1997).
3. Prutton, M. Surface Physics (Clarendon, Oxford, 1975).
4. Harrison, W.A. Electronic structure and the properties of solids (Dover Publications, New York, 1989).
5. Vogl, P., Hjalmarson, H.P. & Dow, J.D. A semi-empirical tight-binding theory of the electronic structure of semiconductors. *J. Phys. Chem. Solids* **44**(5), 365-378 (1983).
6. Slater, J.C. & Koster, G.F. Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem. *Physical Review* **94**, 1498 (1954).
7. Stoustrup, B. El lenguaje de programación C++ (Addison-Wesley, Argentina, 1991).
8. Pandey, K.C. New pi-bonded chain model for Si(111)-2x1 surface. *Phys. Rev. Lett.* **47**, 1913 (1981).
9. Northrup, J.E. & Cohen, M.L. Atomic geometry and surface-state spectrum for Ge(111)-2x1. *Physical Review B* **27**(10), 6553 (1983).
10. Takeuchi, N., Selloni, A., Shkrebtii, A.I. & Tosatti, E. Structural and electronic properties of (111)-2x1 surface of Ge from first-principles calculations. *Physical Review B* **44**(24), 13611 (1991).
11. Nicholls, M., Hanson, G.V., Uhrberg, R.I. & Foldström, S.A. Experimental dangling-bond on Ge(111)-2x1 surface. *Physical Review B* **27**(4), 2594 (1983).
12. Solal, F., Jezequel, G., Barski, A., Steiner, P., Pinchaux, R. & Petroff, E.Y. Ge(111)-2x1 pi-bonded chain model or not? *Phys. Rev. Lett.* **52**, 360 (1984).
13. Nannarone, S. *et al.* Surface states in Si(111)-2x1 and Ge(111)-2x1 by optical reflectivity. *Solid State Commun.* **33**, 593 (1981).
14. Feenstra, R.M. Band gap of the Ge(111)-2x1 and Si(111)-2x1 surfaces by scanning tunneling spectroscopy. *Physical Review B* **44**, 13791 (1991).
15. Zhu, X. & Louie, S.G. Quasiparticle surface band structure and photoelectric threshold of Ge(111)-2x1. *Physical Review B* **43**(14), 12146 (1991).