

EXCITAÇÕES ELETRÔNICAS EM SUPERFÍCIES COM ALTOS ÍNDICES DE MILLER

Artur da Silva Carriço

ORIENTADOR: José Bernardo Salzberg

Tese apresentada ao Instituto de Física  
"Gleb Wataghin" da Universidade Esta-  
dual de Campinas, para a obtenção do  
título de Mestre em Ciências.

Dezembro, 1977

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. José Bernardo Salzberg, pelo atencioso acompanhamento, proveitosas idéias, e mesmo pela participação em algumas tarefas ao longo da execução desse trabalho;

Ao Prof. Cylon E.T. Gonçalves da Silva, por valiosas su gestões;

Aos colegas Luiz Marcos Brescansin, Paulo S. Guimarães e Bernardo Laks, pelo acesso a alguns programas de computador;

Aos colegas do Departamento de Física da UFRN, pelo apoio;

Ao PICD, e particularmente à sua Coordenadoria junto à UFRN;

A direção do C.C.E.N. da UFRN, na pessoa do Prof. Gilvan Trigueiro;

A direção da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, na pessoa do Magnífico Reitor Domingos Gomes de Lima

pelo estímulo e apoio financeiro

Os meus agradecimentos.

## RESUMO

O presente trabalho trata do Cálculo de Densidades de Estados Eletrônicos na vizinhança de uma superfície de altos Índices de Miller do Níquel. A superfície apresenta uma estrutura periódica de degraus, superposta à rede bidimensional do plano  $(0,1,3)$ .

O método de Funções de Green é usado em conjunto com a Técnica da Matriz de Transferência, para a determinação das Densidades.

O cálculo de Densidades Espectrais é feito em dois pontos da zona de Brillouin do plano  $(0,1,3)$ , e é discutida a correlação entre essas densidades e a estrutura geométrica da superfície.

## ÍNDICE

Introdução . . . . .	1
CAPÍTULO I . . . . .	4
Geometria da Superfície . . . . .	4
Modelo de Hamiltoniano . . . . .	5
CAPÍTULO II . . . . .	11
Método das Funções de Green . . . . .	11
Técnica da Matriz de Transferência . . . . .	17
CAPÍTULO III . . . . .	21
Resultados . . . . .	21
Comentários e Sugestões . . . . .	23
Figuras . . . . .	25
Geometria da Superfície . . . . .	25
Densidade Espectral de Estados no Ponto T . . . . .	26
Densidade Espectral de Estados no Ponto P . . . . .	30
Apêndice . . . . .	34
Referências . . . . .	38

## Introdução

A característica fundamental da superfície de um sólido é a de ser a região onde ocorre uma brusca variação do potencial cristalino. Na verdade a região de variação do potencial não chega a ser exatamente uma superfície; tal variação se dá ao longo de algumas camadas atômicas.

Mesmo assim, surge um fato que requer atenção, as soluções periódicas do Hamiltoniano cristalino não devem cobrir todos os auto-estados possíveis, visto que nestas a descontinuidade referida acima não é tida em conta.

De fato, da solução exata de situações simples como a de um cristal unidimensional semi-infinito, onde o potencial é tomado como sendo um conjunto de funções delta igualmente espaçadas na região do cristal, e uma constante positiva na região exterior, resulta que os auto-estados se subdividem em três classes distintas: há soluções que são periódicas na região do cristal e decaem exponencialmente no exterior, soluções periódicas na região exterior e amortecidas exponencialmente dentro do cristal e soluções "localizadas" no ponto de descontinuidade; estas decaem exponencialmente nas duas direções a partir do ponto de descontinuidade do potencial. (1)

Esse exemplo, apesar de pouco representativo do potencial de cristais reais, é particularmente ilustrativo do comportamento que se pode esperar dos estados eletrônicos na vizinhança de uma superfície. O fato essencial é a existência de estados localizados na superfície, cuja energia pode estar na faixa de valores proibidos aos estados de completa simetria translacional.

Os estados de superfície podem, eventualmente, formar bandas; isso é o que acontece em superfícies limpas (sem átomos estranhos) e periódicas.

A dificuldade básica no estudo das primeiras camadas de um sólido, reside no fato de que as camadas superficiais contêm - aproximadamente  $10^{15}$  átomos/cm<sup>2</sup>, enquanto que a densidade volumétrica é de cerca de  $10^{21}$  átomos/cm<sup>3</sup>. Além disso, a adsorção de átomos estranhos pode alterar consideravelmente algumas propriedades superficiais (2). Estas dificuldades foram superadas com o desenvolvimento de técnicas especiais, grande parte delas envolvendo espalhamento de elétrons ou átomos, que possibilitam obter informações de fenômenos estritamente superficiais. Desse modo se tornou possível conhecer pontos importantes como: a estrutura atômica (geometria), estrutura eletrônica e composição química das camadas superficiais.

A adsorção de gases é um ponto de grande interesse prático. Por um lado, pode ser de interesse impedir a deposição de átomos estranhos na superfície cristalina; por outro lado, algumas superfícies são eficientes catalizadores de certas reações químicas (3,4), quando, então, é necessário conhecer a estrutura da camada adsorvida.

Nesses fenômenos, a interação eletrônica desempenha um papel decisivo. O estudo da estrutura eletrônica de superfícies limpas é o primeiro passo para o seu entendimento.

Os estados eletrônicos superficiais são fortemente dependentes da geometria da superfície, do número de primeiros vizinhos perdidos por átomo (plano de clivagem) e, naturalmente, da própria natureza atômica do cristal.

Um grande número de medidas (5,6,7), mostra que, em geral, a geometria das camadas superficiais não é a simples continuação daquela do interior do cristal. Frequentemente, a distância entre as camadas atômicas, e a célula unitária de cada camada, são alteradas a medida que se aproxima da superfície. As superfícies de

altos índices de Miller apresentam, além disso, com grande regularidade, uma estrutura periódica de degraus; alguns átomos fora do plano de clivagem ficam presos ao cristal. Há evidências (8,9,10) de que a existência desses degraus aumenta consideravelmente a atividade química.

A presença destes degraus complica o cálculo teórico de estados de superfície, já bastante difícil no caso de superfícies lisas. É por esse motivo que, apesar da importância tecnológica dos degraus, sua consideração em trabalhos teóricos tem sido tentada só muito recentemente.

O presente trabalho trata do cálculo da densidade de estados eletrônicos sobre as quatro primeiras camadas atômicas de uma superfície, com degraus, do Níquel.

No capítulo 1 são discutidos o modelo do Hamiltoniano e a superfície em questão; o capítulo seguinte trata do uso das funções de Green e da técnica da Matriz de Transferência no cálculo da densidade de estados e no terceiro capítulo são apresentados e discutidos os resultados.

## CAPÍTULO I

### GEOMETRIA DA SUPERFÍCIE E MODELO DO HAMILTONIANO

#### I.1. Geometria da Superfície

A superfície em consideração segue em média o plano  $(0,1,3)$ , com terraços paralelos ao plano  $(0,0,1)$ , limitados por degraus, com altura  $a/2$ , paralelos ao plano  $(0,1,0)$ . (Fig. 1(a)).

Os terraços contêm quatro átomos não-equivalentes e têm largura  $3a/2$  ( $a$  é o parâmetro da rede cúbica convencional).

Assim, a simetria de translação sobre o plano  $(0,1,3)$  é preservada, e o cristal semi-infinito pode ser descrito como a justaposição de camadas atômicas, que consistem de uma rede bidimensional  $(0,1,3)$ , cuja célula primitiva é determinada pelos vetores

$$\vec{t}_1 = a\hat{x} \quad \vec{t}_2 = \frac{3a}{2}\hat{y} + \frac{a}{2}\hat{z}$$

à qual se associa uma base com quatro átomos localizados em  $(0,0,0)$ ,  $a(1,0,0)$ ,  $a/2(1,1,0)$  e  $a/2(1,3,0)$ . As camadas distam de  $2a/\sqrt{10}$  e estão deslocadas de  $-a/\sqrt{10}\vec{t}_2$  como mostra a figura 1(b).

Observe que, desta forma, não se está levando em conta a possibilidade da geometria das primeiras camadas ser afetada pela brusca descontinuidade do potencial periódico do cristal. Esse efeito, entretanto, pode ser incluído naturalmente no cálculo, basta para isso que se conheça a estrutura geométrica superficial.

Na verdade, se está propondo um modelo para a geometria das camadas superficiais, com o intuito de analisar a sua influência nos estados eletrônicos.

As superfícies reais são, normalmente, mais complexas. Os degraus têm largura variável, ainda que, naturalmente, o valor mé-

dio coincide com o correspondente aos índices de Miller da superfície preparada do cristal. Por outro lado, estudos teóricos, baseados no uso de potenciais de dois corpos (11), determinaram que a configuração na qual a altura do degrau é igual a uma distância interatômica é energeticamente mais favorável que configurações com degraus de altura maior. Todos estes resultados são verificados experimentalmente por difração de elétrons de baixa energia (LEED).

## 1.2. Modelo do Hamiltoniano

Os estados eletrônicos do cristal são a solução de uma equação de Schrödinger a muitas partículas. Para muitos fins, entretanto, a aproximação monoelétrica fornece bons resultados. Tal aproximação consiste em representar a interação de um elétron com os demais e com os íons da rede, por um potencial local médio  $V(\vec{r})$ . Além disso, os íons são tomados fixos em suas posições de equilíbrio (Aproximação de Born-Oppenheimer). Em resumo, o sistema é aproximado por um gás de elétrons independentes sob ação do potencial da rede cristalina.

A equação de Schrödinger é dada por:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right) \psi = \epsilon \psi$$

Dado que  $V(\vec{r})$  tem simetria de translação sobre cada camada, ou seja

$$V(\vec{r} + \vec{R}_{nj}) = V(\vec{r}) \quad ,$$

onde  $\vec{R}_{nj}$  é qualquer vetor da rede bidimensional da n-ésima camada,

o hamiltoniano comuta todos os operadores de translação:

$$(1.1) \quad [\hat{H}, \hat{T}_{nj}] = 0$$

Os operadores de translação,  $\hat{T}_{nj}$ , são definidos por:

$$(1.2) \quad \hat{T}_{nj} \psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + \vec{R}_{nj}),$$

onde  $\vec{R}_{nj} = \vec{R}_j - n\vec{t}$ ,  $\vec{R}_j$  é um vetor da rede bidimensional do plano (0,1,3) e  $\vec{t} = a/\sqrt{10} \vec{t}_2$ .

A descrição usual dos estados eletrônicos de um cristal é feita em termos de funções de Bloch. O conjunto de funções  $\{\psi_{\vec{k}\nu}(\vec{r})\}$ , onde  $\vec{k}$  é um vetor da Zona de Brillouin (tridimensional) do cristal e  $\nu$  é o índice de bandas, contém todas as soluções periódicas.

Essas funções podem ser expandidas no conjunto de funções de Wannier, definidas por:

$$(1.3) \quad a_{\nu}(\vec{r}-\vec{R}_j) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k} \in z.B} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} \psi_{\vec{k}\nu}(\vec{r})$$

De fato, da definição acima, se tem

$$(1.4) \quad \psi_{\vec{k}\nu}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}_j} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} a_{\nu}(\vec{r}-\vec{R}_j)$$

A expansão (1.4) é, formalmente, muito útil devido às propriedades:

$$\sum_{\nu, j} a_{\nu}^*(\vec{r}-\vec{R}_j) a_{\nu}(\vec{r}'-\vec{R}_j) = \delta(\vec{r}-\vec{r}')$$

$$(1.5) \quad \int d^3r a_{\nu}^*(\vec{r}-\vec{R}_i) a_{\mu}(\vec{r}-\vec{R}_j) = \delta_{\mu\nu} \delta_{ij}$$

que decorrem da definição (1.3). Assim sendo, as funções de Wannier constituem um conjunto ortonormal completo, sobre o qual se pode expandir os auto-estados do Hamiltoniano.

É interessante observar que a expressão (1.4) pode ser fatorada na forma:

$$(1.6) \quad \psi_{\vec{k}\nu}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n,\mu} e^{ik_3(R_{nj\mu})} \sum_{\vec{R}_{nj}} e^{i\vec{k}_{||} \cdot \vec{R}_{nj\mu}} a_{\nu}(\vec{r}-\vec{R}_{nj\mu})$$

onde  $k_3 = \vec{k} \cdot \vec{t}_3$ ;  $\vec{k}_{||}$  é a projeção de  $\vec{k}$  sobre o plano  $(\vec{t}_1, \vec{t}_2)$ ,  $\vec{R}_{nj\mu} = \vec{R}_{nj} + \vec{R}_{\mu}$  ( $\vec{R}_{\mu}$  é a posição de um átomo da base) e a soma sobre os pontos da rede foi subdividida em somas sobre camadas, para cada átomo da base, ou seja,

$$(1.7) \quad \psi_{\vec{k}\nu}(\vec{r}) = \sum_{n,\mu} c_{n\mu}(\vec{k}) \psi_{n\mu\nu}(\vec{k}_{||}, \vec{r})$$

onde

$$(1.8) \quad \psi_{n\mu\nu}(\vec{k}_{||}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_{||}}} \sum_{\vec{R}_{jn}} e^{i\vec{k}_{||} \cdot \vec{R}_{jn\mu}} a_{\nu}(\vec{r}-\vec{R}_{jn\mu})$$

$$c_{n\mu}(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{N/N_{||}}} e^{ik_3(R_{nj\mu})}$$

e  $N_{||}$  é o número de células unitárias no plano (0,1,3).

É, portanto, intuitivo que para o problema em consideração, os estados eletrônicos são da forma:

$$(1.9) \quad \psi_{\vec{k}, \nu} = \sum_{n, \mu} c_{n\mu}(\vec{k}) \frac{1}{\sqrt{N_{||}}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{jn\mu}} a_{\nu}(\vec{r} - \vec{R}_{jn\mu})$$

Onde  $\vec{k}$  está restrito à zona de Brillouin do plano (0,1,3).

Fica claro que o problema foi separado em duas partes: a translacionalmente invariante, expandida apropriadamente nas funções de Wannier, e a parte não periódica, cujos coeficientes  $c_{n\mu}$  estão por ser determinados.

Os estados eletrônicos localizados são, nesse contexto, facilmente identificados como aqueles para os quais os coeficientes  $c_{n\mu}$  decaem rapidamente a partir da camada  $n = 0$ .

Essa não é, entretanto, a linha a ser seguida. Como será observado no capítulo seguinte, a existência destes estados é determinada a partir da densidade de estados sobre a camada superficial.

O hamiltoniano do cristal é, então, dado por:

$$(1.10) \quad \hat{H} = \sum_{\substack{(n\vec{k}\mu\nu) \\ (n'\vec{k}'\mu'\nu')}} \langle n\vec{k}\mu\nu | \hat{H} | n'\vec{k}'\mu'\nu' \rangle | n\vec{k}\mu\nu \rangle \langle n'\vec{k}'\mu'\nu' | = \\ = \sum_{\vec{k}} \sum_{\substack{(n\mu\nu) \\ (n'\mu'\nu')}} H_{nn'}(\vec{k}, \mu\nu, \mu'\nu') | n\vec{k}\mu\nu \rangle \langle n'\vec{k}'\mu'\nu' |$$

onde foi usado o fato de que  $[\hat{H}, \hat{T}_{nj}] = 0$  e

$$H_{nn'}(\vec{k}, \mu\nu, \mu'\nu') = \langle n\vec{k}\mu\nu | H | n'\vec{k}\mu'\nu' \rangle$$

Na notação de Dirac, mais conveniente para o que segue,  $|n\vec{k}\mu\nu\rangle$  é o estado de Bloch associado à função

$$(1.11) \quad \langle \vec{r} | n\vec{k}\mu\nu \rangle = \frac{1}{\sqrt{N_{||}}} \sum_{\vec{R}_{jn}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{jn}} a_{\nu}(\vec{r} - \vec{R}_{jn})$$

Observe que estes estados estão apropriadamente normalizadas:

$$\langle n\vec{k}\mu\nu | n'\vec{k}'\mu'\nu' \rangle = \delta_{\vec{k}, \vec{k}'} \delta_{\mu\mu'} \delta_{\nu\nu'}$$

e satisfazem a relação de completicidade:

$$\sum_{n\vec{k}\mu\nu} |n\vec{k}\mu\nu\rangle \langle n\vec{k}\mu\nu| = \hat{1}$$

Da expressão (1.11) se obtém:

$$H_{nn'}(\vec{k}, \mu\nu, \mu'\nu') = \frac{1}{N_{||}} \sum_{\vec{R}_{nj\mu} \vec{R}_{n'\mu'}} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_{nj\mu} - \vec{R}_{n'\mu'})} \langle n\mu\nu | \hat{H} | n'\mu'\nu' \rangle$$

onde  $|n\mu\nu \vec{R}_j\rangle$  é o estado associado à função de Wannier  $a_{\nu}(\vec{r} - \vec{R}_{nj\mu})$ .  
Restringindo a soma a primeiros vizinhos se obtém:

$$(1.12) \quad H_{nn'}(k, \mu\nu, \mu'\nu') = \delta_{nn'} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R}_{\mu} - \vec{R}_{\mu'})} \sum_{\vec{R}_i} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} \langle n\mu\nu 0 | \hat{H} | n\mu'\nu' \vec{R}_i \rangle +$$

$$+ \delta_{n+1, n'} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R}_{\mu} - \vec{R}_{\mu'} + \vec{t})} \sum_{\vec{R}_i} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} \langle n\mu\nu 0 | \hat{H} | n+1, \mu'\nu' \vec{R}_i \rangle +$$

$$+ \delta_{n-1, n'} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R}_\mu - \vec{R}_{\mu'} - \vec{\tau})} \sum_{\vec{R}_i} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} \langle n\mu\nu\vec{0} | \hat{H} | n-1, \mu' \nu', \vec{R}_i \rangle$$

Dessa forma,

$$(1.18) \quad \hat{H} = \sum_{\vec{k}} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\substack{(\mu\nu) \\ (\mu'\nu')}} \{ H_{nn}(\vec{k}, \mu\nu, \mu'\nu') | n\vec{k}\mu\nu \rangle \langle n\vec{k}\mu'\nu' | + \\ + H_{n, n+1}(\vec{k}, \mu\nu, \mu'\nu') | n, \vec{k}, \mu\nu \rangle \langle n+1, \vec{k}, \mu'\nu' | + \\ + H_{n, n-1}(\vec{k}, \mu\nu, \mu'\nu') | n, \vec{k}, \mu\nu \rangle \langle n-1, \vec{k}, \mu'\nu' |$$

Grande parte das propriedades eletrônicas dos metais de transição apresenta uma forte influência das bandas d(12). Isso se deve ao fato de a densidade de estados 3d, para energias próximas ao nível de Fermi, ser maior que a densidade de estados 4s. Por esse motivo, e para manter o tempo de computação dentro de limites razoáveis, só as bandas 3d serão tidas em consideração neste trabalho. Isto é consistente com a nossa limitação da interação só aos primeiros vizinhos.

Os elementos de matriz  $\langle n\mu\nu\vec{0} | \hat{H} | n'\mu'\nu', \vec{R}_i \rangle$  são obtidos a partir dos parâmetros de Slater-Koster (13). O procedimento usado na determinação destes parâmetros é bem conhecido e consiste na interpolação de bandas calculadas com o uso de técnicas mais sofisticadas. (Veja Apêndice)

## CAPÍTULO II

### Método de Funções de Green e Técnica da Matriz de Transferência no Cálculo da Densidade de Estados

#### II.1 Método de Funções de Green

A determinação precisa dos estados eletrônicos localizados na superfície é uma tarefa difícil. De fato, o cálculo dos coeficientes  $C_{n\mu}(\vec{K})$ , mencionados no capítulo anterior (eq. 1.8) se torna muito trabalhoso, principalmente pela dificuldade de introduzir adequadamente as condições de contorno. Porém, em muitas aplicações não é necessário o conhecimento detalhado desses estados, bastando a informação sobre os mesmos que pode ser obtida a partir de densidades de estados apropriadas. Estas densidades são relativamente fáceis de calcular, mediante o uso das Funções de Green.

O Método das Funções de Green tem uma variedade grande de aplicações. Aqui se tratará apenas de seu uso no cálculo de densidade de estados de uma partícula em um potencial externo.

Considere a Equação de Schrödinger independente do tempo:

$$\hat{H}|\psi\rangle = \epsilon|\psi\rangle$$

Define-se o operador de Green para esta equação por:

$$(2.1) \quad (\epsilon \hat{1} - \hat{H}) \hat{G}(\epsilon) = \hat{1}$$

onde  $\hat{1}$  representa o operador identidade.

A conexão de  $\hat{G}$  com a estrutura dos auto-estados de  $\hat{H}$  é facilmente visualizada se se considera a sua expansão em auto-estados do sistema.

Se  $\{|m\rangle\}$  é um conjunto ortonormal completo de auto-estados de  $\hat{H}$  então:

$$\epsilon \hat{1} - \hat{H} = \sum_{mm'} (\epsilon - \epsilon_m) |m\rangle\langle m|$$

e os coeficientes da expansão

$$\hat{G} = \sum_{m'} G_{m,m'} |m\rangle\langle m'|$$

são determinados a partir de (2.1) como sendo:

$$G_{mm'} = \frac{\delta_{mm'}}{\epsilon - \epsilon_m}$$

Desse modo

$$\hat{G} = \sum_m \frac{|m\rangle\langle m|}{\epsilon - \epsilon_m},$$

Define-se

$$\hat{G}^+(\epsilon) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \hat{G}(\epsilon + i\eta)$$

e então

$$\hat{G}^+(\epsilon) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_m \frac{|m\rangle\langle m|}{\epsilon - \epsilon_m + i\eta}$$

A relação de  $\hat{G}^+(\epsilon)$  com a densidade de estados se torna clara, com o auxílio da identidade:

$$(2.2) \quad \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{x + i\eta} \equiv P \frac{1}{x} - i\pi\delta(x)$$

A identidade (2.2) expressa uma relação entre operações no seguinte sentido:

$$\lim_{\eta \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx f(x)}{x + i\eta} = P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(x) dx}{x} - i\pi f(0)$$

Dessa forma o operador de Green é dado por:

$$\tilde{G}(\epsilon) = \sum_m |m\rangle\langle m| \left[ P \frac{1}{\epsilon - \epsilon_m} - i\pi\delta(\epsilon - \epsilon_m) \right]$$

Na expressão anterior e no que segue  $\hat{G}(\epsilon)$  indica  $\lim_{\eta \rightarrow 0^+} \tilde{G}(\epsilon + i\eta)$  ou seja:

$$(2.3) \quad - \frac{1}{\pi} I_m \hat{G}(\epsilon) = \sum_m |m\rangle\langle m| \delta(\epsilon - \epsilon_m)$$

Observe que a densidade total de estados na vizinhança da energia  $E$  é obtida do traço de  $\hat{G}$ , pois:

$$\begin{aligned} - \frac{1}{\pi} I_m \text{tr} \hat{G}(\epsilon) &= \sum_{m'} \langle m' | \sum_m |m\rangle\langle m| \delta(\epsilon - \epsilon_m) |m'\rangle = \\ &= \sum_m \delta(\epsilon - \epsilon_m) \langle m | \sum_{m'} |m'\rangle\langle m'| |m\rangle = \\ &= \sum_m \delta(\epsilon - \epsilon_m) \end{aligned}$$

Não é essa, entretanto, a quantidade de interesse. O comportamento eletrônico nas camadas superficiais é o ponto em questão. Nesse sentido são definidas:

(a) Densidades Parciais:

$$(2.4) \quad d_{\nu}(\vec{n}\vec{k}_{\mu}, \epsilon) = - \frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \langle n\vec{k}_{\mu\nu} | \hat{G}(\epsilon) | n\vec{k}_{\mu\nu} \rangle$$

(b) Densidades espectrais:

$$(2.5) \quad d(\vec{n}\vec{k}_{\mu}, \epsilon) = \sum_{\nu} d_{\nu}(\vec{n}\vec{k}_{\mu}, \epsilon)$$

(c) Densidades Locais:

$$(2.6) \quad d(n_{\mu}, \epsilon) = \sum_{\vec{k} \in z.B} d(\vec{n}\vec{k}_{\mu}, \epsilon)$$

Da definição de  $G(\epsilon)$  (veja Eq. (2.3)) se obtém:

$$d_{\nu}(n\vec{k}_{\mu}, \epsilon) = \sum_m |\langle m | n\vec{k}_{\mu\nu} \rangle|^2 \delta(\epsilon - \epsilon_m)$$

O sentido exato da densidade acima, pode ser melhor visualizado lembrando que  $\{|n\vec{k}_{\mu\nu}\rangle\}$  é um conjunto completo, de modo que os auto-estados do sistema podem ser expandidos na forma:

$$|m\rangle = \sum_{(n\mu\nu)} c_{n\mu}(m, t) |n\vec{k}_{\mu\nu}\rangle$$

onde a dependência temporal dos coeficientes foi colocada para facilitar a interpretação.

Dessa forma  $|\langle m | n\vec{k}_{\mu\nu} \rangle|^2$  dá a probabilidade de encontrar o auto-estado  $|m\rangle$ , no instante  $t$ , no estado  $|n\vec{k}_{\mu\nu}\rangle$ . Assim sendo  $d_{\nu}(n\vec{k}_{\mu}, \epsilon) \Delta\epsilon$  é a probabilidade de encontrar o estado  $|n\vec{k}_{\mu\nu}\rangle$  entre os eletrons  $|m\rangle$  com energia no intervalo  $\Delta\epsilon$  em torno de  $\epsilon$ .

Para algumas técnicas experimentais, que fazem uso de espalhamento de feixes monoenergéticos, a densidade espectral tem maior importância. Esta densidade tem um sentido semelhante ao que foi mencionado no caso da densidade parcial. Além disso, dado que inclui todos os orbitais, engloba todos os estados com uma dada simetria translacional, localizados sobre um átomo determinado da base. Os elementos de matriz relevantes para o cálculo de densidades espectrais, são da forma:

$$\langle n\vec{k}\mu\nu | \hat{G}(\epsilon) | n\vec{k}\mu\nu \rangle$$

e são obtidos a partir da equação (2.1). De fato, da eq. (2.1) resulta a equação matricial:

$$(2.7) \quad (\epsilon 1 - H_{nn}) G_{nn'} = H_{n,n+1} G_{n+1,n'} + H_{n,n-1} G_{n-1,n'} + \delta_{nn'}$$

onde  $G_{nn}$ , por exemplo, representa a matriz (20x20) cujos elementos são dados por:

$$G_{nn}(\vec{k}, \mu\nu, \mu'\nu') = \langle n\vec{k}\mu\nu | \hat{G} | n\vec{k}\mu'\nu' \rangle$$

da qual se obtém, a partir da soma de elementos diagonais apropriados, a densidade espectral de estados sobre qualquer átomo da base, na camada  $n$ .

As matrizes  $H_{n,n+1}$ ,  $H_{n,n-1}$  e  $H_{nn}$  são independentes de  $n$  ( $n \neq 0$ ), dada a estrutura do modelo proposto.

Observe que a camada superficial ( $n = 0$ ) se distingue das demais por não haver a camada superior, em outras palavras:

$H_{n, n-1}$  é definida apenas para  $n \geq 1$ .

O cálculo das matrizes  $G_{nn}$  é, aparentemente, difi-

cultado pelo acoplamento com as camadas vizinhas (veja eq.(2.7)), há entretanto uma propriedade a ser explorada, as equações mantêm a forma ao longo de todas as camadas.

As equações tem a forma:

$$(\epsilon_1 - H_0)G_{nn} = H_1 G_{n+1,n} + H_2 G_{n-1,n} + 1$$

$$(\epsilon_1 - H_0)G_{n+1,n} = H_1 G_{n+2,n} + H_2 G_{nn}$$

$$(\epsilon_1 - H_0)G_{n+2,n} = H_1 G_{n+3,n} + H_2 G_{n+1,n}$$

$$\begin{array}{ccc} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{array}$$

ou seja

$$(\epsilon_1 - H_0)G_{n+p,n} = H_1 G_{n+p+1,n} + H_2 G_{n+p-1,n} \quad (p \geq 1, n \geq 1)$$

onde

$$H_1 = H_{n,n+1} \quad e \quad H_2 = H_{n,n-1}$$

Desse modo a densidade de estados na camada  $n$  depende da distribuição eletrônica em todas as camadas superiores e inferiores. A influência de todas as camadas sobre a camada  $n$ , pode ser atribuída a uma (ou mais de uma) matriz de transferência.

## II.2 Técnica da Matriz de Transferência

Define-se  $T(\vec{k}, \epsilon)$  por:

$$(2.8) \quad G_{n+1,n} = T \cdot G_{nn}$$

então  $T$  satisfaz a equação:

$$(2.9) \quad H_1 T^2 - (\epsilon 1 - H_0) T = -H_2$$

As densidades de estados são obtidas a partir de  $T, H_0, H_1, H_2$ .

Para as primeiras camadas se obtêm (veja eq. (2.7)):

(a) Camada superficial:

$$(\epsilon 1 - H_0) G_{00} = H_1 G_{10} + 1 \quad \text{ou seja}$$

$$(\epsilon 1 - H_0) G_{00} = H_1 T G_{00} + 1 \quad \text{e então}$$

$$G_{00} = [\epsilon 1 - H_0 - H_1 T]^{-1}$$

(b) Segunda camada:

$$(\epsilon 1 - H_0) G_{11} = H_1 G_{21} + H_2 G_{01} + 1$$

$$(\epsilon 1 - H_0) G_{01} = H_1 G_{11}$$

$$G_{01} = T G_{11} \quad \text{e então}$$

$$G_{11} = [\epsilon 1 - H_0 - H_2 (\epsilon 1 - H_0)^{-1} H_1 - H_1 T]^{-1}$$

Analogamente, para a terceira e quarta camadas, se obtêm:

$$G_{33} = [\epsilon 1 - H_0 - H_2 [\epsilon 1 - H_0 - H_2 (\epsilon 1 - H_0)^{-1} H_1]^{-1} H_1 - H_1 T]^{-1}$$

$$G_{44} = [\epsilon 1 - H_0 - H_2 [\epsilon 1 - H_0 - H_2 [\epsilon 1 - H_0 - H_2 (\epsilon 1 - H_0)^{-1} H_1]^{-1} H_1]^{-1} H_1 - H_1 T]^{-1}$$

É interessante calcular a densidade de estados em camadas muito internas, onde se espera a influência da superfície seja desprezível, para analisar a evolução dos estados eletrônicos.

Para uma camada muito interna ( $n \rightarrow \infty$ ) se tem

$$(\epsilon 1 - H_0) G_{nn} = H_1 G_{n+1,n} + H_2 G_{n-1,n} + 1$$

$$G_{n+1,n} = T G_{nn} \quad e$$

$$(\epsilon 1 - H_0) G_{n-p,n} = H_1 G_{n-p+1,n} + H_2 G_{n-p-1,n} \quad p \geq 1$$

Definê-se uma nova matriz de transferência, Q, por:

$$Q G_{nn} = G_{n-1,n}$$

e então

$$(2.10) \quad H_2 Q^2 - (\epsilon_1 - H_0) Q = - H_1$$

Q representa a influência de todas as camadas superiores sobre a camada n.

As densidades de estados são obtidas a partir da matriz

$$G_{nn} = [\epsilon_1 - H_0 - (H_1 T + H_2 Q)]^{-1}$$

Ambas as matrizes de transferência são determinados por um processo iterativo. Considere, por exemplo, a matriz T; da equação (2.9) se obtém:

$$(2.11) \quad [H_1 T - (\epsilon_1 - H_0)] T = - H_2$$

A equação (2.11) é, então, resolvida como uma equação linear:

$$x_i T_{i+1} = - H_2$$

onde  $x_i = H_1 T_i - (\epsilon_1 - H_0)$  e as iterações começam com  $T = 0$ .

Os pontos da Zona de Brillouin escolhidos para o cálculo das densidades espectrais foram:

$$\vec{k}_0 = (0, 0)$$

$$\vec{k}_1 = \frac{\pi}{2a} \left( 1, \frac{2}{\sqrt{10}} \right)$$

o primeiro pela importância que tem nas propriedades óticas da superfície e o segundo por representar aproximadamente a média da densidade sobre a zona de Brillouin, ou seja: algo próximo da densidade local de estados. (14)

Os intervalos de energia, onde foram calculadas as densidades de estados, forma, em cada um dos casos  $(\vec{k}_0, \vec{k}_1)$ , determinados pela extensão da banda 3d ao longo da linha perpendicular a zona de Brillouin do plano (0,1,3) passando por cada um dos pontos  $(\vec{k}_0, \vec{k}_1)$ .

## CAPÍTULO III

### RESULTADOS

O cálculo da densidade espectral de estados a partir do Hamiltoniano proposto é exato.

As aproximações se restringem ao próprio Hamiltoniano, em cujo cálculo algumas simplificações foram introduzidas:

- (i) Aproximação de interação até primeiros vizinhos
- (ii) Aproximação das funções de Wannier por funções de Lowdin. (O que é melhor que o uso de orbitais atômicos)
- (iii) Não foi considerada a hibridização s-d, que traria correções às bandas d
- (iv) Não foi incluída a relaxação (O comportamento eletrônico na vizinhança dos íons pode ser dependente da proximidade da superfície).

Os resultados, dentro das aproximações usadas, mostram algumas características interessantes: em geral as densidades espectrais evoluem rapidamente (veja figs. 2,3,4,5): na quarta camada atômica já são praticamente indistinguíveis da forma que tem a densidade de estados sobre um átomo em camadas muito internas. Isso é consistente com a aproximação de interação a primeiros vizinhos, apropriada para os elétrons d.

Observa-se que a densidade de estados na camada superficial, guarda estreita correlação com o número de coordenação de cada átomo.

Os átomos localizados em  $(0,0,0)$  e  $a(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, 0)$  são visivelmente distintos. Os outros dois átomos possuem características intermediárias.

Sobre o átomo 1, localizado na base do degrau, é pequena a influência da superfície (fig. 2). Já na segunda camada, a den

sidade de estados apresenta semelhança com aquela do volume. A largura da banda, por exemplo, praticamente não varia ao passar para camadas mais internas.

Por outro lado, o átomo 4, com seis vizinhos ausentes, apresenta características peculiares (fig. 5). A densidade de estados sobre esse átomo, na camada superficial, se concentra no meio da banda, onde há um forte pico de natureza nitidamente superficial, para o qual contribuem predominantemente os orbitais do tipo  $x^2-y^2$  e  $3z^2-r^2$ , mais afetados pela ausência de vizinhos.

Esses fatos são naturalmente esperados, uma vez que, no modelo proposto, as mesmas funções de Wannier foram usadas para descrever o comportamento eletrônico ao longo de todas as camadas. De modo que a distribuição eletrônica em torno de cada átomo da superfície, é fortemente dependente do número de vizinhos perdidos e da orientação dos orbitais com relação aos mesmos.

É razoável esperar que esse efeito seja amenizado pela presença dos elétrons 4s, dada a grande mobilidade que têm.

A densidade espectral de estados no ponto  $k = \frac{\pi}{2a} (1, \frac{2}{\sqrt{10}})$ , (veja figs. 6,7,8,9), sugere o que se pode esperar da densidade local de estados:

(i) A dependência da densidade de estados com a energia se mostra mais suave.

(ii) É guardada a correlação entre a densidade de estados e o número de coordenação de cada átomo na camada superficial, pois:

(a) Observa-se sobre o átomo 1 uma forte concentração da densidade de estados nos extremos da banda; de forma semelhante ao que ocorre em camadas muito internas.

(b) O átomo 4, por outro lado, mantém as características mencionadas anteriormente: concentração da densidade de estados no centro da banda e uma variação relativamente lenta ao passar para a

segunda camada.

Essas densidades, contudo, não se prestam para descrever exatamente o comportamento local. Observa-se, por exemplo, que as bandas são mais estreitas que aquelas do ponto  $\Gamma$ .

A inclusão de mais alguns pontos da zona de Brillouin, dentro do esquema de Cunnigham, certamente melhoraria os resultados.

#### Comentários e Sugestões:

O níquel é um metal ferromagnético a temperaturas não muito elevadas ( $< 627^{\circ}\text{K}$ ). O cálculo apresentado se refere a fase paramagnética e se presta, portanto, a uma primeira aproximação às propriedades gerais. A intenção foi de simplificar a estrutura do problema, para explorar, com relativa facilidade, o poder do método empregado.

O Método de Funções de Green se mostra de grande utilidade, dada a quantidade de informações que permite obter. Nesse sentido é mais poderoso que outros métodos (18), onde apenas a densidade local de estados pode ser calculada.

A neutralidade de carga na superfície não foi mencionada, devido a que se espera que nesse processo (redistribuição dos elétrons para manter a carga nula) os elétrons  $4s$  tenham papel importante. Uma possibilidade seria incluí-los no cálculo, dentro da aproximação de elétrons fortemente ligados (com o uso de funções de Lowdin), e fazer variações dos parâmetros (Slater-Koster) do Hamiltoniano no sentido de conseguir para o nível de Fermi da camada superficial o valor apropriado.

A não existência de trabalhos experimentais relativos à configuração geométrica especial estudada aqui, tira a possibilidade de uma avaliação da representatividade do modelo proposto.

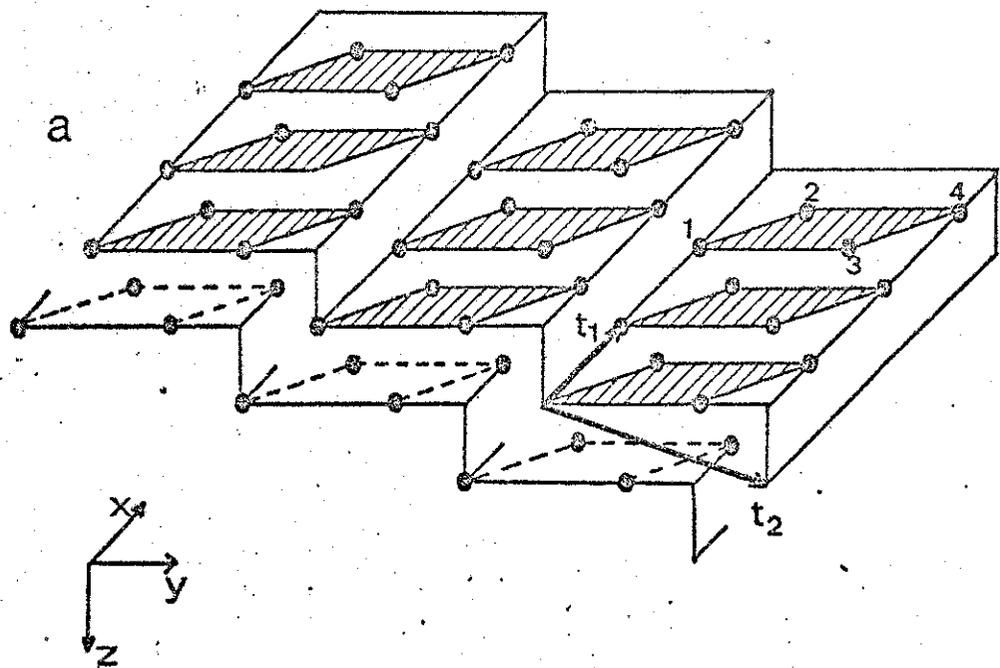
Há, contudo, estudos experimentais de superfícies lisas do Níquel (16), que se prestam para uma comparação qualitativa.

Os estados de superfície apresentam uma forte contribuição das bandas d, em concordância com o que foi suposto.

A dependência da densidade de estados no número de coordenação não pode ser testada, visto que essas medidas se referem a outras superfícies.

O estreitamento das bandas sobre as camadas superficiais não foi observado. Tal fato se deve, possivelmente, à contribuição da hibridização S-d à largura da banda d.

Observar-se (17) que a descrição dos estados de superfície em termos de densidades parciais de estados, é particularmente útil no estudo de reações químicas. Nesse trabalho há evidências da importância das bandas d no comportamento eletrônico próximo à superfície.



b

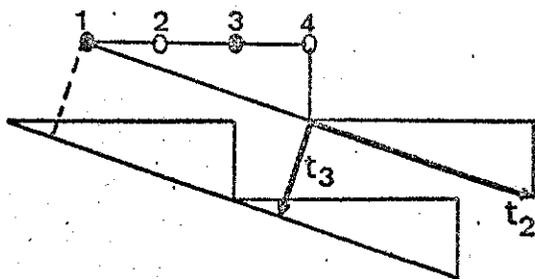
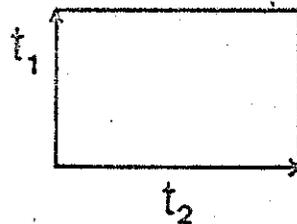
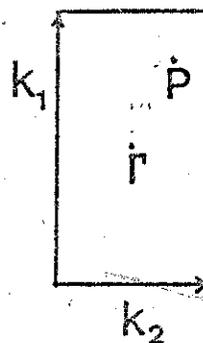


Fig. 1 - (a) Geometria da Superfície  
 (b) Vista frontal dos degraus (direção  $\hat{x}$ )

c



d



(c) Célula Primitiva do Plano (0,1,3)  
 (d) Zona de Brillouin

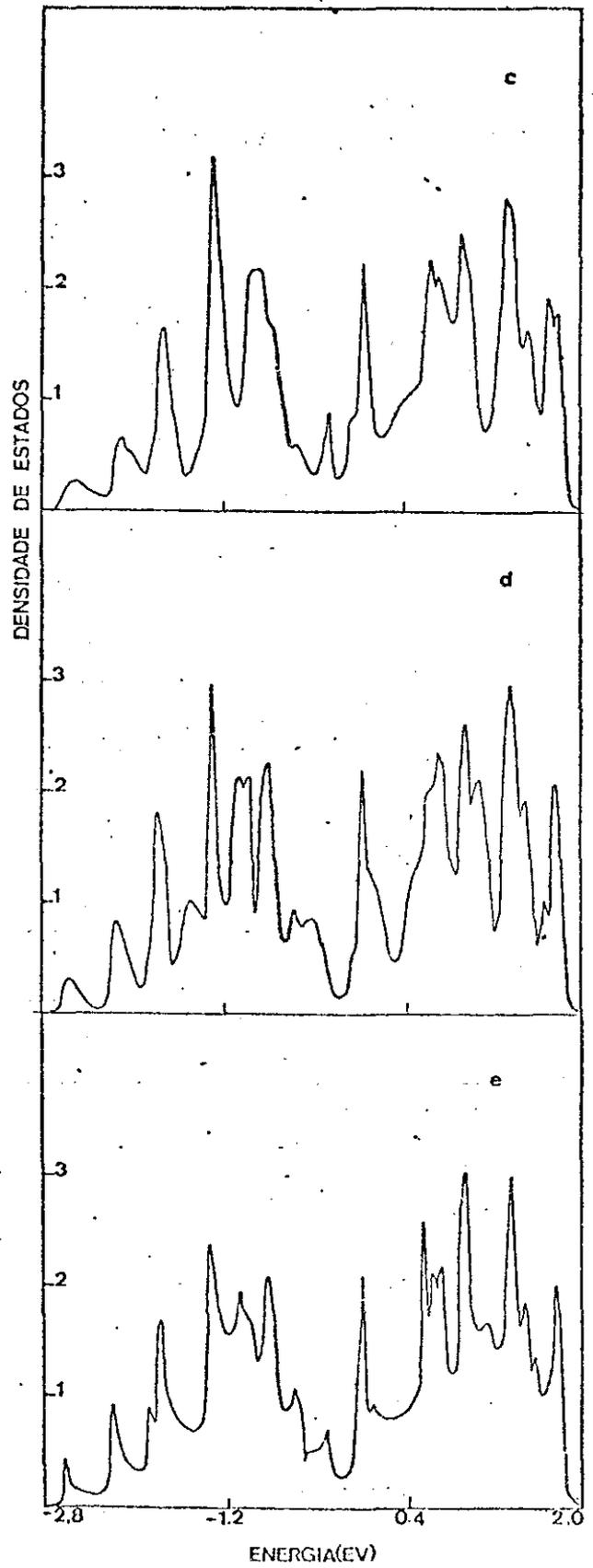
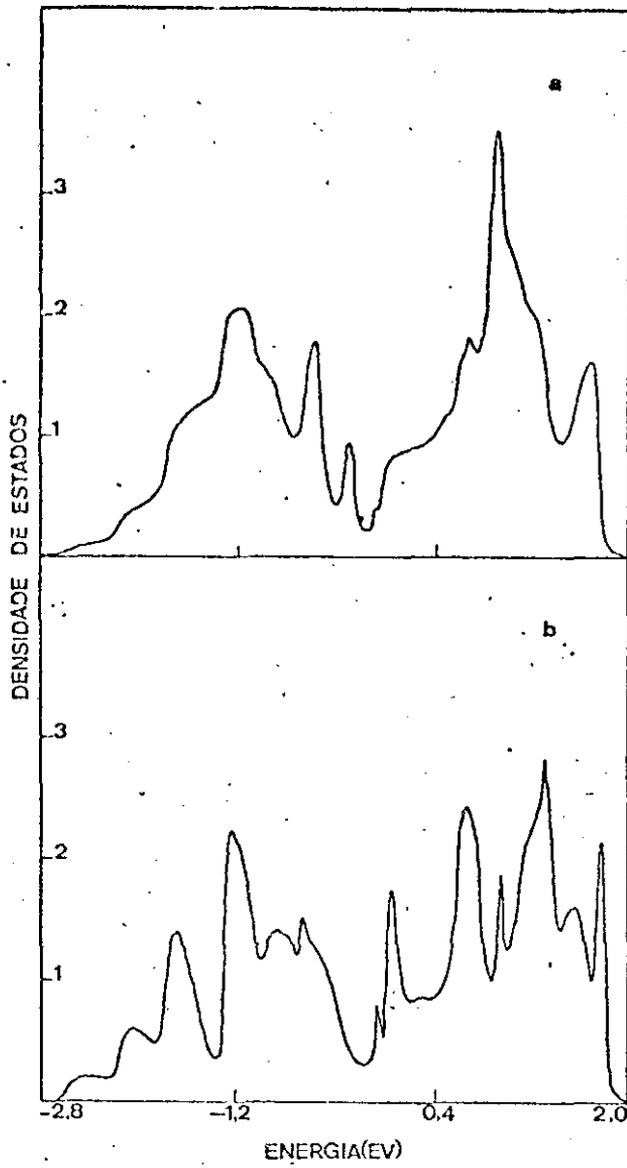


Fig. 2 - Densidade Espectral de Estados no ponto  $\Gamma$ , sobre o átomo 1 na

- (a) Primeira Camada
- (b) Segunda Camada
- (c) Terceira Camada
- (d) Quarta Camada
- (e) Camada Interna

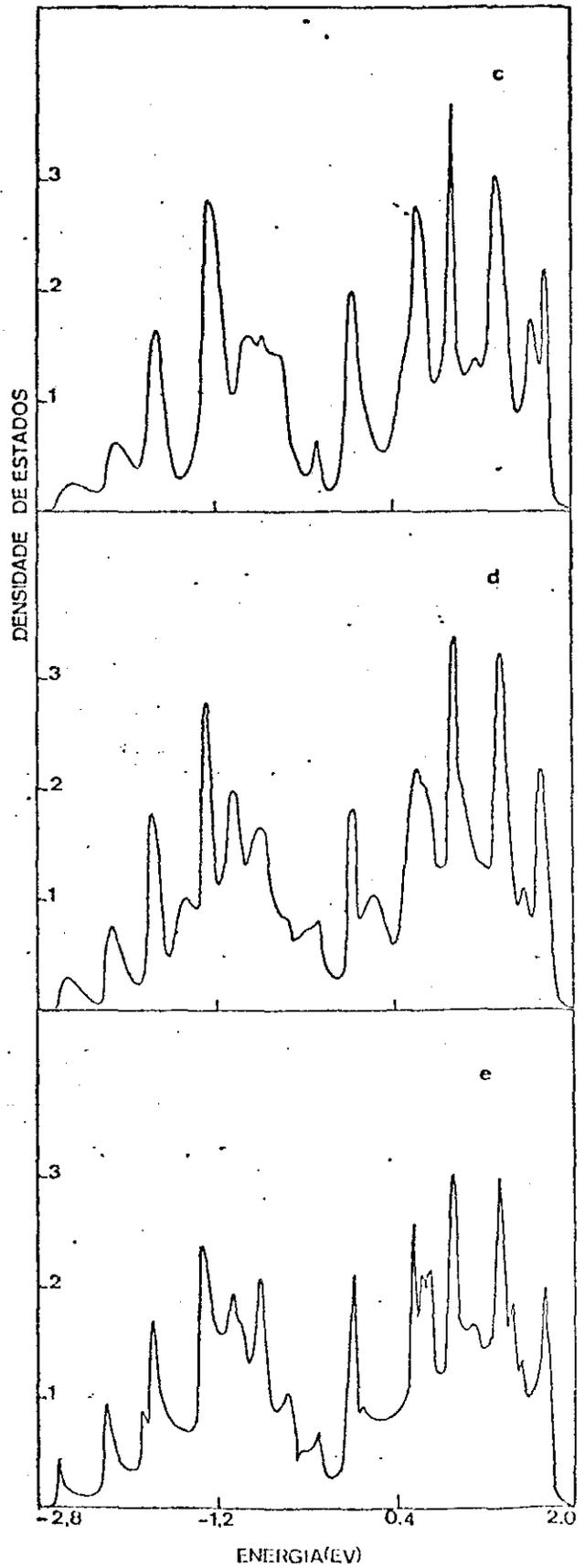
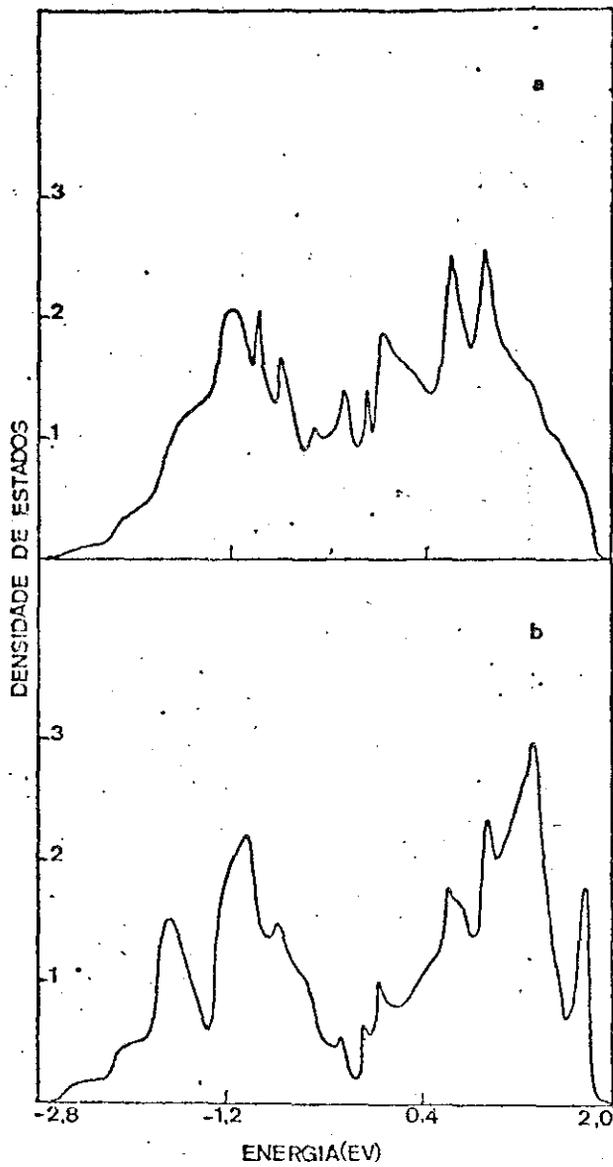


Fig. 3 - Densidade espectral de Estados no ponto  $\Gamma$ , sobre o átomo 2 na

- (a) Primeira Camada
- (b) Segunda Camada
- (c) Terceira Camada
- (d) Quarta Camada
- (e) Camada Interna

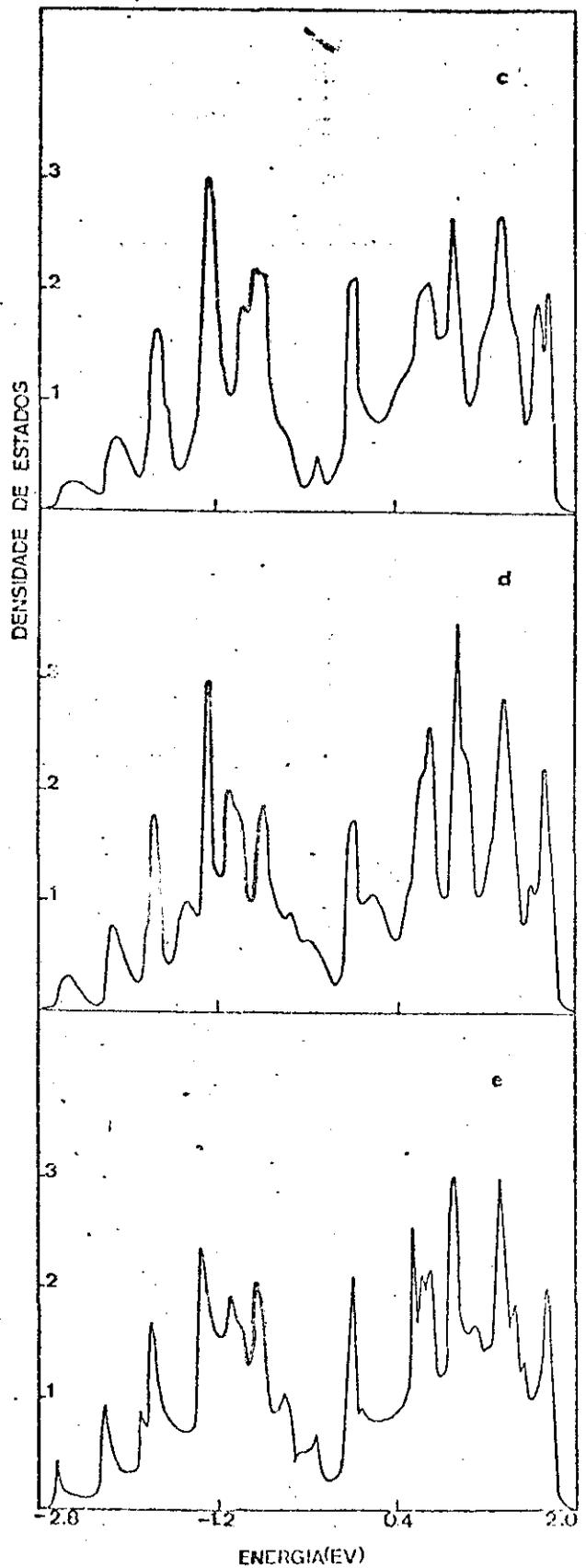
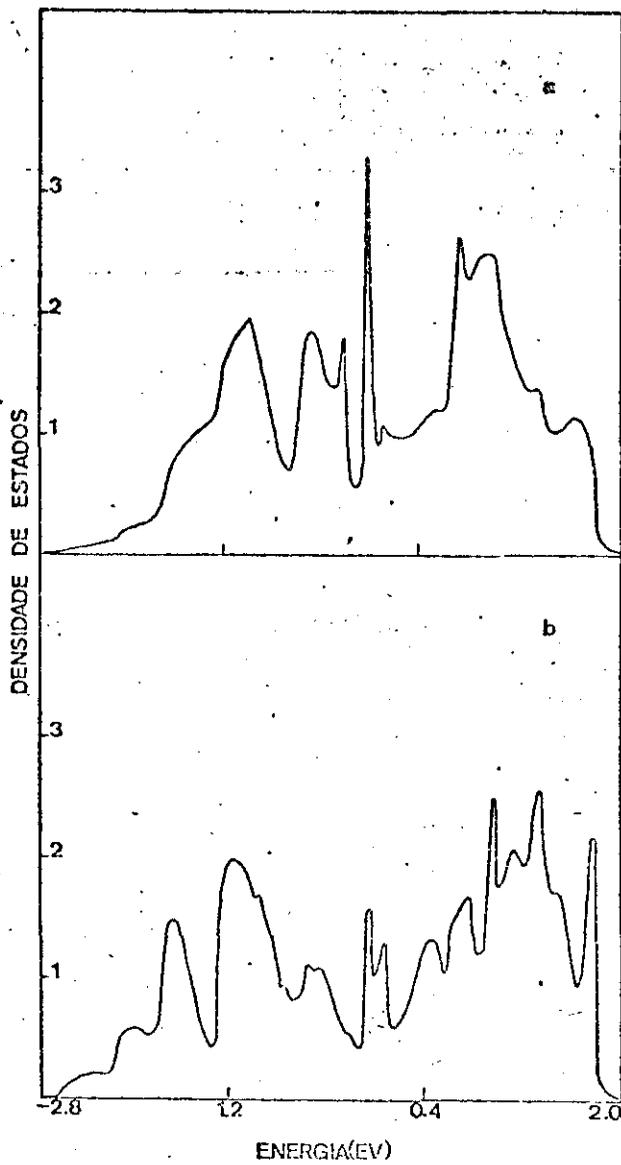


Fig. 4 - Densidade espectral de Estados no ponto  $\Gamma$ , sobre o átomo 3 na

- (a) Primeira Camada
- (b) Segunda Camada
- (c) Terceira Camada
- (d) Quarta Camada
- (e) Camada Interna

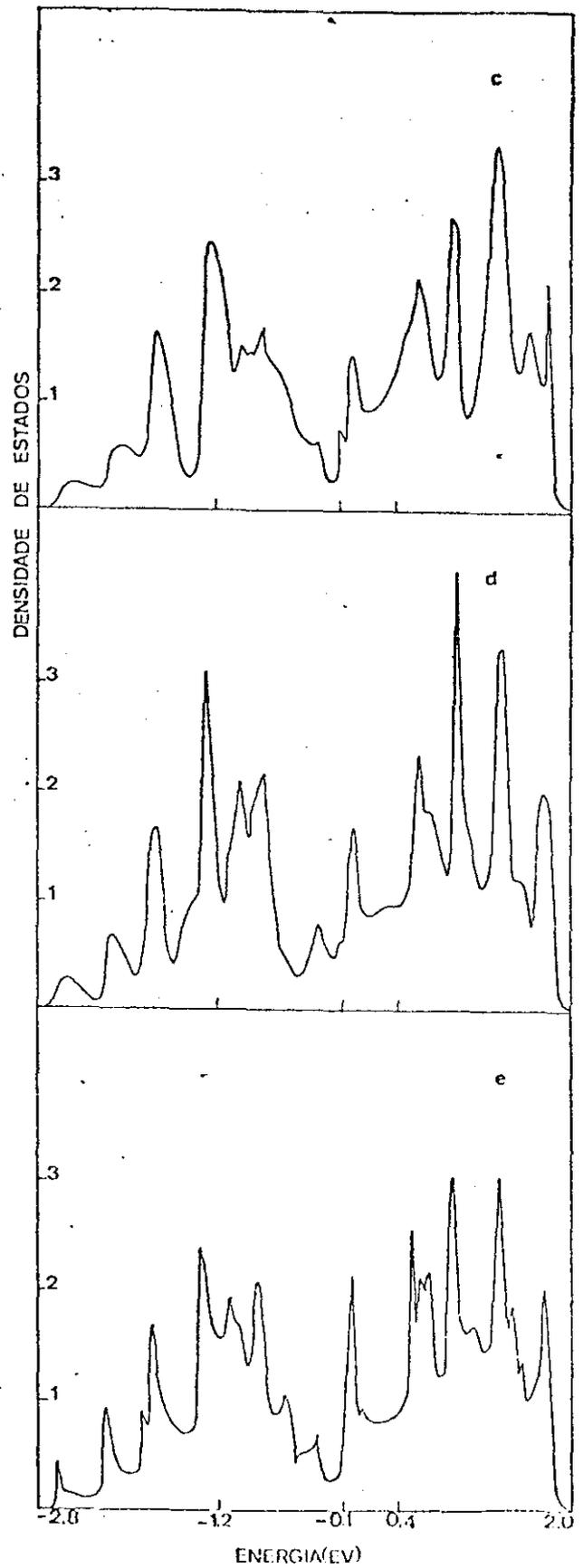
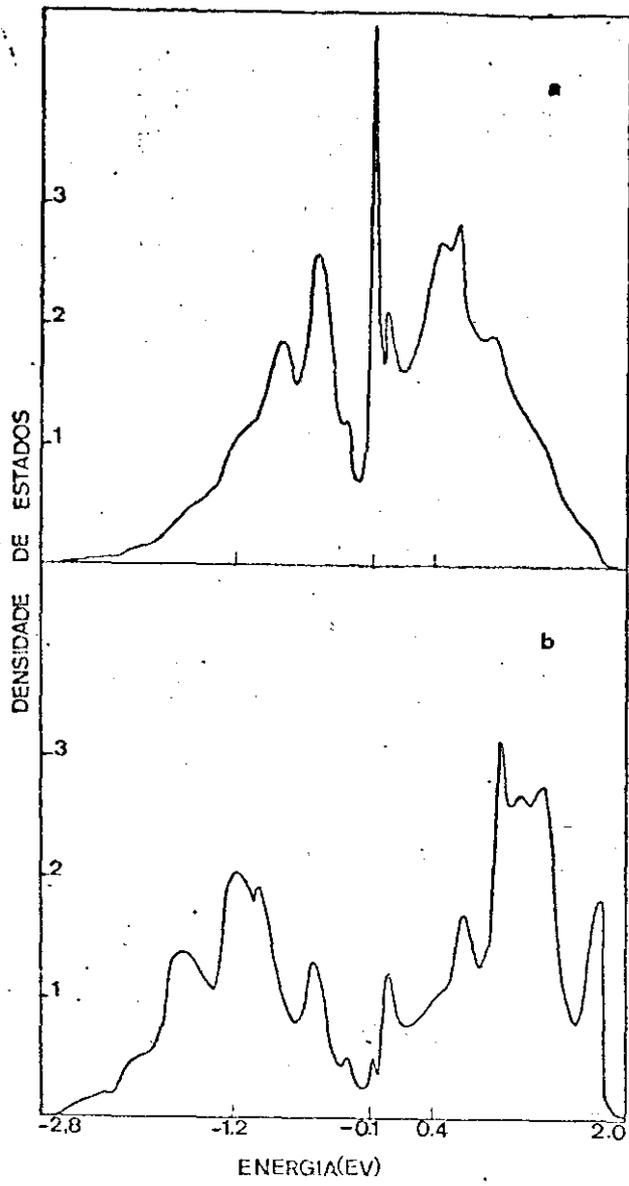


Fig. 5 - Densidade espectral de Estados no ponto  $\Gamma$ , sobre o átomo  $^4\text{Na}$

- (a) Primeira Camada
- (b) Segunda Camada
- (c) Terceira Camada
- (d) Quarta Camada
- (e) Camada Interna

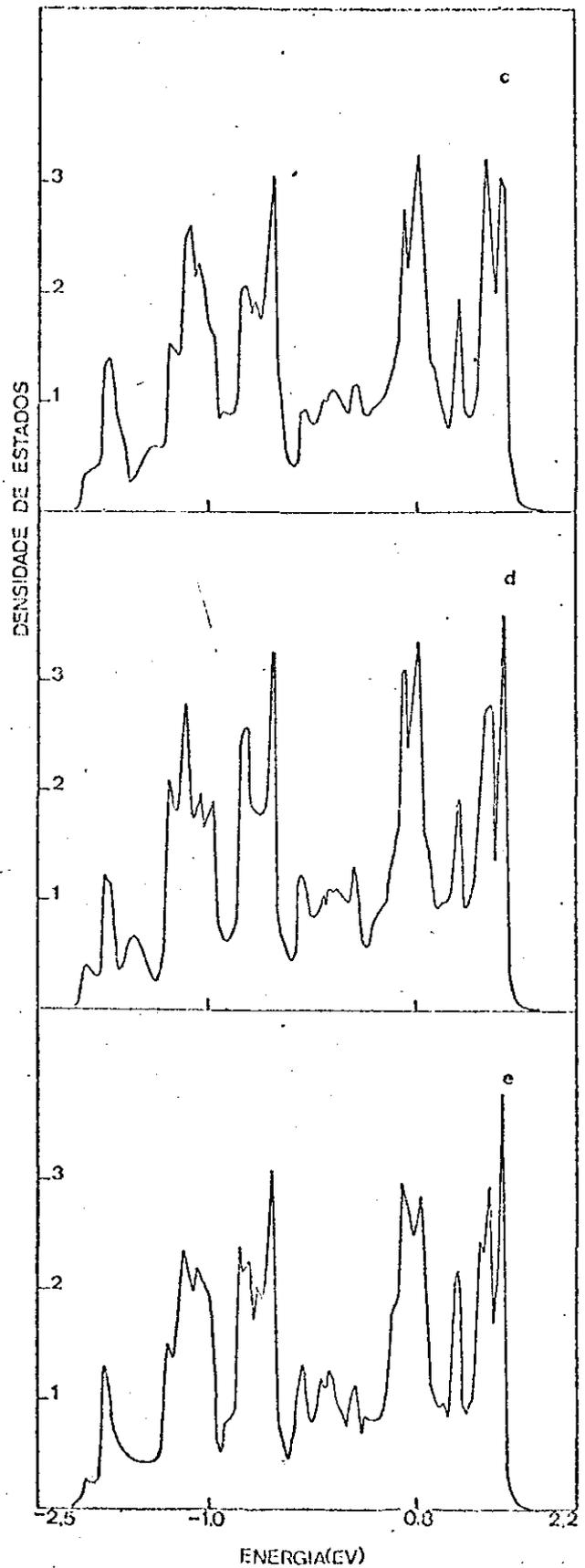
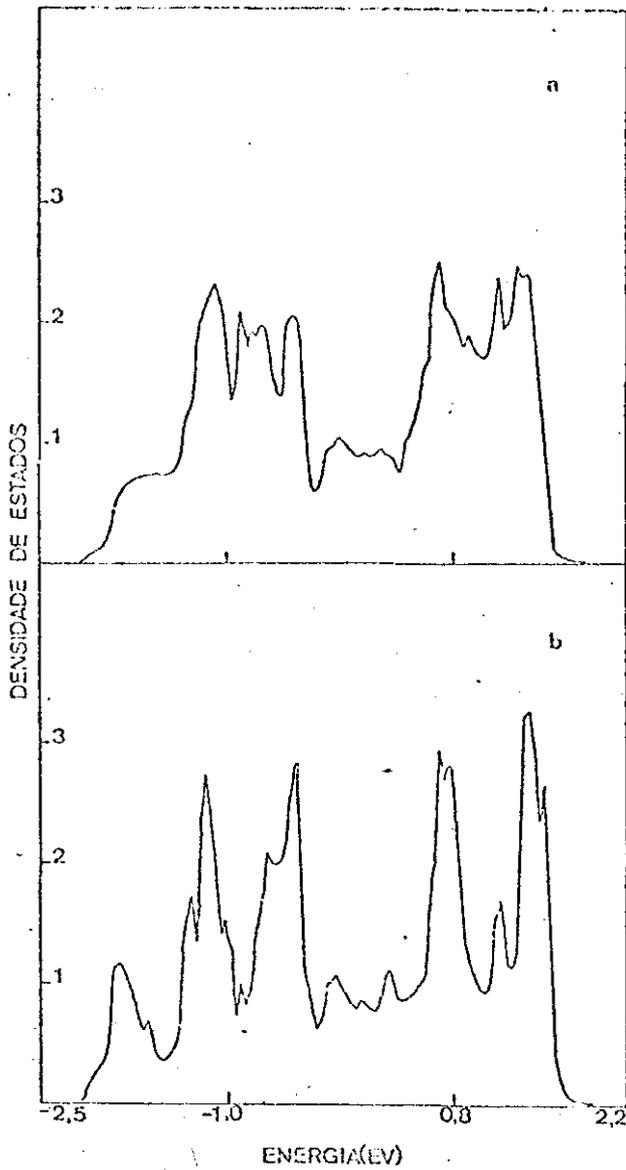


Fig. 6 - Densidade espectral de Estados no ponto P, sobre o átomo 1 na

- (a) Primeira Camada
- (b) Segunda Camada
- (c) Terceira Camada
- (d) Quarta Camada
- (e) Camada Interna

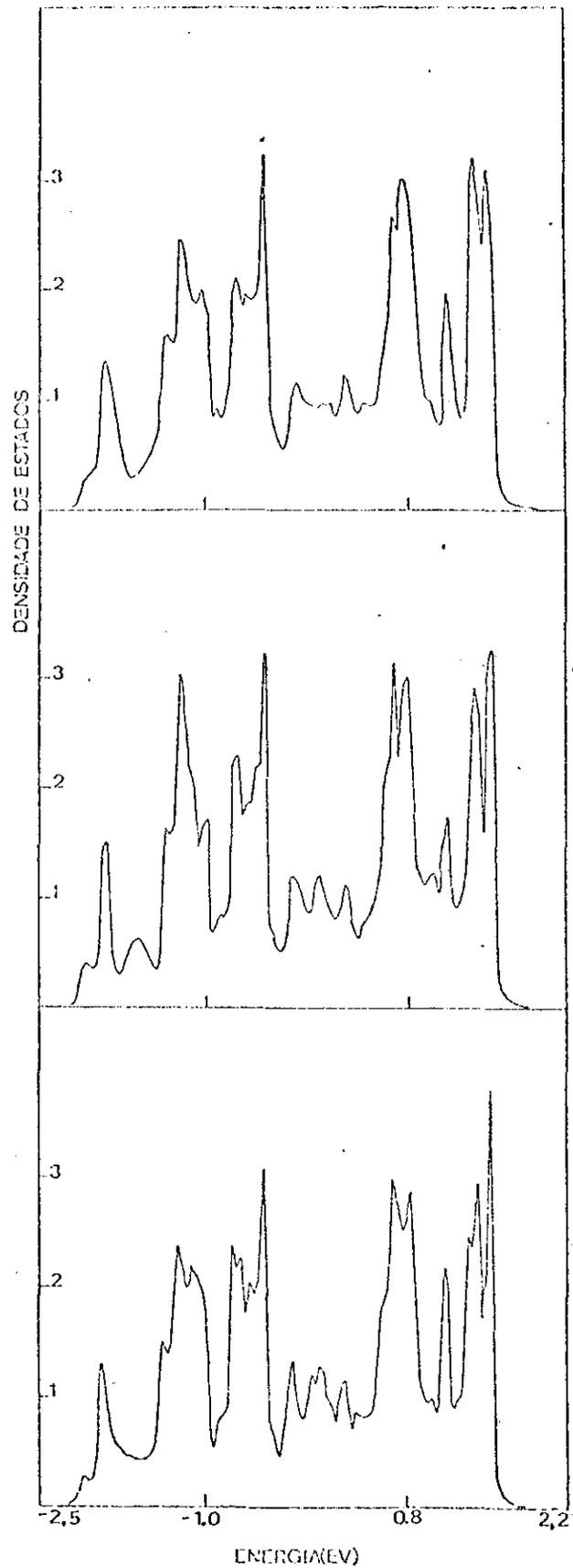
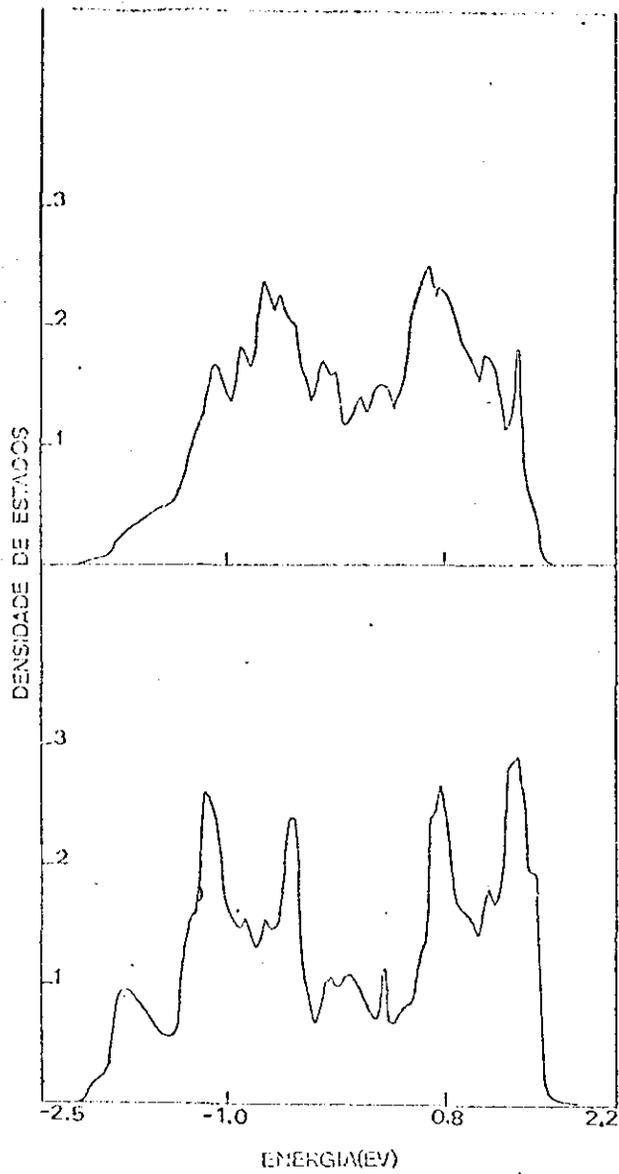


Fig. 7 - Densidade espectral de Estados no ponto P, sobre o átomo 2 na

- (a) Primeira Camada
- (b) Segunda Camada
- (c) Terceira Camada
- (d) Quarta Camada
- (e) Camada Interna

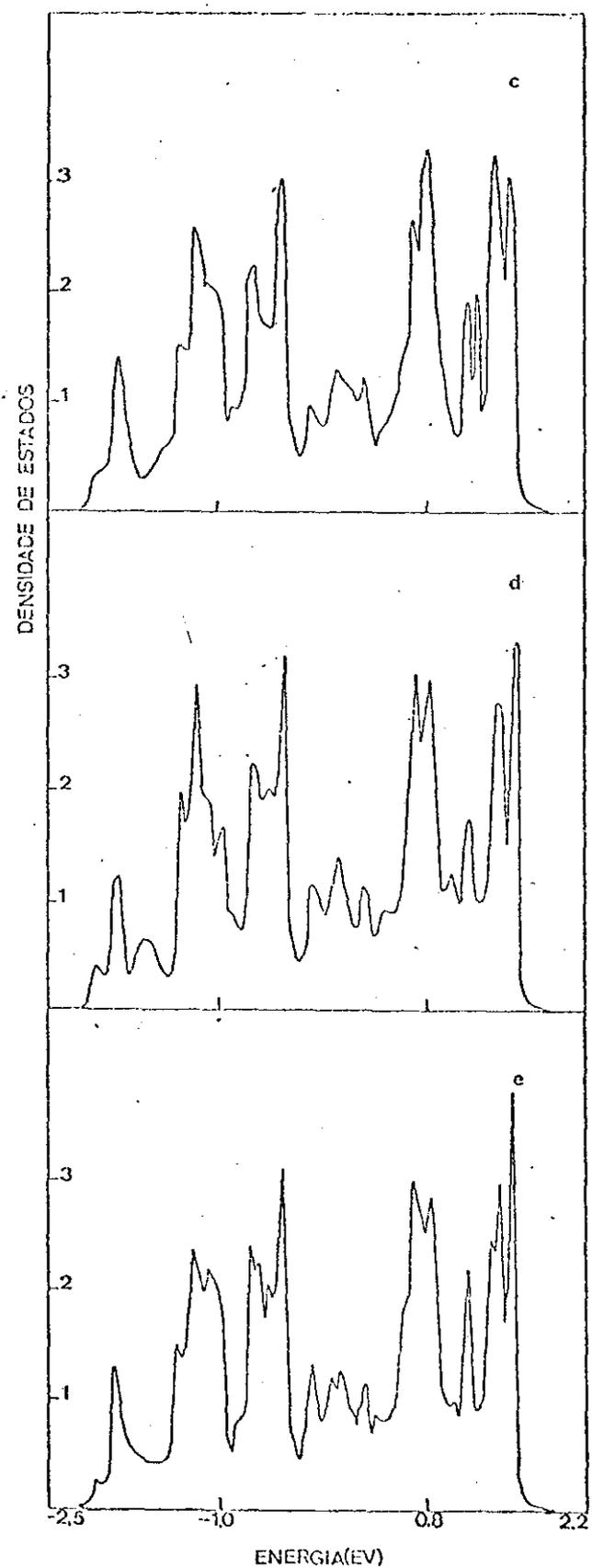
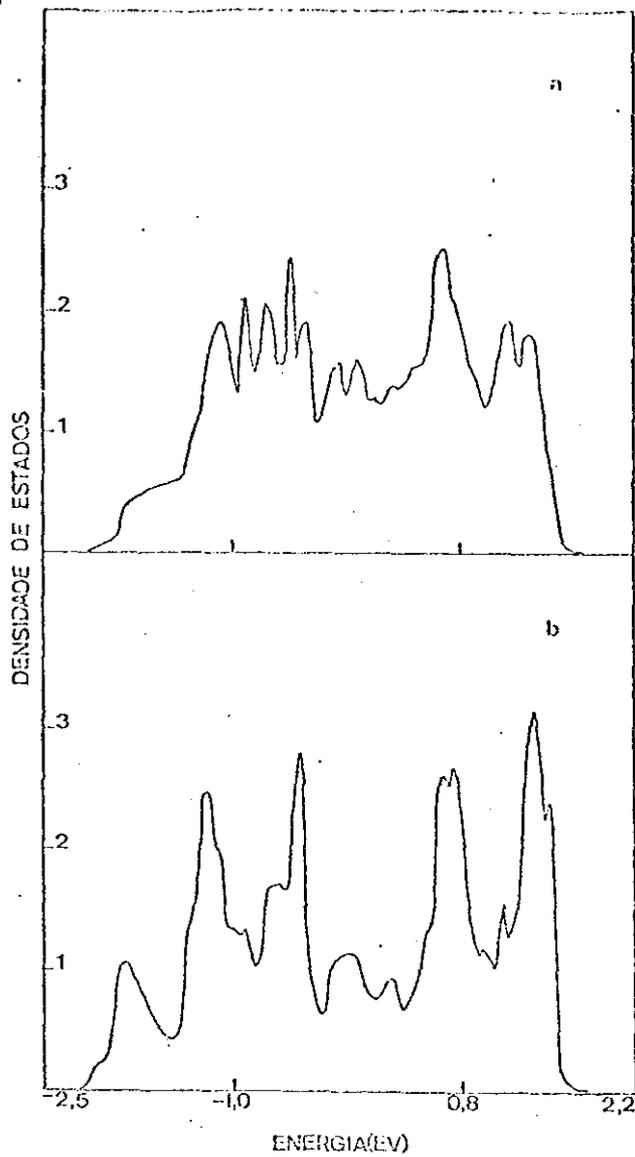


Fig. 8 - Densidade espectral de Estados no ponto P, sobre o átomo 3 na

- (a) Primeira Camada
- (b) Segunda Camada
- (c) Terceira Camada
- (d) Quarta Camada
- (e) Camada Interna

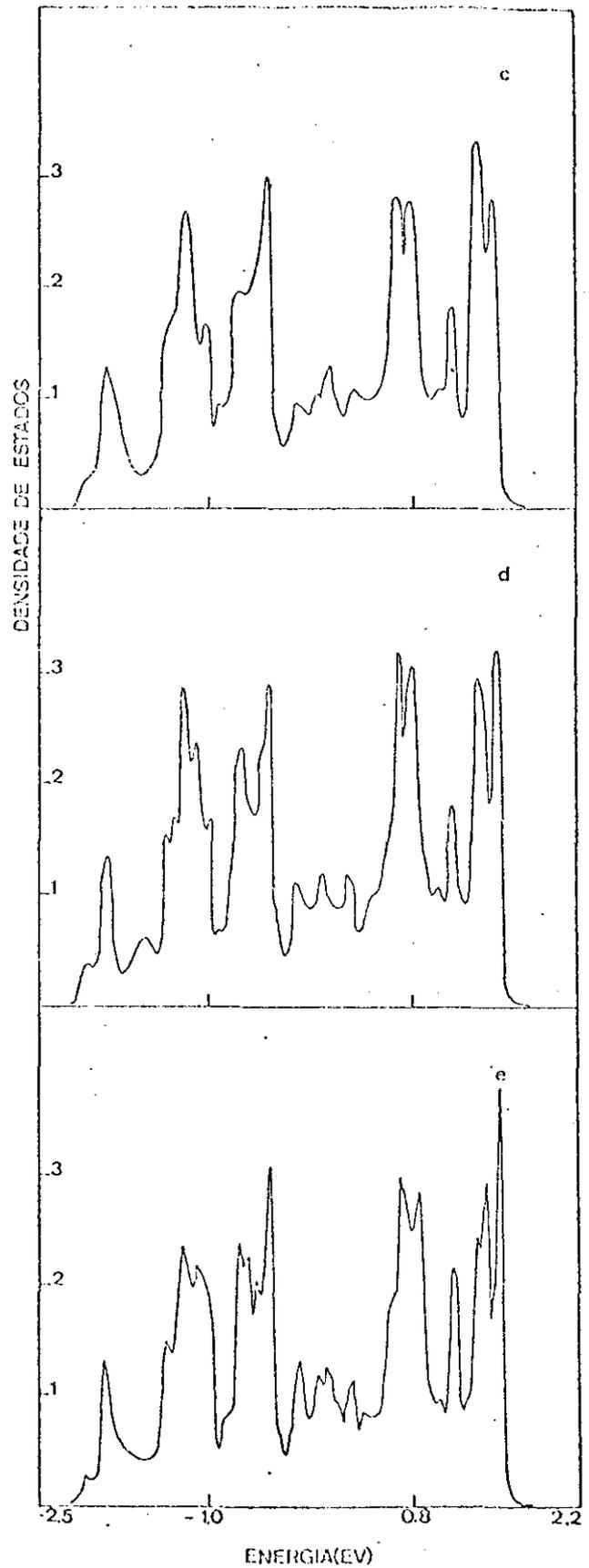
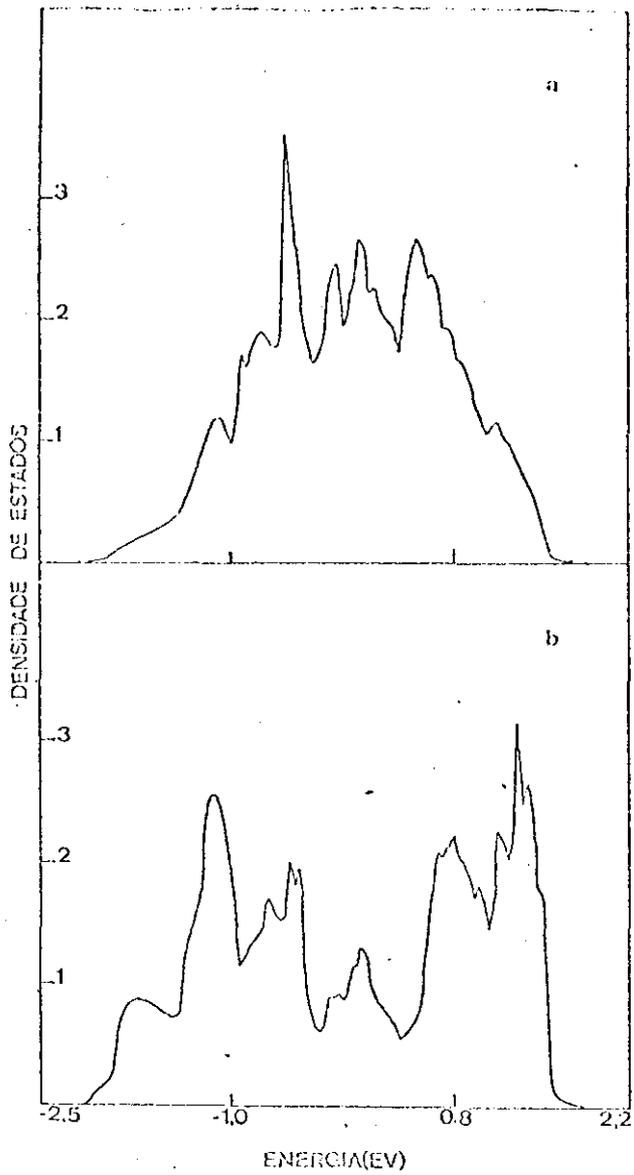


Fig. 9 - Densidade espectral de Estados no ponto P, sobre o átomo 4 na

- (a) Primeira Camada
- (b) Segunda Camada
- (c) Terceira Camada
- (d) Quarta Camada
- (e) Camada Interna

## Apêndice: Parâmetros de Slater-Koster

O cálculo de bandas de um sólido é um processo já bem estabelecido. Existem métodos especiais que determinam com grande precisão os valores de energia em pontos de alta simetria da Zona de Brillouin.

A aproximação de Slater-Koster consiste essencialmente em interpolar esses pontos obtidos por outros métodos, através de um hamiltoniano construído a partir de funções de Bloch do tipo

$$A.1 \quad \psi_{\vec{k}\nu}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}_j} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_j} \psi_{\nu}(\vec{r}-\vec{R}_j)$$

onde  $\psi_{\nu}(\vec{r})$  são funções de Lowdin.

As funções de Lowdin são simplesmente uma combinação linear de orbitais atômicos centrados nos primeiros vizinhos, construídas de modo a que:

$$A.2 \quad \int d^3r \psi_{\nu}^*(\vec{r}-\vec{R}_j) \psi_{\nu}(\vec{r}) = 0$$

onde  $\vec{R}_j$  é o vetor que posiciona os primeiros vizinhos.

Para cada cristal são incluídas um certo número de orbitais, como é sabido do método LCAO.

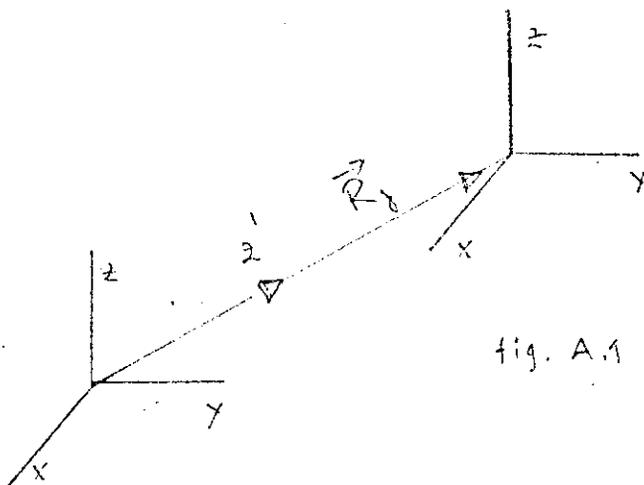
O problema se reduz a resolver uma equação secular em cada ponto da Zona de Brillouin. Nesse cálculo surgem elementos de matriz do Hamiltoniano entre funções de Lowdin de diferentes orbitais centrados em átomos vizinhos:

$$A.3 \quad \int d^3r \psi_{\nu}^*(\vec{r}) \hat{H} \psi_{\mu}(\vec{r}-\vec{R}_j)$$

que são deixados como constantes a determinar.

O cálculo é simplificado ao se considerar que cada função de Lowdin guarda as propriedades de simetria do orbital do qual é derivada e então as integrais (A.3) podem ser expressas em termos de um número menor de parâmetros.

Considere, para ter uma idéia, que as funções  $\psi_{\nu}(\vec{r})$  são orbitais atômicos. As integrais (A.3) contêm orbitais atômicos quantizados em relação a determinado sistema de eixos. Estes orbitais tem a forma  $\psi_{n\ell m}(\vec{r}) = R_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \psi)$  e podem ser expressos em termos de harmônicos esféricos relativos, os eixos ( $\hat{z}'$ ) que liga os dois átomos. (veja fig. A.1).



A expansão tem a forma:

$$\psi_{n\ell m}(\vec{r}) = \sum_{m'} c_{n\ell m}(m') \psi_{n\ell m'}(\vec{r}')$$

Assim sendo as integrais (A.3) assumem a forma

$$A.4 \quad \int \psi_{\ell m}^*(\vec{r}) \hat{H} \psi_{\ell' m'}(\vec{r} - \vec{R}_j) d^3 r = \sum_{m_1} c_{\ell m}^*(m_1) c_{\ell' m'}(m_2) \int \psi_{\ell m_1}^*(\vec{r}') \hat{H} \psi_{\ell' m_2}((\vec{r} - \vec{R}_j)') d^3 r'$$

Dentro de certas aproximações, como considerar que o hamiltoniano e a soma de potenciais atômicos centradas nos pontos da rede, se obtém:

$$\int \psi_{|m|}^*(\vec{r}) \hat{H} \psi_{|m'|}(\vec{r} = \vec{R} + \vec{J}) d^3r = \sum_{|m_1|} X_{mm'}(|m_1|) I_{|m_1|}(|m_1|)$$

onde  $X_{mm'}(|m_1|)$  depende da orientação relativa dos átomos e os parâmetros  $I_{|m_1|}(|m_1|)$  contém a parte radial das integrais (A.4) e são deixados a determinar. O número de parâmetros é, então, reduzido.

As aproximações feitas ao longo desse processo, não são muito influentes nos resultados devido ao caráter de interpolação do método. Assim sendo, pode-se estender o método para as funções de Wannier referidas no capítulo 1, dado que no limite de baixa superposição dos orbitais atômicos as funções de Wannier se aproximam das funções de Löwdin. (15)

As integrais relevantes para o Hamiltoniano eletrônico do Níquel, na aproximação referida no capítulo 1, contém apenas orbitais 3d. Os parâmetros de Slater-Koster são apenas três dados por

$$I_{dd}(0) = -0.567 \text{ eV} \quad I_{dd}(1) = 0.256 \text{ eV} \quad I_{dd}(2) = -0.032 \text{ eV}$$

Algumas dessas integrais são:

$$E_{x_j, x_j} = 3 |l_m^2| I_{dd}(0) + (l^2 + m^2 - 4l^2 m^2) I_{dd}(1) + (n^2 + l^2 m^2) I_{dd}(2)$$

$$E_{x_j, y_j} = 3 |l_m^2 n| I_{dd}(0) + l n (1 - 4m^2) I_{dd}(1) + l n (m^2 - 1) I_{dd}(2)$$

$$E_{y_j, z_j} = \sqrt{3} m n \left[ \frac{l^2}{l} - \frac{1}{\alpha} (l^2 + m^2) \right] I_{dd}(0) + \sqrt{3} m n (l^2 + m^2 - n^2) I_{dd}(1)$$

$$- \frac{1}{3} \sqrt{3} mn(l^2+m^2) I_{dd}(2)$$

onde  $E_{xy,xy}$ , por exemplo, representa uma integral entre dois orbitais 3d cuja simetria é do tipo xy e l,m,n são os cosenos diretores de  $\vec{R}_j$ . As energias estão medidas a partir da energia do nível d.

## REFERÊNCIAS

- (1) Seitz: The Modern Theory of Solids (McGraw-Hill - 1940).
- (2) Somorjai, G.A.: Surface Science Vol. 1, 173 (1974).
- (3) Lang, B. e outros: J. Catal. 27, 405 (1972).
- (4) Somorjai, G.A.: Catal. Rev. 7, 87 (1972).
- (5) Heron, D.L., Haneman, D.: Surf. Sci. 21, 12 (1970).
- (6) Lander, J.J., Morrison, J.: J. Chem. Phys. 33, 729 (1962).
- (7) Mac Rae, A.U., Gobeli, G.W.: J. Appl. Phys. 35, 1629 (1964).
- (8) Bernasek, S.L. e outros: Phys. Rev. Lett. 30, 1202 (1973).
- (9) Bernasek, S.L.; Somorjai, G.A.: J. Chem. Phys. 62, 3149 (1975).
- (10) Baron, K. e outros; Surf. Sci. 41, 45 (1975).
- (11) Tsang, Y.W., Falicov, L.M.: Phys. Rev. B, 12, 2441 (1975).
- (12) Ashcroft-Mermin: Solid State Physics (Holt, Rinehard and Winston, 1976).
- (13) Slater, J.C., Koster, G.F.: Phys. Rev. 94, 1498 (1954).
- (14) Cunnigham, S.L.: Phys. Rev. B 10, 4988 (1974).
- (15) Callaway, J.: Quantum Theory of the Solid State (Academic Press - 1974).
- (16) Heinman, P., Neddermeyr, H.: J. Phys. F: Metal Phys. ?, L257 (1976).
- (17) Eastman, D.E., Demuth, J.E.: Japan J. Appl. Phys. Suppl. 2, Pt. 2, 827 (1974).
- (18) Desjonquères, M.C., Cyrot-Lackman, F.: J. Phys. F: Metal Phys. 5, 1368 (1975).