

# **ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**EFFECTOS ELECTRÓNICOS EN EL CRECIMIENTO DE PELÍCULAS  
ULTRADELGADAS**

**PROYECTO DE TITULACIÓN PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE  
FÍSICO**

**FRANKLIN OMAR ALCO CER CASTILLO**

Frank\_alco@yahoo.com.mx

**Director: Leonardo Basile Ph.D.**

lbasilec@gmail.com

**2011**

## **DECLARACIÓN**

Yo, Franklin Omar Alcocer Castillo, declaro bajo juramento que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentada para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Escuela Politécnica Nacional puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normatividad institucional vigente.

---

**Franklin Omar Alcocer Castillo**

## **CERTIFICACIÓN**

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por Franklin Omar Alcocer Castillo, bajo mi supervisión.

---

**Leonardo Basile Ph.D.**

**DIRECTOR**

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco a Dios por darme la fortaleza para cumplir con las metas propuestas, superando todos los obstáculos de la vida estudiantil.

A mis padres, hermanos y primos por su apoyo y especialmente por su ejemplo de superación.

A mis profesores, que con sus enseñanzas sentaron las bases de mi futuro profesional.

Un agradecimiento especial al Dr. Leonardo Basile por encaminarme a terminar exitosamente este proyecto.

## **DEDICATORIA**

Este trabajo está dedicado a mis padres y hermanos por su fuerza y apoyo incansable y perseverante, que sirvieron para alcanzar las metas trazadas.

## RESUMEN

Con el desarrollo de los microscopios de efecto túnel y de fuerza atómica, se da un inicio en la investigación de la Nanotecnología, porque da la posibilidad de manipular sistemas conformados de átomos. El microscopio de Efecto Túnel (STM) tiene una punta muy pequeña que se acerca a una muestra, esta distancia se ajusta en el orden de los nanómetros, de tal manera que se va escogiendo de átomo en átomo y se lo mueve a la posición deseada. Otro de estos microscopios es el microscopio de Fuerza Atómica (AFM), el cual a diferencia del anterior produce imágenes atómicas de las superficies analizadas, estas superficies no son solo metálicas o semiconductoras sino también aislantes.

En base al conocimiento citado anteriormente, los gobiernos del primer mundo han comenzado a aportar económicamente en el avance de esta tecnología, por ejemplo; para la construcción de circuitos electrónicos se están desarrollando los nanotubos de Carbono. Un nanotubo es una lámina de cristal de grafito, donde los átomos de carbono se disponen en los vértices de los hexágonos de una red con forma de panal de abeja, la lámina se dobla hasta formar un cilindro; al doblar esta lámina toma ciertas direcciones las cuales definen si los nanotubos son metálicos o semiconductores [1].

En el área de la electrónica se están desarrollando microchips a escala nanométrica o atómica, con la consecuencia de la reducción del tamaño de los aparatos, la única desventaja es la dificultad de controlar la temperatura de los microchips debido a su tamaño. Por eso se está tratando de construir semiconductores fotónicos, con la diferencia que no pueden tener circuitos ni cables para conectarlos entre ellos, sino que se ha desarrollado el concepto de cristal fotónico, el cual tiene una periodicidad regular que dispersa la luz coherentemente y cumple con la propiedad de tener una banda prohibida fotónica. Por lo tanto se aplican las mismas propiedades de los electrones en los metales y semiconductores.

Algunos materiales que no son ferromagnéticos en sus dimensiones macroscópicas, pasan a tener un comportamiento típico de materiales ferromagnéticos cuando se encuentran en forma de nanopartículas. Todos los materiales cambian sus propiedades al reducir su tamaño a escala nanométrica, es decir, si un material es conductor a escala visible y si lo cortamos repetidamente hasta que llega al tamaño de unos pocos nanómetros, pasaría a ser aislante; por lo tanto, todos los materia-

les cambian sus propiedades físicas, mecánicas, eléctricas y magnéticas en estos órdenes de magnitud tan pequeña [2].

En la medicina y específicamente en el área de la Biología y gracias a la manipulación de objetos de tamaño nanométrico, actualmente se está tratando de fabricar nanopartículas que son del orden del tamaño de unidades biológicas como los genes, células o virus. Es así que se puede tratar la parte afectada in situ, es decir, que si una persona tiene una célula cancerosa, esta nanopartícula puede ir específicamente hasta este lugar y remover esta afección.

En conclusión, se puede decir que la Nanotecnología es una tecnología en desarrollo, con el avance de la ciencia se están encontrando muchas otras aplicaciones. Además el país o región que tenga el conocimiento necesario y lo utilice en esta rama tendrá éxito no solo científico sino también económico y militar.

Con el objeto de que el lector comprenda fácilmente este trabajo de investigación primeramente explicaré lo que se refiere a redes cristalinas, recíprocas y difracción de Rayos x(Rx), citados en los capítulos 1 y 2. En segundo lugar, para encontrar la densidad electrónica aplicada a una película de Ag en un sustrato de Ge(111), se utiliza el modelo del electrón casi libre.

La densidad electrónica se aplica a los modelos de pozo infinito y finito (asumiendo que la densidad penetra los límites de la película) utilizando la ecuación de la energía para una estructura FCC que a su vez sirve para encontrar los picos de reflectividad.

En el capítulo 3 se desarrollan programas computacionales debido a la dificultad de operar algébricamente las ecuaciones utilizadas en el análisis del crecimiento de la película. En el capítulo 4 se compara los resultados obtenidos con los experimentales. En el capítulo 5 se logra proponer algunas conclusiones y recomendaciones y por último en el Anexo se escriben los programas que describen los diferentes gráficos, los cuales fueron realizados en el lenguaje de programación Matlab.

## ABSTRACT

Nanotechnology research starts with the development of scanning tunneling microscopes and atomic force, because it gives the possibility of manipulating system consisting of atoms. The scanning tunneling microscope (STM) has a very small tip approaches a sample, this distance is set in the order of nanometers, in such a way the atoms are choosing one by one and move to the desired position. The Atomic Force Microscope (AFM) is another one, which produces atomic images of the analyzed surfaces, these surfaces are not only metals or semiconductors but also insulation.

Based on the above understanding, the governments of first world have begun to contribute to the advancement of this technology financially, for example; for the construction of electronic circuits are developing carbon nanotubes. A nanotube is a graphite sheet of glass, where the carbon atoms are arranged in the vertices of the hexagons of a network as a honeycomb. The sheet is folded to form a cylinder, when it is folding this sheet takes certain directions which define whether nanotubes are metallic or semiconductors[1].

In the area of electronics microchips, are being developed at the nanoscale or atomic scale, with the consequence of size reduction of the apparatus, the only disadvantage is the difficulty of controlling the temperature of the microchips because of its size. So photonic semiconductors are trying to build, with the difference they can not have circuits or wires to connect them, but the concept of photonic crystals has developed, which has a regular periodicity that scatter the light coherently, performing the property of having a photonic band gap. So the same properties of electrons in metal and semiconductors are applied.

Some materials are not ferromagnetic in their macroscopic dimensions. They get to be it, when the materials are in form of nanoparticles. All materials change their properties by reducing its size at nanometer scale, that is to say, whether a material is conductive at visible scale and it is cut repeatedly until the material reaches the size a few nanometers, it would become insulating. Therefore, all materials change their physical, mechanical, electrical and magnetic properties in these orders of too small magnitude[2].

In medicine and specifically in the area of biology and thanks to the manipulation of nanometer sized objects, is currently trying to build nanoparticles which are of the order of biological units as genes, cells or viruses. So the affected part can be



treated in situ that is to say if a person has a cancerous cell, the nanoparticle can go to this place and remove this affection specifically.

In conclusion, nanotechnology is a technology in development. With the advancement of science many other applications are found. The country or region which has the knowledge be succesful not only scientist but also economic and military.

In order to readers understand this research work easily, first is will explain about the crystal lattices, the reciprocal lattices and X-ray(Rx) diffraction, mentioned in chapter one and two.

Secondly, the free electron model is used to find the electron density applied to Ag film en Ge substrate(111). The electronic density is applied to an infinite well and then to a finite well(assuming the finite one penetrate the limits of the film) using the energy equation for a FCC structure, which is used to find the peak of reflectivity.

In chapter 3, computer programs are developed due to the difficulty algebraically develop the equations used in analyzing the growth of the film. In chapter 4 the obtained results are compared with experimental results. In Chapter 5 some conclusions and recommendations are proposed and finally in Anexo the programs that describe the different graphics(which were performed in the Matlab programming language) are written.

# Índice

<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>9</b>
1.1. Películas Delgadas . . . . .	9
1.2. Red Cristalina . . . . .	13
1.3. La red recíproca . . . . .	18
<b>2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X</b>	<b>20</b>
2.1. Teoría de la dispersión: . . . . .	22
2.2. Difracción Superficial . . . . .	29
2.3. Barras de Cristal Truncado (CTR) . . . . .	33
<b>3. DENSIDAD DE ELECTRONES</b>	<b>38</b>
3.1. Densidad electrónica considerando un pozo infinito . . . . .	50
3.2. Densidad electrónica considerando un pozo finito . . . . .	52
3.2.1. Cambio de la posición de las capas atómicas como función de la derivada de la densidad electrónica . . . . .	53
3.3. Sistema Ag-Ge(111) . . . . .	56
3.3.1. Programas computacionales . . . . .	67
3.3.2. Densidad electrónica para un pozo infinito . . . . .	68
3.3.3. Densidad electrónica para un pozo finito. . . . .	70
3.3.4. Densidad de carga y su derivada y variación del espesor entre capas . . . . .	72
3.4. Picos de Reflectividad . . . . .	75
<b>4. COMPARACIÓN DE RESULTADOS</b>	<b>80</b>
<b>5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b>	<b>82</b>
<b>A. Códigos de programación</b>	<b>84</b>

## Índice de figuras

1.	Modelos de crecimiento de películas delgadas. . . . .	10
2.	Procesos atómicos responsables del crecimiento de películas delgadas [14]. . . . .	11
3.	Película delgada en un sustrato. . . . .	12
4.	Red bidimensional $\vec{a}_1$ y $\vec{a}_2$ son vectores de traslación primitivos. . . . .	13
5.	Red primitiva a . . . . .	14
6.	Red primitiva b . . . . .	14
7.	Celdas primitiva y convencional. . . . .	14
8.	Red cúbica simple y sus vectores base $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ . . . . .	15
9.	Red cúbica centrada en el cuerpo con sus vectores primitivos $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ . . . . .	15
10.	Red cúbica centrada en las caras. . . . .	16
11.	Se traza líneas uniendo los primeros vecinos a cierto átomo de red, luego se bisec- ta estas líneas y se forma la figura mostrada. . . . .	17
12.	Sincrotrón de tercera generación. Tomada de [23]. . . . .	22
13.	Reflexión de Bragg con vectores de onda incidente $\vec{K}$ y reflejado $\vec{K}'$ . . . . .	24
14.	Espaciamiento entre los planos de una red cristalina periódica. . . . .	27
15.	Valores de $S_i$ para $n = 5$ y $n = 10$ [36]. . . . .	30
16.	Enlaces libres ( <i>colgantes</i> ) de la superficie (111) de una estructura tipo diamante [33] [36] . . . . .	31
17.	Representación de una estructura bidimensional como una red de varillas [4] [23]. . . . .	32
18.	Vista de un mismo cristal antes y después de ser cortado. También se puede obser- var su red recíproca. Cuando el cristal es cortado, en su red recíproca se pueden ver los haces de dispersión a lo largo del eje perpendicular al plano. Tales haces son los CTR. Tomada de ref. [4]. . . . .	34
19.	Barras de cristal truncado de una superficie plana con una capa superior, el des- plazamiento de la capa superior por un valor diferente de la constante de red del volumen es dado por $z_o$ [15]. . . . .	35
20.	La línea entrecortada pertenece a la intensidad del sustrato y la línea sólida a la intensidad conjunta del sustrato y la película [4]. . . . .	37
21.	Estructura de bandas de la Ag. Como se ve solo la banda sp cruza el nivel de Fermi excepto en la dirección [111] que corresponde a una banda prohibida. La figura 20b es una vista ampliada del área resaltada por la circunferencia. La energía y la energía de enlace tienen signos opuestos. Tomada de [25]. . . . .	39

22.	a) Densidad de probabilidad para $n = 1, 2$ y 3 estados cuánticos. En la izquierda las líneas verticales indican los límites de Ag-Au y en la derecha los límites Ag-vacío y Ag-Au. Figura tomada de la referencia [25]. b) se observa el límite de penetración de la exponencial de la Ag en el vacío. . . . .	40
23.	Forma típica de la curva de densidad frente al espesor de una película. a) considerando un pozo cuántico infinito, b) pozo cuántico finito . . . . .	41
24.	Se pueden observar las diferencias entre los modelos de electrón libre y casi libre con sus bandas prohibidas con intervalos de $\pi/a$ [25] . . . . .	43
25.	La superficie de Fermi de varios elementos químicos es muy diferente a la esfera exacta del modelo de electrones libres. Figura tomada de [28] . . . . .	45
26.	Los electrones encerrados en un pozo cuántico es el origen de que los estados permitidos de la esfera de Fermi se transformen en un conjunto de subbandas. Figura tomada de [23]. . . . .	47
27.	a) Densidad de carga para un pozo cuántico infinito con $N = 6$ capas atómicas para una película de Pb en un sustrato de Si [29]. . . . .	50
28.	Esquema de un pozo de potencial finito, donde los valores $\Delta_0$ y $\Delta_S$ indican la penetración de la densidad de carga en las interfases película vacío y película sustrato. $d$ es el espacio entre capas atómicas y $D$ es el espesor del pozo cuántico [29]. . . . .	52
29.	Densidad de carga para un pozo cuántico finito con $N = 6$ capas atómicas para una película de Pb en un sustrato de Si. Los valores de $\Delta_S$ y $\Delta_0$ son tomados de valores experimentales [29]. . . . .	53
30.	Densidad de carga y su primera derivada para una película de Pb(111). Las líneas verticales sirven de referencia para observar como se han desplazado las capas atómicas de sus valores originales [32]. . . . .	58
31.	Variación del espesor promedio entre capas para una película de Pb. Se pueden observar las mínimas expansiones y contracciones en el espacio entre capas, por eso se considera que es constante [31]. . . . .	59
32.	a) Red hexagonal del Ge en donde se muestra su estructura bicapas. b) Se representa el plano(111) de una red fcc tipo diamante. Los vectores $a_1, a_2, a_3$ están en términos del sistema de coordenadas cúbicas y representan la red superficial hexagonal del Germanio. Figuras tomadas de [23]. . . . .	61
33.	Se puede observar la Intesidad de los CTR del Germanio, la cual disminuye entre los picos de Bragg [14]. . . . .	64
34.	a) Red FCC con parámetro de red recíproca $\vec{a}^* = \frac{4\pi}{a}$ , b) Esfera de Fermi para la Ag. La estructura particular en forma de cuellos es la banda prohibida de energía en la dirección (111). Figura tomada de [28] . . . . .	66

35.	Densidad de carga en función del espesor de la película de Plata considerando un pozo infinito. . . . .	68
36.	Densidad de carga para la Ag(111) en un pozo finito. . . . .	70
37.	Densidad de carga de la Ag(111) y su primera derivada. Se puede observar claramente como las capas se han desplazado de sus posiciones originales . . . . .	72
38.	Variación en porcentaje de la distancia entre capas de la película frente al espesor de la misma. . . . .	73
39.	a) Reflectividad logarítmica en función del momento perpendicular para el sustrato de Ge(111). b) Reflectividad logarítmica en función del momento perpendicular para el sustrato de Ge(111) y para la película de Ag dado por las ecuaciones 54, 57 y 58. . . . .	76
40.	a) La Ag tiene una estructura de islas con espesores diferentes. Su tamaño se ha exagerado para poder indicar su crecimiento, en realidad el cristal es infinito en relación a las dimensiones de la película. b) Película cubriendo el 100% del área del sustrato de Ge y que no representa la realidad, ya que el crecimiento es en forma de islas. . . . .	78
41.	Representación de una vista superior de la figura 40 a. . . . .	78
42.	Ocupación con espesor dominante de islas de 8 capas. . . . .	79
43.	a) Curvas de reflectividad experimentales para diferentes espesores de la Ag. b) Porcentaje de ocupación para espesores diferentes de la película de Ag.Figura tomada de [23]. . . . .	81

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. Películas Delgadas

Hay que empezar diciendo que las propiedades de la materia como ópticas, eléctricas o magnéticas tienen ciertas longitudes de onda características, entonces se hizo la pregunta ¿Qué pasaría si se construye materiales a escala atómica y de dimensiones menores que la longitud de onda de las propiedades físicas de la misma materia?. El material construido debe tener al menos la escala nanométrica en una dimensión; al ser de esta escala, el objeto debe tener propiedades muy diferentes que a escala macroscópica. Cuando un material tiene dimensiones comparables con el recorrido libre medio de los electrones, no se cumple la ley de Ohm. El oro que en tamaño macroscópico casi no reacciona con ningún elemento químico, a nivel nanométrico es un gran reactivo, ya que oxida algunos compuestos [6].

Cuando los electrones están encerrados en una región pequeña del espacio, sus estados accesibles están cuantizados. Estos estados discretos son conocidos como estados de pozo cuántico y la distancia entre estos estados depende de la zona espacial en que estén confinados. Como el estado fundamental de un sistema físico es función de la densidad electrónica y ésta cambia abruptamente cada vez que una banda nueva de estados de pozo cuántico cruza el nivel de Fermi, entonces hay una gran cantidad de propiedades que dependerán del tamaño, como son los llamados efectos de tamaño cuántico. Los estados de pozo cuántico son responsables de muchas propiedades, las cuales están en relación con la mitad de la longitud de onda de Fermi. Una partícula cargada tiene asociada una onda material, la cual cuando está encerrada en un pozo de potencial, está limitada por las paredes y la onda resultante, es el resultado de la contribución de dos ondas opuestas, dando lugar a ondas estacionarias. Los tamaños de estas ondas están relacionados a la distancia entre las paredes del pozo por la mitad de sus longitudes de onda y en un volumen por las mitades de las longitudes de onda de Fermi [7].

Ya existe evidencia experimental de oscilaciones cuánticas que varían con el espesor en muchas propiedades físicas de películas ultradelgadas, como la resistividad eléctrica, el acoplamiento magnético oscilatorio y la magnetorresistencia gigante asociada, el coeficiente Hall, las distancias interplanares o la temperatura de transición superconductora.

El crecimiento de películas delgadas es descrito por minimización de la energía

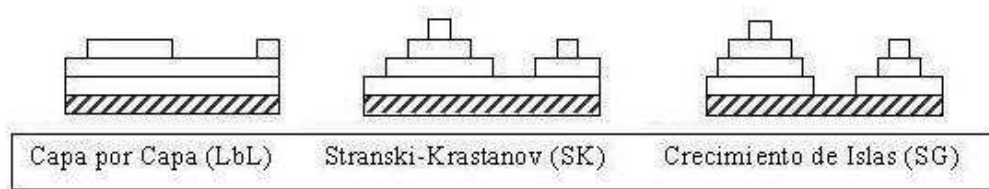


Figura 1: Modelos de crecimiento de películas delgadas.

libre superficial de las capas superior  $\gamma_{sup}$ , del sustrato  $\gamma_{sus}$  y de la energía libre de la interface  $\gamma_{inter}$ , lo cual está descrito por:  $\Delta\gamma = \gamma_{sus} - \gamma_{sup} - \gamma_{inter}$ . Esta descripción permite el crecimiento de películas de tres maneras diferentes detalladas a continuación:

Si  $\Delta\gamma > 0$ , el crecimiento capa por capa o crecimiento Frank-van der Merwe es obtenido. Este crecimiento describe la terminación total de una capa antes que otra crezca encima de esta.

Si  $\Delta\gamma < 0$ , el crecimiento se produce en forma tridimensional con la formación de islas, es llamado también crecimiento Volmer-Weber.

El tercer modo de crecimiento consta de la formación de capas y después de terminada esta, se forman islas tridimensionales, también es llamado crecimiento Stranski-Krastanov. Entre la capa superior y el sustrato se producen tensiones, de tal manera que después de formarse un crecimiento de capa por capa, se produce una reducción de la energía de la interface, por lo tanto el siguiente modo de crecimiento será de formación de islas. Las tres formas de crecimiento se muestra en la figura 1.

La aproximación termodinámica puede explicar la existencia de las tres formas de crecimiento pero es una aproximación pequeña en el crecimiento del cristal. Para cristales reales predice efectos errados, es decir, a veces predice crecimiento capa por capa cuando en el experimento otros efectos son visibles. Los procesos atómicos responsables en el crecimiento de las películas se muestran en la figura 2 [6].

Después de la deposición (a) Los átomos se pueden difundir sobre la superficie, (b) nucleación de islas, (c) ser capturados por las islas, (d) ser distanciados de las islas, (e) difusión a lo largo de los fillos de las islas, (f) saltar sobre el filo de las islas, (g) Nucleación de islas encima de islas ya existentes, (h) Dimers e islas más grandes se pueden difundir. (i) Átomos vecinos pueden cambiar sus posiciones. (j)

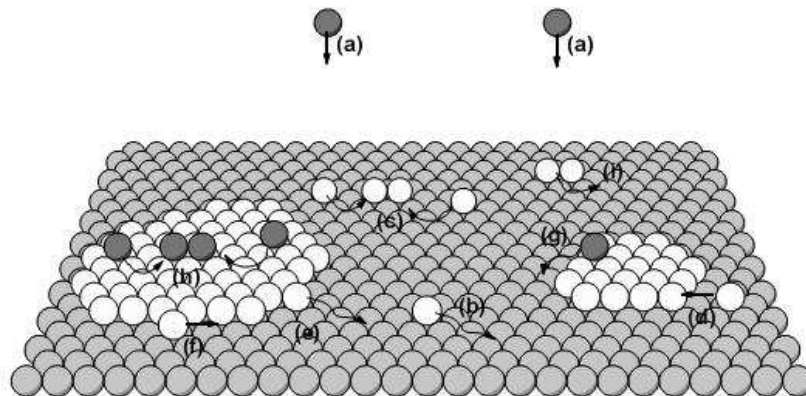


Figura 2: Procesos atómicos responsables del crecimiento de películas delgadas [14].

También se pueden intercambiar átomos de la superficie con los del sustrato.

Para preparar películas ultradelgadas de distinto espesor atómico de un cierto material sobre un sustrato, se debe tener condiciones controladas de Ultra Alto Vacío (UAV), en las que sólo se expone la muestra a aquellas moléculas que uno desee, es así que podemos obtener crecimiento de películas en sustratos de acuerdo con los tres tipos de modelos, pero este crecimiento depende de la superficie y de la energía de la interface sustrato-película [6].

En la fabricación hay algunos procesos entre ellos está depositar vapor. En este proceso la película delgada se condensa en fase sólida directamente del vapor. El proceso de vacío o de evaporación térmica es el más usado por su simplicidad pero es el que tiene mayor cantidad de fallas en la microestructura de las películas. En este proceso las moléculas viajan en línea recta desde la fuente hasta el sustrato donde se condensan y forman la película.

En el proceso de erosión catódica (sputtering) el vapor es producido por bombardear un blanco con partículas energéticas principalmente iones, por lo tanto los átomos y moléculas son expulsados de ahí. Estas partículas tienen mucha más energía que las partículas expulsadas del proceso de evaporación térmica es así que tienen una mayor influencia en la condensación y formación de las películas [6].

Existe otro proceso alternativo al de deposición física del vapor, como es el de deposición química el cual se produce por medio de inducción eléctrica de plasma.



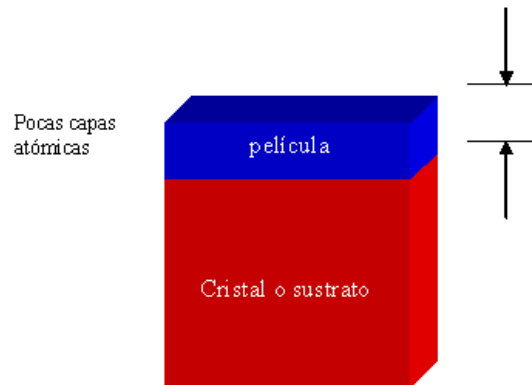


Figura 3: Película delgada en un sustrato.

Este vapor químico es útil en la deposición de películas orgánicas poliméricas y se puede decir que está más adelante de las capacidades del vapor físico visto anteriormente.

El crecimiento epitaxial por haces moleculares o Molecular Beam Epitaxy (MBE), describe el crecimiento epitaxial de láminas delgadas de semiconductores compuestos mediante la reacción de haces moleculares térmicos de los elementos constituyentes con la superficie de un sustrato cristalino, mantenido a temperatura adecuada y en condiciones de ultravacío.

Este método consiste en la evaporación de fuentes sólidas de manera que se produzcan haces moleculares y se dirijan sobre un sustrato caliente sobre el cual se deposita el material. Esta técnica siempre se usa en el crecimiento de estructuras de semiconductores por la gran perfección cristalina que alcanza. Los haces moleculares inciden sobre un sustrato y diversas reacciones químicas ocasionan la deposición de monocapas sucesivas. Mediante el adecuado control de las especies químicas de los haces se puede variar la composición de las capas epitaxiales. Esta técnica, se ha de realizar en condiciones de ultravacío, ya que cualquier impureza dañaría la capa. Los materiales epitaxiales tienen que ser de gran pureza. Con este método los espesores son de mucha precisión.

En la figura 3, se muestra un ejemplo de una película delgada de una capa atómica depositada en un sustrato.

A continuación se explica rápidamente las redes cristalinas y recíprocas

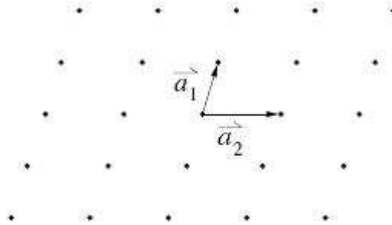


Figura 4: Red bidimensional  $\vec{a}_1$  y  $\vec{a}_2$  son vectores de traslación primitivos.

## 1.2. Red Cristalina

### Red de Bravais

Una red de Bravais está definida de la siguiente manera:

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 = n_i \vec{a}_i \quad (1)$$

con  $i = 1, 2, 3, \dots, n$

Los vectores  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  y  $\vec{a}_3$  son vectores primitivos debido a que una traslación de ellos en cualquier dirección forman una celda unitaria primitiva", se dice unitaria primitiva porque el área mínima o volumen mínimo en el caso de tres dimensiones es un mínimo.

Parecería que es más favorable usar siempre la celda unitaria primitiva pero a veces es mejor utilizar una celda no primitiva debido a que es más fácil ver la estructura, entonces la celda unitaria más usada es conocida como *celda unitaria convencional*.

### Definiendo la Celda Primitiva

Es el volumen tal que trasladado con todos los vectores de la red de Bravais llena todo el espacio sin traslaparse ni dejar vacíos, la celda primitiva contiene un solo punto de la red. Para toda red primitiva hay siempre un punto de red (punto de red es el número de átomos que se distribuyen para un cierto número de celdas). Por ejemplo si una red cúbica tiene puntos de red en cada uno de sus vértices y un punto de red en el centro de sus caras, entonces cada uno de los vértices de sus esquinas se compartirá con ocho redes y los puntos de las caras se compartirá con dos celdas cada uno de manera que el número de puntos totales en la celda es:

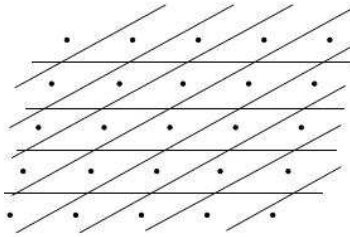


Figura 5: Red primitiva a

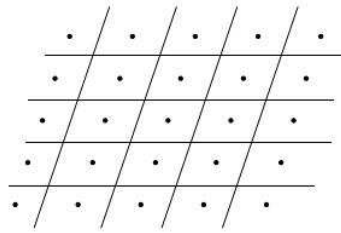


Figura 6: Red primitiva b

$8\frac{1}{8} + 6\frac{1}{2} = 4$ . Entonces la celda primitiva es la que contiene el menor número de puntos de red y no existe base que contenga un número menor.

Las figuras 5 y 6 indican una celda primitiva para la misma red

### Celda Convencional

Es un volumen tal que llena todo el espacio sin traslaparse al ser trasladado a través de algún subconjunto de vectores de la red de Bravais. En general la celda convencional es elegida de mayor tamaño que la celda primitiva y poseyendo las simetrías de la estructura. Como dijimos anteriormente la celda convencional es la celda unitaria convencional.

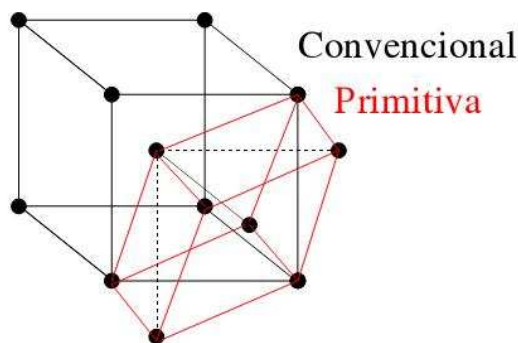


Figura 7: Celdas primitiva y convencional.

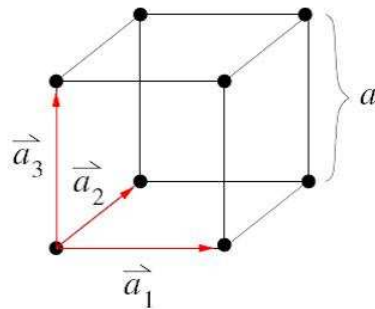


Figura 8: Red cúbica simple y sus vectores base  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$

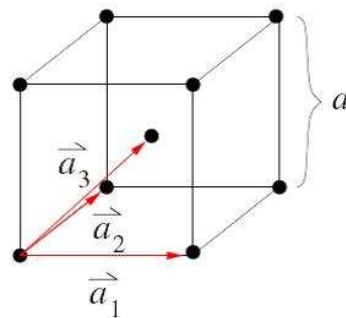


Figura 9: Red cúbica centrada en el cuerpo con sus vectores primitivos  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$

## Redes cúbicas

### Red cúbica simple (c.s.)

Los vectores primitivos son:

$$a_1 = \vec{a}_x; \quad a_2 = \vec{a}_y; \quad a_3 = \vec{a}_z \quad (2)$$

donde  $\vec{a}$  es el parámetro de la red cúbica

### Red cúbica centrada en el cuerpo (bcc)

Red b.c.c. con sus vectores primitivos:

$$\vec{a}_1 = a_x \vec{i} \quad \vec{a}_2 = a_y \vec{j} \quad \vec{a}_3 = \frac{a}{2} (\vec{i} + \vec{j} + \vec{k}) \quad (3)$$

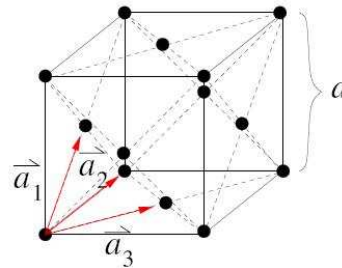


Figura 10: Red cúbica centrada en las caras.

### Red cúbica centrada en las caras(fcc)

Sus vectores primitivos son:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2} (\vec{j} + \vec{k}) \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2} (\vec{i} + \vec{k}) \quad \vec{a}_3 = \frac{a}{2} (\vec{i} + \vec{j}) \quad (4)$$

### La celda de Wigner Seitz.

De acuerdo a la figura 11. En cada punto medio de las líneas entrecortadas, se traza una perpendicular, al ir intersecando estas perpendiculares se forma la red de Wigner Seitz. En el espacio recíproco, esta red indica la primera zona de Brillouin, en esta zona se cumplen las primeras reflexiones de Bragg en el rango entre  $-\pi/a$  hasta  $\pi/a$ .

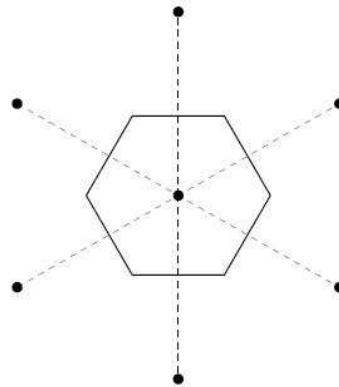


Figura 11: Se traza líneas uniendo los primeros vecinos a cierto átomo de red, luego se bisecta estas líneas y se forma la figura mostrada.

### Índices de Miller

Todo cristal está compuesto por planos consecutivos distribuidos periódicamente, estos planos tienen cierta orientación y están separados entre ellos por una distancia  $d$ . Esta orientación y separación está determinada por tres parámetros que indican el ángulo que forma cierto plano con los ejes del cristal, estos parámetros se conocen como *Índices de Miller*<sup>1</sup>.

Para obtener estos índices se siguen los siguientes pasos:

1. Hay que encontrar las intersecciones  $x$ ,  $y$ ,  $z$  del plano con los ejes cristalográficos.
2. Hallar las relaciones entre las intersecciones y los parámetros de la red:  $x/a_1, y/a_2, z/a_3$ .
3. Encontrar el recíproco de estas relaciones, se toma el mínimo común denominador  $(xyz)$ , luego se multiplica por este mismo al conjunto  $a_1/x, a_2/y, a_3/z$
4. Entonces  $(xyz) * a_1/x, (xyz) * a_2/y, (xyz) * a_3/z$  con lo cual tenemos:  $(a_1yz a_2xz a_3xy) = (hkl)$  los índices de Miller.

<sup>1</sup>Toda la información de redes cristalinas cúbicas y recíprocas se obtuvo en los libros base de Kittel y Ashcroft

### 1.3. La red recíproca

Si  $\vec{R} = \sum_i n_i \vec{a}_i$  es una red de Bravais

Entonces todos los vectores  $K$  que satisfagan:  $e^{i\vec{k}\vec{R}} = 1$  forman también una red de Bravais, llamada Recíproca.

Los vectores de red recíproca se encuentran de la siguiente forma:

$$\vec{b}_i = 2\pi \frac{\vec{a}_j \vec{a}_k}{\vec{a}_i \cdot (\vec{a}_j \times \vec{a}_k)} \quad (5)$$

los cuales satisfacen la condición  $b_m a_n = 2\pi \delta_{mn}$

Entonces todo vector  $\vec{K}$  que pertenece a la red recíproca es igual a  $\vec{K} = K_i \vec{b}_i$

A partir de esta ecuación se obtienen los vectores de red recíproca para las tres redes cúbicas:

Para una red cúbica simple tenemos:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \vec{i} \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \vec{j} \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} \vec{k}$$

$\frac{2\pi}{a}$  es la nueva constante de red en el espacio recíproco para la nueva red cúbica simple.

Para una red cúbica centrada en el cuerpo, tenemos:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} (\vec{j} + \vec{k}) \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} (\vec{i} + \vec{k}) \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} (\vec{i} + \vec{j})$$

$\frac{2\pi}{a}$  es la nueva constante de red en el espacio recíproco. Estos vectores son exactamente igual a los vectores de una red centrada en las caras. La celda primitiva de esta red está formada por estos tres vectores que forman un paralelepípedo. El volumen es igual a  $2\left(\frac{2\pi}{a}\right)^3$ .

Para una red cúbica centrada en las caras, tenemos:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} (-\vec{i} + \vec{j} + \vec{k}) \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} (\vec{i} - \vec{j} + \vec{k}) \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} (\vec{i} + \vec{j} - \vec{k})$$

El volumen de esta celda primitiva es  $4\left(\frac{2\pi}{a}\right)^3$ . La primera zona de Brillouin está formada por los planos perpendiculares a la mitad de los ocho vectores más cortos de esta red y por los planos perpendiculares que están a una distancia igual a la nueva constante de red. Por lo tanto la red bcc es la recíproca de la red fcc y viceversa.

A continuación se muestra un resumen de los vectores de red cristalinos y recíprocos para los tres tipos de redes cúbicas:

Red cúbica simple

$$\vec{a}_1 = a_x \vec{i} \quad \vec{a}_2 = a_y \vec{j} \quad \vec{a}_3 = a_z \vec{k}$$

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \vec{i} \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \vec{j} \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} \vec{k}$$

Red cúbica centrada en el cuerpo

$$\vec{a}_1 = a_x \vec{i} \quad \vec{a}_2 = a_y \vec{j} \quad \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\vec{i} + \vec{j} + \vec{k})$$

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(\vec{j} + \vec{k}) \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(\vec{i} + \vec{k}) \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(\vec{i} + \vec{j})$$

Red cúbica centrada en las caras

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\vec{j} + \vec{k}) \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\vec{i} + \vec{k}) \quad \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\vec{i} + \vec{j})$$

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(\vec{i} + \vec{j} + \vec{k}) \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(\vec{i} - \vec{j} + \vec{k}) \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(\vec{i} + \vec{j} - \vec{k})$$



## 2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

En 1895 en un experimento diseñado para estudiar los rayos catódicos, Röntgen estuvo examinando luz y otras radiaciones asociadas con la descarga de los electrodos en un tubo de vidrio al vacío, cubrió cuidadosamente un tubo de descarga con cartulina negra. Cuando oscureció el cuarto e hizo pasar una descarga a través del tubo, se observó un resplandor débil de una luz tenue amarillenta alrededor de la mesa de trabajo en una pantalla fluorescente colocada cerca al tubo. La luz fluorescente fue fluctuante donde el alto voltaje fue suministrado por una bobina de inducción de corriente alterna. La radiación del tubo pasó a través de la cartulina y la madera de la mesa, mientras que las piezas de metal del equipo produjeron sombra en la pantalla, cuando colocó su mano entre el tubo y la pantalla quedó sorprendido al ver los huesos proyectados en la pantalla. Este descubrimiento se conoció rápidamente y tuvo grandes aplicaciones en la medicina.

Después de algunas investigaciones Röntgen concluyó:

a) La imagen de los huesos está basado en el hecho que la absorción de Rx es fuertemente dependiente del número atómico de los elementos y varía aproximadamente como  $z^4$ . [4].

b) Röntgen tuvo que esperar hasta 1912 cuando Laue y Bragg obtuvieron los primeros modelos de difracción de cristales para demostrar que la materia cristalina es construida por átomos que forman una red periódica.

Bragg logró interpretar la difracción de Rx diciendo que los Rx no son otra cosa que radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por la colisión de electrones de velocidad alta sobre las paredes de vidrio del tubo de cristal.

El tubo típico de Rayos X funciona de tal manera que los electrones termoiónicos producidos en el cátodo son acelerados a altas velocidades a través de una diferencia de potencial y después detenidos al chocar contra un blanco de metal. Cuando los electrones chocan con el campo coulombiano, son desacelerados y la radiación producida es la predicha por la teoría electromagnética clásica para una carga acelerada. A medida que el electrón incidente frena y pierde energía cinética, la energía perdida es usada para crear un fotón con una energía dada por:  $h\nu = K_1 - K_2$ .

En una colisión con un átomo, el electrón incidente puede provocar que un electrón atómico sea removido de las capas internas, creando una vacancia, cuando el electrón se desexcite, llenará la vacancia produciendo Rx con una energía característica igual a la diferencia en energía entre las dos capas. Esta transición es

llamada  $K_\alpha$ , las transiciones siguientes serán  $K_\beta, K_\gamma$ , etc. Lo mismo sucederá para las transiciones siguientes entre los otros orbitales, por ejemplo entre el segundo y el primero tendremos la transición  $L_\alpha$ , y para las siguientes tendremos  $L_\beta, L_\gamma$  y así sucesivamente, todas estas transiciones tienen una energía igual a  $E_K, E_L, E_M$ , etc [4].

### **Radiación Síncrotrónica**

Esta radiación describe la radiación de partículas que viajan a velocidades relativistas y estas partículas son forzadas a seguir trayectorias curvas debido a campos magnéticos aplicados.

La radiación es producida en anillos acumuladores donde los electrones y positrones son mantenidos en circulación a energía constante. Dentro del anillo los campos magnéticos son producidos por imanes curvos que, como se mencionó anteriormente son necesarios para mantener a los electrones en órbitas cerradas.

La radiación también puede ser producida por dispositivos como vibradores y onduladores, los cuales están colocados en secciones rectas del anillo acumulador y obligan a que los electrones sigan caminos oscilantes antes que seguir líneas rectas. Los vibradores producen oscilaciones de amplitud grande y la radiación de los distintos vibradores produce una suma incoherente. En cambio en el ondulator, las oscilaciones son de amplitud pequeña como resultado se produce una suma coherente. En los años 70 fue construido un anillo acumulador donde la radiación síncrotrónica emitida por partículas cargadas fue más intensa. Los electrones no siguen una órbita circular en el anillo, pero siguen secciones rectas donde las redes de imanes fuerzan a los electrones a ejecutar oscilaciones de amplitud pequeña. En cada oscilación  $R_x$  son emitidos y si la amplitud de las oscilaciones es pequeña, entonces las diferentes contribuciones del paso de un simple electrón se suman coherentemente y entonces se tiene como resultado un haz de rayos X muy intenso. El segundo componente es el monocromador que permite seleccionar el ancho de banda de la longitud de onda. En tercer lugar si se trabaja con muestras pequeñas es necesario enfocar el haz monocromático a un tamaño muy pequeño.

Todo esto es logrado por dispositivos tales como espejos de Rayos X y lentes refractarios de Fresnel y al final los Rayos X son proyectados sobre la muestra en estudio [4].

A continuación se muestra un sincrotrón típico de tercera generación

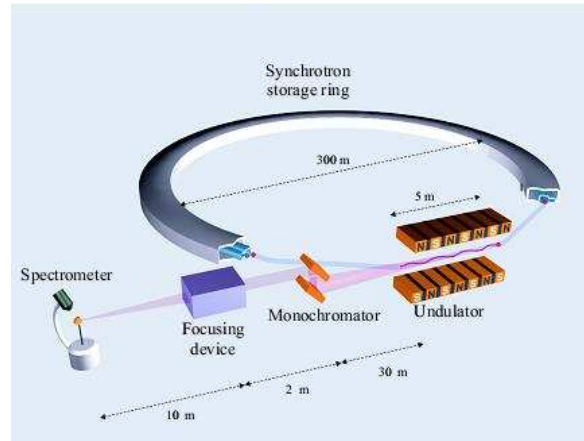


Figura 12: Sincrotrón de tercera generación. Tomada de [23].

## 2.1. Teoría de la dispersión:

A principios del siglo XX, físicos como Planck, Compton, De Broglie y Schrödinger trataron de explicar la naturaleza ondulatoria de la luz es así que después de varios intentos de entenderla, llegaron a la conclusión que la luz se comporta como onda y como corpúsculo, desde ahí se le da un tratamiento onda-corpúsculo. Por lo tanto una partícula puede ser tratada como un paquete o envolvente de ondas.

A partir de aquí se llegó a la conclusión:

La velocidad del paquete de ondas es igual a la velocidad de grupo el cual a su vez es la velocidad de la partícula, ya que la partícula es una combinación de varias ondas y la velocidad de cada onda componente es igual a la velocidad de fase [8,9].

Con estas conclusiones, se puede llegar a analizar matemáticamente una onda por medio de su descripción clásica y cuántica. Como siguiente punto se describirá la dispersión de un haz de Rx en un electrón, un átomo, una molécula y un cristal .

### Descripción Clásica

Una onda puede ser expresada en su forma real o en su forma compleja:

$$E(\vec{r}, t) = \vec{\epsilon} E_0 e^{i(\vec{K}\vec{r} - \omega.t)} \quad (6)$$

Donde  $\vec{E}$  y  $\vec{K}$  son el campo eléctrico y vector de ondas respectivamente, además todo campo eléctrico lleva asociado un campo magnético ( $\vec{H}$ ), por lo tanto se forma una onda electromagnética, la cual es transversal, es decir, que sus campos son perpendiculares ( $\vec{E} \perp \vec{H} \perp \vec{K}$ )

El producto escalar de estos campos es nulo, donde:

$$\vec{E} \cdot \vec{K} = 0; \quad \vec{K} \cdot \vec{E} = 0 \quad \vec{K} \cdot \vec{H} = 0$$

Que indica la descripción clásica de una onda plana electromagnética polarizada linealmente, e implica que el campo eléctrico y magnético vibran en el mismo plano [4] - [9].

### **Descripción Cuántica:**

Un haz monocromático es cuantizado en fotones y cada fotón tiene una energía  $E = \hbar\omega$  y un momento  $\vec{p} = \hbar\vec{K}$ . La intensidad del haz es igual al número de fotones que pasan un área dada por unidad de tiempo.

Como la intensidad de una onda es proporcional a la amplitud al cuadrado de una onda, entonces

$$I = |\vec{E}|^2 \text{ decimos que } |\vec{E}| \text{ está cuantizado}$$

Si la intensidad del campo aumenta, indica que la onda es más intensa, quiere decir que el espacio tiempo en ese punto está más deformado, por lo tanto donde hay esta alteración mayor, existe una probabilidad alta de que una partícula esté en este punto alterando el medio circundante, entonces donde hay mayor perturbación del medio, las ondas medibles aquí tendrán una amplitud mucho más grande que en otros puntos alrededor de este. Esta es la explicación de la probabilidad para una partícula material, pero como se dijo anteriormente, las relaciones aplicadas a la luz se aplican a la materia y viceversa, entonces la amplitud de probabilidad para la luz es la misma que para la materia.

La dispersión clásica es elástica porque la longitud de onda incidente es igual a la longitud de onda dispersada ( $\lambda_{incidente} = \lambda_{dispersada}$ ). En cambio la descripción cuántica es inelástica ya que las longitudes de onda mencionadas son diferentes.

Para investigaciones de la estructura de materiales es suficiente adoptar la aproximación clásica [4]- [9].

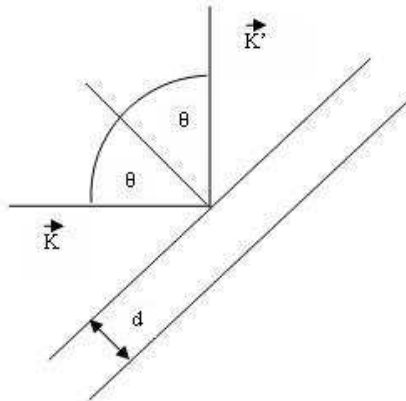


Figura 13: Reflexión de Bragg con vectores de onda incidente  $\vec{K}$  y reflejado  $\vec{K}'$ .

La cantidad de movimiento en un proceso elástico se puede definir como:

$$\hbar\vec{Q} = \hbar\vec{K} - \hbar\vec{K}' \quad (7)$$

Donde Q es el vector de transferencia de momento y se puede definir que es la variable natural que describe el proceso de dispersión elástica [4] - [9].

#### Dispersión por un electrón:

La dispersión unitaria elemental de un Rx en un átomo es un electrón y la habilidad de este electrón para dispersar un Rx se conoce como longitud de dispersión. En la descripción clásica de dispersión: un electrón será forzado a vibrar cuando está colocado en un campo eléctrico de un haz incidente de rayos X.

Un electrón vibrante actúa como una fuente, es decir, radía como una pequeña antena dipolar, entonces radía en todas las direcciones, esta radiación se puede representar como una esfera [4].

#### Dispersión por un átomo:

Un haz de Rx al chocar con un átomo, es dispersado por sus Z electrones. La distribución electrónica es representada por una densidad numérica  $\rho(r)$ .

El campo de radiación dispersado es una superposición de la contribución de los diferentes elementos volumétricos de esta distribución, es decir, cada electrón tiene una radiación esférica y todos los electrones contribuyen superponiéndose unos con otros, dando como resultado el campo de radiación total atómico de carga.

Cuando un haz de Rx choca en un cristal regular (figura 13), el ángulo de incidencia  $\theta_i$  es igual al ángulo de dispersión  $\theta_r$ , es decir:  $\theta_i = \theta_r$ .

Para un cristal irregular  $\theta_i \neq \theta_r$ , se tiene una diferencia de fase distinta

$$\begin{aligned} \text{Sean } \theta_i &= \theta \text{ y} \\ \theta_r &= \varphi \\ \vec{K} \cdot \vec{r} &= Kr \sin(\theta) \\ \vec{K}' \cdot \vec{r} &= -K' \cdot r \sin(\varphi) \end{aligned}$$

la diferencia de fase será igual a:

$$\Delta f = \frac{2\pi}{r} \left( \frac{\vec{K}}{K} - \frac{\vec{K}'}{K'} \right) \cdot \vec{r} \quad (8)$$

si la dispersión es elástica:  $K = K'$

Entonces:

$$\Delta f = \frac{2\pi}{K} \vec{Q} \cdot \vec{r} \quad \vec{Q} = \vec{K} - \vec{K}' \quad (9)$$

•Sea  $dr$  un elemento de longitud en donde hay una concentración local de electrones igual a  $\rho(\vec{r})$ . Sea  $L$  la longitud de dispersión de átomos, entonces:

$$\begin{aligned} L &\propto \rho(r) \\ L_{total} &\propto \rho(r) \cdot dr \cdot e^{i \cdot \vec{Q} \cdot \vec{r}} \end{aligned}$$

$$f^0(Q) = \int \rho(r) \cdot dr \cdot e^{i \cdot \vec{Q} \cdot \vec{r}} = \text{factor atómico de forma} \quad (10)$$

Cuando el vector  $Q$  se acerca a cero, la dispersión está en fase, por lo tanto el factor de forma atómico es igual al número de electrones en el átomo. En cambio cuando  $Q$  es muy grande, la dispersión está fuera de fase y el factor de forma atómica se anula.

El factor de forma atómico puede ser representado de la siguiente manera:

$$f(Q, \hbar\omega) = f^0(Q) + f'(\hbar\omega) + i f''(\hbar\omega) \quad (11)$$

Donde  $f'$  y  $f''$  son correctores de la dispersión de  $f^0$  y asumen valores extremos cuando la energía de rayos X es igual a la energía de absorción del átomo.

$f'$  representa la dispersión producida a un haz de Rx por los electrones de los niveles electrónicos (L, M,....) cuando la energía de este haz es menor que la del nivel más interno, pero es mayor que la de los siguientes niveles.

Si la energía es mucho mayor que la energía de enlace, entonces los electrones son tratados como libres y por lo tanto  $f' = 0$ .

$i f''$  es la disipación que experimenta el sistema debido a la absorción electrónica cuando la energía del haz externo está entre los límites anteriores [7] - [10].

### **Dispersión por una molécula:**

Siguiendo en orden de tamaño, le toca el turno a las moléculas, las cuales están constituidas por átomos, al igual que estos, las moléculas tienen una longitud de dispersión, dada por la siguiente ecuación:

$$F^{mol}(Q) = \sum_{r_j} f_j(Q) e^{i \cdot \vec{Q} \cdot \vec{r}_j} \quad (12)$$

Donde:  $f_j(Q)$  es el factor de forma del j-ésimo átomo en la molécula y el subíndice  $j$  representa a los átomos constitutivos de la misma.

La dispersión producida por una molécula es tan pequeña que no es medible por ningún aparato, por lo tanto las moléculas deben ser ensambladas en cristales como se verá a continuación [7] - [10].

## **Difracción en cristales**

### **Dispersión por un Cristal**

Un cristal es periódico en el espacio como se puede ver en la figura 14. La dispersión viene dada por la Ley de Bragg :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (13)$$

El cristal está hecho por planos separados por una distancia  $d$ , donde los rayos X son reflejados especularmente por los iones de cada plano.

Para que exista un máximo de difracción, los rayos X reflejados de los distintos planos deben interferir constructivamente. Donde se necesita que el espaciamiento entre los átomos de la red sea igual a la longitud de onda del haz incidente de Rx. Por lo tanto: Si la longitud de onda es mayor que este espaciamiento no habrá difracción. Si es menor entonces se producirán muchos picos, lo cual vuelve irresoluble el fenómeno.

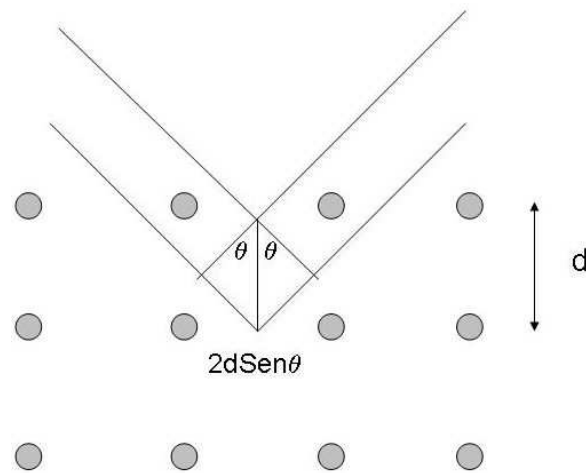


Figura 14: Espaciamiento entre los planos de una red cristalina periódica.

El volumen de todas las redes cristalinas está dividido en dominios y sus ejes están dirigidos en forma aleatoria. El tamaño de estos dominios está en el rango de 0,1 a 10( $\mu m$ ) por lo tanto el material es llamado microcristalino, pero si el rango es menor que este, es decir, de 1 a 100( $nm$ ), el material es nanocristalino. Estos materiales policristalinos son muy buenos difractores debido a que los ejes cristalinos de sus dominios son aleatorios y por lo tanto esta aleatoriedad destruye la interferencia.

Un cristal tiene una red periódica descrita por los vectores:  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  y la posición de cada átomo está dada por:

$$n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 = n_i \vec{a}_i \quad \text{con } i = 1, 2, 3, \dots, n \quad (14)$$

La densidad de carga del cristal está dada por:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{n_1 n_2 n_3} \rho_u(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{a}) \quad (15)$$

Aplicando la transformada de Fourier se obtiene el factor de estructura  $F(\vec{Q})$  que es la transformada de Fourier de la densidad de carga de la celda unitaria, obtenemos



$$f_j(\vec{Q}) = \int \rho_j(\vec{r}) e^{i\vec{Q}\vec{r}} d\vec{r} \quad (16)$$

$$G(\vec{Q}) = \sum_j f_j e^{-M_j} e^{i\vec{Q}\vec{r}_j} \sum_{n_1 n_2 n_3} e^{i\vec{Q}\vec{a}} \quad (17)$$

Estas ecuaciones representan el factor de dispersión atómico y la amplitud de dispersión respectivamente.

$\sum_j f_j e^{-M_j} e^{i\vec{Q}\vec{r}_j}$  es el factor de estructura de la celda unitaria y  $e^{-M_j}$  es el factor de Debye-Waller

Las redes cristalinas se asume que son perfectamente rígidas. Los átomos puestos en esta red vibran, estas vibraciones se producen por dos motivos. El primero se debe a que los átomos vibran aún si están a cero absoluto, por eso las vibraciones son independientes de la temperatura, estas son conocidas como fluctuaciones de punto cero. El segundo motivo se debe a que en temperaturas más altas, las ondas elásticas son excitadas por lo tanto la amplitud de las vibraciones es incrementada, es así que debido a estas vibraciones, la dispersión de Bragg es reducida como también la amplitud de esta onda [10].

Es conocido que un cristal consta de varios puntos de red. La suma de estos puntos de red viene representada por:

$$\sum_{n_1 n_2 n_3} e^{i\vec{Q}\vec{a}}$$

Considerando que en un cristal hay  $N = N_1 N_2 N_3$  celdas, entonces la ecuación anterior es igual a:

$$\sum_{n_i}^N e^{i\vec{Q}\vec{a}} = \sum_{n_i}^N e^{in_i \vec{Q}\vec{a}_i} = \frac{1 - e^{in_i \vec{Q}\vec{a}_i}}{1 - e^{i\vec{Q}\vec{a}_i}} \quad (18)$$

La intensidad de los rayos x difractados es proporcional al cuadrado de la amplitud de dispersión y está dada por:

$$I(\vec{Q}) \propto |G(\vec{Q})|^2 \propto S_1(\vec{Q}) S_2(\vec{Q}) S_3(\vec{Q})$$

Donde:

$$S_i(\vec{Q}) = \left| \sum_{n_i} e^{in_i \vec{Q} \cdot \vec{a}_i} \right|^2 = \frac{\sin^2\left(\frac{n_i \vec{Q} \cdot \vec{a}_i}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{\vec{Q} \cdot \vec{a}_i}{2}\right)} \quad (19)$$

Los picos de intensidad dados por las leyes de Laue son:

$$\vec{Q} \cdot \vec{a}_1 = 2\pi h \quad (20)$$

$$\vec{Q} \cdot \vec{a}_2 = 2\pi k \quad (21)$$

$$\vec{Q} \cdot \vec{a}_3 = 2\pi l \quad (22)$$

$$S1(\vec{Q}) = \frac{\sin^2\left(\frac{n_i 2\pi h}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{2\pi h}{2}\right)} = \frac{\sin^2(n\pi h)}{\sin^2(\pi h)} \quad (23)$$

$$S2(\vec{Q}) = \frac{\sin^2(n\pi k)}{\sin^2(\pi k)} \quad (24)$$

$$S3(\vec{Q}) = \frac{\sin^2(n\pi l)}{\sin^2(\pi l)} \quad (25)$$

## 2.2. Difracción Superficial

En todo cristal, se considera que su superficie consta de las últimas capas atómicas<sup>2</sup> y que la distribución de estas es un poco diferente al resto del volumen del cristal, debido a que puede contener impurezas como por ejemplo átomos diferentes al del sustrato. Debido a la carencia o existencia de impurezas una superficie es limpia o no. Es así que la superficie puede estar reconstruida o no reconstruida. Cuando no está reconstruida los átomos están repartidos como en el resto del volumen del cristal, excepto por cierta separación de la capa superior. Esta variación pequeña se denomina *Relajación*.

---

<sup>2</sup>aproximadamente las tres últimas capas de átomos

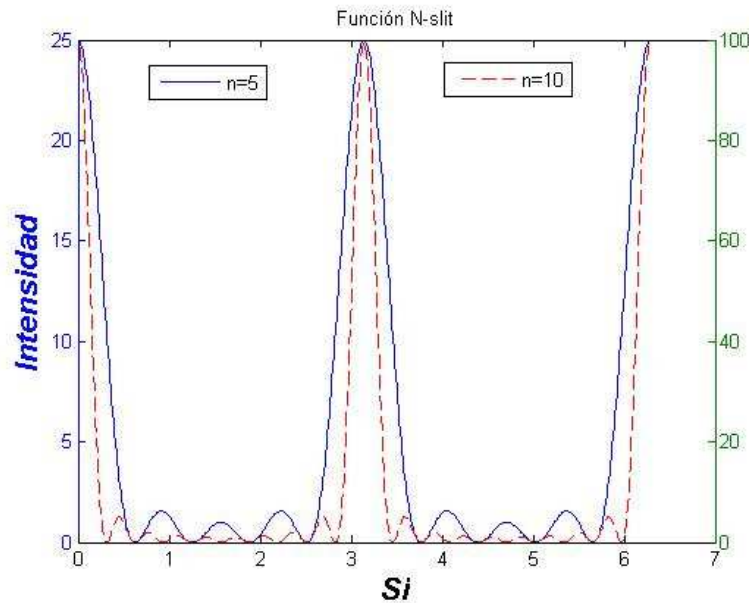


Figura 15: Valores de  $S_i$  para  $n = 5$  y  $n = 10$  [36].

Se considera que la primera y segunda capa de átomos de la superficie se distancian del resto del volumen. Al par de átomos de estas dos capas se denomina molécula diatómica y la separación entre este par es mucho menor que en el resto del sustrato. Entonces este es el motivo para considerar que existe una relajación superficial. En la relajación se mantiene la distribución de átomos, lo único que varía es la distancia al sustrato [4] - [10].

En la capa superficial a veces suelen formarse estructuras atómicas que no están de acuerdo con las capas internas del volumen del material. Esta reconstrucción superficial es consecuencia del acomodamiento de los enlaces libres que tienen las capas superiores de la superficie. Además los átomos se acomodan en filas que tienen separaciones diferentes a las del resto del cristal. La energía superficial puede descender si los átomos se enlazan<sup>3</sup>. Cuando se juntan todos los enlaces colgantes o libres se llega a formar una superficie *dimerizada*<sup>4</sup>.

La red del sustrato paralela a la superficie es una red de referencia para la descripción de la misma. Por ejemplo si la superficie es la superficie(111), la red del sustrato es hexagonal como en la figura 16 y por lo tanto la superficie está relacionada a estos ejes.

<sup>3</sup>Los enlaces libres aumentan la energía del cristal

<sup>4</sup>Dimer: Palabra inglesa que significa: Formación de una molécula a partir de dos moléculas simples idénticas

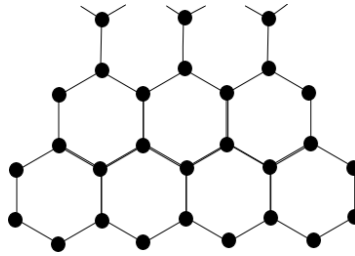


Figura 16: Enlaces libres (*colgantes*) de la superficie (111) de una estructura tipo diamante [33] [36]

Esta superficie en el espacio recíproco, es una superficie bidimensional que consta de una gran cantidad de puntos y la dispersión de un haz consiste de barras de intensidad constante que pasan a través de estos puntos (figura 17)<sup>5</sup>.

La orientación de la superficie recíproca del cristal está representada por enteros pequeños denominados *índices de Miller*. De los tres vectores de la red cristalina, dos están en el mismo plano ( $\vec{a}_1$  y  $\vec{a}_2$ ) y el tercero ( $\vec{a}_3$ ) es perpendicular a ellos. Por lo tanto los vectores de red recíproca ( $\vec{a}_1^*$  y  $\vec{a}_2^*$ ), están garantizados que van a estar en el plano y el tercer vector ( $\vec{a}_3^*$ ), va a tener la misma dirección de  $\vec{a}_3$ .

Hay que diferenciar entre direcciones cristalográficas y no cristalográficas, que están en el plano y fuera del plano respectivamente, por eso toda superficie que tiene una periodicidad 2D, pertenece a un grupo planar. Las direcciones en el plano son representadas por los índices de Miller  $h$  y  $k$  a lo largo de los ejes recíprocos  $\vec{a}_1^*$  y  $\vec{a}_2^*$ . La dirección exterior al plano es representada por el índice  $l$  que está en el eje recíproco  $\vec{a}_3^*$ . Además este tercer índice es el *vector de transferencia del momento* [7] - [10].

Se analiza ahora como se explican las varillas por medio de las condiciones de Laue.

Sea  $\vec{H}_{hkl} = h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^* + l\vec{a}_3^*$  un vector de red recíproca siendo  $\vec{a}_1^*$ ,  $\vec{a}_2^*$ ,  $\vec{a}_3^*$  los vectores unitarios de la red recíproca.

$\vec{a}_i$  son los vectores de la red directa  $i = 1, 2, 3$ . Entonces, los vectores unitarios de la red recíproca son encontrados de acuerdo a la ecuación (6).

$$\vec{a}_i^* = 2\pi \frac{\vec{a}_j \vec{a}_k}{|\vec{a}_i| |\vec{a}_j \vec{a}_k|} \quad \text{los cuales satisfacen la condición } \vec{a}_m^* \vec{a}_n = 2\pi \delta_{mn}$$

<sup>5</sup>Las varillas se logran identificar cuando se pasa de una vista en dos dimensiones a una vista tridimensional.

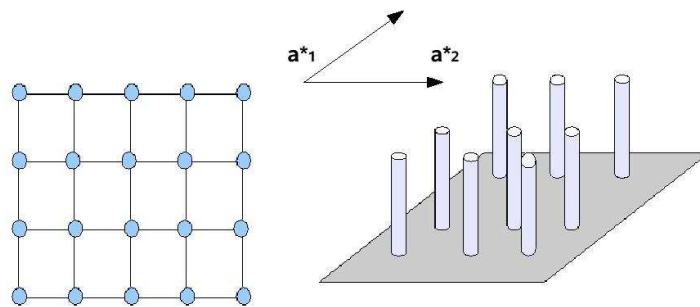


Figura 17: Representación de una estructura bidimensional como una red de varillas [4] [23].

En un cristal, la difracción se produce en puntos de red recíproca y la interferencia constructiva se produce siempre que el momento  $\vec{Q}$  coincide con el vector de red recíproca  $\vec{H}_{hkl}$ . Esta difracción ocurre siempre y cuando se cumplan las tres condiciones de Laue.

Cuando una de estas condiciones no se cumple, entonces se dice que esta condición está relajada, esto quiere decir que se produce la transición de una dispersión de Rx en 3D a una dispersión 2D<sup>6</sup>. Significa que:

$$\begin{aligned}\vec{Q} \cdot \vec{a}_1 &= 2\pi h \\ \vec{Q} \cdot \vec{a}_2 &= 2\pi k \\ \vec{Q} \cdot \vec{a}_3 &= 2\pi l\end{aligned}$$

esta tercera condición no se cumple

La ausencia de esta tercera condición transforma los puntos de Bragg de la red en 3D a barras en 2D como indica la figura 17. Es decir difracción en 3D a difracción superficial en 2D. Por lo tanto, la difracción ocurrirá para algún valor en la tercera dimensión  $\vec{a}_3$

Otra forma de entender el concepto de barras, es por medio de la construcción de la esfera de Ewald. Al igual que en la superficie de puntos. La difracción se presenta cuando la esfera interseca a una varilla de red recíproca, debido a que su radio es igual al vector de onda del haz incidente. Entonces cada vez que la esfera interseque una barra, se producirá difracción [4].

<sup>6</sup>3D a 2D: tres dimensiones a dos dimensiones

### 2.3. Barras de Cristal Truncado (CTR)

Si un cristal es cortado, la dispersión no será isotrópica en sus tres dimensiones, sino que la dispersión aparecerá en la dirección perpendicular a la superficie. Es así que la superficie formada es considerada como una perturbación de su volumen y a partir de esta consideración surge el modelo de las barras de cristal truncado (CTR)<sup>7</sup>, que son precisamente los haces de dispersión mencionados, además esta explicación es análoga a la estructura de barras explicadas en el subcapítulo anterior<sup>8</sup>.

Sea una superficie, donde la difracción de un haz aplicado en este plano, se considera como la Transformada de Fourier de la densidad electrónica que finaliza de manera espontánea en esta superficie como consecuencia de la pérdida abrupta de simetría 3D del cristal.

La transformada de Fourier está relacionada con el Teorema de Convulsión, ya que la transformada de la convulsión de dos funciones es igual al producto de las dos transformadas de Fourier por separado

Valdría preguntarse. ¿Por qué una Transformada de Fourier en un cristal?. Se explica fácilmente porque esta función matemática se presenta en todo análisis de dispersión de cristales. Es decir la difracción se puede representar por la convulsión de la densidad original 3D del cristal y una función de paso. Esta función de paso es una función exponencial  $e^{-\mu z}$ , donde  $\mu$  es el coeficiente de atenuación lineal del haz de rayos X al pasar de un medio al otro y  $z$  es la dirección de atenuación del haz. La función exponencial es válida para  $z \geq 0$  y nula si  $z < 0$ .

Entonces la amplitud de dispersión es igual al producto de la densidad original y la función de paso. Es así que debido al Teorema de Convulsión esto es igual a la convulsión de la Transformada de Fourier de las dos funciones. La función de paso modifica la amplitud de dispersión de los picos de Bragg. Es así que la intensidad resultante produce picos diferentes o que están fuera de los picos de Bragg del volumen, conocidos como CTR. Estas barras del cristal truncado van a estar en una dirección perpendicular a la superficie, que está representada por el índice  $\lambda$ . Estos picos de intensidad son mostrados en la figura 19 como una curva punteada. [4] [14] [15].

Para entender mejor, se desarrolla una expresión matemática para hallar la intensidad de las CTR a lo largo de la dirección ( $\vec{a}_3$ ) perpendicular a la superficie

<sup>7</sup>CTR siglas en inglés de cristal truncation rods.

<sup>8</sup>Ver la figura 18

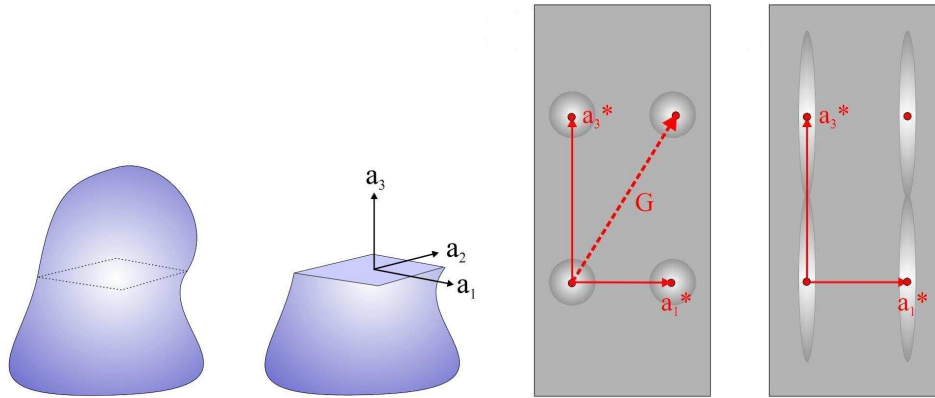


Figura 18: Vista de un mismo cristal antes y después de ser cortado. También se puede observar su red recíproca. Cuando el cristal es cortado, en su red recíproca se pueden ver los haces de dispersión a lo largo del eje perpendicular al plano. Tales haces son los CTR. Tomada de ref. [4].

formada luego de cortar el cristal como es mostrado en la figura 18

Si  $A(Q)$  es la amplitud de dispersión de una capa de átomos, entonces para un grupo infinito de capas<sup>9</sup> se representa como  $F^{CTR}$

$$F^{CTR} = A(Q) \sum_{j=0}^{\infty} e^{iQ_z a_3 j} \quad (26)$$

conociendo que la serie geométrica es de la forma:

$$S_N(x) = \sum_{n=0}^{N-1} K^n = \frac{1 - K^N}{1 - K} \quad (27)$$

$$\text{Si } K < 1 \text{ y } N \rightarrow \infty \quad (28)$$

$$S_N(x) = \frac{1}{1 - K} \quad (29)$$

Aplicando a la amplitud de dispersión, se tiene:

$$F^{CTR} = \frac{A(Q)}{1 - \exp(i2\pi l)} \quad (30)$$

Siendo  $Q_z = \frac{2\pi l}{a_3}$  la transferencia del vector de onda a lo largo de la dirección normal a la superficie y  $l$  el índice de Miller a lo largo de esta dirección.

Entonces la intensidad a lo largo de las varillas de cristal truncado es de la forma:

<sup>9</sup>solamente por simplicidad consideramos que la amplitud de dispersión es la misma para todas las capas de átomos.

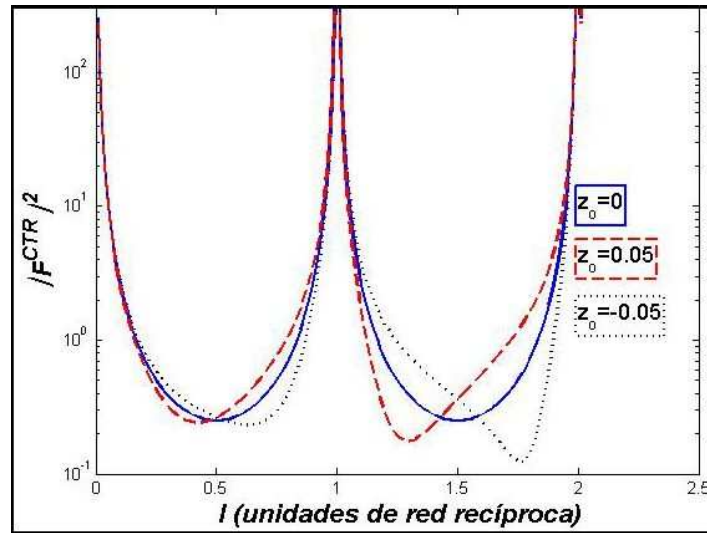


Figura 19: Barras de cristal truncado de una superficie plana con una capa superior, el desplazamiento de la capa superior por un valor diferente de la constante de red del volumen es dado por  $z_o$  [15].

$$I^{CTR} = |F^{CTR}|^2 = \frac{|A(Q)|^2}{[1 - \exp(i2\pi l)][1 - \exp(-i2\pi l)]} \quad (31)$$

después de resolver los exponenciales, se tiene:

$$I^{CTR} = \frac{|A(Q)|^2}{4\text{sen}^2(\pi l)} \quad (32)$$

Esta intensidad es aplicable entre los picos de Bragg cuando  $l$  no es entero, ya que los valores enteros pertenecen a los picos que tienden al infinito. El gráfico es mostrado en la figura 19 como una curva punteada:

Ahora si la capa superior de la superficie del cristal se desplaza o se contrae cierta cantidad, de tal manera que su constante de red es diferente del resto del volumen. La amplitud de dispersión sufre un cambio, es decir, a la amplitud de dispersión del cristal truncado se debe adherir la amplitud de dispersión de esta capa desplazada:

$$F^{total} = F^{CTR} + F^{capa superior} \quad (33)$$

$$F^{total} = \left[ \frac{1}{1 - e^{i2\pi l}} + e^{-i2\pi(1+z_o)l} \right] A(Q) \quad (34)$$

Donde  $z_o$ , es el desplazamiento de esta capa.

En general cuando se rompe la simetría 3D al formarse una superficie, se pueden formar estructuras diferentes debido al acomodamiento de cargas. La recons-



trucción de una superficie es muy compleja con estructuras que van desde relajamiento de la capa superior hasta formas diversas que incluyen defectos así como cúmulos atómicos.

### **Interferencia a la intensidad de los CTR producida por una película**

Cuando una película se deposita en un cristal, en la interfase se producen algunas fallas, por lo tanto es importante conocerlas. Hay varios métodos, entre algunos están: Rutherford-backscatering spectroscopy(RBS), X-ray standing-wave(XSW), transmission electron microscopy(TEM) y la Difracción de Rayos X que usa las barras de cristal truncado de la superficie.

Al igual que en las ecuaciones 33 y 34, la película delgada modifica el factor de estructura, por lo tanto, el factor de estructura resultante es la suma coherente de las contribuciones del sustrato y de la película [17]:

$$F^{total} = F^{sustrato} + F^{pelicula}$$

El factor de estructura del sustrato es similar al  $F^{CTR}$  de la ecuación 34. El factor de estructura de la película es más complicado debido a que esta tiene varias capas atómicas y por lo tanto produce la interferencia en la curva de intensidad del sustrato. Este factor está dado de la siguiente manera y que se puede visualizar en la figura 20 [17]:

$$F^{pelicula} = f^{pelicula} \sum_j \theta_j e^{2\pi i l z_j} e^{-M_j} \quad (35)$$

Donde:  $f^{pelicula}$  es el factor de forma de la película.

$\theta_j$  es el factor de ocupación de n capas de la película.

$z_j$  es la altura de n capas de la película relativa al sustrato.

$e^{-M_j}$  es el factor de Debye Waller.

Debido a que la película tiene varias capas atómicas, en la figura se pueden observar varios picos y valles. Los picos representan una interferencia constructiva de los haces de Rayos X reflejados de todas las capas. De la misma manera, los valles indican que los rayos reflejados de las diferentes capas interfirieron destructivamente. Más adelante se profundizará en la intensidad producida por el crecimiento de una película de Plata en un sustrato de Germanio, pero antes de adentrarse en este tema, se va a analizar la densidad de electrones de la película. Posteriormente se estudiarán los picos de reflectividad, es decir, las curvas de intensidad mencionadas.

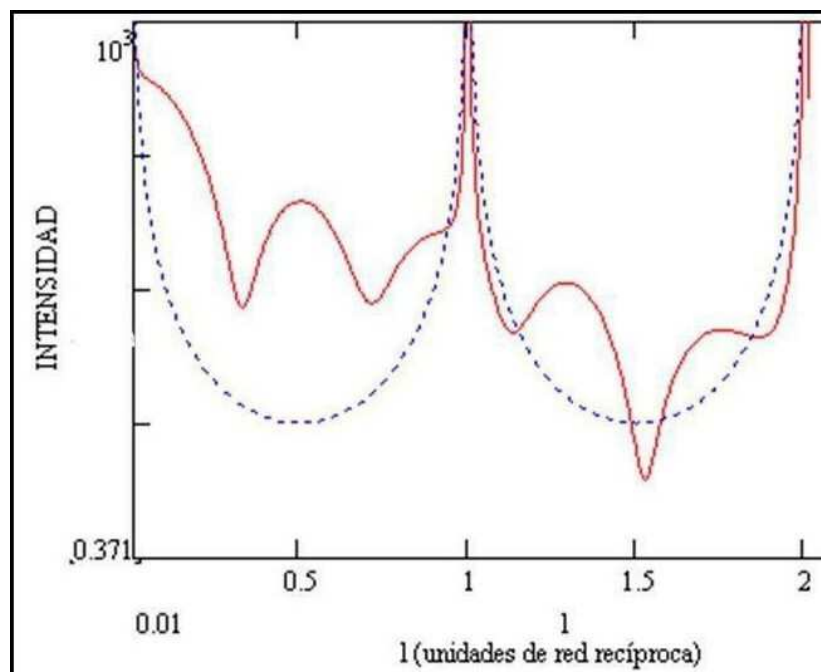


Figura 20: La línea entrecortada pertenece a la intensidad del sustrato y la línea sólida a la intensidad conjunta del sustrato y la película [4].

### 3. DENSIDAD DE ELECTRONES

Todos los materiales y en especial los metales tienen una gran cantidad de electrones con mucha movilidad, pero solo cierta parte de ellos pueden vencer la barrera de potencial a la que están sometidos. La forma del potencial dentro de un metal no es muy sencilla debido a que su estructura es cristalina, donde los átomos están distribuidos en forma periódica. Esta sucesión de átomos forma un potencial periódico donde los electrones se mueven de una manera casi libre.

Cuando los electrones están encerrados en un pozo de potencial se forman estados discretos, los cuales se relacionan a los estados de pozo cuántico que aparecen cuando se construyen estructuras artificiales muy pequeñas. Estas estructuras son dispositivos electrónicos hechos a partir de películas ultradelgadas, que cuando llegan a ser suficientemente finas, llegan a ser evidentes los efectos mecánico cuánticos.

Los vectores de onda permitidos para los estados cuánticos está dado por:

$$k = \frac{n\pi}{d}$$

donde  $n$  es entero y  $d$  es el espesor del pozo cuántico. Los niveles de energía están dados por:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{n\pi}{d} \right)^2$$

Aunque este modelo es muy simple, sirve para indicar las ideas básicas.

Para una película, la energía está dada por  $E(k)$  y es diferente que la energía dada anteriormente para el caso de un pozo unidimensional, pero tiene una relación directa en la medida de las energías de los estados cuánticos  $E_n$ . Entonces una medida de  $E_n$  proporciona información de  $E(k)$  [24]

Estas condiciones son válidas para pozos infinitos, pero para interfaces sólido con sólido y sólido con vacío el potencial es finito.

Una banda prohibida es efectiva si el sustrato y la capa superior son redes semejantes, pero en la mayoría de casos no sucede así y el arreglo atómico es más complejo. Por ejemplo; la Plata tiene una estructura cristalina muy simple y su estructura de bandas cerca al nivel de Fermi, es como el del electrón casi libre, además hay una sola banda que cruza este nivel, que corresponde a la banda  $sp$  que se representa en la figura 21. En esta dirección perpendicular a la superficie como se indica hay una banda prohibida relativa y el cristal se ve como un semiconductor. La energía de enlace alcanza un valor de 0.3 (eV). La línea entrecortada

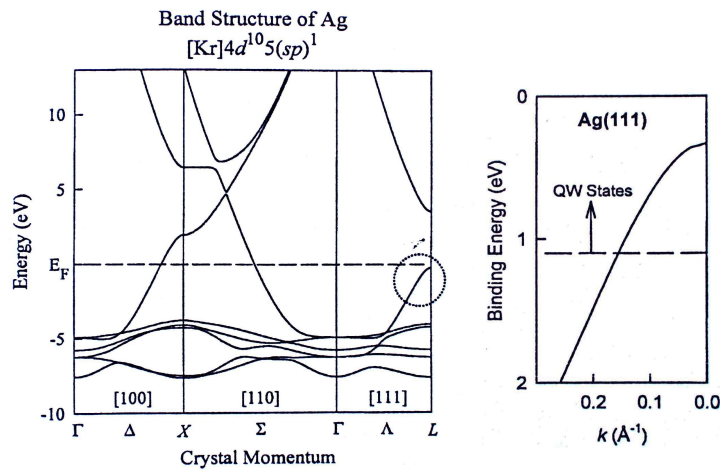


Figura 21: Estructura de bandas de la Ag. Como se ve solo la banda  $sp$  cruza el nivel de Fermi excepto en la dirección  $[111]$  que corresponde a una banda prohibida. La figura 20b es una vista ampliada del área resaltada por la circunferencia. La energía y la energía de enlace tienen signos opuestos. Tomada de [25].

indica la energía de enlace para el cristal de Oro (1.1 eV), en donde una película de Plata se ha depositado sobre este sustrato. Sobre esta línea los electrones de la Ag están dentro de una banda prohibida relativa del Au y por lo tanto encerrados por el potencial de este cristal y formando estados cuántico (QW states). Bajo la línea los electrones están libres pudiendo acoplarse a los estados del volumen del sustrato [26].

A continuación se puede ver un ejemplo del comportamiento de la Ag en un sustrato de Au mostrado en la figura 22a. En la parte izquierda del gráfico se muestra una película de Ag entre dos cristales de Au y en la derecha la misma película depositada sobre el cristal de Au. Las líneas verticales indican la interfase Ag-Au y Ag-vacío. Los tres estados cuánticos representan electrones en la película de Ag encerrados en una banda prohibida relativa de Au. El número de capas atómicas está relacionado con el modelo del pozo cuántico unidimensional.

En el gráfico izquierdo se considera que las funciones de onda de la Ag son simétricas ya que a ambos lados se encuentra el cristal de Au. Por lo tanto la función de onda de la Ag debe ser una combinación lineal de las funciones de onda individuales de cada interfase. Además esta función de onda resultante debe ser adherida a una función de onda amortiguada exponencialmente, ya que cumple esta condición cuando penetra el cristal de Au.

En la parte derecha del gráfico se observa que la función de onda no es simétri-

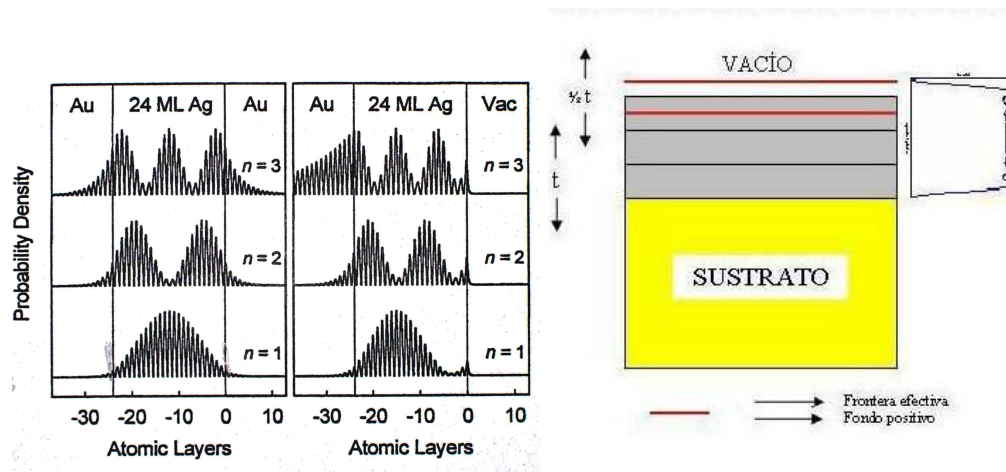


Figura 22: a) Densidad de probabilidad para  $n = 1, 2$  y  $3$  estados cuánticos. En la izquierda las líneas verticales indican los límites de Ag-Au y en la derecha los límites Ag-vacío y Ag-Au. Figura tomada de la referencia [25]. b) se observa el límite de penetración de la exponencial de la Ag en el vacío.

ca, debido a que las dos interfaces son diferentes. Es así que en la frontera Ag-vacío, se tiene una función de onda exponencial amortiguada hacia el vacío y el amortiguamiento es determinado por la diferencia de energía entre el electrón y el nivel de vacío, es decir, la energía está bajo el nivel de vacío. En el estado  $n=3$  la función de onda penetra el sustrato de Au, debido a que está justo en el umbral de encierro (línea entrecortada figura 21) por lo tanto debe haber una parte de la exponencial que ingrese en el sustrato de Au [26].

Ahora se quisiera saber hasta donde ingresa la exponencial o mejor donde se ubica la frontera: Los electrones de la película deben penetrar un poco en el vacío y la frontera efectiva debería estar fuera de la frontera definida por el fondo positivo. Este fondo positivo indica la región del espacio cubierta por cada capa atómica de espesor  $t$  centrada en el plano atómico [25]. Por lo tanto el borde del fondo positivo está  $1/2t$  más allá de el último plano atómico como se indica en la figura 22b.

Después de este ejemplo se puede decir que la densidad electrónica en las películas delgadas varía suavemente como se muestra en la figura 23. La primera figura representa un pozo cuántico con límites infinitos y la segunda con límites finitos. En ambas figuras vemos un área sombreada que representa carencia de electrones, pero en el pozo con límites infinitos es más marcada. Los límites infinitos fuerzan a las funciones de onda de todos los estados cuánticos tender a cero, creando un área de vaciamiento electrónico. Debido a este vaciamiento electrónico en las regiones cercanas a los límites de la película, se produce un desbalance de carga, el cual se compensa en la parte central del pozo cuántico, aumentando la

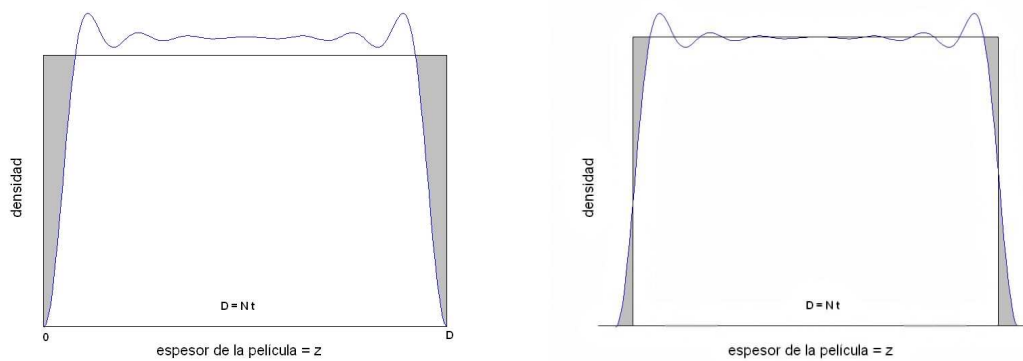


Figura 23: Forma típica de la curva de densidad frente al espesor de una película. a) considerando un pozo cuántico infinito, b) pozo cuántico finito

densidad electrónica con respecto al fondo positivo. Este fondo positivo es representado por los núcleos iónicos como se puede ver en la figura 23a<sup>10</sup>. En la película con límites finitos como es el caso real, este vaciamiento se reduce, debido a que la densidad electrónica puede penetrar esta frontera. Como consecuencia el efecto del desbalance de carga es minimizado [29] [35]. Más adelante se profundizará en la densidad electrónica y su relación con los pozos cuánticos con límites finitos e infinitos respectivamente.

A continuación se va a revisar los modelos de gases de electrones libres y casi libres.

### Gases de electrones libres y casi libres

Dentro de los sólidos metálicos los electrones pueden clasificarse en ligados y libres. Los electrones ligados están sujetos a los núcleos de ciertos átomos debido al potencial de interacción entre estas dos partículas. Conforme los electrones se van alejando del núcleo, esta interacción se va haciendo más débil. Es así que los electrones del último orbital atómico pueden desprenderse fácilmente, por lo que se les puede considerar como libres dentro del volumen del sólido ya que pueden desplazarse con toda libertad dentro del volumen del cristal. Tanto en el modelo de electrones libres como en el de electrones casi libres, no se considera la interacción

<sup>10</sup>El fondo positivo es la región encerrada entre las áreas sombreadas, e indica el campo de fondo ejercido por los núcleos iónicos.

entre electrones (*aproximación del electrón independiente*)<sup>11</sup>. El modelo casi libre es una modificación del modelo libre, debido a la introducción de una perturbación periódica débil ( $U$ ). Ahora usando el teorema de Bloch y aplicando este potencial débil en la ecuación de Schrödinger, se tiene:

$$\psi = U_k(\vec{r}) = U_k(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{r}} = U_k(\vec{r} + \vec{T})$$

Donde  $U$  y  $T$  son el período y el vector de traslación de la red respectivamente.

$$(\lambda - E)C_k + \sum_G U_G C_{k-G} = 0$$

$$\lambda_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}; \quad U(\vec{r}) = \sum_G U_G e^{i\vec{G}\vec{r}}; \quad \psi(\vec{r}) = \sum_k C_k e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

$\vec{G}$  son los vectores de red recíproca y los valores discretos de  $k$  son determinados por las condiciones de frontera de la red en estudio.  $C_k$  y  $U_G$  son los coeficientes de Fourier de  $\psi(\vec{r})$  y  $U(\vec{r})$  respectivamente.

De acuerdo con esto, se tiene dos casos:

El primero que corresponde al caso no degenerado, con un valor de  $U(\vec{r}) = 0$ , con lo cual el coeficiente de Fourier  $C_k = 0$  y el valor propio  $\lambda_k = E$ . Estos valores están fijos a un único valor de  $k$ . Con lo cual la forma de la función de onda es propia del gas de electrones libres:

$$\psi \propto e^{i\vec{k}_j\vec{r}}$$

El segundo caso corresponde al degenerado, el cual tiene  $n$  valores de  $k$  y por lo tanto el mismo número de valores propios de la energía. Es así que la función de onda es una combinación lineal que va de acuerdo al modelo del gas de electrones casi libres:

$$\psi \propto \sum_{j=1}^n A_j e^{i\vec{k}_j\vec{r}}$$

Este modelo degenerado tiene un sector de análisis, llamado zona de Brillouin que corresponde a un punto en el plano de Bragg. Dentro de esta zona la degeneración de la energía viene dada por [27]:

$$E = \lambda_k \pm |U_k|$$

---

<sup>11</sup>Referencias 9 y 10

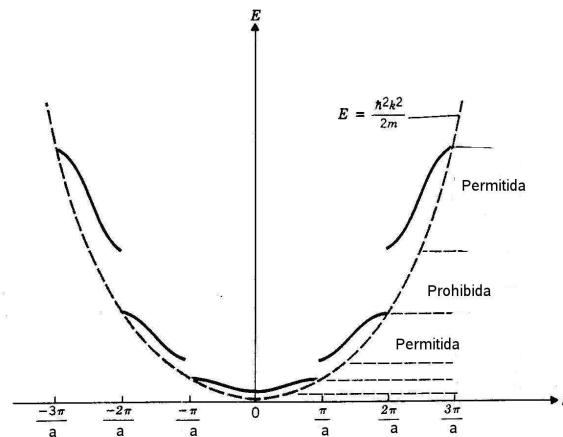


Figura 24: Se pueden observar las diferencias entre los modelos de electrón libre y casi libre con sus bandas prohibidas con intervalos de  $\pi/a$  [25]

Entre las zonas de Brillouin existe una banda prohibida de energía con un valor igual a  $2|U_k|$ . En la figura 21 en la dirección [111] se puede ver un ejemplo de la banda prohibida entre el pico de la banda de valencia y el valle de la banda de conducción. Entre las bandas de valencia y de conducción se encuentra el nivel de Fermi, que es el límite entre los estados ocupados y libres de electrones. Es así que en un material tridimensional es una superficie, en un material bidimensional es una línea y en un material unidimensional es un punto.

En la figura 24 se pueden observar las diferencias entre los modelos electrónicos libres y casi libres. En el modelo de electrones casi libres, se pueden advertir bandas prohibidas de energía, que son consecuencia de la difracción de Bragg de las ondas electrónicas en la red cristalina periódica.

De la misma manera se puede definir la superficie de Fermi, que no es otra cosa que la superficie del espacio recíproco de energía igual a la energía de Fermi. Esta superficie separa los estados electrónicos ocupados de los vacíos a  $T = 0K$  (*estado fundamental*). En el modelo del gas de electrones libres, la superficie de Fermi es una esfera de radio igual al radio de Fermi ( $k_f$ ). Cuando está involucrado un potencial periódico, es decir, el modelo casi libre, la superficie de Fermi es diferente a una esfera y su forma depende del potencial. Se puede definir el tipo de material de acuerdo a la manera como se llenan los estados electrónicos. Si algunas bandas se llenan completamente y otras quedan vacías, entonces aparece un espacio entre ambas bandas denominado banda prohibida de energía. Por lo tanto de acuerdo



al espaciado energético el material es aislante o semiconductor. Si un grupo de bandas es ocupada parcialmente, el nivel de Fermi aparece en el rango de energía de una o varias de estas bandas. Para cada banda parcialmente llena, hay una superficie en el espacio recíproco que separa los niveles ocupados de los vacíos. La unión de estas superficies forma la superficie de Fermi [25].

En la figura 25 se indican las superficies de Fermi en tres dimensiones de algunos elementos de la tabla periódica. Ciertas superficies se acercan mucho a una esfera, pero otras tienen formas muy diferentes [28].

Como es conocido, el estado fundamental se forma ocupando todos los niveles  $k < k_f$  y dejando desocupados los  $k > k_f$ . Entonces la energía de este estado, tomando en consideración el spin de los electrones será:

$$E = 2 \sum_{k < k_f} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (36)$$

Si se considera un espacio tridimensional, la energía anterior va a ir creciendo en la dirección z en forma de discos de radio igual a  $k_{||}$  hasta llegar a formar una esfera, cuyo radio es el vector de onda de Fermi, representado por  $k_f$ . Por lo tanto, se suma la energía electrónica en los planos XY hasta llegar al radio de Fermi. Estos planos están definidos por:

$$k_f^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 \quad (37)$$

$$k_{||}^2 = k_x^2 + k_y^2 \quad (38)$$

$$k_f^2 = k_{||}^2 + k_z^2 \quad (39)$$

Donde  $k_{||}$  es el momento paralelo y  $k_z = k_{\perp}$  es el momento perpendicular.

A estos planos se les puede visualizar en la figura 26, los cuales van desde  $n = 1$  hasta  $n = n_0$ .

A diferencia del momento paralelo, el momento perpendicular depende únicamente de la energía del fotón y no del ángulo. Por lo tanto este momento representa una dispersión de volumen y no de superficie ya que está dirigido únicamente en la dirección z y es improbable encontrar ondas electrónicas de la superficie del material [20] - [25].

La ecuación 36 en forma tridimensional se puede hallar de la siguiente manera; sabiendo que en el espacio recíproco (espacio K), el volumen por punto es:

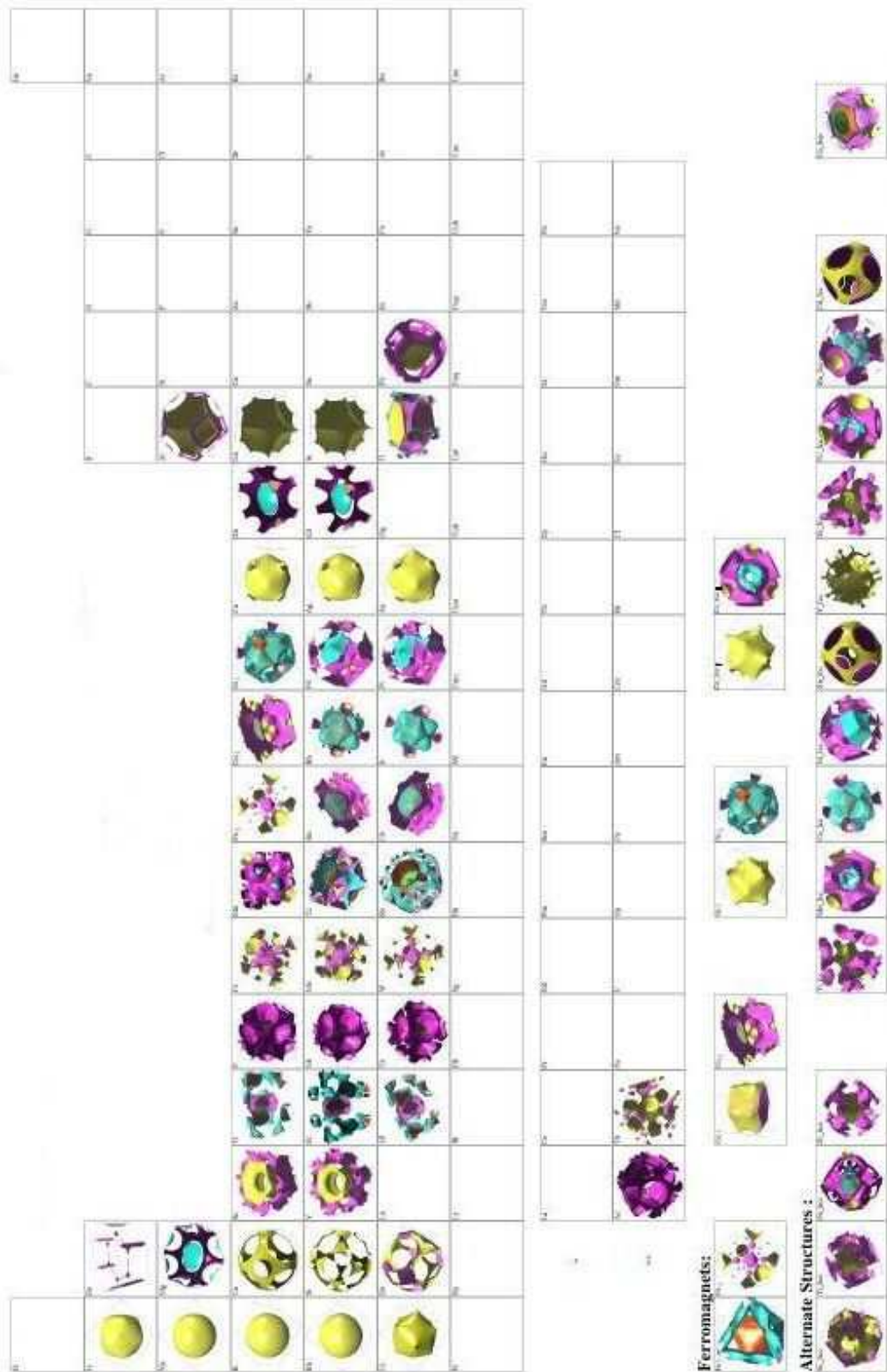


Figura 25: La superficie de Fermi de varios elementos químicos es muy diferente a la esfera exacta del modelo de electrones libres. Figura tomada de [28]

$\Delta\vec{k} = 8\pi^3/v$ , donde  $v$  es el volumen de la red cristalina. Si a cada lado de esta igualdad se multiplica por una función  $F(\vec{k})$ , se tiene:

$$\sum_{\vec{k}} F(\vec{k}) = \frac{v}{8\pi^3} \sum_{\vec{k}} F(\vec{k}) \Delta\vec{k}$$

En el límite  $\Delta k \rightarrow 0$ , entonces  $v \rightarrow \infty$  y la sumatoria  $\sum F(\vec{k}) \Delta\vec{k}$ , se aproxima a la integral  $\int F(\vec{k}) d\vec{k}$ . Por lo tanto la ecuación anterior se puede escribir como:

$$\lim_{v \rightarrow \infty} \frac{1}{v} \sum_{\vec{k}} F(\vec{k}) = \int \frac{dk}{8\pi^3} F(\vec{k})$$

Los niveles de energía en un pozo cuántico están dados por:  $E = \hbar^2 k^2 / (2m)$ , entonces sea esta energía la función  $F$  definida anteriormente, lo que queda:

$$\begin{aligned} \frac{1}{v} \sum_{\vec{k}} E &= 2 \frac{1}{8\pi^3} \int \frac{\hbar^2 k^2}{2m} d\vec{k} \\ E &= \frac{2v}{8\pi^3} \int_{k < k_f} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} d^3k \end{aligned} \quad (40)$$

Esta ecuación representa la forma general de la energía de un gas de electrones libres. Donde el número 2 es la degeneración de los niveles electrónicos.  $k_f$  es el radio de la superficie de Fermi, que en el espacio libre tiene la forma de una esfera.

Se puede decir que la energía superficial de una *película metálica* puede ser relacionada con el modelo del gas de electrones libres encerrados en un *pozo cuántico infinito* [29]. Cuando el gas del electrones está encerrado en un pozo cuántico, la esfera de Fermi es reducida a una serie de círculos como se muestra en la figura (26).

Al resolver la ecuación (40), esta energía llega a ser:

$$E = \frac{A\hbar^2}{8\pi m} \left[ n_o k_f^4 - \left(\frac{\pi}{D}\right)^4 \frac{1}{30} n_o (n_o + 1) (2n_o + 1) (3n_o^2 + 3n_o - 1) \right] \quad (41)$$

Donde:

- $n_o = \frac{k_f D}{\pi}$  número cuántico del círculo más alto ocupado por electrones.
- $D = Nt$  es el espesor del pozo cuántico.
- $N$  es el número de capas atómicas en la película.

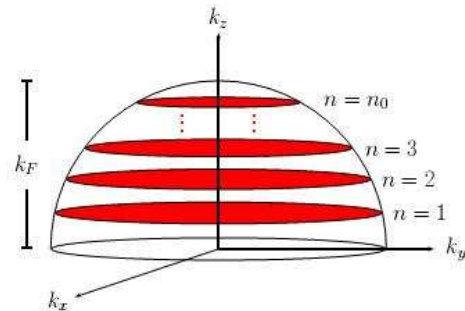


Figura 26: Los electrones encerrados en un pozo cuántico es el origen de que los estados permitidos de la esfera de Fermi se transformen en un conjunto de subbandas. Figura tomada de [23].

$t$	es el espacio promedio entre las capas de la película.
$A$	es el área de una interface de la película.
$V = DA$	es el volumen de la película.
$k_f$	es el vector de onda de Fermi.

Como siguiente paso, se va a encontrar la densidad de electrones en una película, para lo cual es necesario disponer primeramente de su función de onda.

### **Función de onda y densidad electrónica**

Si se tiene una capa ordenada de átomos, y se realiza la fotoemisión de un electrón casi libre en la misma. La componente electrónica del momento paralela a la capa  $K_{||}$ , será conservada por el retroceso de un vector recíproco neto. Perpendicular a la capa, el electrón es localizado y la capa atómica puede proveer alguna cantidad de momento como en los átomos libres que el momento es suministrado por un núcleo masivo. Pero como en una superficie cristalina no hay átomos libres, se forman estados superficiales, los cuales son estados electrónicos que tienen funciones de onda que decaen en el sustrato. Estas funciones de onda tienen la forma de una función de onda de Bloch, donde existe dispersión paralela a la superficie y no existe dispersión perpendicular. Es así que la función de onda tiene dos contribuciones, la primera es la onda que decae en el sustrato y la segunda es la onda superficial, de la siguiente manera [29] [30]:

$$\Psi(\vec{r}, z) = \sum (Ae^{-iqz})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (42)$$

$Ae^{-iqz}$  es la onda que penetra en el sustrato y  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$  es la onda superficial.

De acuerdo a esta ecuación, sea la función de onda del electrón de la siguiente manera [29]:

$$\Psi_k(\vec{r}) = ie^{i\vec{k}\vec{r}} Sen(zk_z) \quad (43)$$

La serie de círculos o estados permitidos de la esfera de Fermi mencionados anteriormente están regidos por:

$$k_z = \frac{n\pi}{D} \quad n = 1, 2, 3, \dots, n_o \quad (44)$$

Es decir que para cada valor de  $k_z$  hay una banda permitida en función de  $k_x$  y  $k_y$ , o lo que es lo mismo para cada valor del momento perpendicular  $k_{\perp}$  hay un momento paralelo  $k_{\parallel}$ .

Ya que las funciones de onda concentran electrones en lugares diferentes, se puede hablar de la densidad de carga, que no es otra cosa que la densidad de probabilidad de encontrar un electrón en cierta región del espacio.

La densidad de carga se representa como:

$$\begin{aligned} \Psi^* \Psi &= \rho(z) \\ |\Psi|^2 &= \rho(z) \end{aligned}$$

La densidad de electrones en un volumen del espacio recíproco es:

$$\frac{N}{V} = \rho = 2 \frac{k_f^3}{(2\pi)^3} \quad (45)$$

Donde el número 2 representa la cantidad de electrones por vector de red recíproca permitido.

De acuerdo a las ecuaciones (43) y (45), la densidad electrónica en un punto  $0 \leq z \leq D$  en la película está dada por:

$$\begin{aligned} \rho(z) &= \frac{2}{(2\pi)^3} \int_0^{k_f} d^3k Sen^2(k_z z) \\ \rho(z) &= \frac{2}{(2\pi)^3} \int_0^{k_f} \int_0^{2\pi} k_{\parallel} dk_{\parallel} d\theta Sen^2(k_z z) \\ \rho(z) &= \sum_{k_z} \pi(k_f^2 - k_z^2) Sen^2(k_z z) \end{aligned}$$

$$\rho(z) = \sum_{k_z} \pi(k_f^2 - k_z^2) |\Psi_k(z)|^2 \quad (46)$$

La energía superficial de una película se relaciona tanto con la temperatura de recocido como con el espesor de la misma, además la densidad electrónica es proporcional al número de capas atómicas en la mencionada película, ya que los electrones se colocan en las bandas permitidas regidas por  $k_z$ . Por lo tanto es necesario eliminar esta dependencia por medio de la normalización<sup>12</sup>.

Después de pasar por el proceso de recocido, en la película aparecen preferencias por ciertos espesores sobre otros, es decir, se puede comparar el área fraccional superficial que ocupa con respecto a sus vecinos. Más adelante se explicará con más detenimiento el área fraccional que está relacionada con el espesor de la película.

Normalizando la función de densidad [23, 30, 32] (ecuación 46) se obtiene:

$$\begin{aligned} \delta\rho(z) &= \frac{\rho(z) - \langle\rho(z)\rangle}{\langle\rho(z)\rangle} \\ \delta\rho(z) &= -\frac{\sum_{n=1}^{n_o} (k_f^2 - k_z^2) \text{Cos}(2zk_z)}{\sum_{n=1}^{n_o} (k_f^2 - k_z^2)} \\ \delta\rho(z) &= -C_D \sum_{n=1}^{n_o} (k_f^2 - k_z^2) \text{Cos}(2zk_z) \end{aligned} \quad (47)$$

Donde  $C_D$  es un factor constante ya que no depende de  $z$ , pero intrínsecamente es dependiente de  $n_o$  a través de  $k_z$  [29].

Como se mencionó anteriormente, la densidad electrónica en una película delgada varía suavemente, además en la región carente de electrones, la curva decae exponencialmente y en la parte media se producen oscilaciones. Cuando las películas son gruesas, las amplitudes de las oscilaciones se reducen, en cambio cuando son muy delgadas aumentan en gran proporción. La figura 23 indica la dependencia de la densidad electrónica con el espesor de la película. Además se puede observar a la película delgada relacionada con un pozo cuántico infinito y finito respectivamente, que es lo que se va a analizar a continuación.

---

<sup>12</sup> $\langle\rho(z)\rangle$  es el promedio de  $\rho(z)$

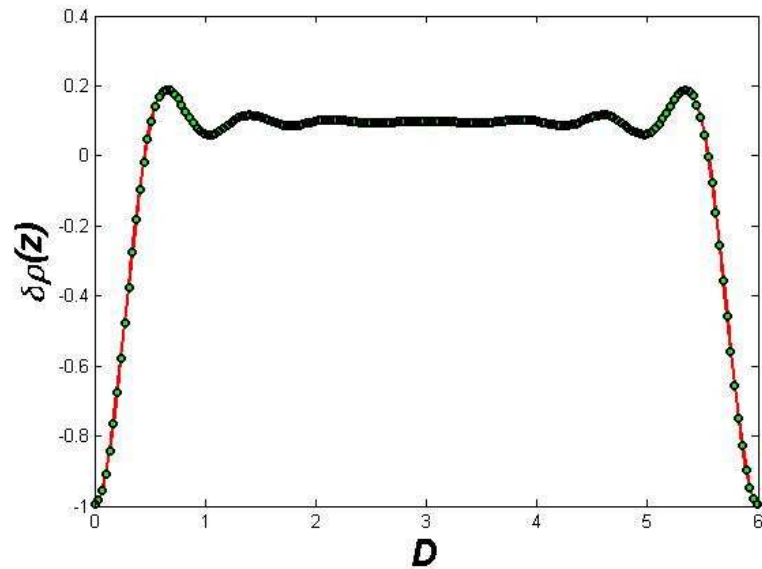


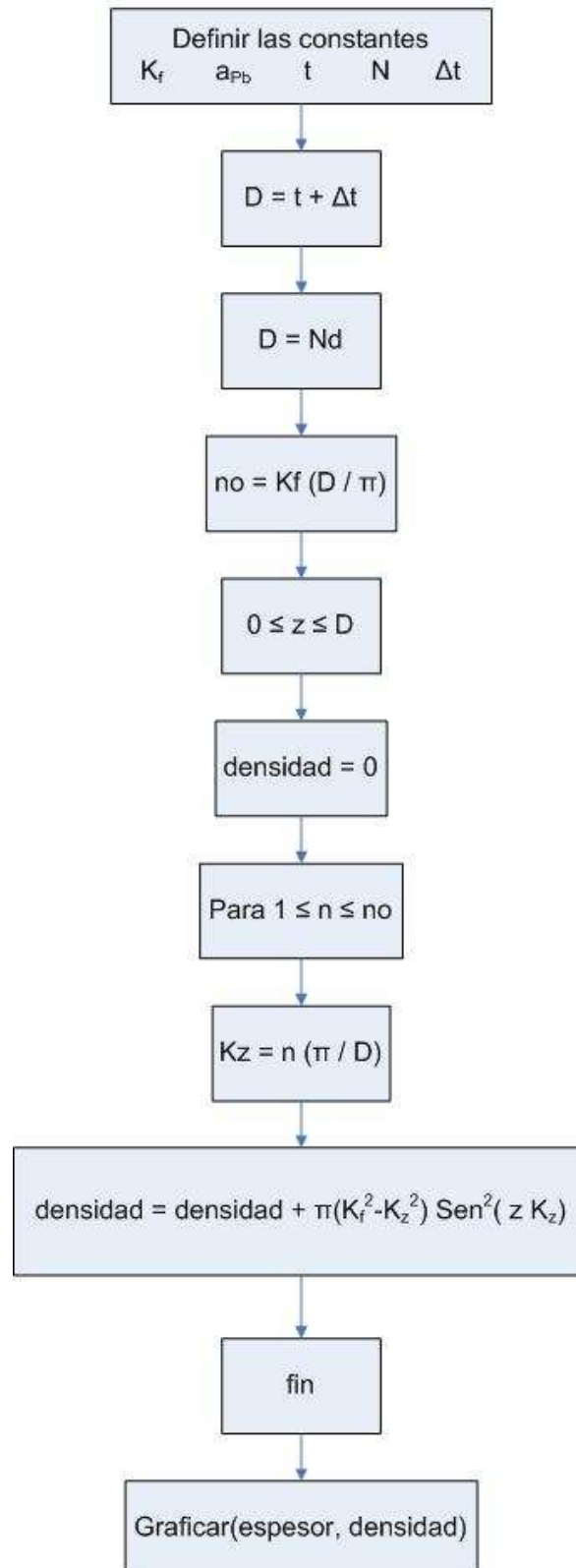
Figura 27: a) Densidad de carga para un pozo cuántico infinito con  $N = 6$  capas atómicas para una película de Pb en un sustrato de Si [29].

### 3.1. Densidad electrónica considerando un pozo infinito

En un pozo infinito, la densidad electrónica es nula en los límites del mismo ya que las barreras del potencial fuerzan a las funciones de onda de los estados cuánticos terminar abruptamente, lo que indica que las paredes del pozo son infinitas en magnitud, como producto de esto los electrones están prohibidos penetrar las paredes. En las regiones cercanas a los límites se forma un área carente de electrones, pero como no puede haber un desbalance de carga, en la parte intermedia aumenta, o lo que es lo mismo la densidad electrónica es más grande respecto a este fondo positivo provocando que la película reduzca su espesor. En la figura 27, la cual se ha desarrollado en el lenguaje de programación Matlab<sup>13</sup>, se explica mejor lo enunciado anteriormente, que corresponde a una película de Plomo en un sustrato de Silicio. Esta figura ha sido obtenida, en base a cálculos hechos utilizando las ecuaciones planteadas en la referencia [30].

<sup>13</sup>Ver el apéndice

## Diagrama de flujo de un pozo infinito





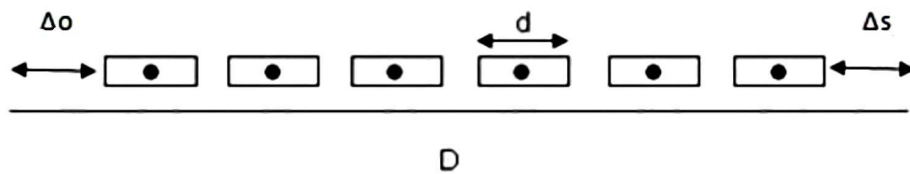


Figura 28: Esquema de un pozo de potencial finito, donde los valores  $\Delta_0$  y  $\Delta_S$  indican la penetración de la densidad de carga en las interfases película vacío y película sustrato.  $d$  es el espacio entre capas atómicas y  $D$  es el espesor del pozo cuántico [29].

### 3.2. Densidad electrónica considerando un pozo finito

Ahora consideremos un cristal, donde la densidad electrónica está permitida penetrar los límites del pozo cuántico, debido a que las paredes no son infinitas en magnitud. Al penetrar las paredes, el área carente de electrones se reduce. Si la densidad penetra a cada lado una cantidad  $\Delta$ , el espesor del pozo será:  $D = Nt + 2\Delta$ , que no pertenece a este caso, ya que a un lado de la película está el sustrato y al otro lado el vacío, entonces al lado del sustrato la densidad penetra una cantidad  $\Delta_S$  y al lado del vacío una cantidad  $\Delta_0$ . Por lo tanto el espesor del pozo es:  $D = Nt + \Delta_S + \Delta_0$ , los cuales expanden o contraen el pozo. De acuerdo a lo que se mencionó anteriormente, el campo positivo de fondo está centrado en cada plano atómico, por lo tanto si  $z = 0$  es la interfase sustrato-película, el último plano atómico está centrado en la posición  $z = \Delta_0 + d/2$ , donde  $d$  es el espacio entre capas [29, 30].

En las figuras 28 y 29 se puede observar como la densidad electrónica penetra en ambas interfases, resultando que la densidad en la parte media del pozo cuántico disminuya y el espesor de la película aumente. La figura 29 se realizó usando las ecuaciones planteadas en la referencia [30]

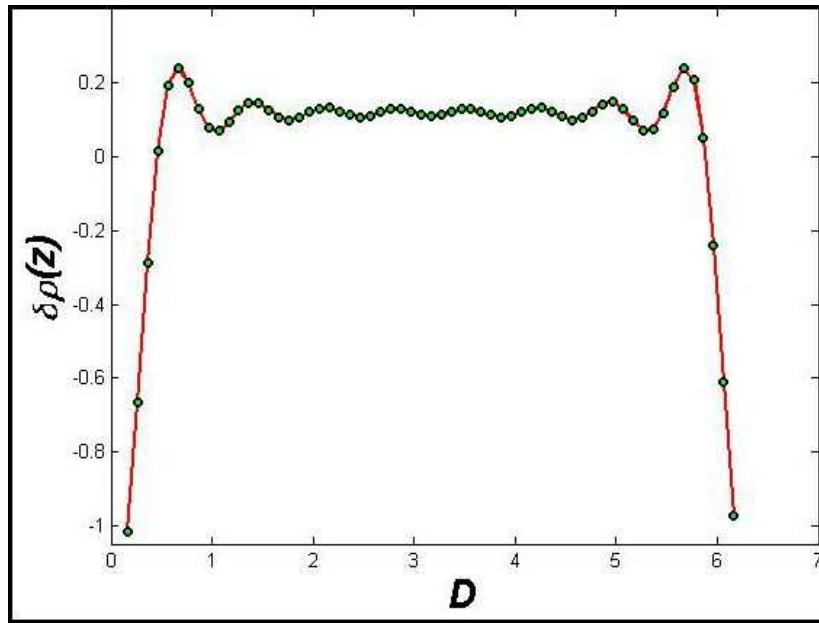


Figura 29: Densidad de carga para un pozo cuántico finito con  $N = 6$  capas atómicas para una película de Pb en un sustrato de Si. Los valores de  $\Delta_s$  y  $\Delta_o$  son tomados de valores experimentales [29].

### 3.2.1. Cambio de la posición de las capas atómicas como función de la derivada de la densidad electrónica

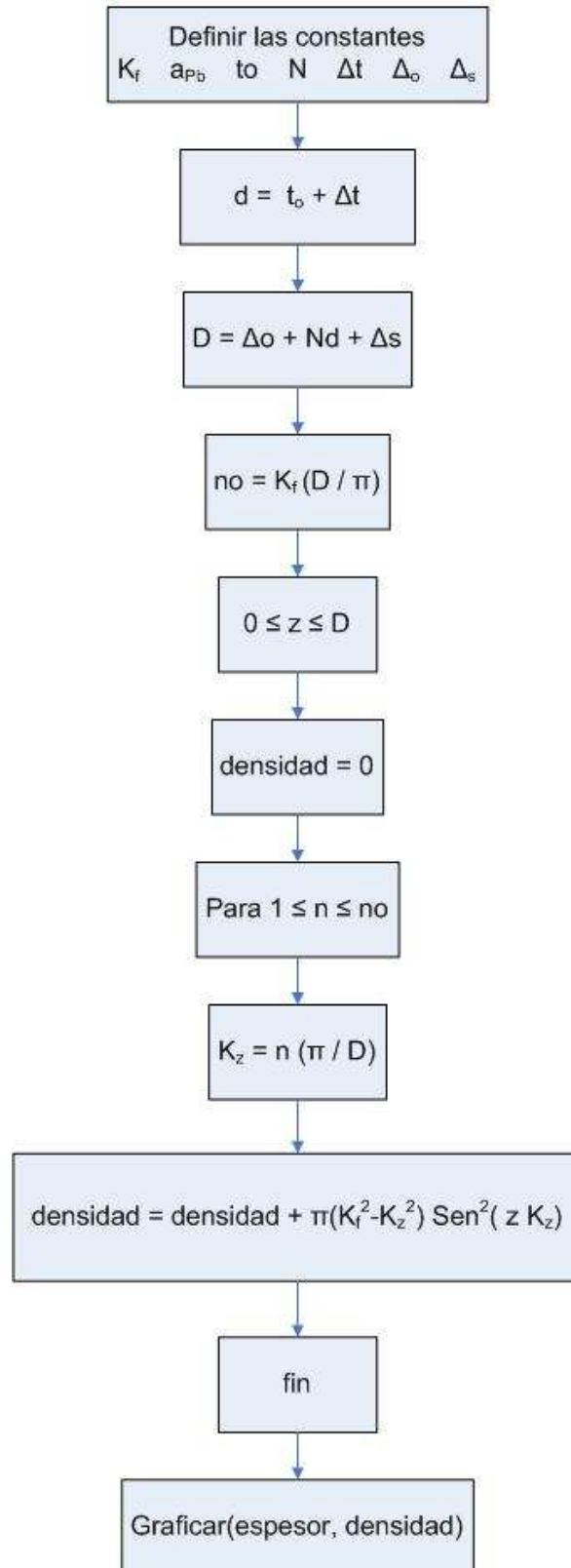
Como se mencionó anteriormente. Cuando el sólido cristalino es finito, la densidad electrónica penetra los límites del mismo y  $\Delta_s$  y  $\Delta_o$  es la cantidad de densidad que penetra en las dos interfases. Estos dos parámetros afectan el tamaño del pozo cuántico debido a que este es expandido o contraído y las capas atómicas cambian de posiciones. Estas capas atómicas son núcleos atómicos que se colocan en posiciones más favorables. Estas posiciones más favorables son los lugares donde la densidad electrónica es más alta. Por lo tanto la variación o cambio de posiciones atómicas es proporcional a la primera derivada de la densidad electrónica [30].

$$\Delta Z_j \propto \frac{\partial}{\partial z} \delta \rho(z) \quad j = 1, 2, 3, \dots, N \quad (48)$$

Donde:  $j = 1$  es la siguiente capa atómica al sustrato.

La ecuación (45) puede ser representada de la siguiente manera:

$$\delta \rho(z) = -C_D \left( k_f^2 + \frac{1}{4} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) S_D \left( \frac{2\pi z}{D} \right) \quad (49)$$



$$\text{Donde } S_D(x) = \sum_{n=1}^{n_o} \cos(nx)$$

Efectuando las operaciones se obtiene:

$$\Delta Z_j = -A \sum_{n=1}^{n_o} n \left[ -k_f^2 + \frac{1}{4} \left( \frac{2\pi}{D} \right)^2 n^2 \right] \text{Sen} \left( \frac{2\pi n}{D} z \right)_{z=z_j} \quad (50)$$

$$z_j = \left( j - \frac{1}{2} \right) t + \Delta_s \quad j = 1, 2, \dots, N \quad \text{y} \quad t = \frac{a_o}{3}$$

Donde A es una constante de proporcionalidad mayor que cero, t es el espacio entre capas,  $a_o$  es la constante de red volumétrica de la película del material, N es el número de capas atómicas y  $z_j$  son las posiciones donde se encontrarían los planos atómicos.

De la misma manera y de acuerdo a la ecuación anterior, la variación del espesor o la variación en el espacio entre capas sería:

$$\Delta t_{j,j+1} = \Delta Z_{j+1} - \Delta Z_j \quad j = 1, 2, \dots, N \quad (51)$$

Debido al cambio en las posiciones atómicas por las condiciones mencionadas anteriormente, al espacio promedio entre capas atómicas  $t$  se le debe sumar cierta variación  $\Delta t$ . Entonces el espesor del pozo cuántico  $D = \Delta_s + Nt + \Delta_o$  quedaría de la siguiente manera:

$$D = \Delta_s + N(t + \Delta t) + \Delta_o$$

En la figura 30 se puede ver la densidad de carga  $\delta(\rho(z))$  en función del espesor de la película de Plomo en la dirección [111] como también su primera derivada, las líneas verticales son una referencia para ver como se han movido las capas atómicas. También se puede observar que cada dos capas atómicas corresponde a tres oscilaciones. Se explica esto diciendo que la mitad de la longitud de onda de Fermi para el Pb(111) está muy cerca a 2/3 del espacio volumétrico entre capas. Estas oscilaciones son oscilaciones amortiguadas debido a los modificadores del tamaño cuántico mencionados arriba ( $\Delta_o$  y  $\Delta_s$ ).

Otra forma de explicar es que bajo el nivel de Fermi hay  $n_o$  discos o subbandas, por lo tanto cada vez que el pozo cuántico se expanda, un disco cruzará este nivel,

es así que la expansión será igual a:  $D = D + \pi/k_f$ . Con cada expansión se produce oscilaciones en la energía superficial, las cuales se amortiguan y los discos se juntan más produciendo un incremento del espesor de la película [29, 30].

En la figura 31 se muestra la variación del espesor entre capas  $\Delta t_{j,j+1}$  para una película de Plomo de acuerdo a las ecuaciones 48 y 49. Se puede observar como se alternan las expansiones y contracciones en el espacio entre las capas pero como son mínimas las variaciones, este espesor es casi invariable, solo para las últimas capas hay cierta variación de esta distancia. Por lo tanto se puede considerar como un espacio promedio constante entre capas para toda la película [29, 31].

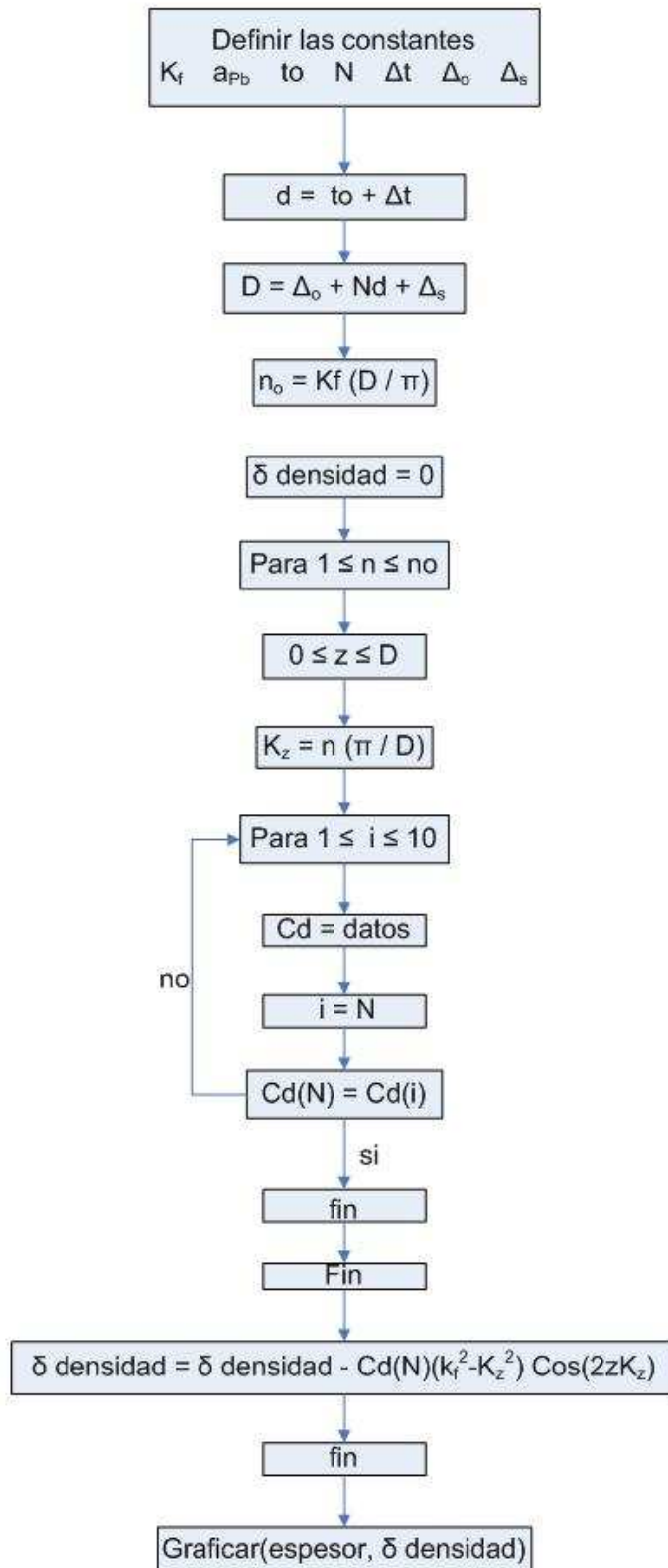
Como conclusión se puede decir que la película de Plomo estuvo sujeta a las condiciones dadas por los modelos de pozos cuánticos infinitos y finitos, ya que la densidad de carga en el primer caso terminó abruptamente en los límites del pozo y en el otro caso penetró los mismos en ciertas cantidades dadas por  $\Delta_S$  y  $\Delta_o$ , llamados efectos de tamaño cuántico, los cuales representan las interfases sustrato-película y película-vacío. Así mismo estos modificadores cuánticos lograron desplazar los núcleos atómicos de sus posiciones ideales. El desplazamiento es proporcional a la derivada de la densidad electrónica y es una fuerza de distorsión, entonces las capas atómicas tienen pequeñas variaciones en sus distancias, las mismas que sufren expansiones y contracciones demostradas en las gráficas. Por otra parte las curvas de densidad de carga presentan oscilaciones amortiguadas con una longitud de onda de  $\lambda_f/2$  y cada dos capas de la película corresponde a tres de estas oscilaciones, lo que se conoce como una periodicidad bicapa de la red distorsionada.

Con todo lo mencionado sobre la película de Plomo, se puede analizar una película de Plata depositada en un sustrato de Germanio, lo cual se ve a continuación.

### 3.3. Sistema Ag-Ge(111)

En la interface AgGe(111), la película de Plata es depositada en un sustrato de Germanio en una superficie (111). Por ejemplo si la superficie de un sustrato es la superficie (111), entonces el sustrato neto es hexagonal. Por lo tanto el Germanio es una red hexagonal y los vectores que representan esta red superficial son:  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  como se muestra en la figura 32.

Los vectores en términos del sistema de coordenadas cúbicas están dados por:



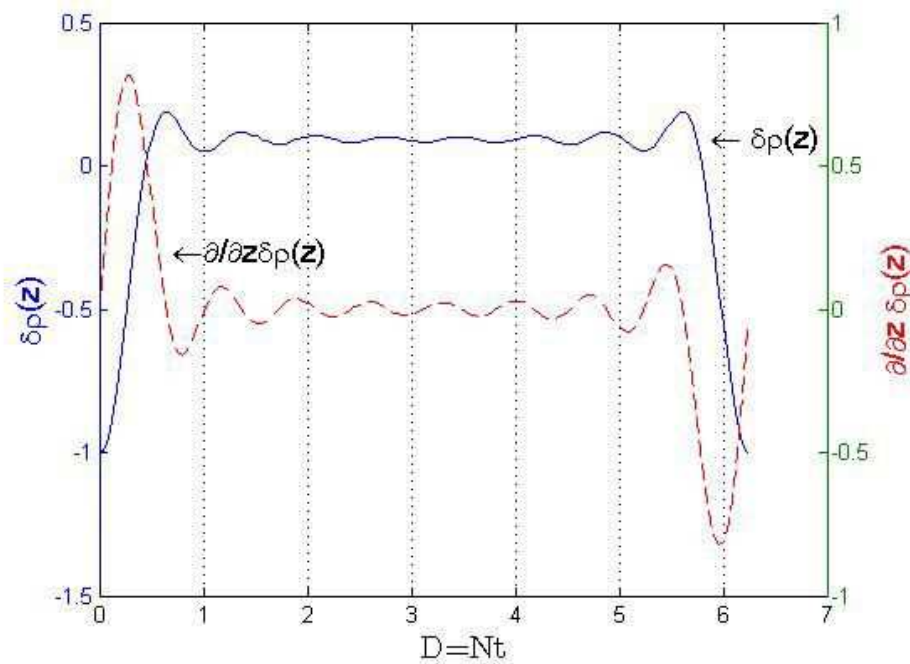
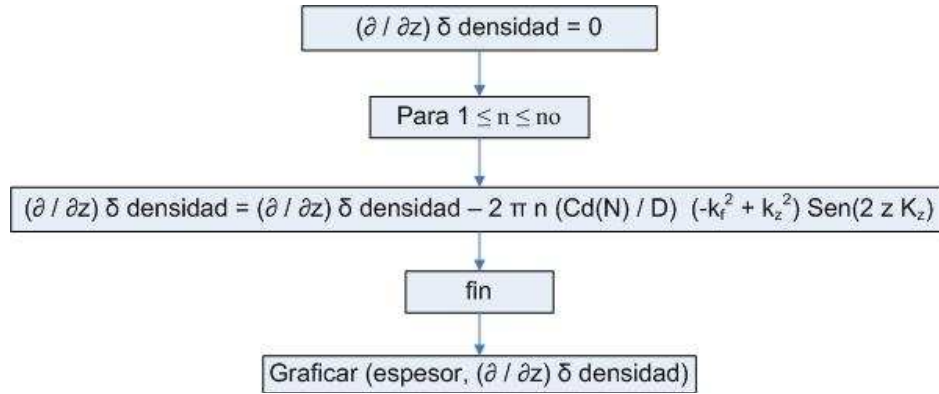


Figura 30: Densidad de carga y su primera derivada para una película de Pb(111). Las líneas verticales sirven de referencia para observar como se han desplazado las capas atómicas de sus valores originales [32].

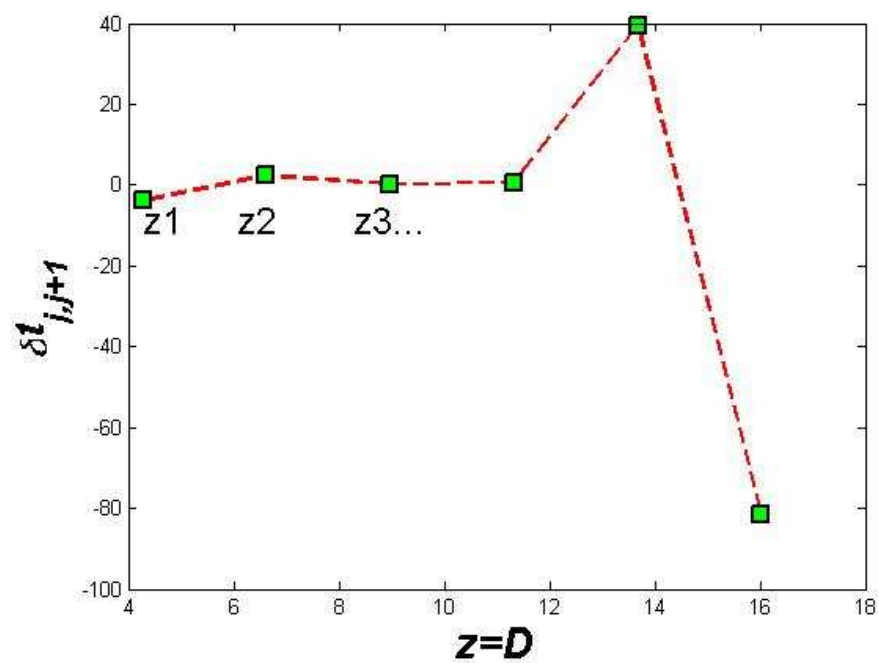
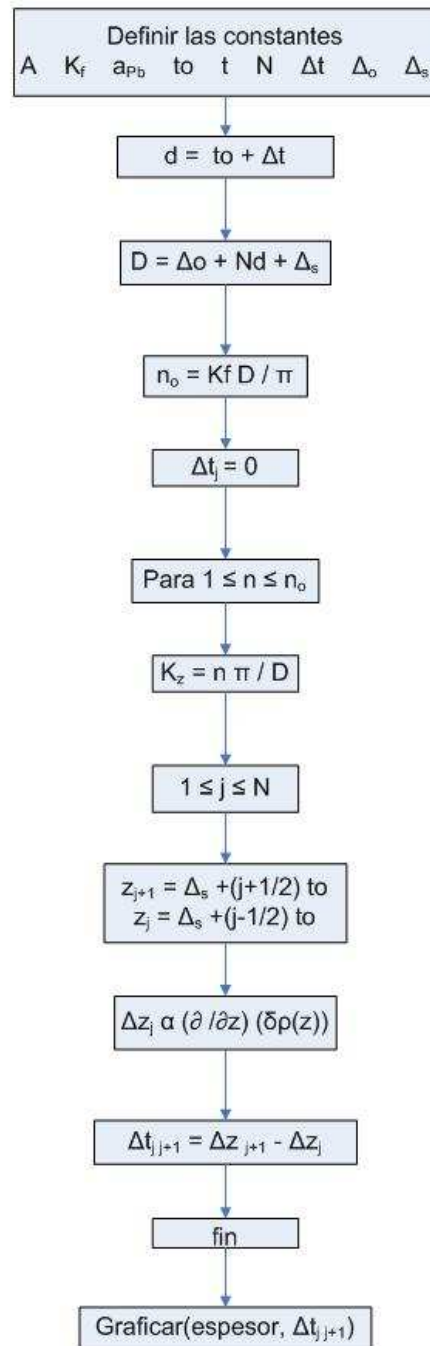


Figura 31: Variación del espesor promedio entre capas para una película de Pb. Se pueden observar las mínimas expansiones y contracciones en el espacio entre capas, por eso se considera que es constante [31].



Diagrama de flujo de la variación del espesor  
entre capas



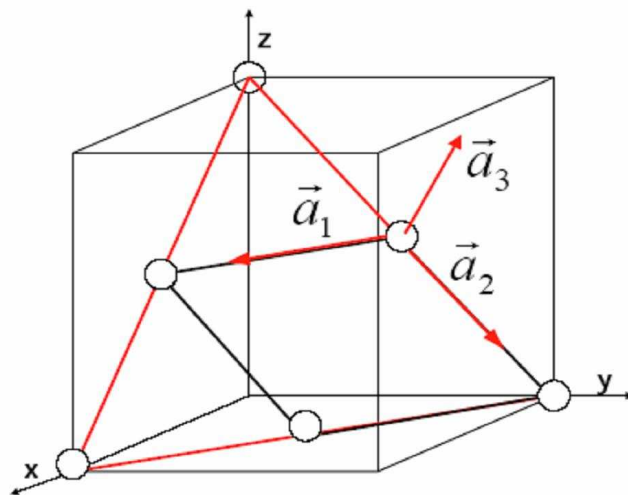
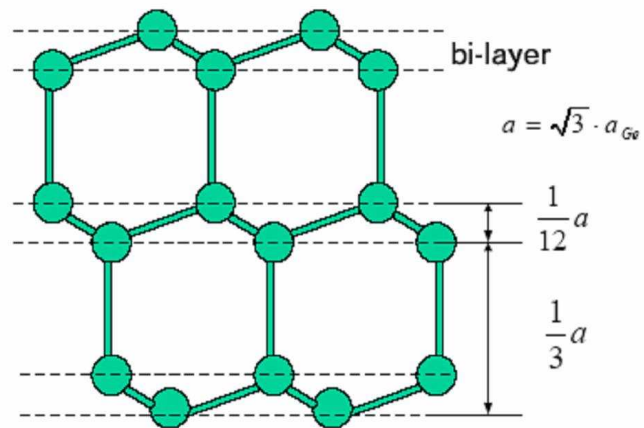


Figura 32: a) Red hexagonal del Ge en donde se muestra su estructura bicapas. b) Se representa el plano(111) de una red fcc tipo diamante. Los vectores  $a_1, a_2, a_3$  están en términos del sistema de coordenadas cúbicas y representan la red superficial hexagonal del Germanio. Figuras tomadas de [23].

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= \frac{a_o}{2}(1\bar{1}0) \\ \vec{a}_2 &= \frac{a_o}{2}(11\bar{1}) \\ \vec{a}_3 &= a_o(111)\end{aligned}$$

La red recíproca está dada por los vectores:

$$\begin{aligned}\vec{b}_1 &= \frac{2\pi}{3a_o}(4\bar{2}\bar{2}) \\ \vec{b}_2 &= \frac{2\pi}{3a_o}(2\ 2\ \bar{4}) \\ \vec{b}_3 &= \frac{\pi}{3a_o}(1\ 1\ 1) \\ |\vec{b}_1| &= |\vec{b}_2| \\ &= \frac{4\pi\sqrt{6}}{3a_o} \\ |\vec{b}_3| &= \frac{2\pi\sqrt{3}}{3a_o}\end{aligned}$$

Donde:  $\vec{b}_1, \vec{b}_2$  y  $\vec{b}_3$  son los vectores recíprocos de  $\vec{a}_1, \vec{a}_2$  y  $\vec{a}_3$  respectivamente.

Al ser el Ge una estructura hexagonal, consta de un conjunto de bicapas de átomos: la primera capa está a la distancia de  $a/3$  y la segunda capa en  $a/12$ , donde  $a$  es la diagonal mayor del cristal cúbico, como se ve en la figura 32.

Cada bicapa está determinada por el vector:

$$\vec{R} = \frac{2}{3}\vec{a}_1 + \frac{1}{3}\vec{a}_2 + \frac{1}{3}\vec{a}_3$$

Como el cristal está constituido por  $n$  bicapas, entonces están representadas por un factor de fase igual a  $\exp(in\psi_{hkl})$ , donde:

$$\psi_{hkl} = 2\pi \vec{R}\vec{Q} = 2\pi\left(\frac{2}{3}h + \frac{1}{3}k + \frac{1}{3}l\right)$$

$$\vec{Q} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$$

El factor de estructura para una sola bicapa es:

$$F_{bi} = f_{Ge} \exp(i\psi_{hkl})$$

$f_{Ge}$  es el factor de dispersión atómica para el Germanio.

Pero la situación de interés está en la dirección perpendicular a la superficie o lo que es lo mismo en la dirección  $l$  [14, 33]:

$$F_{bi}(l) = f_{Ge} \exp(i\psi(l)) \quad (52)$$

$$F_{bi}(l) = f_{Ge} \left(1 + \exp(i2\pi \frac{l}{12})\right) \quad (53)$$

El factor de estructura para todo el volumen del cristal se encuentra sumando todas sus bicapas<sup>14</sup>:

$$G_{Ge}(l) = F_{bi}(l) \sum_{j=-\infty}^0 \exp(in\psi(l)) \quad (54)$$

$$G_{Ge}(l) = \frac{F_{bi}(l)}{1 - \exp(-i\psi(l))} \quad (55)$$

$$G_{Ge}(l) = f_{Ge} \frac{1 + \exp(i\pi \frac{l}{12})}{1 - \exp(-i2\pi \frac{l}{3})} \quad (56)$$

Se puede hallar la intensidad de las varillas de cristal truncado (CTR) del volumen del Germanio de la siguiente manera, que se puede observar en la figura 33:

$$I_{Ge} = |f_{Ge}|^2 \left| \frac{1 + \exp(i2\pi \frac{l}{12})}{1 - \exp(i2\pi \frac{l}{3})} \right|^2 \quad (57)$$

Se ha considerado el valor de  $f_{Ge}$  igual a la unidad por facilidad.

En la figura 33 se puede ver que el sistema de coordenadas usado es el hexagonal donde  $h = 0, k = 0$  y  $l = 3, 6$  y  $9$ , los cuales en el sistema cúbico corresponden a los planos (111), (222) y (333) respectivamente, a su vez los mismos son paralelos entre si, donde se produce difracción de rayos X y por lo tanto aparecen los picos de Bragg como se indica en la mencionada figura.

Cuando se deposita la película delgada de Plata sobre el sustrato de Germanio, el factor de estructura total es igual a la suma de las contribuciones de ambos cristales:

$$F(l) = G_{Ge}(l) + G_{Ag}(l) \quad (58)$$

Así mismo la intensidad es proporcional al cuadrado de la suma coherente de los factores de estructura mencionados:

$$I(l) \propto C |G_{Ge}(l) + G_{Ag}(l)|^2 \quad (59)$$

<sup>14</sup>El límite superior de la sumatoria indica que el volumen termina en su superficie

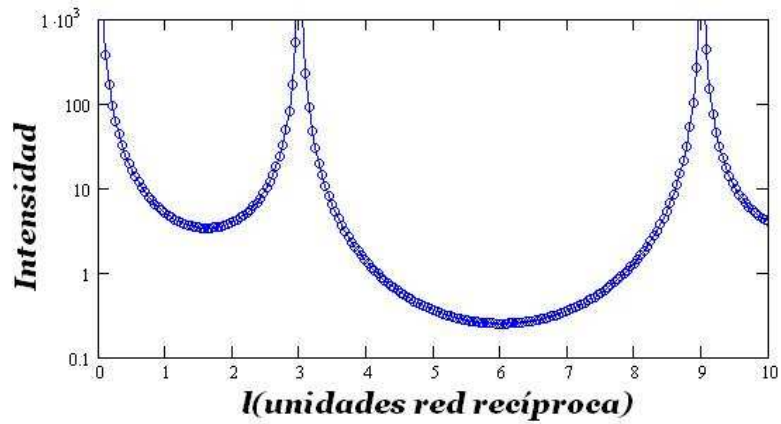


Figura 33: Se puede observar la Intesidad de los CTR del Germanio, la cual disminuye entre los picos de Bragg [14].

$C$  es una constante geométrica que contiene correcciones experimentales como por ejemplo el factor de polarización.

Debido a que la película de Plata consta de varias capas atómicas, su factor de estructura se presenta de la siguiente manera [34]:

$$G_{Ag}(l) = f_{Ag}(l)e^{-M_{Ag}} \sum_{j=N_1}^{N_2} \theta_j \sum_{n=1}^j e^{i2\pi l \left( \frac{z_{j,n}}{\sqrt{3}a_{Ge}} \right)} \quad (60)$$

Donde  $\theta_j$  es el área fraccional superficial cubierta por  $j$  capas de Ag, es decir, la proporción que ocupan respecto a la superficie del sustrato de Germanio.

$N_1, N_2$  es el mínimo y máximo número de capas atómicas presentes en la película.

$z_{j,n}$  es la posición de la capa  $j$  en una región de espesor de  $j$  capas atómicas relativas a la superficie del sustrato del Germanio.

$e^{-M_{Ag}}$  es el factor de Debye-Waller.

$f_{Ag}(l)$  es el factor de forma atómico de la Plata.

La película de Plata forma un pozo cuántico, donde sus límites son: por un lado el sustrato y por el otro el vacío. Sus paredes no son infinitas en magnitud, es así que este pozo es útil para aplicar el modelo del gas de electrones casi libres mencionado anteriormente.

## Análisis del sistema a través de la energía para una red FCC

La propuesta de este trabajo es analizar este sistema cuántico a través de la energía dada para una estructura FCC como es el caso de la película bajo estudio.

Es así que la energía para este tipo de estructuras es la siguiente:

$$E(k_x, k_y, k_z) = -\alpha - 4\gamma \left[ \begin{array}{c} \cos\left(\frac{1}{2}k_x a\right) \cos\left(\frac{1}{2}k_y a\right) + \cos\left(\frac{1}{2}k_y a\right) \cos\left(\frac{1}{2}k_z a\right) + \\ + \cos\left(\frac{1}{2}k_z a\right) \cos\left(\frac{1}{2}k_x a\right) \end{array} \right] \quad (61)$$

Donde  $k_x$ ,  $k_y$  y  $k_z$  son los vectores de onda en las direcciones  $x$ ,  $y$  y  $z$  respectivamente,  $a$  es el parámetro de red de la Ag que es igual a 4,085 (Å),  $\gamma$  es la integral de solapamiento. La integral de solapamiento es proporcional al ancho de la banda o lo que es lo mismo el espacio entre la mínima y máxima energías. Como la integral de solapamiento es muy pequeña, entonces las bandas de energía son estrechas. Por lo tanto se puede decir que a un solapamiento pequeño, tenemos bandas muy delgadas o estrechas. Cuando el solapamiento desaparece, el ancho de la banda también desaparece y la banda llega a ser  $N$  veces degenerada.

Cuando los átomos en una celda cristalina están separados en una distancia apreciable, las integrales de solapamiento son pequeñas y los niveles de energía son degenerados muy poco, así mismo cuando los átomos están más juntos, las integrales son más grandes, donde los niveles de energía se amplían en bandas<sup>15</sup>. Por lo tanto en este trabajo al resolver la ecuación 59, los valores de  $\alpha$  al igual que  $\gamma$  son tan pequeños que prácticamente no alteran el resultado, por eso se han elegido que sean menores que la unidad.

En la figura 34 se muestra tanto la estructura típica de una red FCC como también su Energía de Fermi dada por la ecuación 61. La estructura en forma de cuellos se forma en la dirección [111], ya que está en una banda prohibida de energía.

Para poder utilizar esta ecuación de la energía de Fermi, primero se debe plantear la densidad electrónica de la misma manera que la ecuación 46:

$$\rho(z) = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_0^{k_f} d^3 K \text{Sen}^2(K_z z) \quad (62)$$

---

<sup>15</sup>Ver página 276 de Kittel

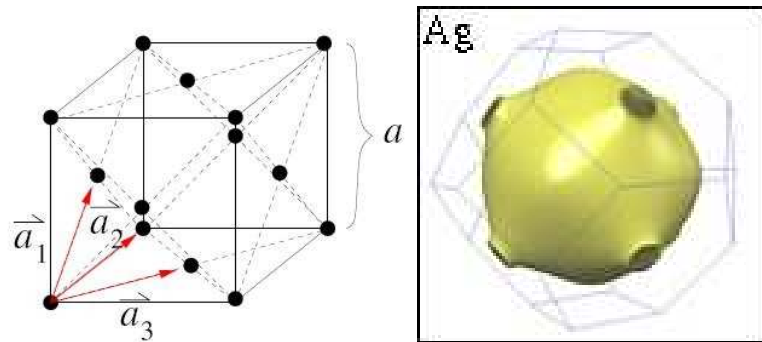


Figura 34: a) Red FCC con parámetro de red recíproca  $\vec{a}^* = \frac{4\pi}{a}$ , b) Esfera de Fermi para la Ag. La estructura particular en forma de cuellos es la banda prohibida de energía en la dirección (111). Figura tomada de [28]

Anteriormente en la ecuación 38, se pudo hallar fácilmente los valores de  $k_x$  y  $k_y$ , ya que se trataba de una esfera perfecta, como es la esfera de Fermi de un gas de electrones libre. En esta ocasión surge un problema, en el cual se trata de despejar los valores de  $k_x$  y  $k_y$  de una figura que no es una esfera exacta, como es la figura 34, que representa la esfera de Fermi para la Plata, la cual es una red FCC. Para hallar estos valores, realizando operaciones matemáticas es muy complicado, es así que por facilidad, se elige valores para  $k_z$  y se los reemplaza en la ecuación de la energía para este tipo de red cristalina, de tal manera que se obtiene una ecuación bidimensional en función de  $k_x$  y  $k_y$ . Esta nueva ecuación debe ser resuelta por métodos computacionales y representa el vector de onda perpendicular ( $k_{\parallel}$ ). Este vector de onda ahora puede ser usado en la ecuación de la densidad de electrones

A continuación se muestran estos programas en pseudocódigo y sus respectivas gráficas, tanto para películas consideradas como pozos cuánticos infinitos y finitos respectivamente. En el anexo se presentan todos los códigos del lenguaje de programación usado.

### 3.3.1. Programas computacionales

Como se mencionó anteriormente, la densidad electrónica debe ser hallada en dos dimensiones, ya que para cada valor de  $k_z$  dado se obtiene una figura en función de  $x$  y  $y$ , que en el caso de una esfera será una circunferencia, pero en el modelo de estudio se obtendrá una gráfica con cierta forma especial referida a la figura 34.

La ecuación de la densidad en coordenadas cilíndricas es la siguiente:

$$\rho(z) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^{k_f} K_{\parallel}^2 \text{Sen}^2(K_z z) \quad (63)$$

La función de densidad se tiene que normalizar, ya que depende de la superficie de la película <sup>16</sup>, que se tratará posteriormente. El área fraccional superficial sigue una función de distribución de Boltzmann, en donde la constante de proporcionalidad depende de varios factores, entre ellos está incluida la parte experimental como es la historia de recocido de la película. Para remover esta parte de la ecuación, se tienen que considerar las variaciones normalizadas de la función de distribución [30]. Del mismo modo, la función de densidad se debe normalizar de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \delta\rho(z) &= \frac{\rho(z) - \langle\rho(z)\rangle}{\langle\rho(z)\rangle} \\ \delta\rho(z) &= -\frac{\sum_{n=1}^{n_o} K_{\parallel}^2 \cos(2zk_z)}{\sum_{n=1}^{n_o} K_{\parallel}^2} \end{aligned}$$

En este punto se presenta el análisis de la densidad electrónica para una película delgada de Plata con el modelo del pozo cuántico infinito y finito respectivamente. Así también la normalización de la carga, el cambio de posición de las capas atómicas, la variación del espesor entre las sucesivas capas y los respectivos diagramas de flujo.

---

<sup>16</sup>La misma que no es uniforme (área fraccional superficial que se mencionó en la ecuación 60)



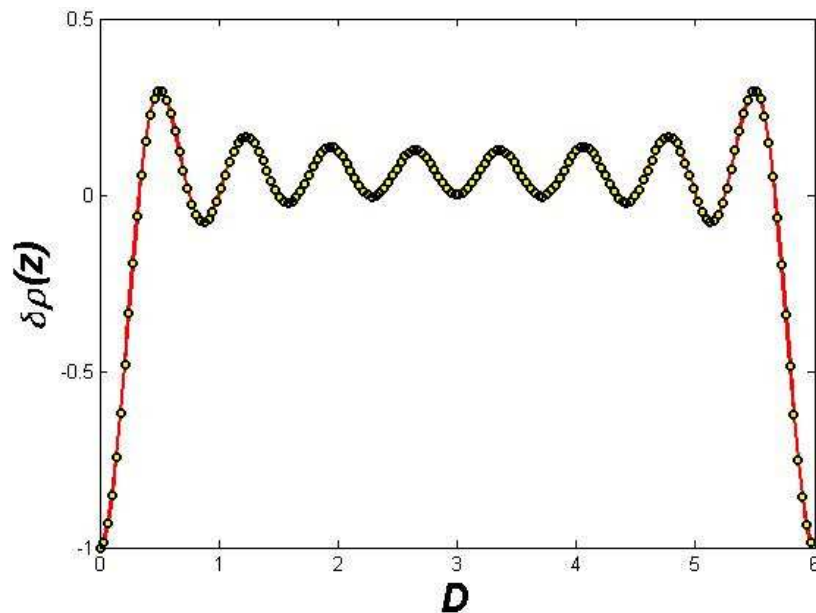
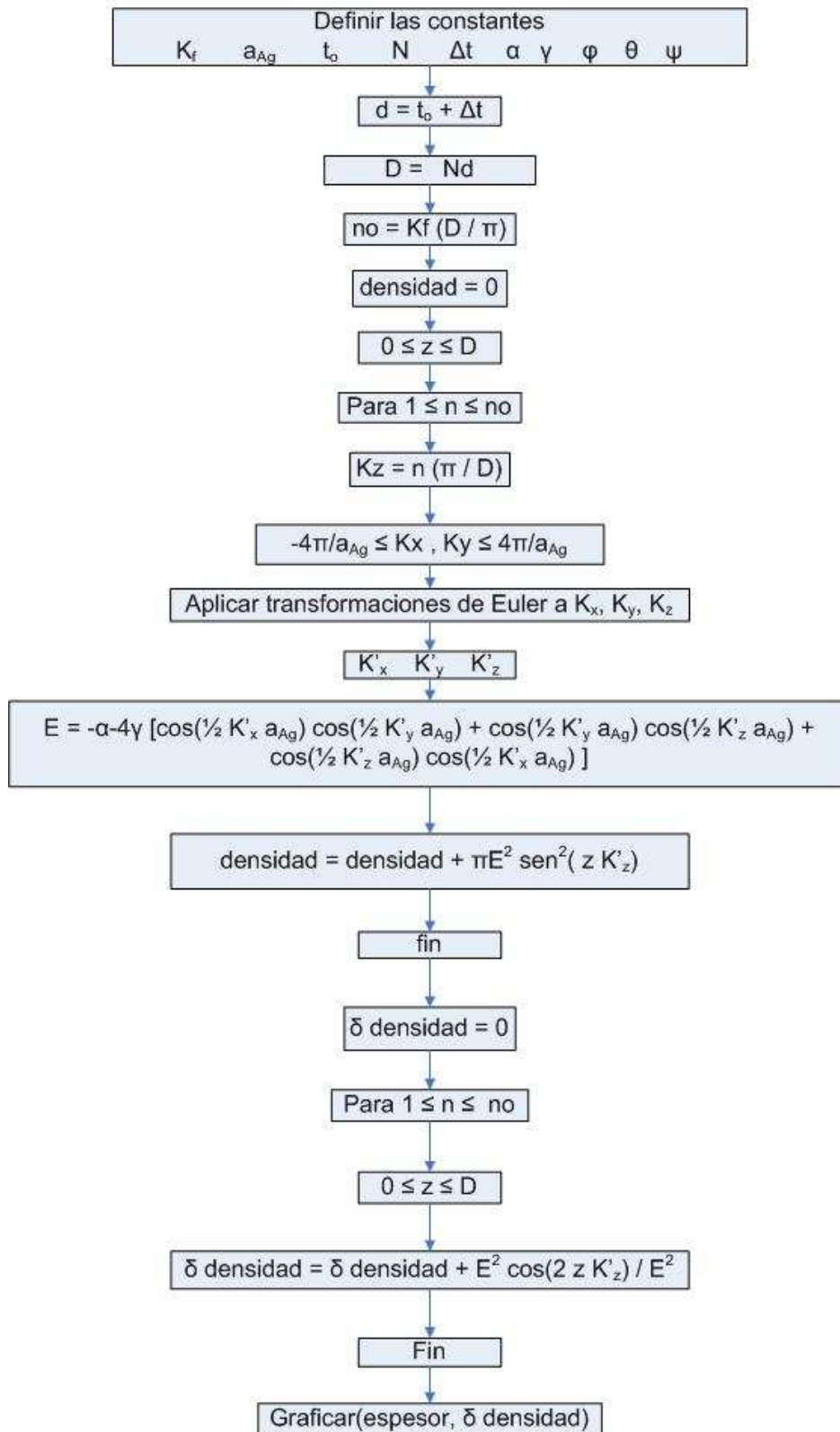


Figura 35: Densidad de carga en función del espesor de la película de Plata considerando un pozo infinito.

### 3.3.2. Densidad electrónica para un pozo infinito

La película de Plata es muy similar a la de Plomo, por lo tanto se puede realizar el mismo análisis, pero considerando la dirección [111] que es una dirección de energía prohibida, en la cual están los planos de reflexión de Bragg los mismos que son paralelos. En la figura 35 se puede ver como la densidad está prohibida pasar los límites infinitos, en cambio se ha concentrado en la parte media

Esta densidad de probabilidad indica 6 oscilaciones que corresponden a 6 capas atómicas en cuyo alrededor se han concentrado electrones en una probabilidad muy alta ya que al ser los núcleos positivos, la única carga que los puede rodear es la negativa. Entre los picos de estas oscilaciones se hallan valles que representan el espacio entre dos átomos consecutivos, donde la densidad es negativa señalando que hay electrones que se han colocado lejos de los átomos. Las ondas electrónicas presentes en este pozo son estacionarias como consecuencia del rebote constante en las paredes infinitas del pozo cuántico, por lo tanto tenemos dos densidades de probabilidad estacionarias una positiva representando los núcleos iónicos y una negativa indicando el espacio entre los núcleos sucesivos [29, 30].



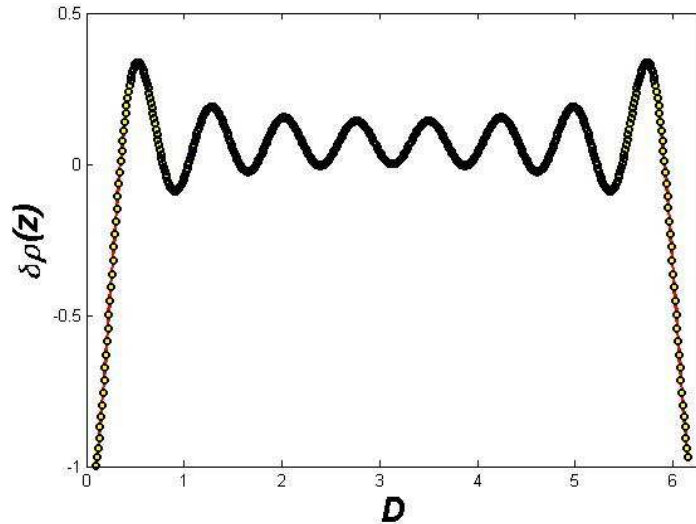
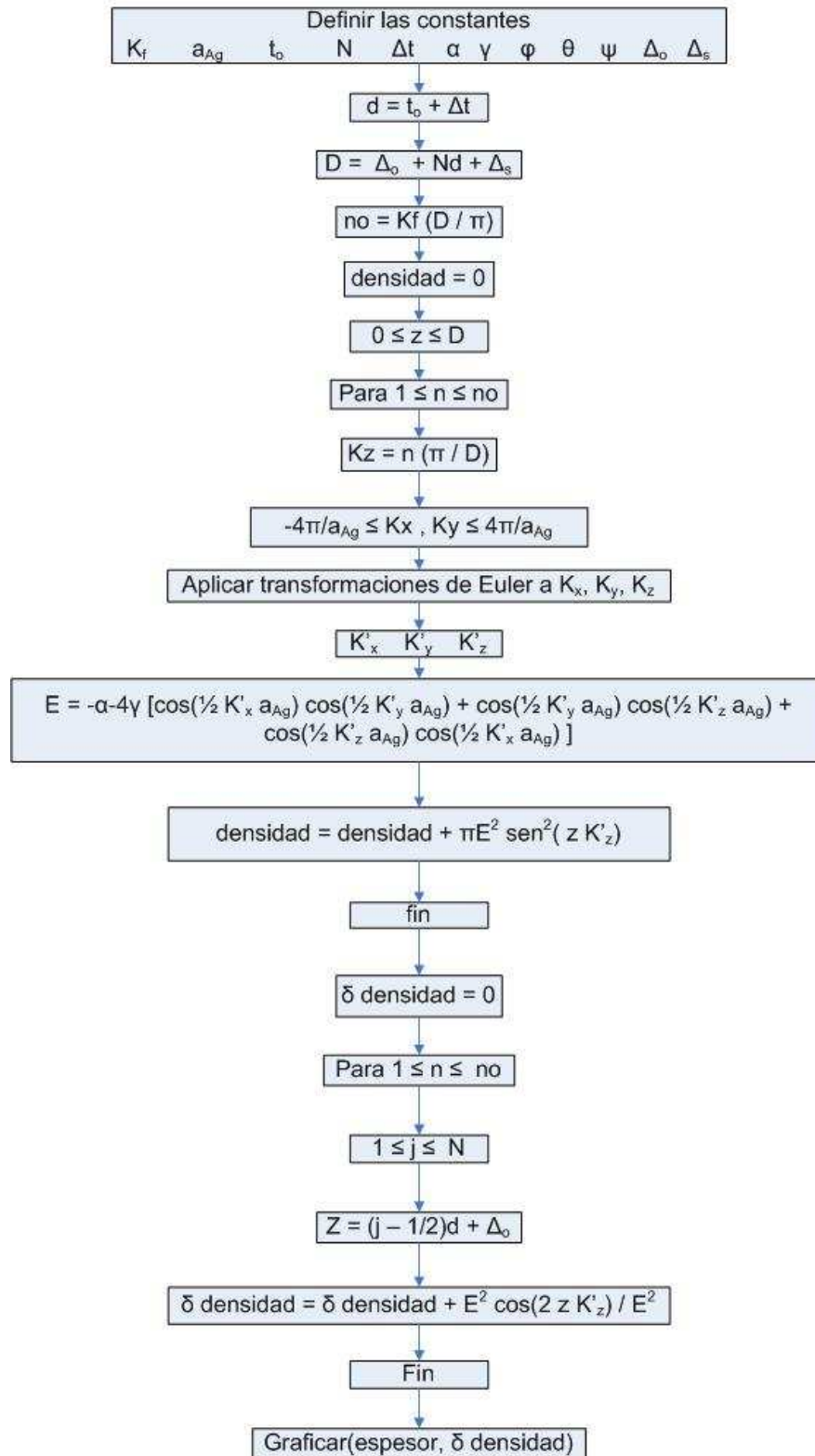


Figura 36: Densidad de carga para la Ag(111) en un pozo finito.

### 3.3.3. Densidad electrónica para un pozo finito.

Como la película bajo estudio es un cristal finito, se observa en la figura 36 que la densidad penetra los límites de la película, debido a que las paredes no son infinitas. La explicación es similar al del pozo infinito, la única diferencia es que se ha reducido el área de vaciamiento electrónico. Si se toma como referencia el valor de espesor ( $z/d = 6$ ), se puede ver claramente esta reducción, como consecuencia del desplazamiento de las capas atómicas, que se verá a continuación que es directamente proporcional a su primera derivada. Las oscilaciones de la densidad de la Ag tienen una amplitud bastante apreciable como una consecuencia directa del enlace producido entre los átomos de Ge y Ag. Al ser la Ag monovalente tiene que enlazarse con un electrón del Ge tetravalente y los otros tres electrones se encuentran libres para la conducción, contribuyendo de esta manera en la densidad. También se puede observar que cada dos capas atómicas corresponden a tres oscilaciones, que está de acuerdo a la periodicidad bicapa. Por lo tanto la mitad de la longitud de onda de Fermi está cerca a dos tercios del espacio volumétrico entre capas. Se han hecho los cálculos en base a las referencias [23], [29], [31].

En el pseudocódigo siguiente, se muestran todas las ecuaciones usadas en el análisis de la película de Plata como pozo cuántico finito.



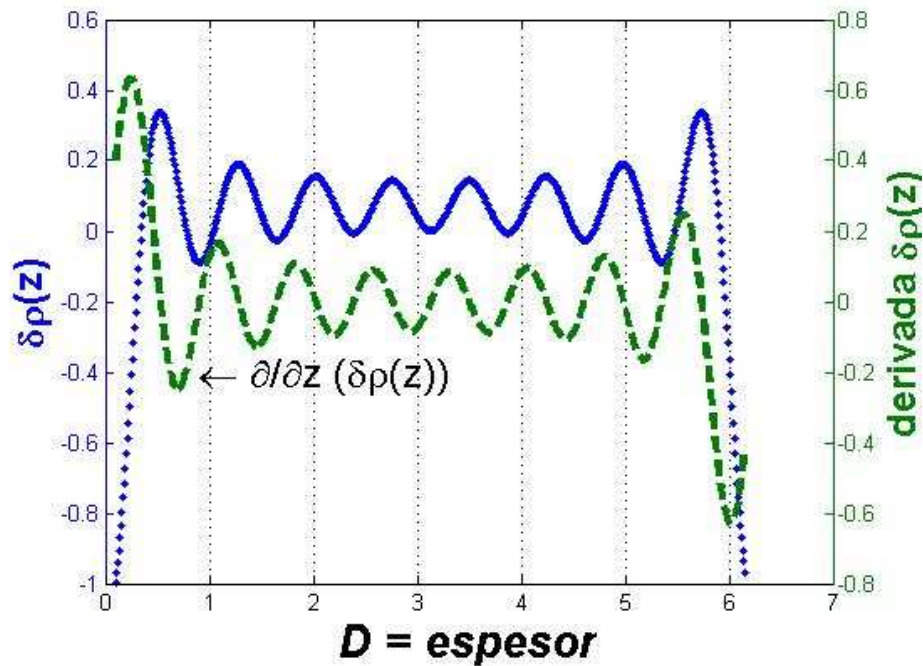


Figura 37: Densidad de carga de la Ag(111) y su primera derivada. Se puede observar claramente como las capas se han desplazado de sus posiciones originales

### 3.3.4. Densidad de carga y su derivada y variación del espesor entre capas

Como se mencionó anteriormente, la derivada es directamente proporcional al cambio de posiciones de las capas atómicas, lo que se puede verificar en la figura 37 y está de acuerdo con la ecuación (48). Los valores en el eje horizontal representan las posiciones ideales de las capas atómicas, pero vemos en la gráfica de la derivada como los parámetros de tunelización o de penetración afectan el tamaño del pozo cuántico y desplazan estas capas. En la figura 38 se observa como varía el espesor entre capas. En esta figura es más evidente la periodicidad quasibicapa de la estructura de la película, ya que las capas se alternan entre expansión y contracción en todo su espesor. Por lo tanto cada dos capas atómicas la película es estable. Más abajo se pueden observar los diagramas de flujo tanto de la derivada de la densidad como de la variación de espesor entre capas atómicas.

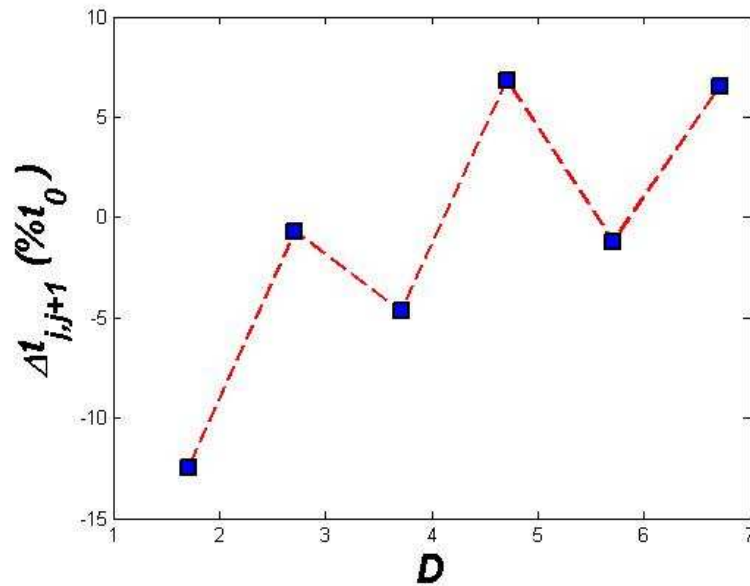
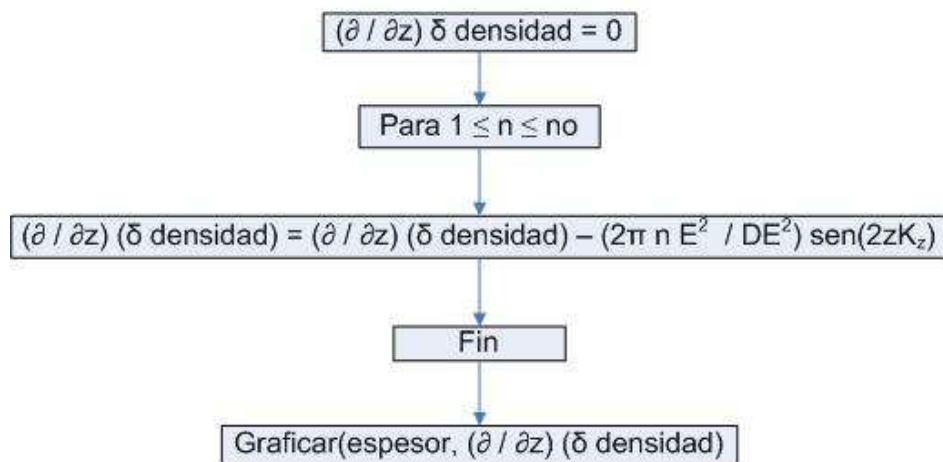
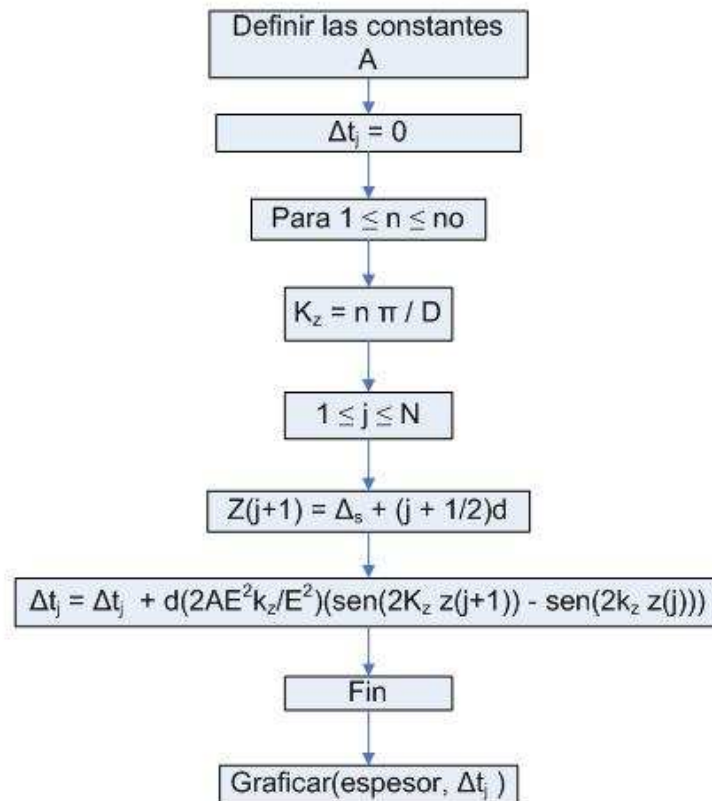


Figura 38: Variación en porcentaje de la distancia entre capas de la película frente al espesor de la misma.

### Cambio de posición de las capas atómicas de la Plata





Como conclusión se puede decir que el modelo propuesto cumple con los requerimientos de los parámetros de penetración de la carga como son  $\Delta_0$  y  $\Delta_S$  ya que las oscilaciones ingresaron a través de los límites del pozo cuántico debido a que sus paredes no son infinitas, además las capas atómicas se desplazaron de sus posiciones originales y estuvieron de acuerdo a la derivada de la densidad electrónica. También se cumplió la periodicidad bicapa observándose claramente expansiones y contracciones de sus planos atómicos.

Con los datos obtenidos de la densidad electrónica y la variación de la distancia entre capas atómicas de la película, se pueden encontrar los picos de reflectividad, que resultan de la contribución del sustrato de Germanio y de la película de Plata, lo cual se puede verificar con las ecuaciones (54) (57) y (58) y que se van a analizar a continuación.

### 3.4. Picos de Reflectividad

Para estudiar los picos de reflectividad, hay que regresar al análisis de la intensidad de las barras de cristal truncado (CTR) del Germanio. El Germanio al ser un cristal infinito en comparación con la película de Plata, la curva de la intensidad está dada por el sustrato; la película producirá pequeñas interferencias en esta curva, estas interferencias se presentan a la manera picos. En la gráfica 39a se puede observar que para valores de  $l = 3$  y  $9$  se encuentran picos de Bragg, es decir, que la dispersión tuvo interferencia constructiva, que indica que el haz de Rx encontró planos de red recíproca.

Realizando el mismo análisis pero ahora se considera la película delgada de Plata en el sustrato de Germanio, a diferencia de la gráfica anterior, en la figura 39b se observa el efecto que tiene esta película en el sustrato. Como se puede ver los picos de Bragg se conservan en  $l = 3$  y  $l = 9$  que indica que pertenecen al sustrato de Germanio y entre estos se aprecia la interferencia multicapas que corresponden a la película de Plata, con sus picos de Bragg en  $l = 5, 3$  y  $l = 8, 2$ .

Según la literatura del experimento, para producir una película suave, primeramente se deposita el material en el sustrato a una temperatura baja y luego esta muestra se mantiene a temperatura ambiente. Las pequeñas modulaciones entre los picos de Bragg representan una construcción ordenada de las capas de la película como también indican que la interferencia es constructiva como resultado de la contribución de los diferentes haces reflejados en estas capas consecutivas [23, 29, 30].

Como se mencionó anteriormente, la primera sumatoria de la ecuación 60 corresponde al área fraccional superficial, es decir, la cantidad de área del sustrato cubierta por la película, donde:

$$\sum_{j=N_1}^{N_2} \theta_j = \left( \frac{a_{Ge}}{a_{Ag}} \right)^2 \quad (64)$$

La razón de las densidades de la Plata respecto a la del Germanio, es igual al cuadrado de la razón de las constantes de red del Germanio respecto a la de la Plata y esta relación es igual al área fraccional superficial; por lo tanto estas proporciones explican las diferentes densidades atómicas superficiales del Ge(111) y Ag(111). Estas relaciones son:



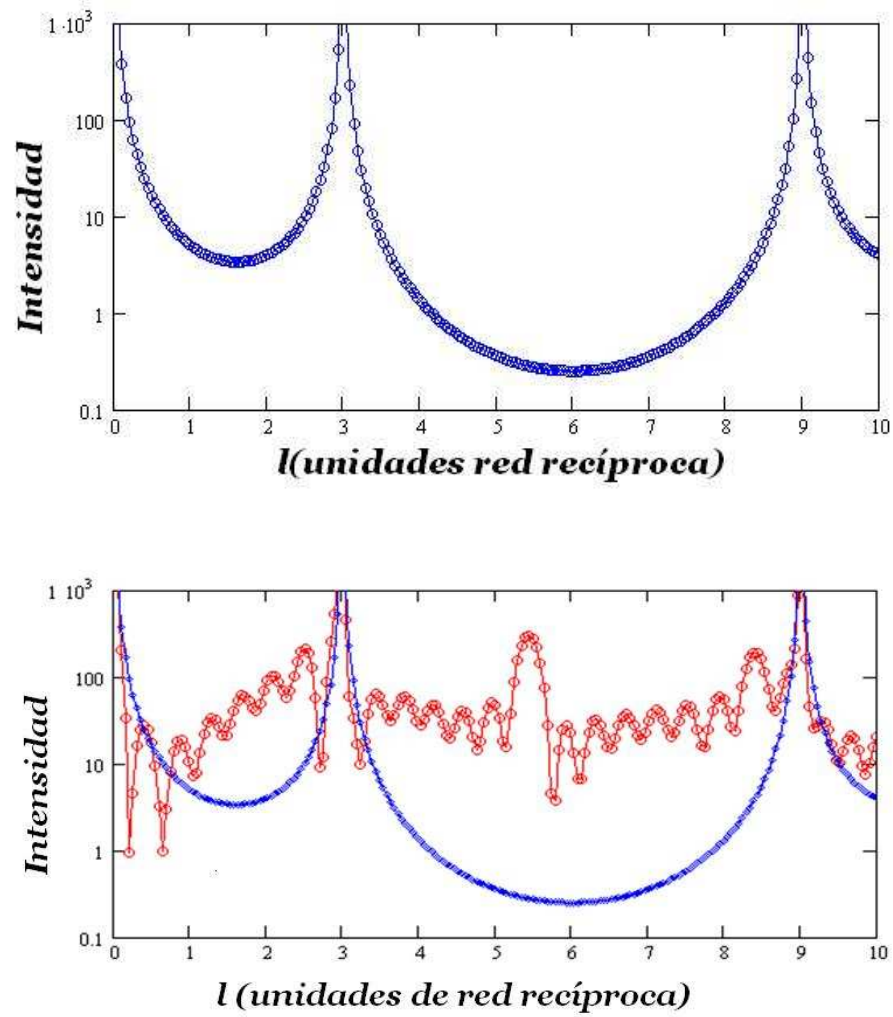


Figura 39: a) Reflectividad logarítmica en función del momento perpendicular para el sustrato de Ge(111). b) Reflectividad logarítmica en función del momento perpendicular para el sustrato de Ge(111) y para la película de Ag dado por las ecuaciones 54, 57 y 58.

$$\frac{\delta_{Ag}}{\delta_{Ge}} = \left( \frac{a_{Ge}}{a_{Ag}} \right)^2 = \sum_{j=1}^N \theta_j = 1,91$$

El valor de 1,91 muestra que hay esta misma cantidad de monocapas presentes en la película, además esta cubre en su totalidad el sustrato de Germanio.

Como la película de Plata no es uniforme sobre el sustrato de Germanio, se forman capas, por lo tanto para encontrar la cubierta para cada capa de la película en el sustrato se procede de la siguiente manera:

$$\sum_{j=N_1}^{N_2} \theta_j j \left( \frac{a_{Ag}}{a_{Ge}} \right)^2 \quad (65)$$

Donde  $\theta_j$  es el área fraccional de cada capa y  $j$  es el número de capas.

La Plata tiene la tendencia de crecimiento en forma de islas y cada isla tiene un espesor determinado de tal manera que cada una tendrá su propio número de capas (figura 40 a), este espesor se debe a que el nivel de Fermi se encuentra dentro de una banda prohibida en la dirección (111), por lo tanto los estados cuánticos no pueden cruzar este nivel. Al ser alterados estos estados discretos, la estructura electrónica de la película produce oscilaciones en la energía superficial, alterando el crecimiento de la película [30, 31]. En la figura 40 b se muestra el crecimiento de una película capa por capa, una capa se forma cuando la anterior está totalmente terminada. Esta película cubre el 100% del área del sustrato que no es el caso de estudio como ya se mencionó.

Debido a esta forma de crecimiento particular de la Plata, islas del mismo espesor se pueden encontrar en lugares diferentes de la superficie, por lo tanto no se puede contar su número, es así que el mejor método es calcular un porcentaje de ocupación. En la figura 41 se muestra un esquema del porcentaje de ocupación de islas con espesores diferentes, el cual se trató de representar de la mejor manera los cálculos reales de la figura 42.

Para resolver la ecuación 65 se usaron los valores experimentales del factor de ocupación tomados de la referencia [23]. En la figura 42 se puede observar que islas con 8 monocapas son mayoritarias con un 65%, mientras que islas con otros espesores son menores o iguales al 10%. Estos resultados fueron obtenidos después de resolver la ecuación mencionada.

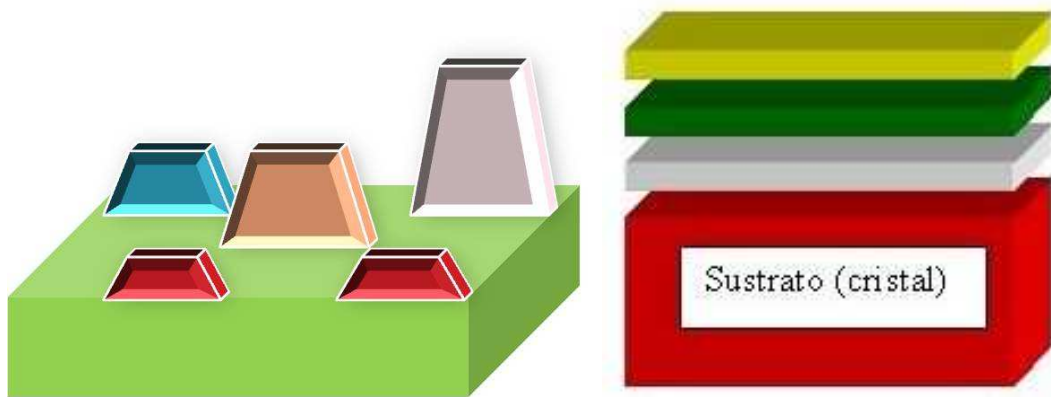


Figura 40: a) La Ag tiene una estructura de islas con espesores diferentes. Su tamaño se ha exagerado para poder indicar su crecimiento, en realidad el cristal es infinito en relación a las dimensiones de la película. b) Película cubriendo el 100% del área del sustrato de Ge y que no representa la realidad, ya que el crecimiento es en forma de islas.

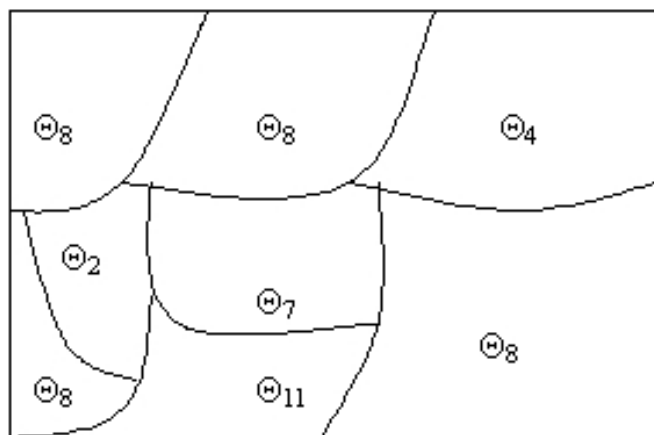


Figura 41: Representación de una vista superior de la figura 40 a.

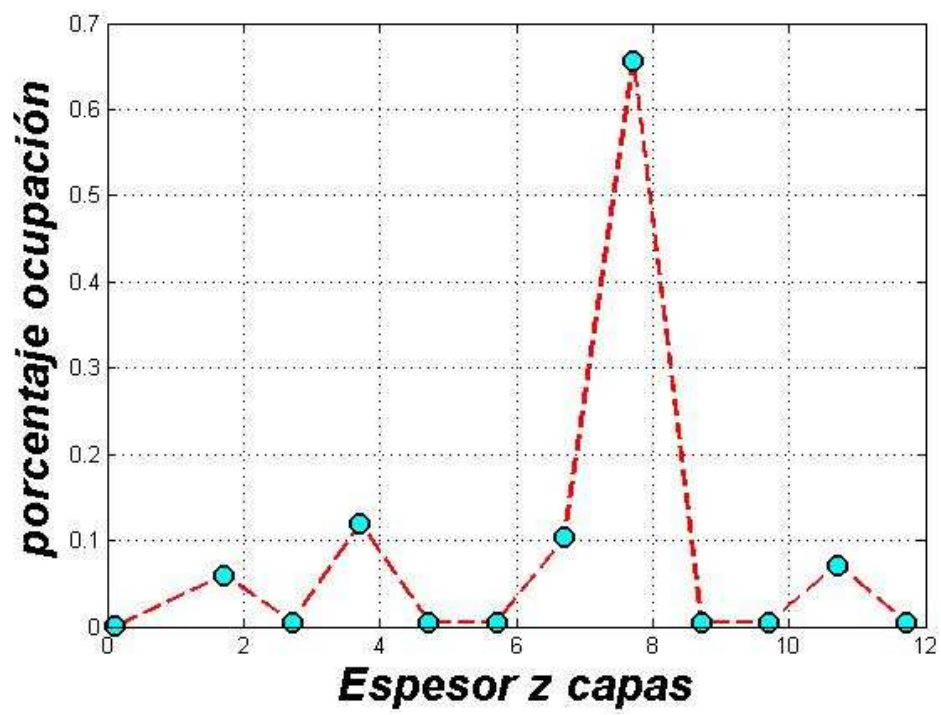


Figura 42: Ocupación con espesor dominante de islas de 8 capas.

## 4. COMPARACIÓN DE RESULTADOS

Antes de iniciar el análisis de estos resultados se debe aclarar que los datos experimentales y la figura 43 fue obtenida de la referencia [23].

Ya que los resultados presentados en este trabajo se desarrollaron en base a cálculos para 6 capas atómicas, entonces se pueden comparar los resultados experimentales obtenidos de la referencia citada y resultados teóricos para este espesor de la figura 39. De acuerdo a la figura 43a se puede ver para  $N = 6$  capas, el sustrato presenta sus picos en  $l = 3$  y  $l = 9$  y la película presenta estos picos en los valores de  $l = 4, 15$  y  $l = 8, 3$ . Además las modulaciones presentes entre estos dos picos indican que el crecimiento de las capas de la película es bien ordenado. Como resultado de este ordenamiento las modulaciones indican que la interferencia resultante de las diferentes capas es constructiva. Para los valores teóricos, se muestran picos de Bragg para el sustrato en  $l = 3$  y  $l = 9$  y para la película en  $l = 5, 3$  y  $l = 8, 2$ .

Pero ¿Qué indica esta concordancia en los valores de  $l$  para el sustrato?. Cuando se depositó la película en el Ge, este sustrato fue truncado rompiendo su simetría traslacional infinita en la dirección  $l$  en estos valores específicos 3 y 9. Por lo tanto estos puntos corresponden a la difracción de Bragg.

La dificultad de observar el número de capas es debido a que la película no crece uniformemente, al contrario lo hace en forma de islas, es así que de acuerdo a datos experimentales de la figura 43b se muestra que la mayor cantidad de ocupación es para  $N = 12$  la cual representa más del 80 % del área de la película, seguida para  $N = 6$ . Para otros valores como 15; 9; 3, 8 y 3, 5 vemos que su ocupación es alrededor del 70 %. Los valores teóricos (figura 42) obtenidos del porcentaje de ocupación son mostrados para  $N = 1, 8; 3, 8; 6, 8; 7, 7$  y  $10, 8$  los cuales representan el 5 %, 12 %, 10 %, 65 % y 5 % respectivamente.

Se puede decir que en el modelo experimental hay una mayor cantidad de islas con 12 capas pero en el teórico se ha encontrado que el valor predominante es para islas con 8 capas repartidas en toda el área y una pequeña proporción corresponde a los otros valores citados.

Al observar los gráficos de la densidad electrónica, se concluye que si se considera un pozo infinito, esta densidad no va a penetrar las paredes del pozo cuántico, lo cual está de acuerdo con la teoría, la cual dice que un electrón estará confinado dentro del pozo debido al espesor de sus barreras infinitas. En cambio en el modelo

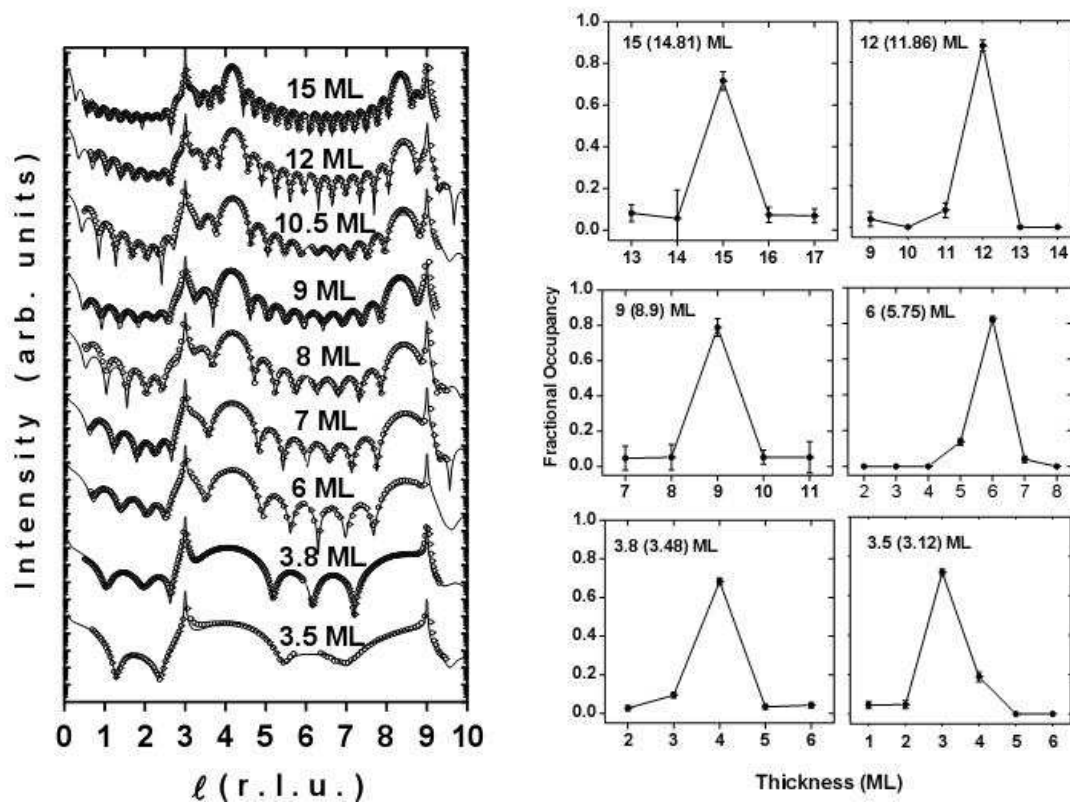


Figura 43: a) Curvas de reflectividad experimentales para diferentes espesores de la Ag. b) Porcentaje de ocupación para espesores diferentes de la película de Ag. Figura tomada de [23].

finito, se observa que esta densidad se tuneliza o penetra las paredes. El área de vaciamiento electrónico se redujo como consecuencia de esta penetración de carga y por lo tanto las subbandas de energía se desplazaron de su posición original, causando que el espacio promedio entre las capas atómicas se incremente o se reduzca. Este desplazamiento de las capas está de acuerdo con la primera derivada de la densidad electrónica. La primera capa atómica cuando se consideraba un pozo infinito se encontraba en la posición cero, y la última capa en la posición  $D$  que corresponde al tamaño del pozo cuántico. Cuando se consideró un pozo finito la primera capa se encontró en la posición  $\Delta_S + d/2$  y la última capa en  $\Delta_0 + d/2$ . Es decir los parámetros de penetración  $\Delta_0$  y  $\Delta_S$  alteraron el pozo cuántico de manera que se desplazaron las capas atómicas descritas antes.

## 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En el presente trabajo se llegó a estudiar una película metálica de Plata depositada en un sustrato semiconductor de Germanio totalmente puro. Estas condiciones de pureza son necesarias para que la película cumpla con las condiciones predichas teóricamente, además de esto, se necesita depositar la película a una temperatura base de 110(K) y luego exponerla a temperatura ambiente y de este modo llegar a obtener una estructura uniforme de capas. De otro modo si desde un comienzo a la película se la expone a temperatura ambiente se llega a obtener estructuras tridimensionales no deseadas y que no representan un crecimiento uniforme.

El análisis de la película de Plata se desarrolló por medio del modelo de pozos cuánticos infinitos y finitos. Al aplicar el primer modelo se observó que la densidad electrónica no penetró los límites impuestos por las barreras infinitas, además en la porción media del pozo cuántico la densidad de carga es mayor que en los extremos. Esta densidad muestra la cantidad de capas atómicas presentes en la película, las cuales se pueden ver claramente en las oscilaciones de la parte central, estas oscilaciones tienen una periodicidad bicapa, es decir, que cada dos capas hay tres oscilaciones. Por lo tanto se puede mencionar que la Plata es muy similar al Plomo que también cumple esta condición.

Cada átomo acumula densidad de carga, de forma que respecto al fondo positivo de los núcleos, se acumula densidad de carga negativa y en el intermedio de los núcleos se acumula densidad de carga positiva. Al hablar de carga positiva, no indica que sean cargas positivas sino que esta densidad de carga positiva acumula electrones lejos de los núcleos iónicos.

Al aplicar el modelo de un pozo finito, la densidad de carga penetró las barreras como se esperaba ya que no son infinitas en magnitud. Estas barreras representan la interfase de la película con el sustrato y de la película con el vacío por el otro lado. Las interfases se representan por medio de parámetros de penetración o tunelización como son  $\Delta_0$  y  $\Delta_s$ . Estos parámetros interfieren el pozo cuántico de forma que hacen que se expanda o se contraiga, por eso se denominan *modificadores del tamaño cuántico*. Estos modificadores hacen que los niveles o capas atómicas se desplacen de su posición original, cambiando el espacio o espesor entre cada capa. Estos niveles cuando están cerca a la superficie de Fermi, pueden sobrepasarla, pero cuando coinciden con una banda prohibida de la Ag, este fenómeno no

ocurre.

Los picos de reflectividad obtenidos a partir de los datos de la densidad electrónica, muestran grandes similitudes con los picos de Bragg experimentales, indicando que la película ha crecido uniformemente, razón por lo cual la interferencia se ha realizado constructivamente, como resultado de la reflexión de todos los haces de las capas atómicas de la película.

El área fraccional superficial, indica el porcentaje de la superficie del sustrato cubierta por la película. Esta película tiene algunas capas más que otras, es así que la mayor parte de esta superficie tiene películas con 8 capas y un pequeño porcentaje pertenece a 2,4, 7 y 11 capas. En un principio se formaron capas de igual altura, pero al pasar el tiempo, en ciertos sectores las capas crecieron más que en otros, formándose islas. Esta forma de crecimiento desigual, se debe a que se alteró el tamaño cuántico como también la distribución electrónica, produciendo oscilaciones que afectaron la energía de la superficie.

Una situación de interés sería estudiar sustratos y películas magnéticas y analizar si se altera la densidad electrónica, si se produce el desplazamiento de las capas atómicas y también si el crecimiento de película se realiza en forma de capas o islas y por último hacer el análisis de reflectividad.

Este estudio sería de interés por su aplicación en alambres, puntos o redes magnéticas, dispositivos de ultra alta densidad y otros avances tecnológicos.



## A. Códigos de programación

### Código Matlab de la figura 19

```

curva punteada
clear all;
close all;
clc;
l=0.01:0.01:2.01;
A=1;
Itruncado = (A)^2./(4 * (sin(pi * l)).^2);
semilogy(l,Itruncado,':')

```

### Desplazamiento de la capa superior con dos valores de $z_o$

```

for zo=-0.05:0.05:0.05
Ftotal=A*(1./(1-exp(i*2*pi*l))+exp(-i*2*pi*(1+zo)*l));
Itotal = (Ftotal).^2;
hold on
semilogy(l,Itotal)
xlabel(unidades de red recíproca)
ylabel(| $F^{CTR}$ |2)
text(2,10,' $z_o = 0$ ','FontSize',13,'EdgeColor','blue','LineStyle',':')
text(2,4,' $z_o = 0,05$ ','FontSize',13,'EdgeColor','red','LineStyle','--')
text(2,1.5,' $z_o = -0,05$ ','FontSize',13,'EdgeColor','black','LineStyle','--')
end

```

### Código Matlab de la figura 27

```

clear all; close all; clc
kf=1.2022;
aPb=7.05;
to=aPb/3;
deltat=1.3;
d=to+deltat;
N=6;
D=N*d;

```

```

no=kf*D/pi;
densidad=0;kz=0;
z=0:0.125:D;
for n=1:1:no;
kz=n*pi/D;
densidad = densidad + pi * ((kf)^2 - (kz)^2) * (sin(z * kz)).^2;
end
plot(z/d,densidad)
xlabel('éspesor de la película D');ylabel('densidad')

```

#### Código Matlab para un pozo finito (figura 29)

```

clear all; close all; clc
kf=1.2022;
aPb=7.05;
to=aPb/3;
deltat=1.3;
d=to+deltat;
N=6;
delta0 = 0,18; deltas = 0,75;
D = delta0 + N * (d) + deltas;
no=kf*D/pi;
densidad=0;kz=0;
z=0:0.125:D;
for n=1:1:no;
kz=n*pi/D;
densidad = densidad + pi * ((kf)^2 - (kz)^2) * (sin(z * kz)).^2;
end
plot(z/d,densidad)
xlabel('espesor de la película D');ylabel('densidad')

```

#### Código Matlab para figura 30

- Normalización de la carga

```

deltadensidad=0;
for n=1:no;

```

```

z=0:0.125:D;
kz=n*pi/D;
S = (kf)^2 - (kz)^2;
for i=1:10
Cd=datos
if i==N
Cd(N)=Cd(i);
else érror';
end
end
deltadensidad=deltadensidad-Cd(N)*S*(cos(2*z*kz));
end
plot(z/d,deltadensidad);
xlabel('z/d'); ylabel('δρ(z)')

```

- Primera derivada de deltaxdensidad

```

derdeltadensidad=0;
for n=1:no;
kz=n*pi/D;
A=Cd(N)*2*pi/D;
derdeltadensidad = derdeltadensidad - A * (n * (-kf^2 + kz^2) * sin(2 *
kz * z));
end
[AX, H1, H2] = plotyy(z/d, deltaxdensidad, z/d, derdeltadensidad, 'plot');
xlabel('D=Nt');
set(get(AX(1), 'Ylabel'), 'String', 'δρ(z)')
set(get(AX(2), 'Ylabel'), 'String', '∂/∂zδρ(z)');
set(H1, 'LineStyle', '-')
set(H2, 'LineStyle', '-')
text(1,85 * pi, 0,1, '← δρ(z)', 'FontSize', 14)
text(0,23 * pi, -0,3, '← ∂/∂zδρ(z)', 'FontSize', 14)

```

Código Matlab de la figura 31  
variación del espesor entre capas

```

clear all;close all;clc;
A1=76;t=2.849;deltatj=0;
N=6;
kf=1.2022;
aPb=7.05;
to=aPb/3;
delta_0 = 0,18; delta_s = 0,75;
D = delta_0 + N * (to) + delta_s;
no=kf*D/pi;
for n=1:no
kz=n*pi/D;
Cd = 1/((kf)^2 - (kz)^2);
j=1:N;
z(j + 1) = delta_s + (j + 1/2) * to;
B = no * (kf^2 - kz^2) * 2 * kz * sin(2 * kz * z(j + 1));
C = no * (kf^2 - kz^2) * 2 * kz * sin(2 * kz * z(j));
deltatj=deltatj+A1*(C-B)*to
end
plot(z(j+1),deltatj,'.-')
xlabel('z(A)', 'FontSize', 14);
ylabel('Δt'_{j,j+1}', 'FontSize', 14)
text(1,3 * pi, -1, 'z_1', 'FontSize', 12);
text(2 * pi, -1, 'z_2', 'FontSize', 12);
text(2,8 * pi, -1, 'z_3...!', 'FontSize', 12)

```

Código Matlab de las gráficas 35, 36, 37, 38 y 42

Código Matlab de la figura 35

```

clear all; close all; clc
kf=1.2022; aAg=4.085; to=aAg/3; deltat=1.75;
d=to+deltat;
N=6; alfa=0,3; gama=0,5;
D=N*d;
no=kf*D/pi;
densidad=0;kz=0;

```

```

[Kx, Ky] = meshgrid(-2 * pi/aAg, 2 * pi/aAg);
z=0:0.125:D;
fi=45*pi/180;teta=0*pi/180;psi=45*pi/180;
for n=1:1:no;
kz=n*pi/D;
Kx=(cos(psi)*cos(fi)-cos(teta)*sin(fi)*sin(psi))*Kx+(cos(psi)*sin(fi)+cos(teta)*cos(fi)
*sin(psi))*Ky+(sin(psi)*sin(teta))*kz;
Ky=(-sin(psi)*cos(fi)-cos(teta)*sin(fi)*cos(psi))*Kx+(-sin(psi)*sin(fi)+cos(teta)*cos(fi)
*cos(psi))*Ky+(cos(psi)*sin(teta))*kz;
kz=(sin(teta)*sin(fi))*Kx+(-sin(teta)*cos(fi))*Ky+(cos(teta))*kz;
Eii=-alfa-4*gama*(cos(1/2*(Kx)*aAg).*cos(1/2*(Ky)*aAg)+cos(1/2*(Ky)*aAg)
.*cos(1/2*(kz)*aAg)+cos(1/2*(kz)*aAg).*cos(1/2*(Kx)*aAg));
densidad = densidad + pi * (Eii.^2) * (sin(z * kz)).^2;
end
plot(z/d,densidad)
xlabel('z/d'); ylabel('rho(z)')

```

### Código Matlab de la figura 36

```

clear all; close all; clc
kf=1.2022; aAg=4.085; to=aAg/3; deltat=1.75;
d=to+deltat;
N=6; alfa=0,3; gama=0,5;
delta0 = 0,18; deltas = 0,75;
D = delta0 + N * (d) + deltas;
no=kf*D/pi;
densidad=0;kz=0;
[Kx, Ky] = meshgrid(-2 * pi/aAg, 2 * pi/aAg);
z=0:0.125:D;
fi=45*pi/180;teta=0*pi/180;psi=45*pi/180;
for n=1:1:no;
kz=n*pi/D;
Kx=(cos(psi)*cos(fi)-cos(teta)*sin(fi)*sin(psi))*Kx+(cos(psi)*sin(fi)+cos(teta)*cos(fi)
*sin(psi))*Ky+(sin(psi)*sin(teta))*kz;
Ky=(-sin(psi)*cos(fi)-cos(teta)*sin(fi)*cos(psi))*Kx+(-sin(psi)*sin(fi)+cos(teta)*cos(fi)
*cos(psi))*Ky+(cos(psi)*sin(teta))*kz;
kz=(sin(teta)*sin(fi))*Kx+(-sin(teta)*cos(fi))*Ky+(cos(teta))*kz;

```

```

Eii=-alfa-4*gama*(cos(1/2*(Kx)*aAg).*cos(1/2*(Ky)*aAg)+cos(1/2*(Ky)*aAg)
.*cos(1/2*(kz)*aAg)+cos(1/2*(kz)*aAg).*cos(1/2*(Kx)*aAg));
densidad = densidad + pi * (Eii.^2) * (sin(z * kz)).^2;
end
Normalizando la densidad de la carga
deltadensidad=0;
for n=1:no;
z=0:0.125:D;
kz=n*pi/D;
Cd = 1./Eii^2;
for i=1:6
if i==N
Cd(N)=Cd(i);
else érror';
end
end
deltadensidad = deltaxdensidad - Cd(N) * (Eii^2) * (cos(2 * z * kz));
end
plot(z/d,deltadensidad);
xlabel('z/d'); ylabel('δρ(z)')

```

### Código Matlab de la figura 37

```

der_deltadensidad = 0;
for n=1:no;
kz=n*pi/D;
der_deltadensidad = der_deltadensidad + Cd(N) * (Eii^2) * 2 * kz * sin(2 *
z * kz) * 1E - 4;
end
[AX, H1, H2] = plotyy(z/d, deltaxdensidad, z/d, der_deltadensidad, 'plot');
xlabel('z/d');
set(get(AX(1), 'Ylabel'), 'String', 'δρ(z)')
set(get(AX(2), 'Ylabel'), 'String', 'derivadaδρ(z)')

```

### Código Matlab de la figura 38

```

A1=76;deltatj=0;

```

```

for n=1:no
kz=n*pi/D;
Cd = 1/(Eii)^2;
j=1:N;
z(j + 1) = delta_s + (j + 1/2) * d;
C = 2 * Cd * (Eii)^2 * kz * sin(2 * kz * z(j + 1));
B = 2 * Cd * (Eii)^2 * kz * sin(2 * kz * z(j));
deltatj=deltatj+A1*(C-B)*1E-2*d;
end
plot(z(j+1),deltatj,ó-'

```

#### Código Matlab de la figura 42

```

M=length(z);
epsilon(1:20)=[1.5E-6 0.11 0.01 0.22 0.01 0.01 0.19 1.2 0.01 0.01 0.13
0.01 0 0 0 0 0 0 0]/1.91;
capas=z/d;
sum = 0;
for i = 1:20
sum = sum + epsilon(i);
end
cubiertacadacapa = epsilon * i * (4,085/5,65)^2 * 1E - 1;
plot(capas(1:N),cubiertacadacapa(1:N),ó-'
xlabel('Éspesor z capas');ylabel('porcentaje ocupación')

```

## Bibliografía

- [1] <http://www.revista-nanociencia.ece.buap.mx>
- [2] Rep.Prog. Phys. 65 (2 002) 99-141.
- [3] László Mihály and Michael C. Martin, Solid State Physics, Problems and Solutions, (John Wiley and Sons, Ltd., Canada, 1 996).
- [4] Jens Als Nielsen and Des McMorrow, Elements of Modern X- ray Physics, (John Wiley and Sons, Ltd.,Chichester, 2 001).
- [5] B. D. Cullity, Elements of X- Ray Diffraction, Second Edition, (Addison-Wesley,Filipinas, 1 978).
- [6] H. Angus Macleod, Thin-Film Optical Filtres, Third edition, (IoP, U. K.,2 001).
- [7] Charles Kittel, Introducción a la Física del Estado Sólido, 3ªEdición.
- [8] Acosta Virgilio, Física Moderna (Editorial Harla, México, 1 975).
- [9] F. Reif, Fundamentos de Física Estadística y Térmica (Ediciones Castilla, Madrid, 1 968).
- [10] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, Solid State Physics (College Edition, United States, 1 976).
- [11] J.N.Crain, K.N.Altmann, C.Bromberger, and F.J.Himpsel, Phys Rev B. 66.205302, (2 002).
- [12] Lorenzo Pueyo, Estructura electrónica de los sólidos, Departamento de Química Física y Analítica,Universidad de Oviedo, (2 005).
- [13] José Manuel López y Luis Enrique González, Sólidos III, Electrones en sólidos, Universidad de Valladolid,(2 004-2 005).
- [14] E. Vlieg, I.K. Robinson and K. Kern, Surf. Sci. 233, 248 (1 990).
- [15] I.K.Robinson, Phys.Rev. B 33, 3830 (1 986).
- [16] Tat-Sang Choy, Jeffery Naset , Selman Hershfield, and Christopher Stanton, Periodic Table of the Fermi Surfaces of Elemental Solids, Physics Department, University of Florida,( 2 000).



- [17] K.A. Edwards, P.B. Howes, J.E. Macdonald, T. Hibma, T. Bootsma, M.A. James, *Physica B* 221 (1 996) 201-204
- [18] W. A. Shelton, G. M. Stocks R.G. Jordan, Y. Liu, L. Qui D.D. Johnson F. J. Pinski, J.B. Staunton, B. Ginatempo, *First Principles Simulation of Materials Properties*, Maryland, (1 994).
- [19] S. Hufner, *Photoelectron Spectroscopy*. Berlin. Springer, (1 996).
- [20] S. D. Kevan, ed., *Angle-Resolved Photoemission: Theory and Current Applications*, Amsterdam. Elsevier, (1 992).
- [21] Claudia Villaquirana, Marisol Gómez, Ney Luiggi. *Calculo de Parámetros Electrónicos Para el Grafito Bernal*. Grupo CYTEMA, Departamento de Física, Universidad del Cauca, Popayán, Colombia, (2 002).
- [22] Jean Bellissard, *Noncommutative Fermi Surfaces*, Université Paul Sabatier, Toulouse, (2 000).
- [23] Leonardo A. Basile, Ph.D. Thesis, University of Illinois at Urbana-Champaign. 2 000.
- [24] T. C. Chiang, T. Millar and W. E. McMahon, *Phys.Rev.B* 50, 15 (1 994).
- [25] T.-C. Chiang, *Surface Science Reports* 39 (2 000).
- [26] T. Miller, A. Samsavar, G. E. Franklin, and T.-C. Chiang, *Physical Review Letters* 61, 12 (1 988).
- [27] *Apuntes de Física del Estado Sólido*.
- [28] <http://www.webelements.com/>
- [29] P.Czoschke, Hawoong Hong, L.Basile, and T.-C.Chiang, *Quantum size effects in the surface energy of Pb/Si(111) film nanostructures studied by surface x-ray diffraction and model calculations*, Urbana Illinois. 2 005.
- [30] P.Czoschke, Hawoong Hong, L.Basile, and T.-C.Chiang, *Phys. Rev. Lett.* 91, 226801 (2 003).
- [31] Giuliana Materzanini, Peter Saalfrank and Philip J. D. Lindan, *Phys.Rev.B*.63.235405 (2 001).

- [32] L.Basile, Hawoong Hong, P.Czoschke and T.-C.Chiang, applied physics letters 84, 2414 (2 004).
- [33] Roelof G. van Silfhout and J. F. van der Veen, C. Norris, J. E. Macdonald, Faraday Discuss. Chem. Soc., 1 990, 89, 169-180.
- [34] K.A. Edwards, P.B. Howes, J.E. Macdonald, T. Hibma, T. Bootsma, M.A. James, Surface Science 424 (1 999)
- [35] F. K. Schulte, Surface Science 55 (1 976).
- [36] R.D.Aburano, Ph.D. Thesis, University of Illinois (1 997).
- [37] Zhenyu Zhang, Qian Niu and Chih-Kang Shih, Physical Review Letters 80, 5381, (1 998).
- [38] M. Hupalo, S. Kremmer, V. Yeh, L. Berbil-Bautista, E. Abram, M. C. Tringides, Surface Science 493, (2 001).