

Estructura electrónica de superficies: estados de superficie y estados resonantes del calcio

H. Herrera y César Mora

*Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del Instituto Politécnico Nacional,
Legaria 694, Colonia Irrigación, 11500 México D.F.,
e-mail: herjaher16@hotmail.com, cmoral@ipn.mx*

Recibido el 3 de agosto de 2006; aceptado el 13 de noviembre de 2006

En este artículo presentamos un estudio detallado de la estructura electrónica de bandas de superficies orientadas (001) y (110) de cristales cúbicos centrados en la cara del Ca. Para nuestro estudio utilizamos la aproximación de enlace fuerte y el método de acoplamiento de la función de Green de superficie. Primero, construimos hamiltonianos de enlace fuerte en el formalismo de Slater Koster (SK). Utilizamos una base ortogonal de nueve orbitales atómicos (*spd*) por átomo en la celda unitaria. Para el estudio de las superficies, utilizamos el método de empalme de la función de Green de superficie. Hallamos que nuestros resultados se comparan aceptablemente con los valores publicados en la literatura, y hacemos la predicción de diferentes estados no reportados aún.

Descriptores: Estados de superficie; mecánica cuántica; tipos de superficies; fenómenos de la superficie; teoría de la estructura del cristal; estructura: medidas y simulaciones.

In this paper we present a detailed study of the electronic band structure of the (001) and (110) surface of the face centered cubic Ca. For our study we use the tight-binding approach and the surface Green function matching method. We use tight-binding Hamiltonians in the Slater Koster formalism (SK). First, we use an orthogonal atomic basis of nine *spd* atomic orbitals, for each atom in the unitary cell. For the study of the surfaces we use the surface Green function matching method. We find that our results compare acceptably well with the previous published values, and we make the prediction of new different states not yet reported in the literature.

Keywords: Surface states; quantum mechanics; types of surface; surface phenomena; theory of crystal structure; structure: measurements and simulations.

PACS: 73.20.r; 03.65.w; 68.47.b; 61.30.Hn; 61.57.Ah; 68.03.Hj

1. Introducción

La física de superficies es una parte de la materia condensada cuyo objetivo es el estudio de las propiedades estructurales, electrónicas y ópticas de las superficies. En general, se encuentra que las superficies presentan propiedades diferentes a las del volumen, entre ellas las propiedades electrónicas. Esto se debe a la desaparición de parte de las simetrías existentes en el interior del sólido (en el caso de los cristales, la interrupción abrupta de la periodicidad provoca un cambio en el ambiente que rodea a los átomos que se encuentran en las capas atómicas cercanas a la superficie). En los últimos años la física de superficies ha despertado un creciente interés debido a los avances tecnológicos, al desarrollo de técnicas sensibles a la superficie y a la disponibilidad de modelos teóricos que permiten calcular las propiedades electrónicas y vibracionales de las superficies.

Experimentalmente, los estados de superficie ocupados pueden ser explorados por espectroscopía de fotoemisión ultravioleta resuelta en ángulo y los estados de superficie desocupados por espectroscopía de fotoemisión inversa resuelta en ángulo [1]. Teóricamente, los estados de superficie pueden ser calculados empleando diversos métodos, tanto empíricos como de primeros principios [2–5]. Una recopilación parcial de la estructura electrónica de superficies, estados de superficie y estados resonantes, se encuentra reportada en la serie Landolt-Börstein [6].

Las superficies de los semiconductores juegan un rol importante en los aparatos que involucran contactos y uniones,

debido a que los estados de superficie dominan el transporte electrónico. En el caso del calcio, la fuerte hibridación de las bandas *s – p* con estados *d* conduce a un mínimo de hibridación en la densidad de estados (DOS) [7]. Este efecto produce una densidad de estados extremadamente baja al nivel de Fermi. Además, la resistividad del calcio depende de la presión, hecho que podría dar lugar a la transición de metal a semimetal entre 200 y 300 kbars [8]. La posibilidad de esta transición para el calcio fue señalada por Vasvari *et al.* [9]. Se espera por consiguiente que los estados de superficie aparezcan en las brechas prohibidas de la estructura electrónica de bandas proyectada de volumen, cercanos a la energía de Fermi.

En la Sec. 2 describimos el método de acoplamiento de la función de Green de superficie deduciendo las expresiones para las funciones de Green proyectadas en la superficie y el volumen, y definimos los estados de superficie y los estados resonantes. En la Sec. 3 mostramos las bandas de volumen proyectadas, la dispersión de los estados de superficie y estados resonantes para el Ca en las direcciones cristalográficas (001) y (110), comparamos los resultados obtenidos con la literatura experimental y teórica existente. Finalmente, en la Sec. 4 se muestran nuestras conclusiones.

2. Modelo teórico

Para realizar el cálculo de las propiedades electrónicas de la superficie se hace uso del método de acoplamiento de la función de Green de superficie (*Surface Green's Function Mat-*

ching - SGFM). En la construcción de la función de Green de superficie procedemos como sigue: con el hamiltoniano H de enlace fuerte definimos una función de Green asociada G , tal que satisface la ecuación

$$(\varepsilon I - H) G = I, \tag{1}$$

donde ε es la energía, I es la matriz unitaria.

En el método SGFM el estudio de la superficie se hace en términos del concepto de capas principales. Una capa principal se define como el conjunto mínimo de capas atómicas que reproducen la periodicidad traslacional del sistema en estudio. En nuestra convención las capas principales se etiquetan con números positivos, tal como se muestra en la Fig. 1, en donde la periodicidad del sistema se repite cada dos capas atómicas, la capa superficial la etiquetamos con el número cero y las siguientes capas atómicas con los números $-1, -2, -3$ y -4 , respectivamente.

A partir de esta definición de capa principal introducimos la aproximación del método SGFM, la cual considera interacciones a primeros vecinos entre capas principales, donde la cantidad de interacciones atómicas, estará determinado por el número de capas atómicas que definen cada capa principal.

Sea $|n\rangle$ la función de onda asociada con la n -ésima capa principal. Esta función de onda es una combinación lineal de orbitales atómicos (s, p, d) por átomo en la celda unitaria. Considerando el espacio generado por el sistema completo de funciones $|n\rangle$, podemos tomar los elementos de matriz de la Ec. (1) en tal espacio y obtenemos

$$\langle n | (\varepsilon I - H) G | m \rangle = \delta_{m,n}, \tag{2}$$

donde, en la aproximación a primeros vecinos entre capas principales, el operador identidad está dado como

$$I = |n-1\rangle\langle n-1| + |n\rangle\langle n| + |n+1\rangle\langle n+1|. \tag{3}$$

Sustituyendo la Ec. (3) en la Ec. (2) se obtiene

$$(\varepsilon I - H_{n,n})G_{n,m} - H_{n,n-1}G_{n-1,m} - H_{n,n+1}G_{n+1,m} = \delta_{m,n}, \tag{4}$$

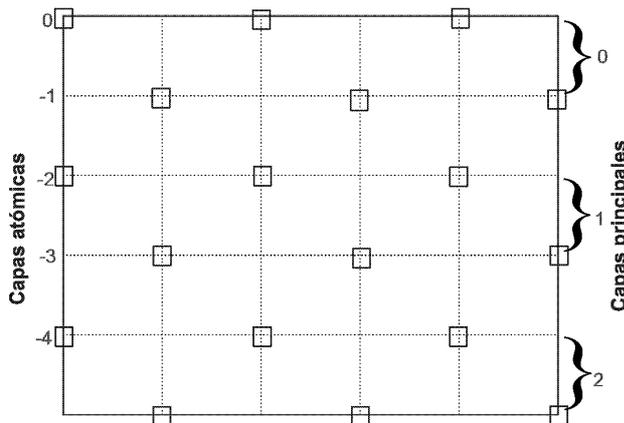


FIGURA 1. Definición de capa principal. Se observa que las capas atómicas 0 y -1 forman la primera capa principal (etiquetada con el número 0), las capas atómicas -2 y -3 forman la segunda capa principal (etiquetada con el número 1) y las capas atómicas -4 y -5 forman la tercera capa principal (etiquetada con el número 2).

donde hemos tomado $H_{n,n+i} \equiv 0$ para $i \geq 2$. Los hamiltonianos H_{nm} , que aparecen en la Ec. (4) son supermatrices 2×2 (cada capa principal contiene dos capas atómicas) cada una de las cuales es una matriz 18×18 (debido a que estamos usando 9 funciones de onda por átomo). Por ejemplo, para el caso de la superficie tenemos $n = 0$, tal que

$$H_{0,0} = \begin{pmatrix} h_{00} & h_{0,-1} \\ h_{-10} & h_{-1,-1} \end{pmatrix},$$

$$H_{0,1} = \begin{pmatrix} h_{0,-2} & h_{0,-3} \\ h_{-1,-2} & h_{-1,-3} \end{pmatrix}, \tag{5}$$

donde $H_{0,0}$ y $H_{0,1}$ corresponden a hamiltonianos de interacción de intracapa principal 0 y entre las capas principales 0 y 1, respectivamente. $h_{n,m}$ se refiere a la interacción entre la capa atómica n y la capa atómica m . Si suponemos que la superficie es ideal, entonces

$$H_{0,0} = H_{1,1} = \dots = H_{n,n}, \tag{6}$$

$$H_{0,1} = H_{1,2} = \dots = H_{n-1,n}, \tag{7}$$

$$H_{1,0} = H_{2,1} = \dots = H_{n+1,n}. \tag{8}$$

Para calcular $H_{0,0}$ y $H_{0,1}$, sólo necesitamos conocer $h_{0,0}, h_{0,-1}, h_{0,-2}$ y $h_{0,-3}$ las cuales son matrices de interacción entre capas atómicas en el esquema de la aproximación del enlace fuerte (EF) y que dependen de la energía y el vector de onda \vec{k} . Para obtener la función de Green proyectada en la superficie hacemos $n = m = 0$ y definimos $G_s \equiv G_{0,0}$, así de la Ec. (4) obtenemos

$$G_s^{-1} = \varepsilon I - H_{0,0} - H_{0,1}T, \tag{9}$$

y la función de Green para el volumen proyectada en la primera capa principal [10, 11]

$$G_b^{-1} = G_s^{-1} - H_{1,0}\tilde{T}, \tag{10}$$

donde T y \tilde{T} son las matrices de transferencia, las cuales se definen como

$$G_{k+1,p} = TG_{k,p}, \quad k \geq p \geq 0, \tag{11}$$

$$G_{i,j+1} = \tilde{T}G_{i,j}, \quad j \geq i \geq 0. \tag{12}$$

Las matrices de transferencia T y \tilde{T} contienen toda la información de las propiedades electrónicas de la superficie. Estas matrices están acopladas, razón por la cual no se pueden evaluar exactamente, por lo que se han desarrollado varios algoritmos iterativos para obtenerlos numéricamente [12]. Obtenida la función de Green del sistema, podemos calcular la densidad local de estados

$$N(\varepsilon, \vec{k}) = -\frac{1}{\pi} \int_{1ZB} \mathbf{Im} \left[\text{Tr} G(\varepsilon, \vec{k}) \right] dk. \tag{13}$$

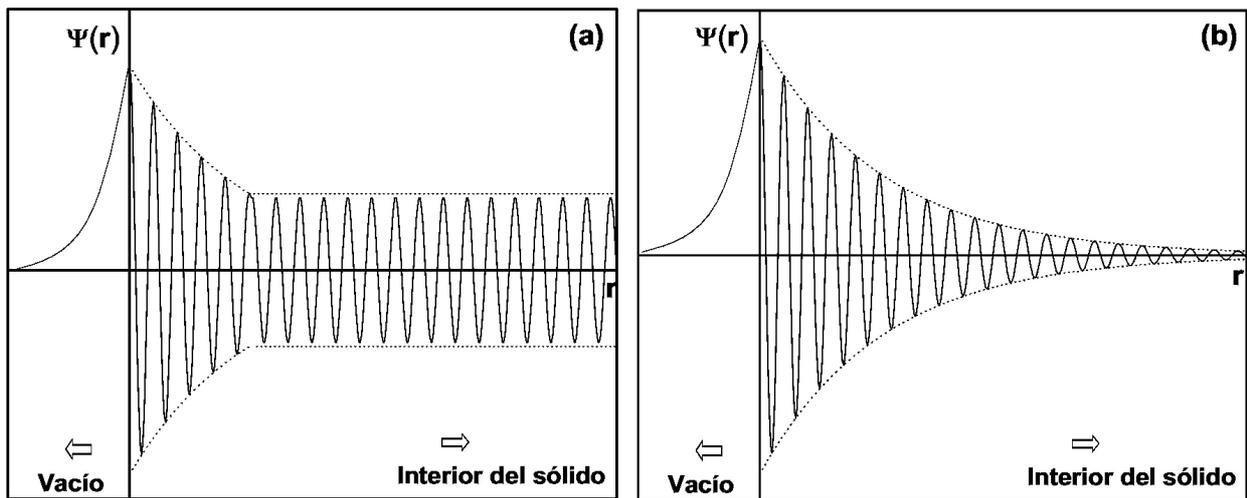


FIGURA 2. (a) Estado resonante decreciendo exponencialmente hacia el vacío. (b) Estado de superficie decreciendo exponencialmente hacia el volumen y hacia el vacío.

La integración numérica se realiza por el método de Cunningham [13] en la primera zona de Brillouin bidimensional (1ZB). Si hacemos $G = G_s$ en la Ec. (13) obtenemos la densidad local de estados proyectada en la superficie, cantidad que permite obtener la localización de los estados de superficie y los estados resonantes para cada valor de \vec{k} en la zona de Brillouin bidimensional.

Debido a la existencia de una superficie los estados energéticos pueden diferir de los estados del interior del sólido o volumen. Si los estados de la superficie cuyo valor de la energía y vector de onda coinciden con los estados del interior del sólido, entonces, se denominan estados resonantes. En la Fig. 2a se muestra su comportamiento exponencial decreciente de la función de onda hacia el vacío, su amplitud también decae exponencialmente en el interior del sólido (véase la línea punteada), pero no se anula debido a que coincide con un estado en el interior de sólido.

Los estados de la superficie cuyo valor de energía y vector de onda no coincidan con algún estado del interior del sólido se denominan estados de superficie. Estos poseen funciones de onda que se amortiguan exponencialmente a medida que se penetra hacia dentro del cristal (véase la línea punteada de la Fig. 2b) y se aleja hacia el vacío [14, 15]. Los estados de superficie se encuentran localizados en las brechas prohibidas de la estructura de bandas de volumen y surgen debido al rompimiento de la simetría del cristal.

La posición de los estados de superficie, en las brechas prohibidas para los estados de volumen y la posición de los estados resonantes para valores del vector de onda \vec{k} a lo largo de las direcciones de alta simetría de la primera zona de Brillouin bidimensional, forman bandas que se pueden determinar a partir de los polos de la función de Green de superficie y de la función de Green de volumen. Cuando los polos de la función de Green de superficie coinciden con los polos de la función de Green de volumen, hablamos de un estado resonante; en caso contrario hablamos de un estado de

superficie. Esto implica que los estados de superficie no pueden estar degenerados con los estados de volumen, es decir, para un estado de superficie no puede existir un estado con el mismo vector de onda y la misma energía. Este requerimiento establece una condición necesaria para la existencia de bandas de estados de superficie. Podemos ilustrar esto introduciendo el concepto de bandas proyectadas de volumen (ver Fig. 4), en esta figura cada punto de la zona de Brillouin de la red recíproca es caracterizado por un vector de onda, en donde los estados resonantes están representados por círculos blancos, y los estados de superficie por círculos sólidos. Estos estados de superficie forman bandas en el recorrido de la zona de Brillouin bidimensional, tales como Es_2, Es_3, \dots, Es_6 que se localizan en las brechas prohibidas de la estructura electrónica de bandas proyectada de volumen.

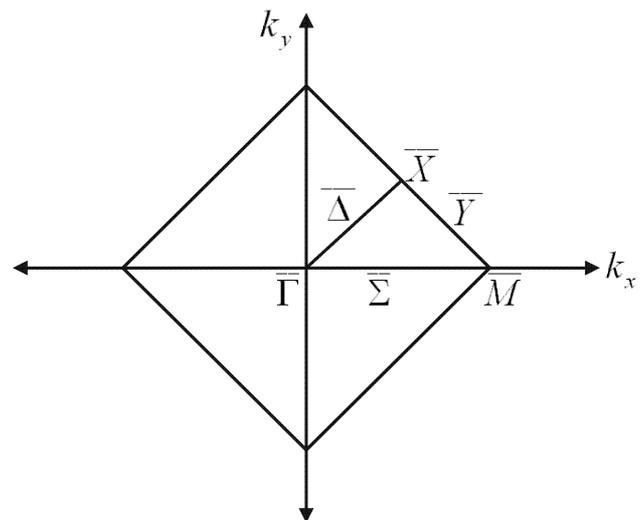


FIGURA 3. Primera zona de Brillouin para la estructura fcc(001), donde $|\vec{\Gamma} \vec{M}| = 2\pi/a$ y $|\vec{\Gamma} \vec{X}| = (\sqrt{2}\pi)/a$.

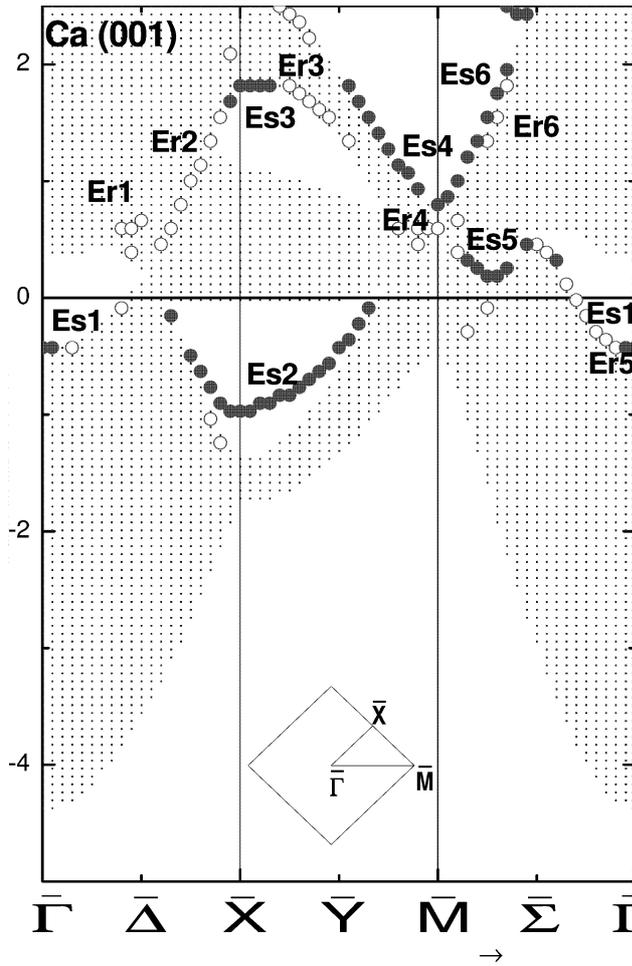


FIGURA 4. Estructura de bandas de volumen proyectadas calculadas con el método SGFM. Los círculos sólidos y blancos representan los estados de superficie y los estados resonantes, respectivamente. El nivel de Fermi se encuentra en el origen.

3. Resultados y discusión

3.1. Superficie (001)

En esta superficie los átomos son equivalentes y forman una estructura cuadrada simple, en donde la distancia entre átomos se da en términos del parámetro de red a . La distancia entre planos paralelos es $(1/2)a$, la distancia entre primeros vecinos es $(1/\sqrt{2})a$ y entre segundos vecinos es a .

Los vectores primitivos de esta superficie son de la forma

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(1, 1), \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(1, -1).$$

Por lo tanto, los vectores de la red recíproca \vec{b}_1 y \vec{b}_2 son

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(1, 1), \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(1, -1).$$

Con la ayuda de estos vectores se construye la primera zona de Brillouin bidimensional que se muestra en la Fig. 3 [6, 16, 17]. Es importante resaltar que en la superficie

de esta dirección cristalográfica tenemos ocho interacciones a primeros vecinos de las doce que se presentan en el volumen y cinco interacciones a segundos vecinos de las seis que hay en el volumen.

3.2. Bandas proyectadas de volumen, estados de superficie y estados resonantes

Para calcular estos estados se utilizó el método de acoplamiento de funciones de Green de superficie descrito en la Sec. 2, con hamiltonianos de enlace fuerte y una base ortogonal de orbitales atómicos spd . En nuestra aproximación consideramos interacciones hasta segundos vecinos, y un total de veinticuatro parámetros de enlace fuerte reportados en Ref. 18. Con la ayuda de la función de Green se calculan y se comparan la estructura de bandas proyectadas de volumen y de superficie. Para identificar y distinguir un estado de superficie de un estado resonante, se calculan los polos de la parte real de la función de Green, tanto de la superficie como del volumen, para valores del vector de onda \vec{k} a lo largo de las direcciones de alta simetría de la primera zona de Brillouin bidimensional. Cuando los polos de la función de Green de superficie coinciden con los polos de la función de Green de volumen hablamos de un estado resonante, en caso contrario hablamos de un estado de superficie.

Nuestros resultados se muestran en la Fig. 4, donde podemos ver seis estados de superficie etiquetados como Es_1, Es_2, \dots, Es_6 y seis estados resonantes etiquetados como Er_1, Er_2, \dots, Er_6 . De manera general se puede observar que la forma y dimensiones de las bandas de volumen proyectadas que se están reportando concuerdan cualitativamente con los resultados obtenidos en Ref. 19. Las características de estos estados las mostramos en las Tablas I y II, respectivamente. En la primera columna mostramos el estado, en la segunda columna mostramos el valor del vector de onda donde se localiza el estado en unidades de $[\pi/a]$, en la tercera columna mostramos el valor de su energía obtenida por métodos teóricos ($E_{teórico}$), en unidades de $[eV]$, en la siguiente columna mostramos el valor de su energía obtenida en nuestro cálculo E_{NC} en unidades de $[eV]$, y finalmente, en la última columna mostramos el tipo de simetría de las funciones de onda que contribuyen al estado de acuerdo con nuestro cálculo (SFO_{NC}).

Antes de describir las características de cada uno de los estados calculados en nuestro trabajo, es conveniente especificar las siguientes convenciones:

- Si un estado es el resultado de la hibridación de los orbitales atómicos $p_x + p_y + p_z$, por simplificación, diremos que el tipo de simetría de las funciones de onda que contribuyen al estado es p .
- Si un estado es el resultado de la hibridación de los orbitales atómicos $d_{xy} + d_{yz} + d_{zx} + d_{x^2-y^2} + d_{3z^2-r^2}$, por simplificación, diremos que el tipo de simetría de las funciones de onda que contribuyen al estado es d .

TABLE I. Estados de superficie del Ca(001). En la primera columna mostramos el estado de superficie, en la segunda columna el vector de onda donde se localiza el estado, en la tercera columna el valor de su energía obtenida por métodos teóricos, en la siguiente columna mostramos el valor de su energía obtenida en nuestro cálculo y finalmente en la última columna mostramos el tipo de simetría de las funciones de onda que contribuyen al estado de acuerdo con nuestro cálculo.

Es	$\vec{k} (\pi/a)$	$E_{teórico} (eV)$	$E_{NC} (eV)$	SFO_{NC}
$Es1$	(0, 0)	-0.40 [19]	-0.428	s
$Es2$	(1, 1)	-1.222 [19]	-0.972	s, p_z, d_{xy}
$Es3$	(1, 1)		1.81	s, p_z, d_{xy}
$Es4$	(1.85, 0.15)		1.05	d_{zx, x^2-y^2}, p_y
$Es5$	(1.7, 0)		0.18	d
$Es6$	(2, 0)		0.79	$d_{x^2-y^2}$

TABLA II. Estados resonantes del Ca(001)

Er	$\vec{k} (\frac{\pi}{a})$	$E_{NC} (eV)$	SFO_{NC}
$Er1$	(0.4, 0.4)	0.22	$s, d_{3z^2-r^2}$
$Er2$	(0.6, 0.6)	0.455	$s, d_{3z^2-r^2}$
$Er3$	(1.25, 0.75)	1.81	$s, d_{x^2-y^2}$
$Er4$	(1.9, 0.1)	0.455	s, d_{zx, x^2-y^2}
$Er5$	(0.7, 0)	0.085	s, d
$Er6$	(1.5, 0)	1.339	s, d

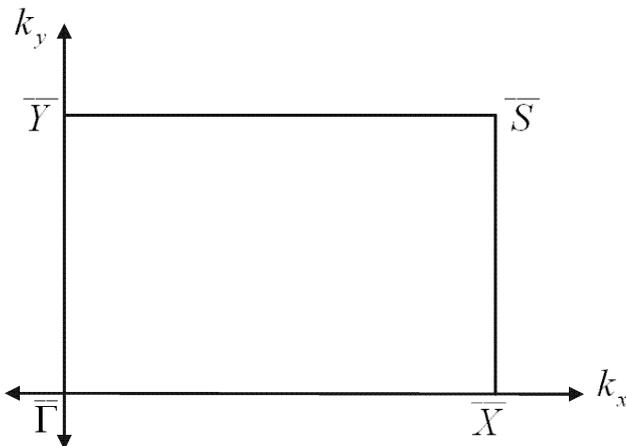


FIGURA 5. Primera zona de Brillouin bidimensional para la estructura fcc(110), donde $|\Gamma \bar{Y}| = \pi/a$ y $|\Gamma \bar{X}| = \pi\sqrt{2}/a$.

- Si un estado es el resultado de la hibridación de los orbitales atómicos $p_x + p_y + d_{xy} + d_{yz}$, por simplificación, diremos que el tipo de simetría de las funciones de onda que contribuyen al estado es $p_{x,y}, d_{xy,yz}$, etc.

Los estados calculados en el presente trabajo para el Ca(001) $Es1$ y $Es2$, han sido reportados en la literatura y obtenemos que nuestros resultados concuerdan aceptablemente con los valores publicados. Los nuevos estados hallados en el

presente artículo son los estados de superficie $Es3, Es4, Es5, Es6$ y los estados resonantes $Er1, Er2, \dots, Er6$.

3.3. Superficie (110)

En la superficie (110) los átomos forman una estructura rectangular de ancho $(1/\sqrt{2})a$ y de largo a , la distancia entre planos paralelos es $(1/\sqrt{2})a$. La distancia entre primeros vecinos es $(1/\sqrt{2})a$, entre segundos vecinos es a . En el lenguaje del método SGFM, el número de capas atómicas necesarias para reproducir la periodicidad en la superficie fcc(110) es dos.

Los vectores primitivos de esta superficie son de la forma

$$\vec{a}_1 = a(1, 0), \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(0, \sqrt{2}).$$

Por lo tanto, los vectores de la red recíproca \vec{b}_1 y \vec{b}_2 son

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(1, 0), \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(0, \sqrt{2}).$$

Es importante resaltar que en la superficie de esta dirección cristalográfica se presentan dos interacciones a primeros vecinos de las doce que se presentan en el volumen y tenemos dos segundos vecinos de las seis que se presentan en el volumen.

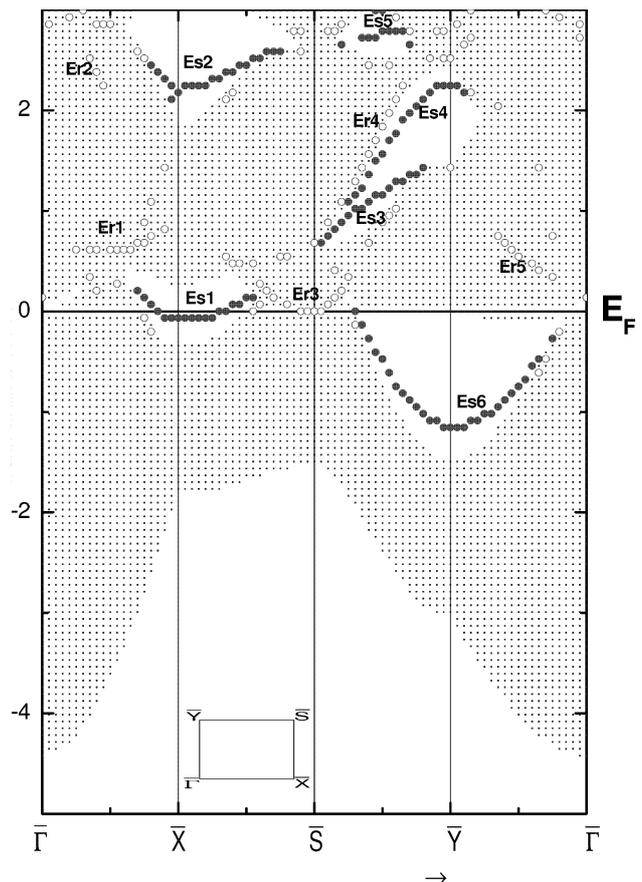


FIGURA 6. Estructura de bandas de volumen proyectadas calculadas con el método SGFM. Los círculos sólidos y blancos representan los estados de superficie y los estados resonantes, respectivamente. El nivel de Fermi se encuentra en el origen.

TABLA III. Estados de superficie del Ca(110).

Es	$\vec{k} \left(\frac{\pi}{a} \right)$	$E_{NC} (eV)$	SFO _{NC}
$Es1$	(1.414, 0)	-0.068	s
$Es2$	(1.414, 0)	2.176	d
$Es3$	(1.3435, 1)	0.68	p_x, d_{zx}
$Es4$	(0, 1)	2.244	p_y, d
$Es5$	(0.91, 1)	2.9376	p_y, d
$Es6$	(0, 1)	2.72	s

TABLE IV. Estados resonantes del Ca(110).

Er	$\vec{k} \left(\frac{\pi}{a} \right)$	$E_{NC} (eV)$	SFO _{NC}
$Er1$	(0.707, 0)	0.612	s, d, p_x
$Er2$	(0.49, 0)	2.7336	s, d
$Er3$	(1.414, 1)	2.516	s, p_x, p_y, d
$Er4$	(0.989, 1)	1.292	s, p, d
$Er5$	(0, 0.7)	0.748	s, p, d

3.4. Bandas proyectadas de volumen, estados de superficie y estados resonantes

Nuestros resultados se muestran en la Fig. 6, donde podemos ver seis estados de superficie etiquetados como $Es1$, $Es2$, ..., $Es6$ y cinco estados resonantes etiquetados como

$Er1$, $Er2$, ..., $Er5$, los cuales no han sido reportados en la literatura. Las características de los estados calculados los mostramos en las tablas III y IV. Los estados calculados en el presente trabajo para el Ca(110) no han sido reportados en la literatura.

4. Conclusiones

Se ha estudiado la estructura electrónica del calcio en las direcciones cristalográficas (001) y (110). Utilizamos hamiltonianos tipo Slater-Koster, con parámetros que reproducen adecuadamente la estructura electrónica. Para describir la superficie utilizamos el método de acoplamiento de las funciones de Green. A partir del análisis de los estados de superficie y los estados resonantes reportamos:

Un catálogo de estados de superficie y estados resonantes para el calcio, en las direcciones cristalográficas (001) y (110) en los cuales el tipo de simetría de las funciones de onda que contribuyen a estos estados presentan una hibridación $s - p$ con d , tal como puede observarse en las Tablas I-IV.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo brindado por D. Olguín, G. González, J. A. Calderón, R. Baquero y A. Rubio. Este trabajo fue parcialmente apoyado por CONACYT, y el proyecto de investigación SIP 20060859. C. Mora es becario EDI y COFAA-IPN.

1. B. Fitton and R.F. Wills, *Photoemission and the Electronic Properties of Surfaces* (Wiley 1978).
2. J.A. Appelbaum and D.R. Hamann, *Rev. Mod. Phys.* **48** (1976) 479.
3. K.M., C.L. Fu, S.H. Liu, D.M. Kolb, and G. Piazza, *J. Electroanal. Chem.* **150** (1983) 235.
4. W. Jaccob, V. Dose, U. Kolac, and Th. Fauster, *Phys. B Condensed Matter* **63** (1986) 459.
5. V. Dose, W. Altmann, and A. Goldmann, *Z. Phys B: Condens. Matter.* **65** (1986) 171.
6. C. Calandra *et al.*, *Physics of Solid Surfaces*, Vol. III/24b of Landolt-Borstein. Springer, New York, Berlin, Heidelberg, (1994) pp. 108,109,126,436.
7. J.W. McCaffrey, J.R. Anderson, and D.A. Papaconstantopoulos, *Phys. Rev. B* **7** (1973) 674.
8. H.G. Drickamer and C.W. Frank, *Electronic transitions and the high pressure Chemistry of solids* (Chapman and Hall, London, 1973) P. 117.
9. B. Vasvari, A.O.E. Animalu, and V. Heine, *Phys. Rev.* **154** (1967) 535.
10. G. Moliner and V.R. Velasco, *Prog. Surf. Sci.* **21**(1986) 93.
11. F. García Moliner, and V.R. Velasco, *Theory of Single and Multiple Interfaces* (World Scientific, 1992).
12. M.P. López Sancho, J.M. López Sancho, and J. Rubio. *J. Phys. F. Met. Phys* **14** (1984) 1205.
13. S.L. Cunningham, *Phys. Rev. B* **10** (1974) 4988.
14. P.V. Pavlov and A.F. Jojlov, *Física del estado sólido* (MIR, Moscú, 1987).
15. M. Michel Lannoo. *Atomic and electronic structure of surfaces : theoretical foundations* (Springer-Verlag Berlin, 1991) Vol. 16.
16. S.J. Gurman, *Phys. Rev. Lett.* **31** (1973) 637.
17. W. Jacob *et al.*, *Z. Phys. B. Condens. Matter* **63** (1986) 459.
18. D.A. Papaconstantopoulos. *Handbook of the band structure of elemental solids* (Plenum Press, New York and London, 1986).
19. L. Ley, G.P. Kerker, and N. Martensson, *Phys. Rev. B* **23** (1981) 2710.