UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

CORREÇÃO DO POTENCIAL MUFFIN-TIN:
ANTISÍTIO EM GaAs

Antonio César Ferreira

Tese apresentada ao Instituto
de Física da Universidade de
São Paulo para obtenção do
título de Mestre em Ciências.

ACF
afumf
João Antônio

Defesa: 24/08/90

São Paulo
1990

534.5

F383c

M

1.2

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Ferreira, Antonio César

Correção do potencial "Muffin-Tin": anti-
sítio em GaAs. São Paulo, 1990.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de
São Paulo. Instituto de Física. Departamento
de Física dos Materiais e Mecânica.

Área de Concentração: Física do Estado Sólido

Orientador: Profº Dr. Adalberto Fazzio

Unitermos: 1.Estrutura eletrônica; 2.De-
feitos e impurezas em GaAs; 3.Aglomerado mo-
lecular; 4.Espalhamento múltiplo-X α .

USP/IF/SBI - 23/90

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Adalberto Fazzio por tudo.

À Luisa Scolfaro, acima de tudo pelo incentivo.

Ao meu avô Pedro Ferreira Godinho

À Maria Godinho Ferreira, Alberto Ferreira, Nadir,
irmãos, sobrinhos (Bebeto e Lili) e Tios (todos).

Aos meus amigos (são tantos que se fosse citá-los teria
que produzir mais 7776 teses, graças à Deus).

À Alessandra

Enfim, à todas as pessoas que me fizeram sorrir

ÍNDICE

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
INTRODUÇÃO	1
 I. MÉTODO DO ESPALHAMENTO MÚLTIPLO EM- $X\alpha$	
I.1 - EQUAÇÃO SECULAR	2
I.2 - POTENCIAL	8
I.3 - POTENCIAL "MUFFIN-TIN"	8
I.4 - DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DE CARGA	9
I.5 - DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL "MUFFIN-TIN"	10
 II. DENSIDADE DE CARGA NÃO "MUFFIN-TIN" PARAMETRIZADA	
II.1 - DISCUSSÃO	14
II.2 - TEORIA	15
II.3 - O POTENCIAL "MUFFIN-TIN"	20
 III. O "ELECTRICAL LEVEL TWO" - EL2	23
 IV. RESULTADOS E CONCLUSÕES	34
 REFERÊNCIAS	42

RESUMO

Devido à inconfiabilidade do modelo EM-X α , no cálculo da energia total, consideramos uma correção na densidade de carga "muffin-tin". Com esta correção podemos ajustar a energia total, a partir de parâmetros definidos na teoria. O objetivo deste trabalho é o estudo da curva da energia total associada ao estado excitado do sistema GaAs:As_{Ga}, quando o átomo substitucional de As se desloca na direção $\langle \bar{1} \bar{1} \bar{1} \rangle$.

Partindo de cálculos de primeiros princípios (LARGE UNIT CELL APPROACH), reproduzimos a curva da energia total do estado fundamental. A partir dos parâmetros encontrados na correção não "muffin-tin" da densidade de carga, calculamos a curva do estado excitado utilizando o conceito de estado de transição de Slater.

Nossos resultados mostraram que o efeito Jahn-Teller não ocorre para defeitos tipo antisítio. Vimos também que a curva do comportamento dos autovalores com o deslocamento do átomo substitucional, está de acordo com cálculos recentes encontrados na literatura.

ABSTRACT

Since total energy calculations within the Multiple Scattering-X α model are not reliable, a non "muffin-tin" correction to the charge density has been considered. With this correction the total energy can be adjusted through parameters defined in the theory. The aim of this work is to study the total energy curve of the excited state of the GaAs:As_{Ga} system when the arsenic substitutional atom is displaced in the $\langle \bar{1} \bar{1} \bar{1} \rangle$ direction.

As a first step, the ground-state total energy curve obtained from first-principles calculations (LARGE UNIT CELL APPROACH) was reproduced. From the parameters found for the non "muffin-tin" charge density corrections, we have calculated the excited-state total energy curve by using the Slater transition-state concept.

Our results show that the Jahn-Teller effect is not expected to occur for antisite-like defects. Moreover, the obtained behavior of the eigenvalues with displacement of the substitutional atom is in fairly good agreement with recent theoretical calculations found in the literature.

INTRODUÇÃO

Este trabalho foi motivado pela possibilidade de se utilizar uma correção não "muffin-tin" à densidade de carga no modelo do Espalhamento Múltiplo- $X\alpha$, com o objetivo de obter uma melhor descrição da energia total de um determinado sistema. O modelo é aplicado ao estudo do antisítio de arsênio em GaAs ($\text{GaAs:As}_{\text{Ga}}$), nos estados fundamental e excitado, onde analisamos a energia total do sistema quando o átomo de arsênio substitucional se desloca numa direção $\langle \bar{1} \bar{1} \bar{1} \rangle$ do cristal.

A escolha do sistema $\text{GaAs:As}_{\text{Ga}}$ se deve ao fato do antisítio ser um defeito intrínseco intimamente ligado à estrutura do centro conhecido como EL2 ("Electrical Level Two"), um dos defeitos nativos predominantes em cristais de GaAs não tratados. Este defeito tem despertado muito interesse, e também gerado controvérsias entre pesquisadores de todo o mundo. Existe um grande número de resultados experimentais que se contradizem entre si e vários modelos sendo propostos; mas nenhum, entretanto, explica coerentemente todas as propriedades do EL2. Trata-se de um doador profundo em cristais não dopados de GaAs com significativos interesses tecnológicos, além de possuir propriedades físicas únicas.

No capítulo I descrevemos o modelo padrão do Espalhamento Múltiplo- $X\alpha$ baseado na densidade de carga e potencial "muffin-tin". No capítulo II é apresentada a teoria da correção à densidade de carga onde, a partir da densidade "muffin-tin", é gerada uma densidade não "muffin-tin" mais realística parametrizada.

No capítulo III fazemos uma síntese dos trabalhos mais importantes existentes na literatura, que procuram identificar e explicar as propriedades do defeito EL2. Os resultados obtidos dos cálculos para o antisítio em GaAs, bem como análises e conclusões, são assuntos do capítulo IV.

I. MÉTODO DO ESPALHAMENTO MÚLTIPLO- EM- $X\alpha$

I.1 EQUAÇÃO SECULAR

Trata-se de uma extensão do formalismo de Korringa, Kohn e Rostoker (KKR). O método utiliza a solução das equações de Hartree-Fock para um sistema poliatômico com aproximação local para o termo de exchange, onde se faz uso do modelo "muffin-tin" para o potencial [1,2].

O modelo "muffin-tin" consiste na divisão do espaço molecular em três regiões distintas, assim temos:

a) Região I (ou atômica)

Interior das esferas de raio b_p centradas nos átomos. Tendo em vista que estas esferas não devem se sobrepor.

b) Região III (ou externa)

Exterior a uma esfera de raio b_o , centrada no centro de simetria da molécula. Esta esfera externa engloba todas as esferas atômicas.

c) Região II (ou intermediária)

Espaço compreendido entre as esferas atômicas e a esfera externa.

Fig.I.1 - Divisão do espaço molecular no EM- $X\alpha$

Este modelo supõe que os potenciais nas regiões I e III são esfericamente simétricos, obtidos da média esférica em torno de seus centros. Na região II o potencial é feito constante, obtido da média volumétrica nesta região.

A equação de Schrödinger, resolvida em cada uma destas regiões nos fornece as seguintes soluções:

a) Região I

$$\Psi_I^p(\vec{r}_p) = \sum_{\lambda} C_{\lambda}^p u_1^p(r_p, E) Z_{\lambda}^{\wedge}(r_p) \quad (I.1)$$

onde p é um átomo qualquer, λ é o par (l, m) , Z_{λ} é o harmônico esférico real e $u_1^p(r_p, E)$ é a solução de:

$$\left[\frac{1}{r_p} \frac{d^2}{dr_p^2} (r_p) - \frac{l(l+1)}{r_p^2} + E - V_p(r_p) \right] u_1^p(r_p, E) = 0 \quad (I.2)$$

convergente em $r_p \rightarrow 0$.

b) Região III

Procedendo da mesma forma que no caso anterior, a função de onda expandida em série de ondas parciais para esta região é:

$$\Psi_{III}(\vec{r}_o) = \sum_{\lambda} C_{\lambda}^o u_1^o(r_o, E) Z_{\lambda}^{\wedge}(r_o) \quad (I.3)$$

onde $u_1^o(r_o, E)$ é a solução de (I.2) convergente em $r_o \rightarrow \infty$. Sendo $V_o(r_o)$, o potencial esfericamente simétrico nesta região.

c) Região II

Nesta região a função de onda deve satisfazer a equação de Helmholtz

$$\left[\nabla^2 + E - V_{II} \right] \Psi_{II}(\vec{r}) = 0 \quad (I.4)$$

Onde V_{II} é uma constante, obtida da média volumétrica do potencial na região II.

A equação (I.4), admite soluções distintas para os casos:

- Caso E - $V_{II} > 0$

A equação (I.4) para este caso pode ser escrita como

$$\left[\nabla^2 + \chi_o^2 \right] \Psi_{II}(\vec{r}) = 0 \quad (I.5)$$

onde $\chi_o^2 = E - V_{II}$.

Esta equação pode ser resolvida pela técnica da função de Green. Assim na região II, temos a seguinte função de onda

$$\Psi_{II}(\vec{r}) = \sum_p \sum_{\lambda}^N A_{\lambda}^p f_1^p(\chi_o r_p) Z_{\lambda}^{\wedge}(r_p) \quad (I.6)$$

onde:

$$f_1^p(\chi_o r_p) = \begin{cases} \chi_o j_1(\chi_o r_o) & \text{se } p = 0 \text{ (esf. externa)} \\ \chi_o n_1(\chi_o r_o) & \text{se } p \neq 0 \text{ (esf. atômicas)} \end{cases} \quad (I.7)$$

e as relações entre os coeficientes ficam:

$$A_{\lambda}^o = b_o^2 W[u_1^o(b_o, E), n_1(\chi_o b_o)] C_{\lambda}^o \quad (I.8)$$

$$A_{\lambda}^p = b_p^2 W[j_1(\chi_o b_p), u_1^p(b_p, E)] C_{\lambda}^p \quad (I.9)$$

onde W significa Wronskiano, j_1 e n_1 são as funções esféricas de Bessel e Neumann, respectivamente.

-Caso E - $V_{II} < 0$

Procedendo da mesma forma, a equação de Helmholtz fica:

$$\left[\nabla^2 - \chi_o^2 \right] \Psi_{II}(\vec{r}) = 0 \quad (I.10)$$

onde:

$$\Psi_{II}(\vec{r}) = \sum_p \sum_{\lambda}^N A_{\lambda}^p g_1^p(\chi_o r_p) Z_{\lambda}^{\wedge}(r_p) \quad (I.11)$$

similarmente temos:

$$g_1^p(\chi_o r_p) = \begin{cases} (-1)^{l+1} \chi_o i_1(\chi_o r_o) & \text{se } p = 0 \\ (-1)^{l+1} \chi_o k_1^{(1)}(\chi_o r_o) & \text{se } p \neq 0 \end{cases} \quad (I.12)$$

com $i_1(x)$, a função de Bessel modificada

$$i_1(x) = i^{-1} j_1(ix) \quad (I.12a)$$

e $k_1^{(1)}(x)$ a função esférica de Hankel modificada de primeira espécie.

$$k_1^{(1)}(x) = -i h_1^{(1)}(ix) = -i^{-1} [j_1(ix) + i n_1(ix)] \quad (I.12b)$$

As expressões (I.6) e (I.11), podem ser interpretadas como superposições de ondas espalhadas (divergentes) nas superfícies das esferas atômicas, e ondas incidentes (convergentes) vindas da esfera externa, dando desta forma, origem a estados estacionários de energia negativa.

Devemos impor agora as condições de continuidade da função de onda, e de sua derivada normal, na superfície das esferas, mas antes é conveniente escrevê-las como funções de apenas uma variável. Ou seja,

$$\Psi_{II}(\vec{r}) = \sum_q \phi_\lambda(r_q) Z_\lambda(\hat{r}_q) \quad (I.13)$$

onde r_q é a posição de uma esfera atômica q arbitrária, tomada como indica a figura I.2.

Fig.I.2 - Posição da esfera q em relação a outra esfera p

Impondo, desta forma, a condição de continuidade da função e de sua derivada normal temos:

$$\left. \frac{\phi'_\lambda}{\phi_\lambda} \right|_{r_q = b_q} = \left. \frac{u'^q_1}{u^q_1} \right|_{r_q = b_q} \quad (I.14)$$

A função de onda, na vizinhança da esfera q ($q \neq 0$), para a região II é:

$$\begin{aligned} \Psi_{II}(\vec{r}) = & \sum_{\lambda} A^q_{\lambda} \chi_o n_1(\chi_o r_q) Z_{\lambda}(\hat{r}_q) + \\ & + \sum_{p \neq q} \sum_{\lambda', \lambda} G^{pq}_{\lambda', \lambda} A^p_{\lambda'} j_1(\chi_o r_q) Z_{\lambda}(\hat{r}_q) \end{aligned} \quad (I.15)$$

Aplicando (I.14) a (I.15), temos para este caso:

$$\frac{\chi_o W[u^q_1(b_q, E), n_1(\chi_o b_q)]}{W[u^q_1(b_q, E), j_1(\chi_o b_q)]} A^q_{\lambda} + \sum_{p \neq q} \sum_{\lambda', \lambda} G^{qp}_{\lambda', \lambda} A^p_{\lambda'} = 0 \quad (I.16)$$

Mas se $q = 0$ então temos:

$$\begin{aligned} \Psi_{II}(\vec{r}) = & \sum_{\lambda} A^o_{\lambda} \chi_o j_1(\chi_o r_o) Z_{\lambda}(\hat{r}_o) + \\ & + \sum_{p \neq q} \sum_{\lambda', \lambda} G^{po}_{\lambda', \lambda} A^p_{\lambda'} n_1(\chi_o r_o) Z_{\lambda}(\hat{r}_o) \end{aligned} \quad (I.17)$$

onde obtemos da mesma forma:

$$\frac{\chi_o W[u^o_1(b_o, E), j_1(\chi_o b_o)]}{W[u^o_1(b_o, E), n_1(\chi_o b_o)]} A^o_{\lambda} + \sum_{p \neq o} \sum_{\lambda', \lambda} G^{op}_{\lambda', \lambda} A^p_{\lambda'} = 0 \quad (I.18)$$

Estendendo este procedimento para o caso $E - V_{II} < 0$, chega-se a equação secular para os coeficientes A^p_{λ} :

$$\sum_p \sum_{\lambda} \left[t_{q1}^{-1} \delta_{pq} \delta_{\lambda\lambda'} + (1 - \delta_{pq}) G_{\lambda\lambda'}^{pq} \right] A_{\lambda}^p = 0 \quad (I.19)$$

Sabendo-se que:

$$t_{q1}^{-1} = \frac{W \left[u_1^q(b_q, E), f_1^q(\chi_o b_q) \right]}{W \left[u_1^q(b_q, E), g_1^q(\chi_o b_q) \right]} \quad (I.20)$$

$$G_{\lambda\lambda'}^{pq} = 4\pi \chi_o \sum_{\Lambda} i^{1+L-1} I_{\Lambda}(\lambda' | \lambda) Z_{\Lambda}^{\wedge}(R_{pq}) n_L(\chi_o R_{pq}) \quad (I.21)$$

(se $p=0$ ou $q=0$, troca-se n_L por j_1) quando $E-V_{II} > 0$, ou:

$$G_{\lambda\lambda'}^{pq} = 4\pi \chi_o (-1)^{1'+1} \sum_{\Lambda} I_{\Lambda}(\lambda' | \lambda) Z_{\Lambda}^{\wedge}(R_{pq}) k_L^{(1)}(\chi_o R_{pq}) \quad (I.22)$$

(se $p=0$ ou $q=0$, troca-se $k_L^{(1)}$ por i_L) quando $E-V_{II} < 0$.

E que:

$$f_1^q(\chi_o r_q) = \begin{cases} \chi_o j_1(\chi_o r_o) & , q=0, E-V_{II} > 0 \\ \chi_o n_1(\chi_o r_q) & , q \neq 0, E-V_{II} > 0 \\ (-1)^{1+1} \chi_o i_1(\chi_o r_o) & , q=0, E-V_{II} < 0 \\ (-1)^{1+1} \chi_o k_1^{(1)}(\chi_o r_q) & , q \neq 0, E-V_{II} < 0 \end{cases} \quad (I.23)$$

$$g_1^q(\chi_o r_q) = \begin{cases} \chi_o n_1(\chi_o r_o) & , q=0, E-V_{II} > 0 \\ \chi_o j_1(\chi_o r_q) & , q \neq 0, E-V_{II} > 0 \\ \chi_o k_1^{(1)}(\chi_o r_o) & , q=0, E-V_{II} < 0 \\ \chi_o i_1(\chi_o r_q) & , q \neq 0, E-V_{II} < 0 \end{cases} \quad (I.24)$$

A equação secular (I.19) é um sistema de equações lineares e homogêneas em A_{λ}^p . A condição para existir a solução não trivial é:

$$\det \left[t_{q1}^{-1} \delta_{pq} \delta_{\lambda\lambda'} + (1 - \delta_{pq}) G_{\lambda\lambda'}^{pq} \right] = 0 \quad (I.25)$$

Assim temos que cada elemento do determinante depende da energia do orbital molecular.

I.2 POTENCIAL

As equações do EM- $X\alpha$ são resolvidas através de cálculo iterativo, até a autoconsistência. O potencial de partida é construído através de um programa auxiliar (MOLEPOT). Este programa constrói um potencial molecular de simetria esférica em torno de cada centro do aglomerado e na região externa através da superposição de potenciais atômicos autoconsistentes, os quais são obtidos através de um outro programa auxiliar ("SHORT HELMAN-SKILLMAN"). Com este potencial, construímos o potencial "muffin-tin", como descreveremos na próxima seção. A equação radial (I.2) é então resolvida por integração numérica e assim fornecendo as funções radiais. Com elas, a equação secular é resolvida, obtendo-se as autofunções as quais são normalizadas e um novo potencial é gerado. Este ciclo é repetido, de maneira iterativa, até que seja atingida a autoconsistência.

I.3 POTENCIAL "MUFFIN-TIN"

Nas regiões I, II e III, o potencial local é descrito como:

$$V(r) = V_c(r) + V_{x\alpha}(r) \quad (I.26)$$

$V_c(r)$ sendo o potencial Coulombiano e $V_{x\alpha}(r)$ o potencial de exchange na aproximação X_α .

Assim,

$$V_{X\alpha}(r) = -6\alpha \left[\frac{3}{8\pi} \rho(r) \right]^{1/3} \quad (I.27)$$

onde $\rho(r)$ é a densidade total de cargas, calculada das funções de onda.

O potencial "muffin-tin", surge da média de acordo com a

região, desta forma temos:

$$V_p(r) = \frac{1}{4\pi} \int_{\Omega_p} V(r) \quad \text{para as regiões I e III} \quad (I.28)$$

$$V_{II} = \frac{1}{\Omega_{II}} \int_{\Omega_{II}} V(r) \quad \text{para a região II.} \quad (I.29)$$

onde Ω_{II} é o volume da região II.

I.4 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DE CARGA

Na esfera p, de raio r, a densidade de carga média do n-ésimo estado é dada por:

$$\rho_{np}(r) = \frac{1}{4\pi} \int \Psi_{np}^* \Psi_{np} d\Omega_p = \frac{1}{4\pi} \sum_{n\lambda} |C_{\lambda}^{p,n}|^2 u_1^p(r, E_n)^2 \quad (I.30)$$

para as regiões I ou III. A densidade eletrônica total nestas regiões é:

$$\rho(r_p) = \sum_n \rho_{n,p}(r) = \frac{1}{4\pi} \sum_{n\lambda} |C_{\lambda}^{p,n}|^2 u_1^p(r, E_n)^2 \quad (I.31)$$

Na região II a densidade de carga eletrônica do n-ésimo estado é:

$$\rho_{II}^n = \frac{1}{\Omega_{II}} \frac{\partial E_n}{\partial V_{II}} \quad (I.32)$$

Assim a densidade total fica:

$$\rho_{II} = \sum_n \rho_{II}^n \quad (I.33)$$

As somas totais das densidades de carga em cada região são dadas por

$$Q_o = 4\pi \int_{b_o}^{\infty} r^2 \rho_o(r) dr \quad \text{para reg. III} \quad (I.34)$$

$$Q_p = 4\pi \int_0^{b_p} r^2 \rho_p(r) dr \quad \text{para reg. I} \quad (I.35)$$

$$Q_o = \rho_{II} \Omega_{II} \quad \text{para reg. II} \quad (I.36)$$

Podemos notar neste momento que, as densidades de cargas ρ_o e ρ_p são esféricamente simétricas, e ρ_{II} constante. Além disto elas estão na forma "muffin-tin", ou seja, médias no volume de cada região de onde calcularemos os potenciais que serão novamente "muffetinizados".

I.5 DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL "MUFFIN-TIN"

O potencial $V_o(r)$, devido à distribuição de carga eletrônica ρ_o da região III, em Ry, é:

$$V_o(r) = 2 \int \rho_o(r) \frac{1}{|r - r'|} d^3r' \quad (I.37)$$

Assim:

$$V_o(r) = \begin{cases} 8\pi \int_{b_o}^{\infty} r' \rho_o(r') dr', & \text{para } r \leq b_o \text{ (int.esf.ext.)} \\ \frac{8\pi}{r} \int_{b_o}^{\infty} r'^2 \rho_o(r') dr' + 8\pi \int_r^{\infty} \rho_o(r') dr', & \text{para} \\ & \text{(ext.esf.ext)} \end{cases} \quad (I.38)$$

$V_p(r)$ é o potencial devido à distribuição de cargas de uma das esferas atômicas (e ρ_p), mais os Z_p prótons. Ou seja:

$$V_p(r) = 2 \int \rho_p(r) \frac{1}{|r - r'|} d^3r' - \frac{2Z_p}{r} \quad (I.39)$$

Desta forma temos:

$$V_p(r) = \begin{cases} -\frac{2Z_p}{r} + \frac{8\pi}{r} \int_0^r r'^2 \rho_p(r') dr' + 8\pi \int_r^{b_p} r' \rho_p(r') dr' \\ \frac{2(Q_p - Z_p)}{r} \end{cases} \quad (I.40)$$

A contribuição V_{II} , devido à distribuição ρ_{II} , da reg. II é:

$$V_{II} = 2 \int \rho_{II} \frac{1}{|r - r'|} d^3 r' \quad (I.41)$$

Levando em conta todas as contribuições, o potencial final da reg. III fica:

$$V_o(r) = V_{oo}(r) + V_{o,II}(r) + \sum_p V_{op}(r) \quad (I.42)$$

onde $V_{oo}(r)$ é a contribuição da região III, $V_{o,II}(r)$ da região II e $V_{o,p}(r)$ da esfera p (reg. I). Estas parcelas foram calculadas da média esférica de $V_o(r)$, $V_{II}(r)$ e $V_p(r)$, respectivamente. Portanto:

$$V_{oo}(r) = \frac{8\pi}{r} \int_{b_o}^r r'^2 \rho_o(r') dr' + 8\pi \int_r^\infty r'^2 \rho_o(r') dr' \quad (I.43)$$

$$V_{o,II}(r) = \frac{8\pi}{3} \rho_{II} \left\{ \frac{b_o^3}{r} - \sum_p \frac{b_p^3}{r} \right\} = \frac{2 \rho_{II} \Omega_{II}}{r} \quad (I.44)$$

Tomando a média esférica de V_o , V_{II} e V_p no interior da esfera p, o potencial na reg I é:

$$V_p(r) = V_{po}(r) + V_{pp}(r) + V_{pII}(r) + \sum_{q \neq p} V_{pq}(r) \quad (I.45)$$

onde o segundo índice subscrito determina de onde veio a contribuição. Desta forma:

$$V_{po}(r) = 8\pi \int_{b_o}^{\infty} r' \rho_o(r') dr' \quad (I.46)$$

$$V_{pp}(r) = \frac{-2 Z_p}{r} + \frac{8\pi}{r} \int_0^r r'^2 \rho_p(r') dr' + 8\pi \int_r^{b_p} r' \rho_p(r') dr' \quad (I.47)$$

$$V_{pq}(r) = -2 \frac{(Z_q - Q_q)}{R_{pq}} \quad (I.48)$$

e

$$V_{pII}(r) = 4\pi \rho_{II} \left[(b_o^2 - b_p^2) - \frac{R_{op}^2}{3} - \frac{2}{3} \sum_{q \neq p} \frac{b_q^3}{R_{pq}} \right] \quad (I.49)$$

Para se obter o potencial constante da reg. II, devemos tomar a média no volume dos potenciais $V_o(r)$, $V_{II}(r)$ e $V_p(r)$, isto é:

$$\frac{1}{\Omega_{II}} \int_{\Omega_{II}} f(r') dr' \quad (I.50)$$

onde $f(r')$ pode ser qualquer um dos potenciais V_o , V_{II} e V_p . Sendo que (I.50) pode ser escrita como:

$$\int_{\Omega_{II}} f(r') dr' = \int_{\Omega} f(r') d^3r'_o - \sum_p \int_{\Omega_p} f(r') d^3r'_p \quad (I.51)$$

onde Ω é o volume da esfera externa e Ω_p da esfera atômica p.

A expressão final é então dada por:

$$V_{II} = V_{II,o} + V_{II,II} + \sum_p V_{II,p} \quad (I.52)$$

onde:

$$V_{II,o} = 8\pi \int_{b_o}^{\infty} r' \rho_o(r') dr' \quad (I.53)$$

$$V_{II,II} = \frac{4\pi}{3} \rho_{II} \left\{ 3 b_o^3 - \frac{4\pi}{\Omega_{II}} \left[\frac{b_o^5}{5} - \sum_p b_p^3 \left(\frac{b_p^2}{5} + \frac{R_{op}^2}{3} \right) \right] + \right. \\ \left. - \frac{4\pi}{\Omega_{II}} \sum_p b_p^3 \left[b_o^2 - b_p^2 - \frac{R_{op}^2}{3} - \frac{2}{3} \sum_{q \neq p} \frac{b_q^3}{R_{qp}} \right] \right\} \quad (I.54)$$

$$V_{II,p}(r) = -[Z_p - Q_p] \frac{4\pi}{\Omega_{II}} \left[b_o^2 - b_p^2 - \frac{R_{op}^2}{3} - \frac{2}{3} \sum_{q \neq p} \frac{b_q^3}{R_{pq}} \right] \quad (I.55)$$

Desta forma temos os potenciais "muffin-tin" Coulombiano para uma molécula. O termo de exchange, $V_{X\alpha}(r)$, é calculado da mesma forma, usando a equação (I.27). Assim temos:

$$V_{X\alpha}^o(r) = -6\alpha \left[\frac{3}{8\pi} \rho_o(r) \right]^{1/3} \quad (I.56)$$

$$V_{X\alpha}^p(r) = -6\alpha \left[\frac{3}{8\pi} \rho_p(r) \right]^{1/3} \quad (I.57)$$

$$V_{X\alpha}^{II}(r) = -6\alpha \left[\frac{3}{8\pi} \rho_{II} \right]^{1/3} \quad (I.58)$$

conforme a região. Adicionando estes termos de exchange ao potencial Coulombiano teremos o potencial "muffin-tin" completo.

II. DENSIDADE DE CARGA NÃO "MUFFIN-TIN" PARAMETRIZADA

II.1 DISCUSSÃO

Como já citado no capítulo anterior, o processo autoconsistente, EM-X α , pode ser esquematizado da seguinte forma:

Este processo não é confiável no que diz respeito ao cálculo da energia total, uma vez que a segunda "muffin-tinização" na densidade de carga nos leva à algumas consequências [3].

Uma das mais importantes, é a violação de algumas suposições do teorema do virial. Outro fato, é que a seqüência

$$u_1 \rightarrow \langle \rho_{MT} \rangle \rightarrow \langle V(\rho_{MT}) \rangle_{MT}$$

como mostra a fig.(II.1), não é executada explicitamente, mas da forma:

$$u_1 \rightarrow \rho \Rightarrow \langle \rho \rangle_{MT} \rightarrow V(\rho_{MT}) \Rightarrow \langle V(\rho_{MT}) \rangle_{MT}$$

onde estes passos intermediários não nos garantem o verdadeiro campo autoconsistente. Ou seja, é possível que, não somente um, mas vários V_{MT} podem ser relacionados a uma ou mais séries de auto-funções, $\{u_i\}$.

A aproximação "muffin-tin" (M.T.), nos fornece algo irreal, quando analisamos a região intermediária (reg.II). Ou seja, no limite desta região, o potencial e a densidade de carga são funções degrau; onde o potencial, na região atômica, cresce na direção do zero, e salta descontinuamente quando encontra a região

intermediária. E o efeito sobre a carga, é de ser deslocada na direção da esfera externa.

As auto-funções, u_i , na média, são confinadas dentro das esferas atômicas, influenciadas pela altura do potencial na reg. II (V_{II}). Esta discrepância não altera tão acentuadamente os auto-valores, ϵ_i . Tendo em vista que, o erro nos auto-valores dos orbitais, de longo alcance, π equilibra o erro nos orbitais σ . Desta forma podemos dizer que este método, EM- $X\alpha$, não dá garantia para a energia total.

Neste capítulo é mostrada uma teoria que melhora o cálculo autoconsistente, evitando assim a densidade de carga M.T. Ou seja, da densidade de carga M.T., é gerada uma densidade de carga mais realística, para ser usada na equação de Poisson [4].

A hipótese básica é que a densidade de carga pode ser sempre escrita como uma superposição da densidade de carga esfericamente simétrica, centrada nos átomos e estendendo até o infinito.

Desta forma, obtém-se um potencial que difere do anterior, aproximadamente por uma constante. Esquematizando, como na fig. (II.1), o processo de autoconsistência com a correção fica:

II.2 Teoria

Para se obter uma densidade mais realística, vamos considerar $\bar{\eta}(r)$ a forma M.T. de $\eta(r)$, tal que:

$$\eta(r) = \bar{\eta}(r) + g(r) \quad (\text{II.1})$$

sendo $g(r)$ qualquer função que torna-se nula quando "muffin-tinizada". Devemos notar que a expressão II.1 não possui

solução única.

De todas as soluções possíveis, é escolhida a seguinte:

a) $\eta(r)$ pode ser escrita como a soma das densidade de cargas esféricas centradas nos núcleos. Ou seja:

$$\eta(r) = \sum_p \eta_p(r) \quad (II.2)$$

onde p indica um átomo qualquer.

b) para $r > b_p$, onde b_p é o raio da esfera atômica p, é suposto que

$$\eta_p(r) = \frac{\lambda_p^2 A_p}{4\pi r} \exp(-\lambda_p r) \quad (II.3)$$

onde A_p e λ_p são parâmetros a serem ajustados.

c) Estes parâmetros são determinados através da continuidade de $\eta(r)$ em $r = b_p$, e também de sua primeira derivada.

Supondo que o potencial seja a soma dos potenciais centrados nos átomos, ou seja

$$V(r) = \sum_p V_p(|r - R_p|) \quad (II.4)$$

onde R_p é o vetor posição do núcleo atômico p.

De acordo com esta teoria, temos que para $r > b_p$,

$$V_p(r) = \frac{-2 A_p}{r} \exp(-\lambda_p r) - \frac{2 B_p}{r} \quad (II.5)$$

onde B_p é a carga total centrada no átomo p. Assim para $r < b_p$

$$V_p(r) = V_p^o(r) \quad (II.6)$$

onde o índice superior quer dizer dentro da esfera.

A densidade de carga então fica:

$$\eta(r) = \sum_p \eta_p(|r - R_p|) \quad (II.7)$$

com

$$\eta_p(r) = \begin{cases} \eta_p^{\circ}(r) & \text{para } r < b_p \\ \frac{\lambda_p^2 A_p}{4\pi r} \exp(-\lambda_p r) & \text{para } r > b_p \end{cases} \quad (\text{II.8})$$

Então temos,

$$B_p = Z_p - 4\pi \int_0^{b_p} r^2 dr \eta_p^{\circ}(r) - 4\pi \int_{b_p}^{\infty} r^2 dr \frac{\lambda_p^2 A_p}{4\pi r} \exp(-\lambda_p r) \quad (\text{II.9})$$

ou seja

$$B_p = Z_p - 4\pi \int_0^{b_p} r^2 dr \eta_p^{\circ}(r) - A_p \left[1 + \lambda_p b_p \right] \exp(-\lambda_p b_p) \quad (\text{II.10})$$

Temos que

$$\begin{aligned} V_p^{\circ}(r) = & \frac{-2 Z_p}{r} - \frac{8\pi}{r} \int_0^r r^2 dr \eta_p^{\circ}(r) + 8\pi \int_r^{b_p} r dr \eta_p^{\circ}(r) + \\ & + 8\pi \int_{b_p}^{\infty} r dr \frac{\lambda_p^2 A_p}{4\pi r} \exp(-\lambda_p r) \end{aligned} \quad (\text{II.11})$$

Usando agora (II.10) em (II.11) temos:

$$\begin{aligned} V_p^{\circ}(r) = & \frac{-2 B_p}{r} + 8\pi \int_r^{b_p} r dr \eta_p^{\circ}(r) - \frac{8\pi}{r} \int_r^{b_p} r^2 \eta_p^{\circ}(r) dr + \\ & + 2 \lambda_p A_p \exp(-\lambda_p b_p) - \frac{2 A_p (1 + \lambda_p b_p)}{r} \exp(-\lambda_p b_p) \end{aligned} \quad (\text{II.12})$$

$V_p^{\circ}(r)$, visto na equação (II.12), é contínuo em $r = b_p$, independentemente dos valores de A_p e λ_p , com B_p dado pela equação (II.10). Faltando, então, escolher A_p e λ_p , para garantir a continuidade das derivadas de $V(r)$ o qual é dado pelas equações (II.12), para $r < b_p$, e (II.5), para $r > b_p$.

Assim temos

com

$$\eta_p(r) = \begin{cases} \eta_p^o(r) & \text{para } r < b_p \\ \frac{\lambda_p^2 A_p}{4\pi r} \exp(-\lambda_p r) & \text{para } r > b_p \end{cases} \quad (II.8)$$

Então temos,

$$B_p = Z_p - 4\pi \int_0^{b_p} r^2 dr \eta_p^o(r) - 4\pi \int_{b_p}^{\infty} r^2 dr \frac{\lambda_p^2 A_p}{4\pi r} \exp(-\lambda_p r) \quad (II.9)$$

ou seja

$$B_p = Z_p - 4\pi \int_0^{b_p} r^2 dr \eta_p^o(r) - A_p (1 + \lambda_p b_p) \exp(-\lambda_p b_p) \quad (II.10)$$

Temos que

$$V_p^o(r) = \frac{-2 Z_p}{r} - \frac{8\pi}{r} \int_0^r r^2 dr \eta_p^o(r) + 8\pi \int_r^{b_p} r dr \eta_p^o(r) + \\ + 8\pi \int_{b_p}^{\infty} r dr \frac{\lambda_p^2 A_p}{4\pi r} \exp(-\lambda_p r) \quad (II.11)$$

Usando agora (II.10) em (II.11) temos:

$$V_p^o(r) = \frac{-2 B_p}{r} + 8\pi \int_r^{b_p} r dr \eta_p^o(r) - \frac{8\pi}{r} \int_r^{b_p} r^2 \eta_p^o(r) dr + \\ + 2 \lambda_p A_p \exp(-\lambda_p b_p) - \frac{2 A_p (1 + \lambda_p b_p) \exp(-\lambda_p b_p)}{r} \quad (II.12)$$

$V_p^o(r)$, visto na equação (II.12), é contínuo em $r = b_p$, independentemente dos valores de A_p e λ_p , com B_p dado pela equação (II.10). Faltando, então, escolher A_p e λ_p , para garantir a continuidade das derivadas de $V(r)$ o qual é dado pelas equações (II.12), para $r < b_p$, e (II.5), para $r > b_p$.

Assim temos

$$\frac{d}{dr} \left[r V_p^o(r) \right] = 8\pi \int_r^{b_p} r \eta_p^o(r) dr + 2 \lambda_p A_p \exp(-\lambda_p b_p) \quad (II.13)$$

A expressão acima deve ser igual a

$$\frac{d}{dr} \left[r V_p(r) \right]$$

da equação (II.5), em $r = b_p$.

Para a segunda derivada temos

$$\frac{d^2}{dr^2} \left[r V_p^o(r) \right] = - 8\pi r \eta_p^o(r) \quad (II.14)$$

que pela condição da continuidade de $\eta_p^o(r)$, temos que

$$\eta_p^o(b_p) = \frac{\lambda_p^2 A_p}{4\pi b_p} \exp(-\lambda_p b_p) \quad (II.15)$$

E igualando a terceira derivada temos

$$\frac{d}{db_p} \left[b_p \eta_p^o(b_p) \right] = - \frac{\lambda_p^3 A_p}{4\pi} \exp(-\lambda_p b_p) \quad (II.16)$$

Desta forma, se A_p , λ_p e B_p são escolhidos de acordo com (II.10), (II.15) e (II.16), a continuidade de $V_p(r)$ e de suas derivadas estão garantidas.

Mas $\eta_p(r)$ ainda é desconhecida. De acordo com esta teoria, a densidade M.T, na esfera atômica p , é $\eta_p^o(r)$ mais a contribuição das médias esféricas dos outros átomos. Desta forma temos:

$$\bar{\eta}_p(r) = \eta_p^o(r) + \text{Med. Esf.} \left[\sum_{q \neq p} \frac{\lambda_q^2 A_q}{4\pi} \frac{\exp(-\lambda_q |r - R_{pq}|)}{|r - R_{pq}|} \right] \quad (II.17)$$

Assim temos que

$$\eta_p^o(r) = \bar{\eta}_p(r) - \sum_{q \neq p} \frac{\lambda_q^2 A_q}{4\pi} \frac{\sinh \lambda_q r}{\lambda_q r} \frac{\exp(-\lambda_q R_{pq})}{R_{pq}} \quad (II.18)$$

Para determinar os valores de λ_p e A_p , basta inserir (II.18) em (II.15) e (II.16). Assim obtém-se:

$$\bar{\eta}_p(b_p) = \frac{\lambda_p^2 A_p}{4\pi b_p} \exp(-\lambda_p b_p) + \sum_{q \neq p} \frac{\lambda_q^2 A_q}{4\pi} \frac{\sinh \lambda_p b_p}{\lambda_q b_p} \frac{\exp(-\lambda_q R_{pq})}{R_{pq}} \quad (II.19)$$

e

$$\begin{aligned} \frac{d}{db_p} \left[b_p \bar{\eta}_p(b_p) \right] &= - \frac{\lambda_p^3 A_p}{4\pi} \exp(-\lambda_p b_p) + \\ &+ \sum_{q \neq p} \frac{\lambda_q^2 A_q}{4\pi} \cosh \lambda_q b_p \frac{\exp(-\lambda_q R_{pq})}{R_{pq}} \end{aligned} \quad (II.20)$$

e para B_p temos

$$\begin{aligned} B_p &= Z_p - 4\pi \int_0^{b_p} r^2 \bar{\eta}_p(r) dr - A_p \left[1 + \lambda_p b_p \right] \exp(-\lambda_p b_p) \\ &+ \sum_{q \neq p} A_q \frac{\lambda_q b_p \cosh \lambda_q b_p - \sinh \lambda_q b_p}{\lambda_q R_{pq}} \exp(-\lambda_q R_{pq}) \end{aligned} \quad (II.21)$$

As três últimas equações, (II.19) a (II.21), determinam os parâmetros λ_p , A_p e B_p em termos da densidade M.T. dentro das esferas. Usando estes parâmetros, podemos calcular o potencial atômico através das eqs. (II.5), (II.11) e (II.18).

A carga total do íon molecular calculado de acordo com esta teoria é

$$Q_T = \sum_p B_p$$

onde B_p é calculado de (II.21). Mas esta soma não coincide necessariamente com a verdadeira ionicidade Z_M do íon molecular.

Assim, para corrigir este detalhe, soma-se a Z_M a carga da esfera externa, ou seja:

$$B_o = Z_M - \sum_p B_p \quad (II.22)$$

Esta carga adiciona ao potencial, dentro das esferas atômicas, uma constante igual a:

$$- \frac{2 B_o}{b_o}$$

Como a região externa não é importante, o efeito de somar B_o , é deslocarmos o potencial por uma constante.

II.3 O POTENCIAL "MUFFIN-TIN"

Usando a equação (II.18) em (II.12), temos o potencial molecular em função da densidade de carga M.T.,

$$\begin{aligned} V_p^o(r) = & - \frac{2 Z_p}{r} + \frac{8\pi}{r} \int_0^r r^2 \bar{\eta}_p(r) dr + 8\pi \int_r^{b_p} r \bar{\eta}_p(r) dr + \\ & + \sum_{q \neq p} \frac{2A_q}{R_{pq}} \left[\frac{\sinh \lambda_q r}{\lambda_q r} - \cosh \lambda_q b_p \right] \exp(-\lambda_{pq} R_{pq}) \\ & + 2 \lambda_{pp} A_p \exp(-\lambda_{pp} b_p) \end{aligned} \quad (II.23)$$

que juntamente com a eq.(II.5), define o potencial atômico.

O potencial molecular é definido na eq.(II.4), acrescido da contribuição da distribuição de carga B_o , da esfera externa. Esta soma é feita tomando as médias esféricas e volumétrica de acordo com a região. Assim, dentro de uma esfera atômica p , o potencial "muffin-tin" é:

$$\bar{V}_p(r) = - \frac{2 Z_p}{r} + \frac{8\pi}{r} \int_0^r r^2 \bar{\eta}_p(r) dr + 8\pi \int_r^{b_p} r \bar{\eta}_p(r) dr +$$

$$\begin{aligned}
& + 2\lambda_p A_p \exp(-\lambda_p b_p) - \sum_{q \neq p} 2A_q \frac{\cosh \lambda_q b_p}{R_{pq}} \exp(-\lambda_q R_{pq}) \\
& - \frac{2B_0}{b_0} - 2 \sum_{q \neq p} \frac{B_q}{R_{pq}}
\end{aligned} \tag{II.24}$$

Fora da esfera externa é:

$$\bar{V}_o(r) = - \frac{2ZM}{r} - \frac{2}{r} \sum_p A_p \frac{\sinh \lambda_p R_{po}}{\lambda_p R_{po}} \exp(-\lambda_p r) \tag{II.25}$$

Na região intermediária, o potencial constante é:

$$\begin{aligned}
\Omega_{II} V_{II} = 4\pi \sum_p B_p \left[\frac{R_{po}^2}{3} + b_p^2 - b_0^2 \right] - 2 \frac{B_0}{b_0} \Omega_{II} + \\
+ \frac{8\pi}{3} \sum_{q \neq p} \sum_p \frac{B_p b_q^3}{R_{pq}} + \\
+ \sum_p \frac{8\pi A_p}{\lambda_p^2} \left[\frac{\sinh \lambda_p R_{po}}{\lambda_p R_{po}} (1 + \lambda_p b_0) \exp(-\lambda_p b_0) + \right. \\
\left. - (1 + \lambda_p b_p) \exp(-\lambda_p b_p) \right] + \\
+ \sum_p \sum_{q \neq p} \frac{8\pi A_p}{\lambda_p^2} \frac{\exp(-\lambda_p R_{pq})}{\lambda_p R_{pq}} \left[\lambda_p b_q \cosh \lambda_p b_q - \sinh \lambda_p b_q \right]
\end{aligned} \tag{II.26}$$

Estes são os potenciais com a correção na densidade de carga. Os potenciais devido a densidade de carga $\bar{\eta}_p$, ou seja, se tomarmos $\lambda's \rightarrow \infty$ são:

$$\bar{V}_{p \text{ MT}}(r) = - \frac{2 Z_p}{r} + \frac{8\pi}{r} \int_0^r r'^2 \bar{\eta}_p(r') dr' + 8\pi \int_r^{b_p} r' \bar{\eta}_p(r') dr' +$$

$$\begin{aligned}
& + 8\pi \int_{b_o}^{\infty} r \bar{\eta}_o(r) dr - 4\pi n_{II} \left[\frac{R_{p_o}^2}{3} + b_p^2 - b_o^2 \right] \\
& - 2 \sum_{q \neq p} \frac{Q_p + \eta_{II} \Omega_q}{R_{pq}}
\end{aligned} \tag{II.27}$$

$$\bar{V}_o(r)_{MT} = - \frac{2Z_M}{r} + 8\pi \int_r^{\infty} r \bar{\eta}_o(r) dr - \frac{8\pi}{r} \int_r^{\infty} r^2 \bar{\eta}_o(r) dr \tag{II.28}$$

e

$$\begin{aligned}
\Omega_{II} V_{II_{MT}} &= \Omega_{II} \left[8\pi \int_r^{\infty} r \bar{\eta}_o(r) dr + \frac{16\pi}{5} b_o^2 \eta_{II} \right] + \\
& + 4\pi \sum_p \left[\frac{R_{p_o}^2}{3} + b_p^2 - b_o^2 \right] Q_p + \\
& + 4\pi \eta_{II} \sum_p \Omega_p \left[\frac{2}{3} R_{p_o}^2 + \frac{6}{5} b_p^2 - \frac{6}{5} b_o^2 \right] + \\
& + 2 \sum_p \sum_{q \neq p} \Omega_p \frac{Q_p + \eta_{II} \Omega_q}{R_{pq}}
\end{aligned} \tag{II.29}$$

onde $\bar{\eta}_o$ é a densidade de carga "muffin-tin" fora da esfera externa, Q_p e Ω_p são a carga e o volume da esfera atômica p , respectivamente. A diferença entre estes potenciais é uma constante para cada região. Desta forma podemos ajustar os parâmetros λ 's, para cada átomo, e obter a energia total desejada.

III. O "ELECTRICAL LEVEL TWO" - EL2

O EL2 é provavelmente o centro mais intensamente estudado, e que tem gerado grandes controvérsias entre pesquisadores da área. Existe um grande número de resultados experimentais que se contradizem, vários modelos tem sido propostos, mas nenhum explica coerentemente todas as suas propriedades. Devendo-se salientar a dificuldade de separar as propriedades que são diretamente ligadas ao EL2, das propriedades de outros defeitos.

Trata-se de um doador profundo em cristais não-dopados de Arseneto de Gálio, com significativos interesses tecnológicos, além de possuir propriedades físicas únicas. Apresenta, por exemplo, estados metaestável e normal, espectro de absorção característico, propriedades de luminescência e ativa captura de elétron. Do ponto de vista experimental, este defeito desafia as técnicas mais avançadas de medidas, sendo indetectável em determinados estados.

O EL2 desempenha um papel importante na compensação de aceitadores rasos. É provado que governa as propriedades elétricas de cristais de GaAs, tornando possível obter cristais semi-isolantes não-dopados, cruciais para tecnologia de circuitos integrados.

À baixas temperaturas, e exposto à luz branca ($\hbar\omega \geq 1.18$ eV) o nível profundo desaparece, e o defeito não pode ser detectado por qualquer técnica experimental. A fig.III.1 mostra este comportamento, onde as linhas (I) e (II) indicam o espectro sob iluminação. Mas, aquecendo a amostra, ($T > 140$ K), o defeito é novamente observado, ou seja, EL2 é reversível.

Como é geralmente conhecido, os defeitos metaestáveis são complexos, e entendidos como rearranjo de um dos constituintes. Desta forma, o mecanismo microscópico do EL2 é aceito como um defeito nativo, descartando a possibilidade de impurezas. Assim modelos microscópicos mais frequentes são baseados em agregados de vários defeitos em GaAs, por exemplo, As_{Ga} com vacâncias e

$As_{Ga}-As_i$. Existindo assim, discordâncias entre alguns grupos de pesquisadores que tentam identificar o EL2.

Kaminska *et al.* [5] estudaram o espectro de absorção ótica e de fotocondutância em semicondutores tipo-n e em GaAs semi-isolante crescidos por técnicas Bridgman e LEC. É observado que os espectros são iguais para energias $h\nu < 1.03$ eV e $h\nu > 1.32$ eV, mas entre estes valores a absorção ótica exibe uma estrutura característica (fig.III.2). A diferença entre os dois espectros mostra que a absorção ótica deve envolver uma absorção intracentro, que não afeta a concentração de elétrons livres e não contribui para a condutividade. Esta absorção intracentro é consistente com a transição intracentro que envolve os estados fundamental e excitado do centro EL2. O intervalo de energia, para a transição intracentro a 80 K, de 1.03 eV a 1.32 eV está próximo do intervalo do espectro de excitação ótica no estado metaestável.

Além disto, é observado uma estrutura fina, visível no espectro de alta resolução, que começa exatamente no início da absorção intracentro. Ela consiste de uma linha sem fônons ("Zero Phonon Line"-ZPL) em $E_0 = 1.039$ eV e uma série de réplicas com intervalo de aproximadamente 11 meV. Esta energia é identificada como sendo próxima da energia dos fônons acústicos transversos. Estes fônons são os únicos modos de distorção que levam a fortes relaxações da rede.

A transição intracentro juntamente com a observação dos fônons acústicos transversos são argumentos que levam os autores a identificar o EL2 como um centro *self-trapping* extrínscico.

A hipótese levantada por Kaminska *et al.* de que o EL2 se trata de uma vacância de Arsênio mais um antisítio de Arsênio está baseada no fato de que outro centro conhecido como DX exibe as mesmas relaxações fortes. Sendo que o defeito DX está relacionado com vacância de Arsênio nas ligas $Al_xGa_{1-x}As$ e $Ga_xP_{1-x}As$.

É realizado também estudos do efeito da tensão uniaxial [6], aplicada nas direções [111], [100] e [110] do cristal, nas transições óticas $A_1 \rightarrow T_2$, com luz polarizada nas direções

Fig. III.1 - Resultado experimental^[3] do photoquenching do EL2. (I) iluminação com luz branca por 1 min., e (II) por 10 min

Fig. III.2 - Espectro de absorção ótica e fotocondutância do EL2. A diferença entre este espectro define a transição tracentro.^[5]

perpendicular e paralela. Os resultados obtidos são comparados com a teoria de campo cristalino estático ("Static Cristal Field"-SCF) envolvendo vibrações da rede. Medidas da dependência da ZPL com aplicação do campo magnético, não revela desdobramento do estado excitado. Com estas evidências, é sugerido que o EL2 tem simetria T_d , e trata-se de um antisítio isolado de Arsênio.

Esta sugestão não é geralmente aceita, e o fato da absorção ótica, em antisítio isolado de GaAs, produzir o estado metaestável é muito questionado (ref.[7]).

Por outro lado, a identificação do EL2 como um $As_{Ga}-As_i$ foi baseada na combinação de medidas de EPR ("Electron Paramagnetic Resonance") e DLTS ("Deep-level Transient Spectroscopy") de cristais de GaAs tipo-n, realizadas por Spaeth *et al.*[8]. Em análises de EPR, somente a interação hiperfina do núcleo central pode ser detectada, a interação com os outros núcleos e a simetria dos ligantes não pode ser deduzida por esta técnica. Assim a identificação do EL2 é feita de forma indireta, baseada em hipóteses teóricas e especulações.

Correlações entre o espectro de ressonância magnética, níveis de energia e bandas óticas pode ser feita através de medidas de ODESR ("Optical Detected Electronic Spin Resonance") e ODENDOR ("Optically Detected Electron-Nuclear Double-Resonance"). Nestes experimentos as propriedades de *photoquenching* e os níveis de energia do defeito $As_{Ga}-As_i$ são idênticos ao EL2, e se conclui que As^+ está localizado no segundo interstício tetraédrico. Chega-se, desta forma, à conclusão de que o antisítio isolado As_{Ga} não pode ser identificado com o EL2. E que os dados do ENDOR são devidos ao par $As_{Ga}-As_i$, com simetria C_{3v} , com a separação entre o As_{Ga} e As_i 4.88 Å.

Scheffler e Dabrowski [7], baseados em cálculos autoconsistentes para a energia total, questionam alguns detalhes das análises das medidas de ENDOR ("Electron-Nuclear Double Resonance"). Em particular, a separação de 4.88 Å que não corresponderia ao estado normal ou metaestável, e talvez EPR e

ENDOR possam estar medindo estados de carga diferentes daqueles obtidos por absorção ótica.

Neste ponto, podemos relacionar as principais propriedades do EL2 [7] :

- 1) O estado normal ou fundamental (EL2-F), tem um nível doador profundo no meio do banda proibida ($E_v + 0.75$ eV)
- 2) EL2-F é neutro, quando ele mostra a absorção característica. Assim o nível profundo é um $0/+$.
- 3) EL2-F é um defeito profundo intrínseco, ou seja, não se trata de impurezas.
- 4) Similaridades entre as propriedades óticas do EL2-F e o antisítio paramagnético As_{Ga} indicam que o EL2-F contém antisítios de As_{Ga} .
- 5) No estado de carga neutro EL2-F não é paramagnético.
- 6) EL2-F é um doador duplo profundo: apresentando um outro nível $+/-$ em $E_v + 0.54$ eV.
- 7) Não existem outros níveis do EL2-F na parte superior da banda proibida.
- 8) No estado neutro, EL2-F, exibe uma transição interna ótica entre $1.0 < \hbar\omega < 1.3$ eV, que contribui para a absorção, mas contribui pouco para a condutividade.
- 9) Uma ZPL é observada em 0.14 eV abaixo do pico principal.
- 10) Investigações da ZPL sob tensão uniaxial revelam simetria tetraédrica para o EL2.
- 11) Abaixo de 140 K, EL2-F pode ser opticamente neutro, exibindo um estado metaestável (EL2-M).
- 12) EL2-M não apresenta atividade elétrica, magnética ou ótica.
- 13) O estado de carga do EL2-M é idêntico ao EL2-F.
- 14) EL2-F pode ser termicamente regenerado ($T > 140$ K). A barreira de regeneração térmica é de 0.34 eV.
- 15) A presença de elétrons da banda de condução pode abaixar a barreira para 0.1 eV (*Auger-like deexcitation*).
- 16) O EL2 pode ser destruído quando experimenta altas temperaturas

($T > 850\text{ }^{\circ}\text{C}$ [9] ou $T > 1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ [10])

17) Mas pode ser regenerado por recozimento térmico ($T = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$ [9] ou $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ [10]).

De posse destes resultados experimentais, tenta-se através de cálculos rigorosos, obter alguma coerência no comportamento do defeito, e identificá-lo.

A teoria do funcional densidade (TFD), juntamente com aproximação da densidade local (ADL) é usada para o termo de exchange e correlação [7]. A aproximação de caroço congelado (*frozen-core*) é aplicada e os íons Ga^{3+} e As^{5+} são substituídos por pseudopotenciais *ab initio* com conservação da norma, em uma célula de 54 átomos.

Este cálculo mostra que o antisítio isolado As_{Ga} é um doador duplo, com a função de onda do nível profundo pertencente à representação A_1 do grupo pontual T_d . No estado neutro este nível a_1 , localizado no meio da banda proibida e antiligante com relação ao átomo central As_{Ga} e seus vizinhos, está preenchido com dois elétrons. O defeito não é paramagnético nos estado de carga As_{Ga}^0 e $\text{As}_{\text{Ga}}^{2+}$, mas é paramagnético no estado As_{Ga}^+ .

A aproximadamente 1 eV acima do nível a_1 , encontra-se um nível desocupado na banda de condução, ressonante e antiligante de simetria t_2 do grupo pontual T_d . Portanto, o antisítio As_{Ga} no estado fundamental é um defeito bem comportado, não dando indicações de estados instáveis ou metaestáveis.

A excitação de um elétron para o nível t_2 , configuração $a_1^1 t_2^1$, pode, para este caso, induzir distorções na rede dando origem a *photoquenching*. A energia encontrada para esta transição é de 0.97 eV antes da relaxação da rede, e pode ser comparada com a energia para transição Frank-Condon. Ambas configurações, $S=0$ e $S=1$ do estado excitado $a_1^1 t_2^1$ são degeneradas, em consequência o sistema é instável com respeito a distorções Jahn-Teller. Estudos destas distorções revelam que o efeito Jahn-Teller deslocará o átomo central na direção $[1\ 1\ 1]$, no sentido do sítio intersticial T_d mais próximo. Este abaixamento de simetria, para C_{3v} , resulta no

desdobramento do nível t_2 em um nível mais baixo a_1^1 , ocupado com um elétron, e outro nível e^0 desocupado.

Na interpretação de Dabrowski e Scheffler, o efeito Jahn-Teller apenas inicia a distorção, e como podemos ver da fig.III.3, existe uma mistura de estados, e a nova configuração é $1a_1^0 2a_1^2$ (estado metaestável). A transição para o estado metaestável ($1a_1^1 2a_1^1 \rightarrow 1a_1^0 2a_1^2$), compete com dois possíveis processos, a ionização do estado excitado e a desexcitação. A desexcitação consiste no retorno ao estado fundamental, ou seja, a volta do antisítio à sua posição central. Assim, uma vez excitado, o sistema tem a probabilidade de ir para o estado metaestável, onde o antisítio de As ficará deslocado de sua posição inicial (vacância de Gálio - interstício de Arsênio). Pode-se notar que, nesta situação o interstício rompe sua ligação com um de seus vizinhos, quando atravessa o plano (1 1 1).

Fig.III.3 - Comportamento dos autovalores com o deslocamento do átomo central (transição para o estado metaestável) [7]

A estrutura eletrônica do estado metaestável pode ser

entendida como a interação da vacância de Gálio com o As intersticial na simetria C_{3v} . A fig.III.4 mostra estes sistemas no estado de carga neutro. A componente e de t_2 , interage com o nível e do interstício formando dois níveis, um ligante na banda de valência e outro antiligante na banda de condução. Aparecem 3 níveis a_1 , um na banda de valência, um na banda proibida e outro na banda de condução. Os 8 elétrons preencherão os níveis mais baixos.

Fig.III.4 - Estrutura eletrônica proposta por [7], para configuração metaestável.

A energia para uma excitação $2a \rightarrow e$ é menor do que a largura da banda proibida. Contudo, os estados inicial (vacância) e final (interstício) estão espacialmente separados, e a seção de choque ótica é pequena.

A barreira para a transição do estado metaestável para o

fundamental, é significativamente reduzida quando um elétron é removido. Isto sugere que esta transição pode ser induzida por captura de buracos no $V_{Ga}As_i$. Por outro lado, o buraco no $V_{Ga}As_i$ tem energia no topo da banda de valência, onde a densidade de estados é alta, e a probabilidade é baixa. A outra possibilidade da regeneração seria a captura de um elétron no nível 1a do estado metaestável, onde a densidade de estados é baixa.

Chadi e Chang [11] efetuaram cálculos baseados em pseudopotencial *ab initio*, para uma célula hexagonal de 18 átomos. O potencial de exchange e correlação foram aproximados pela fórmula de interpolação de Wigner, empregando pseudopotencial não-local com conservação da norma e um formalismo de espaço-momento.

Na fig.III.5 são esquematizadas as estruturas, propostas na referência [11], representando a configuração normal e metaestável. Na configuração normal, o átomo substitucional possui quatro ligações, enquanto que na metaestável apenas três.

Fig.III.5 - Configuração normal (a) e metaestável (b), propostas por Chadi e Chang [11] para o centro EL2.

É encontrado que no estado normal, As_{Ga} apresenta grandes relaxações atômicas em torno do antisítio. Os dois elétrons doadores pertencentes à As_{Ga} ocupam um nível antiligante que enfraquece uma das ligações As-As. A configuração metaestável, $\text{As}_{\text{i,Ga}}$ tem grandes energias de relaxação, maiores do que o estado normal.

A barreira de energia do estado metaestável para o estado normal é de 0.2 eV para cálculo autoconsistente com 18 átomos e 0.34 eV para a célula unitária com 144 átomos. A maior relaxação ocorre com o antisítio As_{Ga} . Com estes cálculos, é encontrado que ele pode se deslocar 1.2 Å na direção (1 1 1), quebrando uma das suas ligações. Existem dois níveis, um duplamente ocupado a 0.2 eV acima da banda de valência e o outro vazio a aproximadamente 0.5 eV abaixo da banda de condução.

Este modelo estrutural explica muitas das propriedades do EL2, como a neutralidade dos dois estados, metaestável e normal, e a neutralidade para medidas de EPR. O cálculo da altura da barreira, 0.34 eV, é consistente com os dados experimentais. Em suma, a configuração metaestável é um As intersticial com três ligantes, e o normal um antisítio As_{Ga} , com quatro ligantes. As dificuldades encontradas para este tipo de cálculo, dizem respeito à estabilidade térmica, o nível de Fermi localizado na banda de condução e o estado de carga para dar a inatividade do defeito com relação às medidas de EPR.

Caldas e Fazzio [12] apresentaram um estudo em defeitos nativos usando aproximação molecular de Hartree-Fock, que inclui interação de configuração ("Configuration Interaction"-CI) para estudos de transições internas e estados eletrônicos excitados de defeitos localizados. Trata-se de uma técnica semi-empírica sofisticada que usa combinação linear de orbitais atômicos (INDO), com duas parametrizações diferentes.

Três modelos de aglomerados são analisados, um As_{Ga} isolado, que na configuração metaestável apresenta o átomo de As deslocado na direção intersticial do cátion, um par As_{Ga} mais um interstício

As_i , e uma combinação do segundo. Esquematizando estes modelos temos:

Modelo I - $EL2 = As_{Ga}$ e $mEL2 = As_{ic} + V_{Ga}$

Modelo II - $EL2 = As_{Ga} + As_{id}$ e $mEL2 = As_{Ga} + As_{ic}$

Modelo III - $EL2 = As_{Ga} + As_{id}$ e $mEL2 = As_i + V_{Ga} + As_i$

Os cálculos CI fornecem uma energia de transição $^1A_1 \rightarrow ^1T_2$ de 1.19 eV, no aglomerado não relaxado, e 1.30 eV na situação relaxada. Ao deslocar o átomo de As^0 na direção $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$, encontra-se uma configuração de equilíbrio na geometria $(As_i + V_{Ga})^0$. A altura da barreira (≈ 2.3 eV) é alta para o processo ocorrer através do estado excitado, e não é encontrado o cruzamento das curvas de energia total fundamental e excitada (como sugerido por ref.[7]).

A curva da energia total para o estado excitado não apresenta distorção Jahn-Teller (fig.III.6). E os resultados destes cálculos consideram o modelo par antisítio-interstício (modelo II) a explicação mais razoável para as propriedades do EL2.

Fig.III.6 - Curvas de energia total dos estados excitado e fundamental obtidas por Caldas e Fazzio [12].

IV. RESULTADOS E CONCLUSÕES

Neste capítulo, mostraremos os resultados dos cálculos realizados no aglomerado de $\text{GaAs:As}_{\text{Ga}}$. Usamos desta forma a correção da densidade de carga "muffin-tin" desenvolvida no capítulo II, onde esperamos melhorar o cálculo da energia total. Ajustes no programa computacional do Espalhamento Múltiplo (MUSCATEL) foram desenvolvidos, afim de implantarmos a correção.

O nosso maior interesse está na curva da energia total do estado excitado, por isto consideramos o deslocamento de As_{Ga} até 0.7 Å na direção $\langle \bar{1} \bar{1} \bar{1} \rangle$. Procedemos ajustando primeiro a curva do estado fundamental, através dos parâmetros λ . Como podemos constatar através da teoria desenvolvida no capítulo II, estes parâmetros podem ser ajustados para conseguirmos a energia total obtida de cálculos *ab initio*. Então, para cada posição de As_{Ga} temos um valor para o parâmetro λ , que será transferido para o cálculo do estado excitado. Todo este processo é realizado porque sabemos que o modelo EM- $X\alpha$ não nos dá garantia no que diz respeito ao cálculo da energia total.

Trabalhamos com um aglomerado de 17 átomos, na simetria T_d , constituído de um átomo de Ga no centro, quatro átomos de As na primeira camada (quatro primeiros vizinhos) e 12 átomos de hidrogênios saturadores fechando o aglomerado. Para o estudo do antisítio, substituímos o átomo central de Ga por um átomo de arsênio, As_{Ga} . Na figura IV.1 é esquematizado o aglomerado de 17 átomos utilizado no estudo do sistema $\text{GaAs:As}_{\text{Ga}}$. Visto que o átomo de Arsênio substitucional se desloca de sua posição central, a simetria em questão passa a ser C_{3v} . Realizamos cálculos, para o estado fundamental e excitado, com As central em seis posições diferentes, ao longo da direção $\langle \bar{1} \bar{1} \bar{1} \rangle$.

Na Tabela IV.1 apresentamos as posições dos átomos e os raios atômicos no aglomerado de 17 átomos utilizado. Os raios das esferas atômicas de As e H foram escolhidos de modo a manter a proporção

aos raios covalentes nos átomos, com exceção do átomo central. A esfera que envolve este átomo deve ter um raio tal que quando deslocado na direção $\langle \bar{1} \bar{1} \bar{1} \rangle$ não sobreponha às outras esferas atômicas. Os átomos de hidrogênio foram aproximados dos átomos de arsênio para reproduzir o valor experimental da banda proibida [2].

Fig.IV.1 - Esquema do aglomerado de 17 átomos de GaAs utilizado no estudo do antisítio de As_{Ga} , onde o átomo central de Ga (esfera hachurada horizontalmente) é substituído por um átomo de As.

A expansão em ondas esféricas é tal que $l = 0, 1, 2$ para a esfera externa e átomo central, e $l = 0, 1$ para os demais centros. Os valores para os parâmetros de exchange nas regiões atômicas são os mesmos determinados por Schwarz [13]. Na região intermediária e externa este valor é obtido através da média ponderada dos valores

de α para as esferas atômicas.

Os elétrons dos orbitais atômicos 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, e 3d do As e Ga foram considerados de caroço, e permaneceram congelados durante o processo de autoconsistência.

Inicialmente calculamos a curva da energia total sem qualquer correção na densidade de carga, utilizando a saturação por Esfera de Watson [14]. Tal procedimento é inadequado para os nossos propósitos pois o aglomerado fica embebido num potencial extremamente profundo, o que torna difícil uma convergência adequada na energia total, fornecendo para uma convergência de 10^{-6} no potencial, uma curva extremamente acentuada positivamente. Consequentemente optamos pela saturação por hidrogênio onde o potencial é mais realístico. Inicialmente sem nenhuma correção, a curva de potencial para o estado fundamental apresentou o mínimo de energia fora da posição tetraédrica em contradição com os cálculos *ab initio* [15]. A partir desses cálculos procuramos os melhores valores para o parâmetro λ , tais que reproduzissem a curva de um cálculo de primeiros princípios sem a relaxação dos átomos vizinhos [15], que é mostrado na figura IV.2b. Um de nossos objetivos era a obtenção do estado excitado, agora sem partir de um cálculo *ab initio*, e assim verificar o seu comportamento através de um cálculo de aglomerado impondo que:

$$\lambda_{\text{FUND.}}(R_1) = \lambda_{\text{EXC.}}(R_1)$$

Como temos uma grande sensibilidade na convergência da energia total, o cálculo da curva para o estado excitado é feito utilizando o estado de transição de Slater [16]. O resultado é mostrado na figura IV.2a. Verifica-se que neste sistema não há distorção Jahn-Teller, em concordância com os cálculos anteriores de Caldas e Fazzio [12], mas em contradição com cálculos de Dabrowski-Scheffler [7].

Nos nossos cálculos para os autovalores, aparece um nível a_1 duplamente ocupado na banda proibida, e outro nível ressonante t_2 , desocupado, na banda de condução. A fig. IV.3 nos mostra o

Fig. IV.2a - Curvas de energia total para os estados fundamental e excitado do sistema GaAs:As em função do deslocamento átomo central de As ao longo da direção $\langle \bar{1} \bar{1} \bar{1} \rangle$.

Fig. IV.2b - Curvas de energia total para os estados fundamental e excitado do sistema GaAs:As em função do deslocamento do átomo central na direção $\langle \bar{1} \bar{1} \bar{1} \rangle$, obtidas de cálculo *ab initio* [15]

Fig. IV.3 - Comportamento dos autovalores de energia para o sistema GaAs:As_{Ga} em função do deslocamento do átomo central de arsênio ao longo da direção $\langle \bar{1} \bar{1} \bar{1} \rangle$.

comportamento dos autovalores com o deslocamento do átomo central. O comportamento dos autovalores é consistente com o resultado encontrado na referência [7]. Com o deslocamento do átomo de As, vemos o desdobramento do nível t_2^0 em dois outros níveis, $2a_1^0$ e e^0 . Nas tabelas IV.2a e IV.2b mostramos as distribuições de carga obtidas através dos cálculos para o antisítio na posição tetraédrica e para um caso representativo onde o As central foi deslocado de 0.6 Å. De acordo com as tabelas de distribuição de cargas, vemos que o nível $2a_1^0$ torna-se mais localizado a medida que o As vai se distanciando da sua posição central. Se observarmos a distribuição de carga associada ao orbital a_1 desocupado (indicado na fig. IV.3 como $2a_1$) vemos que na posição tetraédrica este orbital apresenta $\approx 4\%$ de carga na esfera de As tipo 2, e passa a concentrar $\approx 14\%$ nesta esfera quando o

átomo foi deslocado de 0.6 Å ao longo da direção $\langle 1 \bar{1} \bar{1} \rangle$. Este comportamento é acompanhado por um decréscimo em energia, fazendo com que os níveis $2a_1^0$ e $1a_1^2$ se aproximem. Estes resultados foram também observados na ref.[7]. De acordo com estes autores, no estado metaestável os níveis $2a_1^0$ e $1a_1^2$ trocam de configuração, passando a ser $1a_1^0$ e $2a_1^2$. É interessante notar que nossos resultados também indicam uma tendência a que isto ocorra, embora não tenhamos realizado cálculos para deslocamentos acima de 0.7 Å.

O objetivo do nosso trabalho era, como dito anteriormente, a curva da energia total do estado excitado utilizando o método do Espalhamento Múltiplo com correção na densidade de carga. O nosso interesse pelo estado excitado está ligado ao defeito EL2, ou seja, a transição deste centro para o estado metaestável quando um elétron é excitado. A correção na densidade de carga foi aplicada a moléculas de N_2 e CH_4 [4], onde os resultados mostraram que é possível, ajustando os parâmetros, obter a energia total desejada sem alterar o valor das energias eletrônicas. Porém o sistema abordado neste trabalho é mais complexo, pois trata-se de uma molécula de $GaAs:As_{Ga}$ com o átomo substitucional de As_{Ga} se deslocando em uma determinada direção. Não conseguimos obter a curva da energia total do estado excitado através da transferência dos parâmetros do estado fundamental para o estado excitado. O critério para a convergência do potencial foi de 10^{-6} para o estado fundamental; notamos que para o cálculo do estado excitado este critério seria insuficiente, e teríamos que ir mais além, entretanto o programa computacional não nos permite isto, devido à problemas de convergência. Portanto, podemos afirmar dos resultados obtidos que o método do Espalhamento Múltiplo com correção na densidade de carga parece não se aplicar aos nossos propósitos. Desta forma, para obtermos a curva do estado excitado utilizamos o estado de transição de Slater, tendo como base a curva do estado fundamental obtida através dos ajustes dos parâmetros. E o resultado mostrou-se estar em desacordo com cálculos anteriores de pseudopotenciais dentro do modelo "Large Unit Cell Approach"

[7,15], mas apresenta uma boa concordância com resultados obtidos através de um método LCAO (INDO) [12], indicando a não ocorrência de distorções Jahn-Teller.

ÁTOMO	POSIÇÃO			RAIO
Esf. Ext.	0.0000	0.0000	0.0000	9.9350
As	0.0000	0.0000	0.0000	2.1280
As	2.6691	2.6691	2.6691	2.2300
As	2.6691	-2.6691	-2.6691	2.2300
H	5.3382	5.3382	0.0000	2.3811
H	5.3382	-5.3382	0.0000	2.3811
H	-5.3382	-5.3382	0.0000	2.3811
As	-2.6691	-2.6691	2.6691	2.2300
As	-2.6691	2.6691	-2.6691	2.2300
H	5.3382	0.0000	5.3382	2.3811
H	0.0000	5.3382	5.3382	2.3811
H	-5.3382	5.3382	0.0000	2.3811
H	5.3382	0.0000	-5.3382	2.3811
H	-5.3382	0.0000	5.3382	2.3811
H	0.0000	5.3382	-5.3382	2.3811
H	0.0000	-5.3382	5.3382	2.3811
H	-5.3382	0.0000	-5.3382	2.3811
H	0.0000	-5.3382	-5.3382	2.3811

Tabela IV.1 - Posição e raio (em u.a.) das esferas atômicas no aglomerado de 17 átomos utilizado no estudo do antisítio.

Orbital (Ocupação)	Energia (eV)	Tipo 2 1 As	Tipo 3 1 As	Tipo 4 3 As	Reg. II
$a_1(2)$	-12.72	0.57	0.05	0.15	0.22
$a_1(2)$	-9.79	0.02	0.57	0.18	0.1
$a_1(2)$	-8.50	0.19	0.16	0.48	0.16
$a_1(2)$	-1.84	0.32	0.19	0.12	0.33
$a_1(2)$	-0.18	0.01	0.04	0.24	0.30
$a_1(2)$	1.02	0.01	0.02	0.06	0.21
$a_1(0)$	1.54	0.04	0.02	—	0.16
$a_2(2)$	0.00	—	—	0.27	0.25
$e(4)$	-9.80	0.02	—	0.78	0.19
$e(4)$	-1.84	0.32	0.02	0.27	0.33
$e(4)$	-0.19	0.01	0.09	0.18	0.27
$e(4)$	-0.18	—	0.08	0.24	0.27
$e(4)$	0.00	—	0.01	0.18	0.25
$e(0)$	1.54	0.04	—	0.03	0.17
Carga Total		31.6	31.2	31.2	8.5

Tabela IV.2a- Distribuição de cargas normalizada a um elétron para o aglomerado $\text{GaAs:As}_{\text{Ga}}$ onde o átomo central de As encontra-se na posição substitucional. Os autovalores são relativos ao nível a_2 , e os cálculos foram realizados em simetria C_{3v} .

Orbital (Ocupação)	Energia (eV)	Tipo 2 1 As	Tipo 3 1 As	Tipo 4 3 As	Reg. II
$a_1(2)$	-13.00	0.55	—	0.24	0.21
$a_1(2)$	-9.44	0.20	—	0.60	0.17
$a_1(2)$	-8.24	—	0.78	—	0.19
$a_1(2)$	-1.29	0.30	0.04	0.18	0.36
$a_1(2)$	0.44	0.07	0.16	0.09	0.27
$a_1(2)$	1.07	0.02	—	0.09	0.21
$a_1(0)$	1.30	0.14	0.06	—	0.20
$a_2(2)$	0.00	—	—	0.27	0.25
$e(4)$	-10.02	0.04	—	0.75	0.19
$e(4)$	-2.20	0.31	—	0.36	0.29
$e(4)$	-0.24	—	0.05	0.24	0.28
$e(4)$	-0.09	—	0.06	0.26	0.27
$e(4)$	0.08	—	0.17	0.09	0.25
$e(0)$	1.60	0.02	—	0.03	0.17
Carga Total		31.7	31.1	31.2	8.5

Tabela IV.2b - Distribuição de cargas normalizada a um elétron para o aglomerado de GaAs:As_{Ga} onde o átomo substitucional de As encontra-se deslocado de $0.6\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ (simetria C_{3v}). Os autovalores são relativos ao nível a_2 .

REFERÊNCIAS

- [1] - Kazunori Watari
- Tese de Doutorado
Modelo de Sub-aglomerado Molecular no Método
do Espalhamento Múltiplo - IFUSP - 1980

- [2] - L. M. R. Scolfaro
Tese de Doutorado
Impurezas Intersticiais de Metais de Transição
em GaAs. - IFUSP - 1988

- [3] - U. Mitzdorf
Theor. Chim. Acta, 37, 129, 1975

- [4] - L. G. Ferreira, A. Fazzio, H. Closs, e L. M. Brescansin
Int. J. Quant. Chem., 26, 1021, 1979

- [5] - M. Kaminska, M. Skowronski, J. Lagowski, e H. C. Gatos
Appl. Phys. Lett., 43, 302, 1983

- [6] - M. Kaminska, M. Skowronski, e W Kuszko
Phys. Rev. Lett., 55, 2204, 1985

- [7] - J. Dabrowski e M. Scheffler
Phys. Rev. B, 40, 10391, 1989

- [8] - B. K. Meyer, D. M. Hofmann, J. R. Niklas, e
J. -M. Spaeth
Phys. Rev. B, 26, 1334, 1987

- [9] - H. J. von Bardeleben, D. Stievenard, D. Deresmes,
A. Huber, e J. C. Bourgoin
Phys. Rev. B, 34, 7192, 1986
- [10] - J. Lagowski, H. C. Gatos, C. H. Kang, M. Skowronski,
K. Y. Ko, e D. G. Lin
Appl. Phys. Lett., 49, 892, 1980
- [11] - D. J. Chadi e K. J. Chang
Phys. Rev. Lett., 60, 2187, 1988
- [12] - M. J. Caldas e A. Fazzio
Mat. Sc. Forum, 38-41, 119, 1989
- [13] - K. Schwarz
Phys. Rev. B, 5, 2466, 1972
- [14] - A. Fazzio, J. R. Leite, e M. L. De Siqueira
a) J. Phys. C, 12, 513, 1979
b) J. Phys. C, 12, 3469, 1979
- [15] - M. J. Caldas, A. Fazzio, J. Dabrowski, e
M. Scheffler
Int. J. Q. Chem. (aceito para publicação)
- [16] - J. C. Slater
Quantum Theory of Molecules and Solids,
vol. 4, McGraw-Hill, New York, 1974