U.T. 733

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

SBI-IFUSP

MODELOS MICROSCÓPICOS DE IMPUREZAS EM SILÍCIO

LUCY VITÓRIA CREDIDIO ASSALI

*Prof. Roberto
André de Faria
São Paulo, 2 de 1985
Prof. Roberto de Faria*

TESE APRESENTADA AO INSTITUTO
DE FÍSICA DA UNIVERSIDADE DE
SÃO PAULO, PARA OBTENÇÃO DO
TÍTULO DE DOUTOR EM CIÊNCIAS.

SÃO PAULO
1985

530.4
A844m
D
2k. 1

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do
Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Assali, Lucy Vitória Credidio

Modelos Microscópicos de Impurezas em Silício. São Paulo, 1985.

Tese (Doutoramento) - Universidade de São Paulo. Instituto de Física. Departamento de Física dos Materiais e Mecânica.

Área de Concentração: Física do Estado Sólido

Orientador: Prof.Dr. José Roberto Leite

Unitermos: 1. Impurezas em Silício; 2. Impurezas isoladas: Hidrogênio, Ferro, Silício; 3. Pares de Impurezas: Ferro-Ferro, Ferro-Ouro, Hidrogênio-Boro; 4. Aglomerado molecular; 5. Espalhamento Múltiplo-X α .

USP/IF - B07/85

AOS MEUS QUERIDOS

RANA,

TATIANA e

PAULA,

COM MUITO AMOR E CARINHO.

"A coisa mais bela que o homem pode experimentar é o sentido de mistério. Ele é a fonte de toda a verdadeira arte e de toda a verdadeira ciência"

ALBERT EINSTEIN

AGRADECIMENTOS

Desejo expressar meus sinceros agradecimentos:

Ao Prof.Dr. José Roberto Leite, pela orientação amigável e segura.

Ao Prof.Dr. Adalberto Fazzio, pelas valiosas discussões e sugestões.

Aos amigos Edu, Euzi, Tereza Cristina e Vivilli, pelo apoio, interesse e colaboração.

Aos amigos do Departamento de Física dos Materiais e Mecânica que, de alguma maneira, me incentivaram e apoiaram.

Aos operadores noturnos do Cyber 170/750, Mariotto, Aridson, Jerônimo, Irineu e Walter, pelo apoio técnico.

À FAPESP, pelo apoio financeiro.

Ao IEAv de São José dos Campos, pela permissão de uso de seu computador Cyber 170/750.

À Sra. Dayse D. Calião, pelo caprichoso trabalho datilográfico.

Ao Carlinhos e ao João Carlos, pela confecção das figuras.

A todos os amigos que me apoiaram, tornando gratificante a realização deste trabalho.

Í N D I C E

RESUMO	i
ABSTRACT	iii
INTRODUÇÃO GERAL	1
1. MODELO PARA O TRATAMENTO DE SEMICONDUTORES COVALENTES	
1-1. Introdução	4
1-2. Método do Espalhamento Múltiplo-X α	10
1-3. Saturação através da Esfera de Watson - Tratamento dos Orbitais de Superfície	27
2. ESTRUTURA ELETRÔNICA DO CRISTAL DE SILÍCIO	30
3. MODELOS MICROSCÓPICOS DE IMPUREZAS ISOLADAS	
3-1. Introdução	48
3-2. Simulação dos Defeitos	48
3-3. Monovacância Ideal: Si:V	53
3-4. Impureza Isolada de Hidrogênio	56
3-4.1 Impureza Substitucional: Si:H	64
3-4.2 Impureza Intersticial: Si:H _i	81
3-5. Impureza Isolada de Ferro	92
3-5.1 Impureza Substitucional: Si:Fe	97
3-5.2 Impureza Intersticial: Si:Fe _i	107
3-6. Impureza Substitucional de Ouro: Si:Au	118
3-7. Auto-Interstício Tetraédrico em Silício: Si:Si _i	125
4. MODELOS MICROSCÓPICOS DE IMPUREZAS COMPLEXAS	
4-1. Introdução	131
4-2. Simulação dos Defeitos	132

4-3. Divacância Ideal: Si:V ₂	136
4-4. Par de Impurezas Substitucionais Vizinhas de Ferro: Si:Fe ₂	140
4-5. Par de Impurezas de Ouro Substitucional - Ferro Inters ticial: Si:Au _s Fe _i	145
4-6. Par de Impurezas Boro Substitucional - Hidrogênio In- tersticial: Si:B _s H _i	162
CONCLUSÕES	174
REFERÊNCIAS	179

RESUMO

Neste trabalho apresentamos estudos importantes sobre a estrutura eletrônica de impurezas pontuais isoladas e complexas em silício, que são responsáveis pelo aparecimento de níveis de energia profundos na faixa proibida do semiconductor. O modelo utilizado foi o do aglomerado molecular com o tratamento dos orbitais de superfície através da esfera de Watson dentro do formalismo do método do Espalhamento Múltiplo-X α .

Apresentamos as estruturas eletrônicas de três aglomerações representativas do cristal perfeito de silício, os quais foram usados como base para os estudos das impurezas.

Aplicamos o método para analisar as impurezas isoladas de hidrogênio substitucional e intersticial (Si:H e Si:H_1), de ferro substitucional e intersticial em estados de carga neutro e positivo ($\text{Si:Fe}^{0,+}$ e $\text{Si:Fe}_1^{0,+}$) e de ouro substitucional em três estados de carga ($\text{Si:Au}^{-,0,+}$). Estudamos, também, o defeito intersticial tetraédrico de silício (Si:Si_1). Analisamos as impurezas complexas: par de impurezas de ferro vizinhas na rede (Si:Fe_2), par ouro substitucional - ferro intersticial ($\text{Si:Au}_s\text{Fe}_1$) e par boro substitucional - hidrogênio intersticial ($\text{Si:B}_s\text{H}_1$).

Os resultados para os sistemas Si:H e Si:H_1 foram diretamente comparados com os resultados experimentais para os centros de muonium anômalo e normal, respectivamente. Os cálculos dos sistemas Si:Fe e Si:Fe_1 foram confrontados com dados experimentais e com resultados teóricos. A análise do sistema Si:Au nos

trou que o nível de defeito é bastante delocalizado, do tipo vacância, e que os níveis derivados do orbital 5d do ouro, de maneira contrária à que tem sido geralmente aceita, interagem muito pouco com a rede, desempenhando um pequeno papel na determinação das propriedades físicas relevantes. Nossos resultados para o sistema $\text{Si}:\text{Si}_i$ estão consistentes com aqueles obtidos anteriormente.

O sistema $\text{Si}:\text{Fe}_2$ foi abordado como protótipo para o enttendimento das interações envolvendo orbitais d em silício. Para o sistema $\text{Si}:\text{Au}_s\text{Fe}_i$ foi proposto um modelo microscópico para explicar as observações experimentais. O sistema $\text{Si}:\text{B}_s\text{H}_i$ foi sugerido para compreender o mecanismo de "passivação" de níveis aceitadores rasos por átomos de hidrogênio.

Concluimos que o método teórico que estamos usando permite estabelecer, realisticamente, modelos microscópicos para centros associados a níveis profundos em semicondutores.

ABSTRACT

In this work we report results for the electronic structure of isolated and complex impurities in silicon which introduce deep levels in the crystal band gap. The calculations were carried out by using the multiple-scattering-X α theory within the framework of the Watson-sphere-terminated molecular cluster model.

In order to simulate correctly the impurity in the lattice attempts were made to describe the electronic structure of the silicon perfect crystal by using three different clusters of host atoms.

The following isolated impurities were studied: substitutional and tetrahedral-site (T) interstitial hydrogen (Si:H and Si:H₁); substitutional and T-site iron in the neutral and positive charge states (Si:Fe^{0,+} and Si:Fe₁^{0,+}); T-site self-interstitial (Si:Si₁); substitutional gold in the negative, neutral and positive charge states (Si:Au^{-,0,+}). The following complexes were considered: nearest-neighbor substitutional pair of iron atoms (Si:Fe₂); pair of substitutional gold and T-site iron (Si:Au_sFe₁); pair of substitutional boron and T-site hydrogen (Si:B_sH₁).

The results obtained for the Si:H and Si:H₁ were directly compared with experiments performed on anomalous and normal muonium impurities in silicon, respectively. The calculations carried out for the iron impurity were related to the experimental results and compared with recent theoretical findings. Two interesting conclusions can be reached from our studies of the Si:Au

center: (i) The impurity introduces levels in the gap which are not d-like at all, but rather are mostly dangling-bond-like, similar to the silicon vacancy gap levels; (ii) The gold 5d levels behave as atomic levels interacting weakly with the lattice, thus they play a minor role in determining the main properties of the center. Our analysis of the self-interstitial defect are in agreement with previous studies.

The Si:Fe_2 complex was considered as a guide to orientate our studies of interactions involving d-orbitals in silicon. A microscopic model was proposed for the $\text{Si:Au}_s\text{Fe}_i$ complex which provides a fairly consistent interpretation for recent measurements taken on the Au-Fe center in silicon. The $\text{Si:B}_s\text{H}_i$ complex formation was suggested as the microscopic mechanism which takes place during the passivation of acceptor action of boron impurity in silicon by atomic hydrogen.

We conclude that the theoretical method used by us in this work is an important tool to establish realistically microscopic models for deep level impurities in semiconductors.

INTRODUÇÃO GERAL

A elucidação da estrutura eletrônica de semicondutores covalentes tem sido sujeita a um grande número de investigações teóricas e experimentais. O silício é um bom representante dos semicondutores covalentes e tem sido estudado por quase todos os métodos de cálculos de estrutura de faixas e modelos de aglomerados. O grande interesse nestes materiais está relacionado com a incorporação de impurezas, as quais provocam a quebra da estrutura periódica do cristal, alterando suas propriedades elétricas, ópticas e magnéticas.

As imperfeições introduzidas são responsáveis pelo aparecimento de estados situados na faixa proibida do semicondutor. O papel desempenhado pelas impurezas depende da natureza do nível introduzido na faixa proibida, da concentração em que elas podem ser incorporadas e da natureza das outras impurezas presentes na amostra.

A grande complexidade na fabricação de dispositivos eletrônicos e o desenvolvimento de novas técnicas de crescimento e preparação de cristais têm contribuído em novas demandas para se entender os defeitos e impurezas, os quais são classificados em centros rasos ou profundos, dependendo de suas características.

Os centros rasos influem diretamente na condutividade do material, podem ser introduzidos em concentrações altas e são gerados por impurezas substitucionais de átomos das colunas da tabela periódica à direita e à esquerda da coluna do átomo hospedeiro.

Os centros profundos envolvem os defeitos pontuais, as impurezas substitucionais e intersticiais e os complexos formados pela combinação de impurezas e/ou defeitos, e são obtidos por processos tais como implantação de íons, irradiação com partículas altamente energéticas, difusão de impurezas, tratamento térmico, etc. Estes centros podem ser introduzidos no cristal em baixas concentrações e atuam como catalisadores para a recombinação de pares elétron-buraco, controlando o tempo de vida dos portadores de corrente. Para os chamados dispositivos de tempo de vida longo, tais como fotocélulas solares e junções laser, as impurezas profundas devem ser evitadas. Para os chamados dispositivos de tempo de vida curto, tais como as fotocélulas utilizadas como um interruptor rápido, as impurezas profundas devem ser judiciosamente incorporadas.

Neste trabalho utilizamos o modelo de aglomerado molecular, que tem se mostrado uma boa alternativa para descrever centros profundos em semicondutores. A saturação dos orbitais flutuantes é feita através da esfera de Watson e o formalismo é o método do Espalhamento Múltiplo-X α . Assim, uma descrição localizada para a estrutura eletrônica é utilizada, onde os orbitais são definidos por autofunções da hamiltoniana de um elétron, para um aglomerado finito de átomos, cujo ambiente cristalino é simulado. Os orbitais são simetrizados de acordo com a simetria pontual do aglomerado. Este modelo é autoconsistente, de primeiros princípios, foi proposto preliminarmente e é descrito no Capítulo 1. No Capítulo 2 ele é aplicado na simulação da estrutura eletrônica do cristal perfeito de silício.

No Capítulo 3 são apresentados os resultados para as impurezas simples de: hidrogênio substitucional e intersticial (sistemas Si:H e Si:H_i); ferro substitucional e intersticial (sistemas Si:Fe e Si:Fe_i); silício intersticial (sistema Si:Si_i); ouro substitucional (sistema Si:Au).

O Capítulo 4 é dedicado ao estudo dos complexos: par de átomos de ferro substitucionais vizinhos na rede (sistema Si:Fe_2); par de ouro substitucional - ferro intersticial (sistema $\text{Si:Au}_s\text{Fe}_i$); par de boro substitucional - hidrogênio intersticial (sistema $\text{Si:B}_s\text{H}_i$).

CAPÍTULO 1

MODELO PARA O TRATAMENTO DE SEMICONDUTORES COVALENTES

1-1. INTRODUÇÃO

O estudo de defeitos e impurezas em materiais semicondutores tem crescido consideravelmente nos últimos anos. A ciência básica da formação, estrutura e propriedades desses defeitos é um problema de fronteira da Física do Estado Sólido e o grande progresso das técnicas teóricas e experimentais desenvolvidas até o momento¹⁻⁷ propicia o posicionamento de novas questões em nível fundamental. A alta complexidade na fabricação de modernos circuitos integrados, células solares e outros componentes eletrônicos tem contribuído em novas demandas para se entender defeitos em semicondutores.

A introdução de imperfeições na rede cristalina quebra a estrutura periódica e altera as propriedades do material de maneira significativa. Estas imperfeições podem ser pontuais ou se estender através do semicondutor.

Defeitos e impurezas pontuais provocam, geralmente, o aparecimento de níveis de energia localizados na faixa proibida do cristal, definindo, basicamente, suas propriedades elétricas, ópticas e magnéticas. Dentre estes defeitos situam-se: as vacâncias, as impurezas substitucionais e intersticiais, os anti-sítios (no caso de semicondutores compostos) e os complexos formados pela combinação destes.

A partir de agora, o termo "impureza" ou "defeito" será utilizado para designar tanto defeitos da rede quanto impurezas químicas, sem distinção.

Os níveis de energia introduzidos pelas impurezas, na faixa proibida dos semicondutores, determinam suas propriedades, classificando-as como impurezas que produzem níveis rasos ou profundos.

Os níveis rasos influem diretamente na condutividade do material, pois apresentam uma função de onda bastante espalhada, estendendo-se a raios da ordem de $50 \text{ \AA}$ do sítio defeituoso, evidenciando um potencial de Coulomb de longo alcance. Tais níveis de energia localizam-se próximos (alguns meV) da faixa de valência (níveis aceitadores - semicondutores tipo p) ou do fundo da faixa de condução (níveis doadores - semicondutores tipo n). Eles são bem descritos pela teoria da massa efetiva desenvolvida por Kohn e Luttinger^{8,9}. Este modelo trata a ionização dos átomos substitucionais, de tamanho similar ao dos átomos hospedeiros, como um problema hidrogênico em um meio dielétrico, cuja constante dielétrica é grande ($\epsilon \sim 10$) e os portadores de carga com pequena massa efetiva ($m^* \sim 10^{-2} m_0$). Embora alguns refinamentos tenham sido efetuados nesta aproximação, para levar em conta a identidade química da impureza, os níveis de energia obtidos não são satisfatórios. Melhores resultados são encontrados pela introdução de potenciais de defeito mais realísticos¹.

Os chamados níveis profundos, ou impurezas que produzem níveis profundos, influem diretamente sobre a vida média dos portadores de corrente no semicondutor, atuando como centros de recombinação ou como armadilhas ("traps"). Tais níveis de energia apre-

sentam uma função de onda eletrônica muito bem localizada e, portanto, um potencial forte de curto alcance. Eles se localizam na banda proibida, distante de suas fronteiras. Devido à natureza localizada dos estados profundos, as teorias do tipo massa efetiva não são apropriadas para caracterizá-los¹⁰.

A forte alteração causada pelas impurezas profundas não permite que seu estudo seja feito como uma mera perturbação, devendo ser tratados, tanto o cristal perfeito quanto o com impurezas, no mesmo plano.

Muitas técnicas têm sido propostas para descrever estes centros, mas nenhuma é capaz de fornecer todas as informações necessárias, tais como, níveis de energia, interação elétron-elétron, funções de onda, energias de transição, etc, para comparação com dados experimentais. Todas elas apresentam vantagens, desvantagens e limitações¹⁻³ e podem ser classificadas em dois grupos: métodos baseados em cálculos de estrutura de faixas e métodos que utilizam o modelo de aglomerado molecular.

Os primeiros baseiam-se no conhecimento prévio da estrutura eletrônica do cristal perfeito e fornecem diretamente a alteração produzida, pelo potencial perturbador, devido à introdução da impureza. Em geral este problema possui dois aspectos: primeiro, dados a estrutura de faixas e o potencial da impureza, deve-se escolher alguma representação, estabelecer a matriz apropriada e determinar as autoenergias, ou por diagonalização da matriz secular, ou pela procura dos zeros do correspondente determinante. O segundo aspecto do problema é a construção dos potenciais da impureza.

A descrição da estrutura de faixas do cristal geralmente está contida em uma função de Green e a primeira derivação formal desse tipo de método é devida a Koster e Slater¹¹. Esses métodos têm sido usados em cálculos quantitativos para uma variedade de sistemas simples¹²⁻²⁹ dentro dos contextos empíricos, semiempíricos e de primeiros princípios.

Nos métodos que utilizam versões autoconsistentes, juntamente com o formalismo da densidade local, a convergência deve ser estabelecida no número de funções de base usadas, no número de bandas e no número de pontos k na zona de Brillouin, tornando-os computacionalmente onerosos. Esses problemas de convergência muitas vezes não são estudados, não sendo exploradas, portanto, suas consequências.

Os métodos empíricos e semiempíricos são usados quase sempre na forma parametrizada, com os parâmetros obtidos de quantidades medidas. Alguns desses potenciais são definidos como não tendo estados de caroço e seus estados de energia mais baixos são considerados coincidentes com o primeiro estado de valência do átomo, molécula ou sólido. Cálculos do tipo "tight-binding", de natureza empírica, apesar de sua simplicidade, possuem a limitação de não serem exatos isoladamente.

A outra maneira de se tratar os centros profundos em semicondutores é através do modelo de aglomerado molecular, cujo fundamento é o curto alcance do potencial da impureza e sua função de onda bem localizada. O ambiente cristalino é substituído, então, por um aglomerado de átomos em torno do sítio defeituoso e condições de contorno apropriadas são utilizadas para simular o resto do

cristal. A estrutura eletrônica desse aglomerado molecular é calculada por meio das técnicas convencionais desenvolvidas em química quântica, das quais as mais usadas são: a Teoria de Hückel Estendida (THE)³⁰, o método CNDO ("Complete Neglect Differential Overlap")³¹, o método MNDO ("Modified Neglect of Diatomic Overlap")³² e o método do Espalhamento Múltiplo-X α (EM-X α)^{33,34}. Os três primeiros são métodos LCAO ("Linear Combination of Atomic Orbitals"), semiempíricos, fortemente parametrizados e têm sido aplicados para estudar vacâncias, impurezas e pequenos complexos³⁵⁻⁴⁴.

Dentre os métodos semiempíricos mais utilizados destaca-se a THE na versão não autoconsistente. Uma justificativa para seu uso é a obtenção de informações quantitativas para uma variedade de problemas para os quais cálculos mais elaborados não possuem ainda um esquema prático. Ela mostra-se, entretanto, inadequada para descrever efeitos de relaxação e distorção da rede e relaxações de carga do defeito, esperados em centros profundos.

Os métodos CNDO e MNDO são autoconsistentes, mas devido à natureza empírica de suas aproximações, os resultados obtidos não são muito confiáveis, tornando necessário conectá-los à algum método de primeiros princípios.

O EM-X α é um método autoconsistente, de primeiros princípios e com aproximação de densidade local X α ^{45a} para o termo de "exchange". Ele vem sendo aplicado com bastante sucesso na descrição de defeitos profundos em semicondutores⁴⁶⁻⁶⁷.

Outros métodos LCAO de primeiros princípios que não utilizam um modelo para o potencial molecular vêm sendo aplicados ao estudo desses defeitos, porém em menor escala⁶⁸⁻⁷⁰.

O sucesso dos cálculos de propriedades eletrônicas de sólidos covalentes usando o modelo de aglomerado molecular depende de alguns aspectos importantes, que merecem atenção especial. Primeiramente, devemos salientar o problema da escolha do número de átomos que constituirão o aglomerado, pois, se por um lado desejamos incluir grande número de átomos hospedeiros para melhor descrever o cristal, por outro, devemos levar em conta o grau de complexidade computacional que isso acarretaria, impossibilitando, assim, um estudo da convergência dos resultados com o tamanho do aglomerado. Uma outra questão consiste em posicionar os níveis de energia de defeito em relação aos extremos das faixas de condução e de valência do cristal perfeito. Para isso, constrói-se um aglomerado constituído somente de átomos hospedeiros, representativo do cristal perfeito, para identificação dos orbitais pertencentes às faixas de valência e de condução, delimitando-se, então, a faixa proibida.

O aspecto mais importante, todavia, relaciona-se com o tratamento dos orbitais situados na superfície do aglomerado, chamados orbitais flutuantes, que não participam das ligações covalentes. Condições de contorno apropriadas devem ser impostas, com o intuito de simular o ambiente cristalino. Os procedimentos mais usados, neste sentido, consistem na saturação das ligações flutuantes com átomos de hidrogênio^{42-44,46-53} ou na transferência dos elétrons destes orbitais para uma esfera de Watson⁷¹, a qual envolve todo o aglomerado, mantendo-os distribuídos uniformemente durante o processo de autoconsistência⁵⁴⁻⁶⁷. Uma outra maneira de evitar os orbitais de superfície é através de condições periódicas de

contorno, onde o aglomerado constituído de átomos hospedeiros mais a impureza é tratado como se fosse uma grande célula unitária ("large unit cell approach") e a estrutura eletrônica é obtida pelos cálculos de faixas convencionais⁷²⁻⁷⁵. Contudo, a interação inter-defeitos provoca grande dispersão nos cálculos dos níveis de energia, mesmo quando são utilizadas células unitárias contendo um número e levado de átomos.

Neste trabalho utilizamos o modelo de aglomerado molecular com saturação dos orbitais flutuantes através da esfera de Watson e o método do Espalhamento Múltiplo- $X\alpha$ para o cálculo da estrutura eletrônica dos defeitos profundos em silício. Descrevemos, nos próximos itens deste capítulo, este modelo.

1-2. MÉTODO DO ESPALHAMENTO MÚLTIPLO- $X\alpha$

A maioria dos métodos desenvolvidos em química quântica utiliza aproximações LCAO para resolver as equações de Hartree-Fock-Roothan⁷⁶. Essas equações apresentam um termo negativo, não local, que provém da antissimetria do estado do sistema, chamado termo de "exchange", tornando bastante difícil a utilização do formalismo. Assim sendo, usam-se aproximações para esse termo⁷⁷, as quais baseiam-se no uso de um potencial efetivo local nas equações de campo autoconsistente, para um elétron. Dentre elas, a mais utilizada é a $X\alpha$ ^{45a}. Mesmo assim, o grande número de integrais de muitos centros, gerado pela utilização das equações de Hartree-Fock-Roothan para o tratamento de sistemas poliatômicos⁷⁸, proporcionou o surgimento de alguns métodos semiempíricos, juntamente com o mo-

delo de aglomerado molecular, entre os quais, como já citamos, encontram-se os métodos THE³⁰, CNDO³¹ e MNDO³².

Entretanto, o cálculo das propriedades eletrônicas de sistemas moleculares ou aglomerados não está vinculado ao uso de métodos LCAO. Um exemplo disto é o Método do Espalhamento Múltiplo-X α (EM-X α), que foi desenvolvido por Johnson³³ e posteriormente por Smith e Johnson³⁴ na segunda metade da década de 60. Ele é uma extensão do formalismo de Korringa⁷⁹ e Kohn e Rostoker⁸⁰ (KKR) e fundamenta-se na sugestão feita por Slater⁸¹, em 1965, de estender os métodos teóricos utilizados em cálculos de faixas para cristais, ao problema de sistemas poliatômicos. Especificamente, essa sugestão faz uso da aproximação local X α ^{45a} para o termo de "exchange" e da utilização de um modelo "muffin-tin" para o potencial efetivo de um elétron.

O EM-X α admite que o espaço molecular seja dividido em três regiões distintas, como esquematizado na Figura 1-1.

FIGURA 1-1.

Divisão do espaço molecular no método do Espalhamento Múltiplo.

Região I ou atômica - é constituída pelo interior das esferas centradas em cada um dos átomos, não superpostas.

Região III ou extramolecular - é o espaço externo à esfera que circunda o aglomerado ou sistema molecular.

Região II ou interatômica - é o espaço compreendido entre as regiões I e III.

Os potenciais nas regiões I e III são feitos esfericamente simétricos em torno de seus centros. Na região II ele é suposto constante, considerando-se a média volumétrica desse potencial no volume dessa região.

O critério da escolha dos raios das esferas atômicas é feito de maneira a minimizar o volume da região II, pois a média esférica do potencial é fisicamente mais realística do que a volumétrica. Geralmente a escolha dos raios atômicos é feita de modo a manter a relação entre os raios iônicos ou covalentes, sem que as esferas se superponham.

A construção do potencial inicial é feita pela superposição das contribuições de cada potencial atômico autoconsistente, obtido pelo programa de Herman e Skillman⁸². Assim, as médias serão dadas por:

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} V_p(r_p) = \frac{1}{4\pi} \iint V(\vec{r}) \sin\theta_p d\theta_p d\phi_p, & 0 \leq r_p \leq b_p \\ V_o(r_o) = \frac{1}{4\pi} \iint V(\vec{r}) \sin\theta_o d\theta_o d\phi_o, & r_o \geq b_o \\ V_{II} = \frac{1}{\Omega_{II}} \iiint V(\vec{r}) d\vec{r}, & \begin{matrix} r_p > b_p, p \neq 0 \\ r_o < b_o \end{matrix} \end{cases} \quad (1.1)$$

onde $\vec{r}_p = \vec{r} - \vec{R}_p$ e $\vec{r}_0 = \vec{r} - \vec{R}_0$. Como mostrado na Figura 1-1, cada átomo do sistema molecular é indicado pelo índice $p=1,2,\dots,N$ com b_p sendo o raio da p -ésima esfera e $\vec{R}_p$ a posição do centro dessa esfera. Reserva-se o índice $p=0$ à esfera externa. O volume da região interatômica é dado por:

$$\Omega_{II} = \frac{4}{3} \pi \left[b_0^3 - \sum_{p=1}^N b_p^3 \right] \quad (1.2)$$

No método do Espalhamento Múltiplo-X α calculamos a estrutura eletrônica do sistema molecular solucionando as equações de Hartree-Fock com aproximação X α ^{45a} para o termo de "exchange", ou seja, resolvemos a equação (em u.a., energia em Ry):

$$\left[-\nabla_{\vec{r}}^2 + V(\vec{r}) + V_{X\alpha}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (1.3)$$

onde $V(\vec{r})$ é a energia potencial eletrostática, na posição $\vec{r}$ do elétron, devido às cargas eletrônicas e nucleares e $V_{X\alpha}(\vec{r})$ é a energia potencial de "exchange" na aproximação X α . Devemos lembrar que estamos trabalhando dentro da aproximação de Born-Oppenheimer⁸³ e, portanto, o orbital molecular $\psi_i(\vec{r})$ e a energia correspondente ϵ_i dependem das posições dos núcleos como parâmetros.

Depois de calculado o potencial "muffin-tin", levando-se em conta o termo de "exchange", resolvemos as equações de Hartree-Fock em cada região, dadas por:

$$\left[-\nabla_{\vec{r}_p}^2 + V_p(r_p) \right] \psi_I^p(\vec{r}_p) = \epsilon \psi_I^p(\vec{r}_p) \quad \text{região I de centro} \\ p = 1, \dots, N$$

$$\left[-\nabla_{\vec{r}}^2 + V_{II} \right] \psi_{II}(\vec{r}) = \epsilon \psi_{II}(\vec{r}) \quad \text{região II} \quad (1.4)$$

$$\left[-\nabla_{\vec{r}_0}^2 + V_0(r_0) \right] \psi_{III}^0(\vec{r}_0) = \epsilon \psi_{III}^0(\vec{r}_0) \quad \text{região III de} \\ \text{centro } p = 0$$

Devido à simetria esférica dos potenciais $V_p(r_p)$ e $V_0(r_0)$, as soluções nestas duas regiões podem ser expandidas em série de ondas parciais da forma

$$\psi_I^p(\vec{r}_p) = \sum_{\ell m} C_{\ell m}^p u_{\ell}^p(r_p, \epsilon) Z_{\ell m}(\hat{r}_p) \quad (1.5)$$

$$\psi_{III}^0(\vec{r}_0) = \sum_{\ell m} C_{\ell m}^0 u_{\ell}^0(r_0, \epsilon) Z_{\ell m}(\hat{r}_0) \quad (1.6)$$

onde $Z_{\ell m}(\hat{r})$ são as harmônicas esféricas reais, os $C_{\ell m}$ são os coeficientes das expansões das ondas parciais, dependendo da esfera e dos índices de momento angular (ℓ, m) e as funções $u_{\ell}^p(r_p, \epsilon)$ são soluções da equação radial de Schroedinger (em u.a., energia em Ry):

$$\left[\frac{1}{r_p} \frac{d^2}{dr_p^2} (r_p) - \frac{\ell(\ell+1)}{r_p^2} - V(r) + \epsilon \right] u_{\ell}^p(r_p, \epsilon) = 0 \quad (1.7)$$

onde, $u_{\ell}^p(r_p, \epsilon)$ é regular em $r_p = 0$ para $p \neq 0$ e $u_{\ell}^0(r_0, \epsilon)$ é convergente em $r_0 = \infty$. Essas soluções são obtidas por integração numérica para cada ℓ e cada valor tentativa da energia ϵ .

Na região II o potencial é constante e portanto a função de onda deve satisfazer a equação de Helmholtz

$$\left[\nabla_{\vec{r}}^2 + \varepsilon - V_{II} \right] \psi_{II}(\vec{r}) = 0 \quad (1.8)$$

Como estamos interessados em soluções que forneçam estados ligados devemos considerar soluções distintas para $\varepsilon - V_{II} > 0$ e $\varepsilon - V_{II} < 0$.

Para o caso $\varepsilon - V_{II} > 0$ definimos $k^2 = \varepsilon - V_{II}$ e reescrevemos (1.8) como

$$\left[\nabla_{\vec{r}}^2 + k^2 \right] \psi_{II}(\vec{r}) = 0 \quad (1.9)$$

Essa equação pode ser resolvida pela técnica da função de Green, de maneira que temos a equação

$$\left[\nabla_{\vec{r}}^2 + k^2 \right] G(\vec{r}, \vec{r}') = -\delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (1.10)$$

cuja solução, que podemos obter pela técnica da transformada de Fourier, é:

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = A \frac{\exp(ik|\vec{r} - \vec{r}'|)}{4\pi|\vec{r} - \vec{r}'|} + B \frac{\exp(-ik|\vec{r} - \vec{r}'|)}{4\pi|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (1.11)$$

Substituindo (1.11) em (1.10) obtemos a condição $A + B = 1$. Utilizando o teorema de Green⁸⁴ e a equação (1.10) obtemos a solução de (1.9) que é:

$$\psi_{II}(\vec{r}) = \int d\vec{S}' \cdot \left[G(\vec{r}, \vec{r}') \vec{\nabla}_{\vec{r}'} \psi_{II}(\vec{r}') - \psi_{II}(\vec{r}') \vec{\nabla}_{\vec{r}'} G(\vec{r}, \vec{r}') \right] \quad (1.12)$$

onde $d\vec{S}'$ tem a direção da normal apontando para a região II. A equação (1.12) é solução da equação (1.9), se conhecermos $\psi_{II}(\vec{r}')$ e $\partial\psi_{II}(\vec{r}')/\partial n'$ nas superfícies de integração. Para determinarmos

as constantes A e B devemos utilizar o fato que, se $\psi_{II}(\vec{r})$ é solução de (1.9), então $\psi_{II}^*(\vec{r})$ também o é, e teremos

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = G^*(\vec{r}, \vec{r}')$$

de onde resulta $A = B^*$ e $B = A^*$. Lembrando que k é real e que queremos estados estacionários, então a escolha adequada é $A = B = 1/2$ e teremos

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{\cos(k|\vec{r} - \vec{r}'|)}{4\pi|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (1.13)$$

que pode ser expressa como

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = -k \sum_{\ell=0}^{\infty} j_{\ell}(kr_{<}) \eta_{\ell}(kr_{>}) \sum_{m=-\ell}^{\ell} Z_{\ell m}(\hat{r}) Z_{\ell m}(\hat{r}') \quad (1.14)$$

onde j_{ℓ} e η_{ℓ} são as funções esféricas de ordem ℓ de Bessel e Neumann, respectivamente⁸⁵.

Substituindo a expressão (1.14) na (1.12) e lembrando que

$$r_{>} = r' = b_0 \text{ e } r_{<} = r = r_0 \text{ na superfície da esfera externa}$$

$$\text{e } r_{>} = r = r_p \text{ e } r_{<} = r' = b_p \text{ na superfície da esfera atômica p}$$

temos, para a contribuição da esfera externa

$$\begin{aligned} & -kb_0^2 \int d\Omega' \sum_{\ell, m'} Z_{\ell, m'}(\hat{r}') C_{\ell, m'}^0 \sum_{\ell m} j_{\ell}(kr_0) Z_{\ell m}(\hat{r}_0) Z_{\ell m}(\hat{r}') \times \\ & \times \left\{ \eta_{\ell}(kb_0) \frac{\partial}{\partial r'} u_{\ell}^0(r', \epsilon) \Big|_{b_0} - u_{\ell}^0(b_0, \epsilon) \frac{\partial}{\partial r'} \eta_{\ell}(kr') \Big|_{b_0} \right\} = \\ & = \sum_{\ell m} A_{\ell m}^0 k j_{\ell}(kr_0) Z_{\ell m}(\hat{r}_0) \end{aligned} \quad (1.15)$$

As condições de contorno foram estabelecidas pela continuidade da função de onda e de sua derivada normal nas fronteiras entre as regiões. O coeficiente $A_{\ell m}^0$ é dado por:

$$A_{\ell m}^0 = b_0^2 W \left[u_{\ell}^0(b_0, \epsilon), \eta_{\ell}(kb_0) \right] C_{\ell m}^0 \quad (1.16)$$

sendo W o wronskiano das funções entre colchetes, isto é:

$$W \left[A(x), B(x) \right] = A(x) \frac{dB(x)}{dx} - B(x) \frac{dA(x)}{dx} \quad (1.17)$$

De maneira análoga calculamos a contribuição da esfera a tômica p :

$$\begin{aligned} & - kb_p^2 \int d\Omega' \sum_{\ell, m} z_{\ell, m}(\hat{r}') C_{\ell, m}^p \sum_{\ell, m} \eta_{\ell}(kr_p) z_{\ell, m}(\hat{r}_p) z_{\ell, m}(\hat{r}') \times \\ & \times \left\{ u_{\ell}^p(b_p, \epsilon) \frac{\partial}{\partial r'} j_{\ell}(kr') \Big|_{b_p} - j_{\ell}(kb_p) \frac{\partial}{\partial r'} u_{\ell}^p(r', \epsilon) \Big|_{b_p} \right\} = \\ & = \sum_{\ell, m} A_{\ell m}^p k \eta_{\ell}(kr_p) z_{\ell, m}(\hat{r}_p) \end{aligned} \quad (1.18)$$

onde

$$A_{\ell m}^p = b_p^2 W \left[j_{\ell}(kb_p), u_{\ell}^p(b_p, \epsilon) \right] C_{\ell m}^p \quad (1.19)$$

Assim, a solução na região II, para o caso $\epsilon - V_{II} > 0$, é expandida em termos de ondas parciais espalhadas por todos os centros, como segue:

$$\psi_{II}(\vec{r}) = \sum_{\ell, m} \left\{ A_{\ell m}^0 k j_{\ell}(kr_0) z_{\ell, m}(\hat{r}_0) + \sum_{p=1}^N A_{\ell m}^p k \eta_{\ell}(kr_p) z_{\ell, m}(\hat{r}_p) \right\} \quad (1.20)$$

Para o caso $\epsilon - V_{II} < 0$ definimos $-(\epsilon - V_{II}) = k^2$ e a equação (1.8) se reduz à:

$$\left[\nabla_{\vec{r}}^2 - k^2 \right] \psi_{II}(\vec{r}) = 0 \quad (1.21)$$

para a qual a solução é:

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{\exp(-k|\vec{r} - \vec{r}'|)}{4\pi|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (1.22)$$

Esta expressão representa uma onda que amortece com a distância sendo, portanto, adequada para este caso. A função (1.22) pode ser expandida em termos das autofunções de (1.21) da seguinte maneira:

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = -k \sum_{\ell m} (-1)^{\ell+1} i_{\ell}(kr_{<}) k_{\ell}(kr_{>}) Z_{\ell m}(\hat{r}') Z_{\ell m}(\hat{r}) \quad (1.23)$$

onde $i_{\ell}(kr) = i^{-\ell} j_{\ell}(ikr)$ e $k_{\ell}(kr) = -i^{-\ell} h_{\ell}(ikr)$ são as funções modificadas de Bessel e Hankel esféricas de primeiro tipo, respectivamente⁸⁵.

Seguindo um procedimento análogo àquele para a obtenção de (1.16) e (1.19), conseguimos as seguintes relações:

$$A_{\ell m}^O = b_o^2 w \left[u_{\ell}^O(b_o, \epsilon), k_{\ell}(kb_o) \right] C_{\ell m}^O \quad (1.24)$$

$$A_{\ell m}^P = b_p^2 w \left[i_{\ell}(kb_p), u_{\ell}^P(b_p, \epsilon) \right] C_{\ell m}^P \quad (1.25)$$

Do mesmo modo, a função de onda para a região II, no caso em que $\epsilon - V_{II} < 0$, é escrita como:

$$\psi_{II}(\vec{r}) = \sum_{\ell m} \left\{ A_{\ell m}^O (-1)^{\ell+1} k i_{\ell}(kr_0) z_{\ell m}(\hat{r}_0) + \sum_{p=1}^N A_{\ell m}^P (-1)^{\ell+1} k k_{\ell}(kr_p) z_{\ell m}(\hat{r}_p) \right\} \quad (1.26)$$

Nas equações (1.20) e (1.26) podemos interpretar os termos em $p \neq 0$ como ondas espalhadas (divergentes) na superfície de cada esfera p e os termos correspondentes a $p = 0$ como ondas incidentes (convergentes) oriundas da esfera externa, dando origem a estados estacionários de energia negativa. Devido à essas interpretações temos a razão do nome sugerido ao método: "Espalhamento Múltiplo".

As equações (1.20) e (1.26) representam uma expansão multicêntrica de ondas parciais, que dependem de $N+1$ variáveis. Como queremos que as funções de onda nas três regiões sejam tais que satisfaçam as condições de continuidade da solução e da sua derivada normal nas superfícies, é mais adequado que se expanda $\psi_{II}(\vec{r})$ somente em termos das variáveis de uma dada esfera q (ver Figura 1-2), de maneira a termos:

$$\psi_{II}(\vec{r}) = \sum_{\ell, m} \phi_{\ell m}(r_q) z_{\ell m}(\hat{r}_q) \quad (1.27)$$

Desse modo as condições de continuidade podem ser expressas por

$$\left. \frac{\phi'_{\ell m}(r_q)}{\phi_{\ell m}(r_q)} \right|_{b_q} = \left. \frac{u_{\ell}^{q'}(r_q)}{u_{\ell}^q(r_q)} \right|_{b_q} \quad (1.28)$$

Da Figura 1-2 temos a relação

$$\vec{r}_p = \vec{r}_q + \vec{R}_{pq}$$

e assim, para $\epsilon - V_{II} > 0$ e $q, p \neq 0$, o fator dependente de $\vec{r}_p$ da onda espalhada pela esfera p em (1.18) será dado por:

FIGURA 1-2.

$$k \eta_\ell(kr_p) z_{\ell m}(\hat{r}_p) = k \eta_\ell(k|\vec{R}_{pq} + \vec{r}_q|) z_{\ell m}(\widehat{\vec{R}_{pq} + \vec{r}_q}) \quad (1.29)$$

Utilizando propriedades do operador de translação e das integrais de Gaunt⁸⁴ encontramos que o lado direito de (1.29) é escrito como:

$$k \eta_\ell(kr_p) z_{\ell m}(\hat{r}_p) = \sum_{\ell' m'} j_{\ell'}(kr_p) z_{\ell' m'}(\hat{r}_q) G_{\ell' m', \ell m}^{pq}(k, \vec{R}_{pq}) \quad (1.30)$$

onde

$$G_{\ell' m', \ell m}^{pq} = 4\pi k \sum_{LM} i^{\ell' + L - \ell} I_{LM}(\ell' m' | \ell m) z_{LM}(\hat{R}_{pq}) \eta_L(kR_{pq}) \quad (1.31)$$

com

$$I_{LM}(\ell' m' | \ell m) = \int d\Omega z_{\ell' m'}(\hat{r}_q) z_{LM}(\hat{r}_q) z_{\ell m}(\hat{r}_q)$$

sendo

$$|\ell' - \ell| \leq L \leq \ell' + \ell, \quad \ell' + \ell + L = 2n \text{ (inteiro par)} \quad \text{e} \quad M = m - m' \\ \text{ou} \quad M = |m| + |m'|$$

Se $p = 0$, chegamos a:

$$k j_\ell(kr_0) z_{\ell m}(\hat{r}_0) = \sum_{\ell' m'} j_{\ell'}(kr_p) z_{\ell' m'}(\hat{r}_q) G_{\ell' m', \ell m}^{0q}(k, \vec{R}_{0q}) \quad (1.32)$$

com

$$G_{\ell',m',\ell m}^{oq}(k,\vec{R}_{oq}) = 4\pi k \sum_{LM} i^{\ell'+L-\ell} I_{LM}(\ell',m'|\ell m) Z_{LM}(\hat{R}_{oq}) j_L(kR_{oq}) \quad (1.33)$$

Portanto, a função de onda na região II, para $\epsilon - V_{II} > 0$, na vizinhança da esfera q ($q \neq 0$) é:

$$\begin{aligned} \psi_{II}(\vec{r}) = & \sum_{\ell',m'} A_{\ell',m'}^q k \eta_{\ell'}(kr_q) z_{\ell',m'}(\hat{r}_q) + \\ & + \sum_{p \neq q} \sum_{\ell''m''} \sum_{\ell',m'} G_{\ell''m''\ell',m'}^{pq}(k,\vec{R}_{pq}) A_{\ell',m'}^p j_{\ell''}(kr_q) z_{\ell''m''}(\hat{r}_q) \end{aligned} \quad (1.34)$$

cuja componente (ℓ, m) é dada por

$$\phi_{\ell m} = A_{\ell m}^q k \eta_{\ell}(kr_q) + \sum_{p \neq q} \sum_{\ell',m'} G_{\ell m \ell',m'}^{pq} A_{\ell',m'}^p j_{\ell}(kr_q) \quad (1.35)$$

Aplicando a condição (1.28) temos:

$$\begin{aligned} \frac{u_{\ell}^{q'}(b_q, \epsilon)}{u_{\ell}^q(b_q, \epsilon)} = & \frac{k^2 \eta'_{\ell}(kb_q) A_{\ell m}^q + k j'_{\ell}(kb_q) \sum_{p \neq q} \sum_{\ell',m'} G_{\ell m \ell',m'}^{pq}(k,\vec{R}_{pq}) A_{\ell',m'}^p}{k \eta_{\ell}(kb_q) A_{\ell m}^q + j_{\ell}(kb_q) \sum_{p \neq q} \sum_{\ell',m'} G_{\ell m \ell',m'}^{pq}(k,\vec{R}_{pq}) A_{\ell',m'}^p} \end{aligned} \quad (1.36)$$

ou seja,

$$k \frac{W[u_{\ell}^q(b_q, \epsilon), \eta_{\ell}(kb_q)]}{W[u_{\ell}^q(b_q, \epsilon), j_{\ell}(kb_q)]} A_{\ell m}^q + \sum_{p \neq q} \sum_{\ell',m'} G_{\ell m \ell',m'}^{pq}(k,\vec{R}_{pq}) A_{\ell',m'}^p = 0 \quad (1.37)$$

Se $q = 0$ temos:

$$\begin{aligned} \psi_{II}(\vec{r}) = & \sum_{\ell, m} A_{\ell, m}^O k j_{\ell}(kr_O) z_{\ell, m}(\hat{r}_O) + \\ & + \sum_{p \neq 0} \sum_{\ell'' m''} \sum_{\ell, m} G_{\ell'' m'' \ell, m}^{PO}(k, \vec{R}_{PO}) A_{\ell, m}^P \eta_{\ell''}(kr_O) z_{\ell'' m''}(\hat{r}_O) \end{aligned} \quad (1.38)$$

cuja componente (ℓ, m) é

$$\phi_{\ell m} = A_{\ell m}^O k j_{\ell}(kr_O) + \sum_{p \neq 0} \sum_{\ell' m'} G_{\ell m \ell' m'}^{PO}(k, \vec{R}_{PO}) A_{\ell' m'}^P \eta_{\ell'}(kr_O) \quad (1.39)$$

Aplicando a condição da derivada logarítmica (1.28) temos:

$$\begin{aligned} \frac{u_{\ell}^{O'}(b_O, \epsilon)}{u_{\ell}^O(b_O, \epsilon)} = & \frac{k^2 j_{\ell}'(kb_O) A_{\ell m}^O + k \eta_{\ell}'(kb_O) \sum_{p \neq 0} \sum_{\ell' m'} G_{\ell m \ell' m'}^{PO}(k, \vec{R}_{PO}) A_{\ell' m'}^P}{k j_{\ell}(kb_O) A_{\ell m}^O + \eta_{\ell}(kb_O) \sum_{p \neq 0} \sum_{\ell' m'} G_{\ell m \ell' m'}^{PO}(k, \vec{R}_{PO}) A_{\ell' m'}^P} \end{aligned} \quad (1.40)$$

ou seja,

$$k \frac{W[u_{\ell}^O(b_O, \epsilon), j_{\ell}(kb_O)]}{W[u_{\ell}^O(b_O, \epsilon), \eta_{\ell}(kb_O)]} A_{\ell m}^O + \sum_{p \neq 0} \sum_{\ell' m'} G_{\ell m \ell' m'}^{PO}(k, \vec{R}_{PO}) A_{\ell' m'}^P = 0 \quad (1.41)$$

Estendendo esse procedimento para o caso $\epsilon - V_{II} < 0$ e impondo a continuidade da derivada logarítmica da componente (ℓ, m) na superfície de cada esfera q obtemos:

$$(-1)^{\ell+1} k \frac{[u_{\ell}^q(b_q, \epsilon), k_{\ell}(kb_q)]}{[u_{\ell}^q(b_q, \epsilon), i_{\ell}(kb_q)]} A_{\ell m}^q +$$

$$+ \sum_{p \neq q} \sum_{\ell, m'} G_{\ell m \ell', m'}^{pq} (k, \hat{R}_{pq}) A_{\ell, m'}^p = 0, \quad q \neq 0 \quad (1.42)$$

e

$$(-1)^{\ell+1} k \frac{[u_{\ell}^0(b_0, \epsilon), i_{\ell}(kb_0)]}{[u_{\ell}^0(b_0, \epsilon), k_{\ell}(kb_0)]} A_{\ell m}^0 +$$

$$+ \sum_{p \neq 0} \sum_{\ell, m'} G_{\ell m \ell', m'}^{p0} (k, \hat{R}_{p0}) A_{\ell, m'}^p = 0, \quad q = 0 \quad (1.43)$$

onde

$$G_{\ell m \ell', m'}^{pq} (k, \hat{R}_{pq}) = 4\pi k (-1)^{\ell'+1} \sum_{LM} I_{LM}(\ell' m' | \ell m) Z_{LM}(\hat{R}_{pq}) k_L(kR_{pq}) \quad (1.44)$$

(se $p = 0$ ou $q = 0$, trocamos k_L por i_L)

Das relações (1.37), (1.41), (1.43) e (1.44) chega-se à equação secular para os coeficientes $A_{\ell m}^p$:

$$\sum_{p=0}^N \sum_{\ell m} \left[t_{q\ell}^{-1}(kb_q) \delta_{pq} \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'} + (1 - \delta_{pq}) G_{\ell m \ell', m'}^{pq} (k, \hat{R}_{pq}) \right] A_{\ell m}^p = 0 \quad (1.45)$$

com

$$t_{q\ell}^{-1}(kb_q) = \frac{W[u_{\ell}^q(b_q, \epsilon), f_{\ell}(kb_q)]}{W[u_{\ell}^q(b_q, \epsilon), g_{\ell}(kb_q)]} \quad (1.46)$$

e

$$G_{\ell m \ell', m'}^{pq} (k, \hat{R}_{pq}) = \sum_{LM} D_{L\ell'\ell} I_{LM}(\ell' m' | \ell m) Z_{LM}(\hat{R}_{pq}) f_L(kR_{pq}) \quad (1.47)$$

onde foram utilizadas as notações

$$f_{\ell}(kr) = \begin{cases} k j_{\ell}(kr) & \text{se } q \text{ ou } p = 0 \text{ e } \epsilon - V_{II} > 0 \\ k n_{\ell}(kr) & \text{se } q, p \neq 0 \text{ e } \epsilon - V_{II} > 0 \\ (-1)^{\ell+1} k i_{\ell}(kr) & \text{se } q \text{ ou } p = 0 \text{ e } \epsilon - V_{II} < 0 \\ (-1)^{\ell+1} k k_{\ell}(kr) & \text{se } q, p \neq 0 \text{ e } \epsilon - V_{II} < 0 \end{cases} \quad (1.48)$$

$$g_{\ell}(kr) = \begin{cases} n_{\ell}(kr) & \text{se } q = 0 \text{ e } \epsilon - V_{II} > 0 \\ j_{\ell}(kr) & \text{se } q \neq 0 \text{ e } \epsilon - V_{II} > 0 \\ k_{\ell}(kr) & \text{se } q = 0 \text{ e } \epsilon - V_{II} < 0 \\ i_{\ell}(kr) & \text{se } q \neq 0 \text{ e } \epsilon - V_{II} < 0 \end{cases} \quad (1.49)$$

$$D_{L\ell'\ell} = \begin{cases} 4\pi i^{\ell'-\ell+L} & \text{se } \epsilon - V_{II} > 0 \\ 4\pi (-1)^{\ell'-\ell} & \text{se } \epsilon - V_{II} < 0 \end{cases} \quad (1.50)$$

A equação secular (1.45) é um sistema de equações lineares e homogêneas em $A_{\ell m}^p$ e tem solução não trivial se

$$\det \left[t_{q\ell}^{-1}(k b_p) \delta_{pq} \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'} + (1 - \delta_{pq}) G_{\ell m \ell' m'}^{pq}(k, \vec{R}_{pq}) \right] = 0 \quad (1.51)$$

A equação (1.51) inclui a energia do orbital molecular em questão como parâmetro numérico e constitui a equação fundamental do método do Espalhamento Múltiplo.

As quantidades $t_{q\ell}^{-1}$ aparecem unicamente na diagonal principal da matriz e dependem dos potenciais esféricos simétricos das regiões I e III e são conhecidas como "fatores de espalhamento".

As quantidades $G_{\ell m \ell' m'}^{pq}$ são os elementos da parte não diagonal da matriz secular ($p \neq q$); são hermiteanas e denominadas

"fatores de estrutura", pois dependem dos vetores $\vec{R}_{pq}$, ou seja, do arranjo geométrico dos átomos da molécula ou aglomerado.

O processo computacional para a resolução das equações do EM- $X\alpha$ consta de várias etapas. A geração dos dados de entrada é feita por três programas auxiliares: SHS ("Short Herman-Skillman"), MOLEPOT e HARMONY.

O programa SHS⁸² resolve autoconsistentemente as equações de Hartree-Fock, com aproximação $X\alpha$ para o potencial de "exchange"^{45a}, para cada átomo distinto que comparece no aglomerado, fornecendo sua densidade de carga em função da distância.

O programa MOLEPOT constrói o potencial inicial a partir das posições das esferas atômicas com relação ao centro do aglomerado molecular e de seus respectivos raios e densidades de carga, superpondo-as e gerando um potencial molecular esfericamente simétrico em torno de cada centro e na região extramolecular. O termo coulombiano é obtido resolvendo-se a equação de Poisson, e o termo de "exchange" através da aproximação $X\alpha$ ^{45a}.

O programa HARMONY leva em conta as características do grupo de simetria pontual ao qual pertence o aglomerado molecular, utilizando o operador de projeção, que efetua combinações lineares de harmônicas esféricas reais que se transformam de acordo com as representações irredutíveis do grupo.

Com essas informações podemos resolver autoconsistentemente as equações do EM- $X\alpha$. Esse processo é iniciado resolvendo-se, por integração numérica, a equação (1.7), que fornece o conjunto de funções radiais $\{u_l^P(r, \epsilon)\}$. Essas funções são substituídas na equação secular (1.45) e, para cada ϵ_1 que anule o determinan

te (1.51), as autofunções ψ_i normalizadas são obtidas e um novo potencial $V(\vec{r})$ é construído, através da equação de Poisson, utilizando para o potencial de "exchange" a aproximação local

$$V_{X\alpha}(\vec{r}) = -6\alpha \left[\frac{3}{8\pi} \sum_i n_i \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) \right]^{1/3} \quad (1.52)$$

onde n_i são os números de ocupação e o parâmetro α é aquele calculado por Schwarz^{45b}. Uma média ponderada desse novo potencial e o antigo serve como entrada para a próxima iteração. Esse processo é repetido até que a autoconsistência seja atingida, dentro de um critério de convergência estabelecido.

A dimensão da matriz (1.45) depende do número de átomos constituintes do aglomerado e do número de componentes do momento angular utilizado. Para um aglomerado de 17 átomos com simetria pontual T_d , por exemplo, com o conjunto de base constituído de funções com $\ell = 0, 1, 2$ para a esfera externa e para o átomo central e $\ell = 0, 1$ para os 16 átomos restantes, a dimensão da matriz seria:

$$\begin{matrix} 9 \times 1 \\ \left[\begin{matrix} \text{esfera} \\ \text{externa} \end{matrix} \right] \end{matrix} + \begin{matrix} 9 \times 1 \\ \left[\begin{matrix} \text{átomo} \\ \text{central} \end{matrix} \right] \end{matrix} + \begin{matrix} 4 \times 16 \\ \left[\begin{matrix} \text{demais} \\ \text{átomos} \end{matrix} \right] \end{matrix} = 82$$

A resolução de um determinante desta dimensão exigiria um tempo computacional elevado mas, explorando a simetria do aglomerado, através do programa HARMONY, a matriz (1.45) pode ser blocodiagonalizada segundo as representações irredutíveis do grupo pontual e o maior bloco a ser resolvido tem dimensão 14.

1-3. SATURAÇÃO ATRAVÉS DA ESFERA DE WATSON - TRATAMENTO DOS ORBITAIS DE SUPERFÍCIE

Como já mencionamos na introdução deste capítulo, o sucesso de um modelo molecular, para obtenção das propriedades eletrônicas de sólidos covalentes, depende do tratamento correto dos orbitais não saturados da superfície do aglomerado, principalmente se os métodos de cálculos utilizados são autoconsistentes.

Consideremos, a título de ilustração, um cristal covalente, cujos orbitais são coordenados tetraedricamente, dentro do modelo de hibridização sp^3 , como é o caso do silício ou do diamante. A ligação entre os átomos, nessa disposição, é formada pela superposição de dois híbridos, centrados em átomos adjacentes da rede, com quatro ligações em torno de cada centro, cada uma com dois elétrons. Desse modo, a faixa de valência seria formada pelos orbitais ligantes, totalmente ocupados, e a faixa de condução seria composta pelos orbitais antiligantes, vazios, delimitando, assim, a faixa proibida.

Consideremos, agora, os orbitais de superfície do aglomerado, que é uma parte limitada deste cristal, onde os híbridos estarão ocupados apenas por um elétron. Eles afetarão a composição de faixas, descrita acima para um sólido ideal, introduzindo níveis nas vizinhanças da faixa proibida fundamental, misturando-se com os orbitais de valência, não oferecendo uma boa delimitação do que seja a faixa de valência, ou proibida, simulada pelo aglomerado^{35,48a,57}. Em cálculos autoconsistentes a distribuição de carga dos orbitais de superfície tenderá a penetrar o aglomerado, tornan

do a descrição dos outros orbitais totalmente irreal.

O tratamento desses orbitais através da saturação por hidrogênio^{42-44,46-53}, que é um dos modelos utilizados, consiste em conferir um elétron a mais ao híbrido ocupado, anteriormente, por apenas um elétron, permitindo a delimitação das faixas e mantendo a direcionalidade das ligações. Esse procedimento, entretanto, possui o aspecto inconveniente de fazer com que os orbitais de superfície ocupem a faixa de valência do aglomerado, definindo, muitas vezes, o seu topo. Um outro aspecto é que sua utilização é inviável quando desejamos saturar orbitais híbridos dirigidos a um mesmo átomo no aglomerado, como no caso do aglomerado de 26 átomos que estudaremos no Capítulo 2.

O modelo de saturação por esfera de Watson, proposto por Fazzio, Leite e De Siqueira⁵⁴, e que utilizamos neste trabalho, objetiva também "limpar" a faixa proibida, removendo os orbitais de superfície, porém sem incluí-los na faixa de valência.

Se considerarmos, novamente, a estrutura eletrônica em termos de hibridizações sp^3 , um aglomerado de N átomos possuirá um número total n_t de elétrons de valência dos quais somente n_v participarão das ligações internas enquanto que os restantes $n_s = n_t - n_v$ ocuparão os orbitais de superfície. O modelo propõe que esses n_s elétrons sejam transferidos para a esfera de Watson⁷¹, que coincide com a esfera externa do EM-Xa.

A esfera de Watson já havia sido utilizada, anteriormente, no estudo de centros de cores em aglomerados iônicos com excesso de carga, dentro do formalismo do EM-Xa⁸⁶. Neste caso, carga i igual e de sinal contrário a do aglomerado era então distribuída

nesta esfera, para manter a neutralidade e garantir a convergência.

No modelo de saturação por esfera de Watson, a transferência dos n_s elétrons é feita de maneira a mantê-los em distribuição uniforme, gerando um potencial eletrostático repulsivo e constante dentro da esfera externa, dado (em u.a., energia em Ry) por:

$$V_W(r) = \begin{cases} -\frac{2n_s}{b_o} & \text{se } r \leq b_o \\ -\frac{2n_s}{r} & \text{se } r > b_o \end{cases}$$

onde b_o é o raio da esfera externa. Estes elétrons são mantidos fixos nesta esfera e não participam do processo de autoconsistência. Este procedimento fornece a faixa de valência totalmente ocupada e a faixa de condução vazia, como no cristal.

Este modelo foi aplicado inicialmente ao estudo de defeitos em GaAs e os resultados mostraram-se altamente satisfatórios⁵⁴⁻⁵⁷.

CAPÍTULO 2

ESTRUTURA ELETRÔNICA DO CRISTAL DE SILÍCIO

A utilização do modelo de aglomerado com o intuito de simular a estrutura eletrônica de semicondutores tem, como finalidade, estudar as propriedades de defeitos existentes nesses materiais.

Devido ao grande interesse tecnológico, o silício é um material semicondutor que tem recebido muita atenção em ambas as áreas: teórica e experimental. Ele possui a estrutura cristalina do diamante e, conseqüentemente, seu grupo de simetria espacial é o O_h^7 . Esta estrutura está ilustrada na Figura 2-1. O parâmetro de rede experimental é $a = 5,431 \text{ \AA}$ ⁸⁷ e a largura da faixa proibida de transição indireta é igual a $1,12 \text{ eV}$ ⁸⁸.

Em um aglomerado molecular perdemos as informações sobre a simetria translacional do cristal mas, por outro lado, podemos explorar sua simetria pontual através do grupo de rotação. A escolha da simetria do aglomerado é feita de acordo com o tipo de de-

FIGURA 2-1.

Estrutura cristalina do silício.

feito a ser estudado. Se estamos interessados, por exemplo, na obtenção da estrutura eletrônica de impurezas substitucionais isoladas, devemos centrar o sistema em um sítio atômico, o que nos leva ao grupo pontual T_d . Por outro lado, se queremos estudar pares de impurezas substitucionais vizinhas, devemos centrá-lo entre uma ligação Si-Si e o grupo pontual é o D_{3d} . Ou ainda, se a impureza é intersticial canônica, o centro será em um sítio intersticial tetraédrico e o grupo pontual será o T_d .

Assim, escolhido o grupo pontual, os aglomerados são construídos acrescentando-se sucessivas camadas de ligações equivalentes. A uma camada de equivalência pertencem todos os átomos que ocupam as posições previstas pela aplicação das operações de simetria do grupo. Isto define um tipo para cada átomo e, portanto, átomos de mesmo tipo pertencem a camadas equivalentes. A definição de um tipo é feita através de números, de acordo com o programa computacional do Espalhamento Múltiplo, reservando-se para a esfera externa o número 1.

Os resultados que apresentaremos neste capítulo utilizam a saturação através da esfera de Watson para tratar os orbitais flutuantes.

A estrutura eletrônica do aglomerado de 17 átomos, em simetria T_d , que designaremos por (17Si), foi obtida por Caldas, Leite e Fazzio⁵⁸. Ele é constituído de três camadas de equivalência, está ilustrado na Figura 2-2, e compõe-se de um átomo central (tipo 2), os quatro átomos primeiros vizinhos (tipo 3) e os doze átomos segundos vizinhos (tipo 4). As posições dos átomos do aglome-

FIGURA 2-2. Aglomerado de 17 átomos em simetria T_d . As diferentes hachuras indicam camadas de equivalência.

TABELA 2-1. Posições dos 17 átomos dispostos em simetria T_d para o aglomerado (17Si).

Camada e tipo do átomo	Distância ao centro (u.a.)	Posição (u.a.)		
		x	y	z
Átomo central (tipo 2)	0,0	0,0	0,0	0,0
1ª Camada (tipo 3)	4,4432	2,5653	2,5653	2,5653
		2,5653	-2,5653	-2,5653
		-2,5653	-2,5653	2,5653
		-2,5653	2,5653	-2,5653
2ª Camada (tipo 4)	7,2559	5,1307	5,1307	0,0
		5,1307	-5,1307	0,0
		-5,1307	5,1307	0,0
		-5,1307	-5,1307	0,0
		5,1307	0,0	5,1307
		5,1307	0,0	-5,1307
		-5,1307	0,0	5,1307
		-5,1307	0,0	-5,1307
		0,0	5,1307	5,1307
		0,0	5,1307	-5,1307
		0,0	-5,1307	5,1307
		0,0	-5,1307	-5,1307

rado (17Si), assim como suas distâncias ao centro, são fornecidas na Tabela 2-1.

O aglomerado centrado no sítio intersticial tetraédrico é composto de 26 átomos, em simetria T_d , e está ilustrado na Figura 2-3. Ele é composto de quatro camadas de equivalência: quatro átomos primeiros vizinhos (tipo 2) ao interstício, seis átomos se-

FIGURA 2-3. Aglomerado de 26 átomos em simetria T_d , centro inter
ticial. As diferentes hachuras indicam camadas de equivalência.

gundos vizinhos (tipo 3), quatro átomos terceiros vizinhos (tipo 4) e doze átomos quartos vizinhos (tipo 5). Esse aglomerado, denominado $(26\text{Si})_1$, é formado de maneira a saturar as ligações mais internas, ou seja, as dos átomos de tipos 2 e 3. As posições de seus átomos e as distâncias ao centro são relacionadas na Tabela 2-2.

O aglomerado centrado na metade da ligação Si-Si é constituído de 26 átomos, em simetria D_{3d} , denominado (26Si) . Ele está esquematizado na Figura 2-4 e possui quatro camadas de equivalência, a saber: dois átomos centrais (tipo 2), os quais formam a primeira camada, seis átomos primeiros vizinhos (tipo 3), doze átomos segundos vizinhos (tipo 4), os quais saturam apenas dois dos três orbitais flutuantes dos átomos de tipo 3, além de completarem ligações entre si dois a dois e seis átomos terceiros vizinhos (tipo 5), que saturam as ligações restantes dos átomos de tipo 3. As posições dos átomos e suas distâncias ao centro, para o (26Si) , estão dadas na Tabela 2-3.

As características dos três aglomerados mencionados são fornecidas na Tabela 2-4. A escolha da expansão em ondas esféricas foi feita tal que $\ell = 0, 1, 2$ para a esfera externa e átomo ou átomos centrais (quando existirem) e $\ell = 0, 1$ para os demais átomos. O parâmetro de "exchange" foi considerado o mesmo em todas as regiões e igual ao valor determinado por Schwarz para o átomo de silício ($\alpha = 0,72751$)^{45b}. Os raios das esferas atômicas foram escolhidos iguais aos determinados pela constante da rede, ou seja, iguais a 2,222 u.a.. Os elétrons dos orbitais atômicos 1s, 2s e 2p do silício foram considerados de caroço e permaneceram congelados durante o processo de autoconsistência.

TABELA 2-2. Posições dos 26 átomos dispostos em torno do interstício tetraédrico para o aglomerado $(26\text{Si})_i$.

Camada e tipo do átomo	Distância ao centro (u.a.)	Posição (u.a.)		
		x	y	z
1ª Camada (tipo 2)	4,4433	2,5653	2,5653	2,5653
		-2,5653	-2,5653	2,5653
		2,5653	-2,5653	-2,5653
		-2,5653	2,5653	-2,5653
2ª Camada (tipo 3)	5,1307	0,0	0,0	5,1307
		5,1307	0,0	0,0
		-5,1307	0,0	0,0
		0,0	5,1307	0,0
		0,0	-5,1307	0,0
		0,0	0,0	-5,1307
3ª Camada (tipo 4)	8,8866	5,1307	5,1307	5,1307
		-5,1307	-5,1307	5,1307
		5,1307	-5,1307	-5,1307
		-5,1307	5,1307	-5,1307
4ª Camada (tipo 5)	8,5083	-2,5653	2,5653	7,6961
		7,6961	-2,5653	2,5653
		-7,6961	2,5653	2,5653
		7,6961	2,5653	-2,5653
		-7,6961	-2,5653	-2,5653
		2,5653	7,6961	-2,5653
		-2,5653	7,6961	2,5653
		-2,5653	-7,6961	-2,5653
		2,5653	-7,6961	2,5653
		-2,5653	-2,5653	-7,6961
		2,5653	2,5653	-7,6961
		2,5653	-2,5653	7,6961

FIGURA 2-4. Aglomerado de 26 átomos em simetria D_{3d} . As hachuras indicam camadas de equivalência.

TABELA 2-3. Posições dos 26 átomos dispostos em simetria D_{3d} para o aglomerado [26Si].

Camada e tipo do átomo	Distância ao centro (u.a.)	Posição (u.a.)		
		x	y	z
1ª Camada (tipo 2)	2,2217	0,0	0,0	-2,2217
		0,0	0,0	2,2217
2ª Camada (tipo 3)	5,5911	-2,0946	3,6280	-3,7028
		2,0946	-3,6280	3,7028
		-2,0946	-3,6280	-3,7028
		2,0946	3,6280	3,7028
		4,1892	0,0	-3,7028
		-4,1892	0,0	3,7028
3ª Camada (tipo 4)	7,5884	0,0	7,2559	-2,2217
		0,0	-7,2559	2,2217
		-6,2838	3,6280	-2,2217
		6,2838	-3,6280	2,2217
		-6,2838	-3,6280	-2,2217
		6,2838	3,6280	2,2217
		0,0	-7,2559	-2,2217
		0,0	7,2559	2,2217
		6,2838	3,6280	-2,2217
		-6,2838	-3,6280	2,2217
		6,2838	-3,6280	-2,2217
		-6,2838	3,6280	2,2217
4ª Camada (tipo 5)	9,1602	-2,0946	3,6280	-8,1461
		2,0946	-3,6280	8,1461
		-2,0946	-3,6280	-8,1461
		2,0946	3,6280	8,1461
		4,1892	0,0	-8,1461
		-4,1892	0,0	8,1461

TABELA 2-4. Características dos aglomerados.

Aglomerado ^a	Nº de Centros ^b	Nº de tipos de centros	Dimensão do maior determinante ^c	Raio da esfera externa (u.a.) ^d	Nº de elétrons de superfície (n _s)	Nº de elétrons na faixa de valência (n _v) ^e	Composição da faixa de valência
(17Si)	18	4	14	9,5	36	32	2a ₁ + 1e + 1t ₁ + 3t ₂
(26Si) _i	27	5	19	11,1	48	56	3a ₁ + 2e + 2t ₁ + 5t ₂
(26Si)	27	5	23	11,4	42	62	5a _{1g} + 1a _{2g} + 5e _g + 2a _{1u} + 3a _{2u} + 5e _u

a) O primeiro aglomerado consta das referências 58 e 89;

b) Incluindo a esfera externa;

c) Expansão em ondas parciais: $l = 0, 1, 2$ para esfera ou esferas centrais e esfera externa e $l = 0, 1$ para as demais esferas;

d) Raio das esferas atômicas = 2,222 u.a.;

e) O número total de elétrons de valência n_t é dado pela soma n_v + n_s.

A composição da faixa de valência (última coluna da Tabela 2-4) foi determinada através da teoria de grupos^{89,90}, considerando-se que somente os orbitais híbridos sp^3 ligantes e completamente saturados contribuam para esta faixa, excluindo-se os orbitais de superfície.

Para o caso do aglomerado $(17Si)$ podemos identificar as seguintes camadas de ligações equivalentes e as simetrias dos orbitais a elas relacionadas:

1ª Camada: 4 ligações entre o átomo do tipo 2 (central) e os átomos do tipo 3

$$a_1 + t_2$$

2ª Camada: 12 ligações entre átomos dos tipos 3 e 4

$$a_1 + e + t_1 + 2t_2$$

O aglomerado $(26Si)_1$ possui 3 camadas de ligações equivalentes, que são:

1ª Camada: 12 ligações entre átomos dos tipos 2 e 3

$$a_1 + e + t_1 + 2t_2$$

2ª Camada: 4 ligações entre átomos dos tipos 2 e 4

$$a_1 + t_2$$

3ª Camada: 12 ligações entre átomos dos tipos 3 e 5

$$a_1 + e + t_1 + 2t_2$$

Para o aglomerado $(26Si)$ identificamos as seguintes camadas

das de ligações equivalentes e correspondentes simetrias dos orbitais:

1ª Camada: 1 ligação entre átomos do tipo 2 (centrais)

$$a_{1g}$$

2ª Camada: 6 ligações entre átomos dos tipos 2 e 3

$$a_{1g} + e_g + a_{2u} + e_u$$

3ª Camada: 12 ligações entre átomos dos tipos 3 e 4

$$a_{1g} + a_{2g} + 2e_g + a_{1u} + a_{2u} + 2e_u$$

4ª Camada: 6 ligações entre átomos do tipo 4

$$a_{1g} + e_g + a_{1u} + e_u$$

5ª Camada: 6 ligações entre átomos dos tipos 3 e 5

$$a_{1g} + e_g + a_{2u} + e_u$$

A ocupação total de todas as camadas, para cada um desses aglomerados, é igual ao número de elétrons que compõem a faixa de valência (n_v). Como o número total de elétrons em um aglomerado é $n_t = 4N$ (N = número de átomos), então podemos calcular o número de elétrons na superfície, dado por $n_s = n_t - n_v$. Esses números se encontram na Tabela 2-4. Os n_s elétrons são aqueles que devem ser transferidos para a esfera de Watson. Essa transferência deve ser gradativa para que o potencial do aglomerado não sofra variações bruscas. Terminada a transferência desses elétrons, o processo de autoconsistência normal é iniciado.

Apresentamos na Figura 2-5 os espectros de energia auto-

FIGURA 2-5. Espectros de energia autoconsistentes para os aglomerados (17Si) , $(26\text{Si})_i$ e (26Si) , os quais simulam a estrutura eletrônica do cristal de silício. Expomos também o resultado experimental para as larguras da faixa de valência⁹¹ e da faixa proibida⁸⁸. O topo da faixa de valência é o zero de energia.

consistentes para os três aglomerados: $(17Si)$, $(26Si)_1$ e $(26Si)$. O topo da faixa de valência é definido pelo orbital mais alto ocupado e é colocado no zero de energia, enquanto que o fundo da faixa de condução é definido pelo primeiro orbital desocupado.

Nas Tabelas 2-5, 2-6 e 2-7 são apresentadas as energias orbitais e distribuições de carga, normalizadas a um elétron, nas diversas regiões dos aglomerados $(17Si)$, $(26Si)_1$ e $(26Si)$, respectivamente. A distribuição de carga na região extramolecular é menor que 1% e portanto não é mostrada. A carga total, em elétrons, em cada esfera atômica e na região interatômica também é fornecida. A Tabela 2-5 foi transcrita da referência 89.

Analisando os resultados, podemos verificar que a previsão da teoria de grupos, no que se refere à composição da faixa de valência para os aglomerados $(17Si)$ e $(26Si)_1$, foi confirmada. Isto pode ser evidenciado por comparação da Tabela 2-4 com o respectivo espectro de energia na Figura 2-5. Para o aglomerado $(26Si)$ isto não é verdade, pois podemos notar que um terceiro orbital de simetria a_{2u} , não previsto por teoria de grupo, aparece na faixa de valência, misturando-se a estes estados e forçando um estado de simetria a_{1u} , esperado nesta faixa, a localizar-se acima do orbital mais alto ocupado, de simetria e_g . Este fato foi atribuído a fatores inerentes ao modelo de aglomerado utilizado e à simetria desse aglomerado (D_{3d}), em particular⁹².

Os valores das larguras das faixas proibidas (LFP) foram obtidos fazendo-se a diferença entre as energias orbitais do nível mais alto ocupado e o nível mais baixo desocupado, não sendo levados em conta efeitos de relaxação. Cálculos utilizando o estado de

TABELA 2-5. Energias orbitais e distribuições de carga, normalizadas a um elétron, para as diversas regiões do aglomerado (17Si) e distribuição total de carga, em elétrons, em cada esfera atômica e na região interatômica.

Orbital (ocupação)	Energia (eV)	Tipo 2 átomo central	Tipo 3 4 átomos	Tipo 4 12 átomos	Região II
1a ₁ (2)	-9,57	0,48	0,30	0,01	0,21
2a ₁ (2)	-5,06	0,23	0,50	0,08	0,19
1e (4)	-0,08	—	0,25	0,49	0,25
1t ₁ (6)	-0,01	—	0,22	0,53	0,25
1t ₂ (6)	-7,01	0,05	0,70	0,06	0,19
2t ₂ (6)	-0,80	0,25	0,32	0,17	0,25
3t ₂ (6)	0,00	0,04	0,24	0,47	0,25
CARGA TOTAL		13,45	12,89	10,79	7,41

transição^{45a} foram efetuados para a LFP e em todos os aglomerados esses efeitos mostraram-se desprezíveis.

Reunindo os resultados fundamentais obtidos para os aglomerados, apresentamos na Tabela 2-8 os valores para a largura da faixa de valência (LFV) e da faixa proibida (LFP), assim como seus valores experimentais. A simetria do orbital mais alto ocupado de cada um dos aglomerados está compatível com a simetria Γ_{25} , que define o topo da faixa de valência do cristal de silício.

Um estudo da convergência dos resultados com o tamanho do aglomerado foi efetuado⁹², chegando-se a conclusão que aqueles

TABELA 2-6. Energias orbitais e distribuições de carga, normalizadas a um elétron, para as diversas regiões do aglomerado $(26\text{Si})_4$ e distribuição total de carga, em elétrons, em cada esfera atômica e na região interatômica.

Orbital (ocupação)	Energia (eV)	Tipo 2 4 átomos	Tipo 3 6 átomos	Tipo 4 4 átomos	Tipo 5 12 átomos	Região II
$1a_1 (2)$	-10,31	0,39	0,39	—	0,01	0,21
$2a_1 (2)$	-4,89	0,33	0,41	0,02	0,08	0,17
$3a_1 (2)$	-1,19	0,31	0,17	0,15	0,10	0,27
$1e (4)$	-8,01	0,06	0,72	—	0,04	0,19
$2e (4)$	-0,73	0,15	0,31	—	0,31	0,23
$1t_1 (6)$	-1,38	0,33	0,36	—	0,06	0,25
$2t_1 (6)$	-0,67	0,05	0,27	—	0,46	0,23
$1t_2 (6)$	-9,39	0,40	0,38	0,01	0,01	0,20
$2t_2 (6)$	-6,52	0,36	0,41	0,01	0,03	0,18
$3t_2 (6)$	-1,28	0,13	0,31	0,01	0,30	0,26
$4t_2 (6)$	-0,78	0,09	0,24	0,04	0,37	0,24
$5t_2 (6)$	0,00	0,34	0,13	0,24	0,06	0,23
CARGA TOTAL		13,28	13,10	10,55	10,80	12,51

TABELA 2-7. Energias orbitais e distribuições de carga, normalizadas a um elétron, para as diversas regiões do aglomerado (^{26}Si) e distribuição total de carga, em elétrons, em cada esfera atômica e na região interatômica.

Orbital (ocupação)	Energia (eV)	Tipo 2 2 átomos	Tipo 3 6 átomos	Tipo 4 12 átomos	Tipo 5 6 átomos	Região II
$1a_{1g}$ (2)	-11,66	0,69	0,19	0,01	—	0,19
$2a_{1g}$ (2)	-7,92	0,20	0,51	0,11	0,02	0,18
$3a_{1g}$ (2)	-4,19	0,13	0,11	0,53	0,01	0,22
$4a_{1g}$ (2)	-2,36	0,46	0,18	0,13	0,03	0,21
$5a_{1g}$ (2)	-0,57	0,01	0,28	0,09	0,39	0,23
$1a_{2g}$ (2)	-2,72	—	0,17	0,63	—	0,20
$1e_g$ (4)	-8,81	0,04	0,70	0,06	0,02	0,18
$2e_g$ (4)	-4,48	0,01	0,08	0,70	—	0,21
$3e_g$ (4)	-2,47	0,12	0,22	0,45	—	0,20
$4e_g$ (4)	-1,56	0,14	0,33	0,10	0,21	0,22
$5e_g$ (4)	0,00	0,05	0,31	0,22	0,20	0,22
$1a_{1u}$ (2)	-4,50	—	0,07	0,73	—	0,21
$1a_{2u}$ (2)	-10,49	0,41	0,38	0,02	—	0,19
$2a_{2u}$ (2)	-6,64	0,31	0,42	0,09	0,02	0,17
$3a_{2u}$ (2)	-1,92	0,02	0,21	0,41	0,15	0,21
$4a_{2u}$ (2)	-0,07	0,02	0,19	0,31	0,28	0,21
$1e_u$ (4)	-8,86	0,04	0,68	0,08	0,01	0,19
$2e_u$ (4)	-4,23	0,02	0,09	0,67	0,01	0,21
$3e_u$ (4)	-2,92	0,13	0,22	0,43	—	0,22
$4e_u$ (4)	-1,84	0,17	0,29	0,16	0,15	0,22
$5e_u$ (4)	-0,06	0,05	0,29	0,17	0,28	0,21
CARGA TOTAL		13,71	13,05	11,52	10,89	12,72

TABELA 2-8. *Largezas da faixa proibida (LFP) e de valência [LFV] e simetria do orbital mais alto ocupado para os aglomerados.*

Aglomerado	(17Si)	(26Si) _i	(26Si)	Experiência
Simetria	T _d	T _d	D _{3d}	
LFP (ev)	1,98	1,28	1,37	1,12 ^a
LFV (ev)	9,57	10,31	11,66	12,4 ± 0,6 ^b
simetria do nível mais alto ocupado	t ₂	t ₂	e _g	Γ _{25'}

a) Referência 88; transição indireta

b) Referência 91.

que apresentamos neste capítulo são os que melhor reproduzem a estrutura eletrônica do silício.

Estudos comparativos^{89,92} de nossos resultados com aqueles obtidos por métodos baseados em cálculos de estrutura de faixas e por métodos que utilizam o modelo de aglomerado molecular, mostrou-nos que nosso modelo consegue reproduzir de uma maneira suficientemente segura a estrutura eletrônica do cristal sendo, portanto, um bom método para estudar defeitos localizados.

CAPÍTULO 3

MODELOS MICROSCÓPICOS DE IMPUREZAS ISOLADAS

3-1. INTRODUÇÃO

Diversas técnicas experimentais têm sido utilizadas para a caracterização de impurezas e defeitos que são responsáveis pelo aparecimento de níveis de energia profundos na faixa proibida dos semicondutores. A partir dos resultados e de aproximações simples para a estrutura eletrônica, modelos microscópicos foram propostos para explicá-los. Neste capítulo realizamos algumas tentativas para verificar a validade destes modelos para alguns centros, considerados importantes, em silício.

Apresentamos os cálculos das estruturas eletrônicas das impurezas isoladas de hidrogênio, ferro e ouro e do defeito intersticial de silício. O estágio atual, experimental e teórico, de cada um destes centros é dado e a validade dos modelos adotados é discutida.

Todos os resultados são interpretados em termos do modelo de uma partícula e efeitos de polarização de spin e de muitos elétrons são levados em conta, quando necessários.

3-2. SIMULAÇÃO DOS DEFEITOS

Os estudos dos defeitos simples que apresentaremos têm como base os aglomerados perfeitos (17Si) e $(26\text{Si})_1$ detalhados no capítulo anterior.

A simulação de um defeito simples substitucional, em estado de carga neutro e em configuração ideal, ou seja, com os centros das esferas nas posições dos átomos de silício na rede, foi feita através da substituição do átomo central (tipo 2) do aglomerado (17Si), esquematizado na Figura 2-2, pelo átomo de impureza, cujo raio não foi alterado, permanecendo igual ao do átomo de Si (2,222 u.a.).

Para o estudo de impurezas intersticiais tetraédricas isoladas, em estado de carga neutro e em configuração ideal, acrescentamos uma esfera no centro do aglomerado (26Si)₁, de raio igual ao dos átomos hospedeiros, como esquematizado na Figura 3-1.

As características dos aglomerados com defeitos substitucionais são as mesmas que as apresentadas na Tabela 2-4, com exceção das duas últimas colunas. Entretanto, para os defeitos intersticiais, além de o número de elétrons de valência (n_v) e da composição da faixa de valência serem alterados, o número de centros passa a ser 28 e o número de tipos de centros passa a ser 6 (incluindo a esfera externa).

Os parâmetros de "exchange" para os átomos de impureza foram tomados adequadamente, ou seja, iguais aos valores atômicos determinados por Schwarz^{45b}. Para a região interatômica este valor foi calculado como uma média ponderada de todos os valores de α , cujos pesos foram escolhidos de acordo com o número de átomos de mesma espécie que compõem o aglomerado, uma vez que não existe um critério, análogo ao atômico, para a determinação de um valor de α "molecular". Para a região extramolecular o valor de α ado

FIGURA 3-1. Aglomerado de 27 átomos em simetria T_d , utilizado na simulação de uma impureza intersticial isolada. As diferentes hachuras representam camadas de equivalência.

tado foi o do átomo de Si $(0,72751)^{45b}$, como para o aglomerado perfeito.

Os átomos de impureza que estudamos possuem uma estrutura eletrônica bastante diferente da dos átomos de silício, portanto, os cálculos foram iniciados com a construção de um potencial molecular, a partir de orbitais atômicos. O número de elétrons de superfície (n_s) não é alterado com a introdução do defeito e a remoção destes elétrons para a esfera de Watson foi efetuada de novo, de uma maneira gradativa. Terminada a transferência, o

processo de convergência normal foi iniciado até ser atingida a autoconsistência. O critério de convergência adotado foi aquele para o qual a maior diferença relativa entre os potenciais de entrada e saída de uma dada iteração atingisse um valor menor que 10^{-3} .

Para o caso de defeitos em estado de carga ionizado o valor do número de elétrons na esfera de Watson (n_s) foi mudado de maneira a manter a neutralidade de carga do aglomerado.

Uma vez obtidos os orbitais eletrônicos dos aglomerados com defeito, devemos compará-los com o aglomerado perfeito correspondente, para sabermos quais as alterações causadas pela introdução da impureza, que devem ser mais marcantes na região central dos aglomerados.

Para as impurezas substitucionais devemos esperar que sejam mais afetados os níveis de energia com simetrias a_1 e t_2 , pois são estes os orbitais que compõem as quatro ligações entre o átomo central (tipo 2) e os átomos da primeira camada de equivalência (tipo 3). Como, por simetria, o orbital de simetria t_1 não tem projeções sobre a esfera central (de defeito) para $l \leq 2$, ele pode ser identificado como um orbital de valência do aglomerado perfeito ($17Si$).

Para as impurezas intersticiais, entretanto, não podemos aplicar o raciocínio exposto acima, uma vez que a simulação do defeito é feita adicionando-se um átomo e portanto não podemos, apriori, saber quais os orbitais que serão ou não afetados. Assim, identificamos o orbital $2t_1$ como um orbital de valência do aglomerado perfeito ($26Si$)₁ através de sua distribuição de carga (Tabela

2-6), a qual apresenta maior concentração nos átomos mais externos (tipo 5).

Assim, utilizamos os orbitais $1t_1$ de (17Si) e $2t_1$ de (26Si)_i como referências para a definição dos níveis de energia dos aglomerados com defeito. A energia de um dado orbital no aglomerado com defeito, relativamente ao zero de energia, foi obtida fazendo-se

$$\epsilon_i = \epsilon'_i - \epsilon'_{t_1} + \epsilon_{t_1}$$

onde ϵ'_i é a energia desse dado orbital no aglomerado com defeito, em escala absoluta; ϵ'_{t_1} é a energia do orbital t_1 de referência, em escala absoluta, no aglomerado com defeito; ϵ_{t_1} é a energia do orbital t_1 no aglomerado perfeito, em relação ao topo da faixa de valência, que foi colocado no zero de energia.

Desse modo, todo o espectro de energia dos sistemas foi deslocado de maneira a termos ϵ_{t_1} ("com defeito") = ϵ_{t_1} ("perfeito").

Quando efetuamos distorções no sistema, as alterações na estrutura eletrônica refletem-se também nos orbitais caracterizados como referência para a definição dos estados eletrônicos do aglomerado com defeito e assim a determinação da influência das distorções é melhor descrita fazendo-se comparações em escala absoluta.

3-3. MONOVACÂNCIA IDEAL: Si:V

Reportaremos neste item o resultado obtido anteriormente para a monovacância ideal^{58,89}, denotada por (16Si + V), com o intuito de facilitar e tornar mais clara a interpretação dos resultados das estruturas eletrônicas que apresentaremos neste capítulo, para as impurezas substitucionais isoladas.

A simulação deste defeito foi feita substituindo-se o átomo central do aglomerado (17Si) por uma esfera vazia. O potencial molecular inicial foi considerado o convergido para o aglomerado perfeito, supondo, como tentativa inicial, um potencial constante e igual ao da região II, no interior da esfera central. O cálculo foi então continuado, iterativamente, até a autoconsistência ter sido atingida. O valor do parâmetro de "exchange", neste caso, foi assumido ser o do átomo de silício, em todas as regiões.

Na Figura 3-2 mostramos os espectros de energia autoconsistentes para os aglomerados (17Si) e (16Si + V) que representam, respectivamente, o cristal puro de silício e a monovacância ideal. Podemos verificar que o defeito desloca um nível triplamente degenerado, de simetria t_2 , para a faixa proibida, ocupado por dois elétrons, e produz alterações na estrutura da faixa de valência, deslocando um nível não degenerado, de simetria a_1 , para as proximidades do topo. Isso pode ser interpretado em termos do modelo de hibridização sp^3 , pois a criação da vacância deixa quatro orbitais flutuantes (um em cada primeiro vizinho - átomo tipo 3) que, segundo a simetria T_d , se transformam em um orbital singlete a_1 e em um orbital triplete t_2 .

FIGURA 3-2. Espectros de energia autoconsistentes para os aglomerados (17Si) e (16Si+V) em simetria T_d . As linhas tracejadas de limitam a faixa proibida e a ocupação do nível de defeito é indicada pelo símbolo ".".

TABELA 3-1. Energias orbitais e distribuições de carga, normalizadas a um elétron, para as diversas regiões do aglomerado (16Si + V) e distribuição total de carga, em elétrons, em cada esfera atômica e na região interatômica.

Orbital (ocupação)	Energia (eV)	tipo 2 vacância	tipo 3 4 átomos	tipo 4 12 átomos	Região II
$a_1(2)$	-6,96	0,04	0,70	0,06	0,20
$a_1(2)$	-0,38	0,26	0,32	0,17	0,25
$e(4)$	-0,05	—	0,24	0,50	0,25
$t_1(6)$	-0,01	—	0,22	0,54	0,24
$t_2(6)$	-6,58	0,01	0,73	0,07	0,19
$t_2(6)$	-0,12	—	0,23	0,52	0,25
$t_2(2)$	+1,31	0,03	0,28	0,46	0,22
CARGA TOTAL		0,75	12,65	10,84	6,55

Na Tabela 3-1 apresentamos as energias orbitais e distribuições de carga, normalizadas a um elétron, nas diversas regiões do aglomerado (16Si + V). A carga total, em elétrons, em cada esfera atômica e na região interatômica também é dada.

Comparando as Tabelas 2-5 e 3-1 podemos verificar que a criação da vacância altera consideravelmente as concentrações de carga dos níveis a_1 e podemos dizer que o nível $1a_1$ do aglomerado "perfeito" passa a ser um nível ressonante no aglomerado (16Si+V) com energia 0,38 eV abaixo do topo da faixa de valência. Além disso, podemos dizer que o nível $2t_2$ que tinha uma concentração de carga de 25% no átomo central (tipo 2) e 32% nos átomos da primeira camada (tipo 3) do aglomerado (17Si) é o que foi mais afeta-

do, passando a se localizar na faixa proibida, com ocupação dois. Podemos verificar que os níveis com simetria e e t_1 quase não sofreram alterações.

A vacância de silício, experimentalmente, não é encontrada em simetria T_d , mas em simetria D_{2d} para o estado de carga positivo ($Si:V^+$) e C_{2v} para o estado de carga negativo ($Si:V^-$)⁹³. Um estudo de revisão sobre a monovacância em silício pode ser encontrado na literatura⁹⁴. Entretanto, é em sua configuração ideal que ela nos ajudará a analisar nossos resultados e, portanto, para dar um sentido de completeza, relatamos seu resultado neste item.

3-4. IMPUREZA ISOLADA DE HIDROGÊNIO

Pouco se sabe a respeito da natureza microscópica das impurezas de hidrogênio em silício cristalino. Não existem, até o momento, informações diretas da estrutura de defeitos relacionados com o hidrogênio. Ele é uma impureza que está sempre presente em semicondutores, mesmo em amostras altamente purificadas. Entretanto, a ausência de algum espectro de EPR ("Electron Paramagnetic Resonance")⁹⁵ e a existência de poucas e limitadas informações, dificulta o conhecimento da localização do centro de hidrogênio na rede cristalina dos semicondutores.

Uma determinação da localização do deutério em silício, relatada por Picraux e Vook⁹⁶, foi obtida pela introdução do deutério em uma amostra de silício cristalino por implantação de íons e conseqüente determinação da sua localização por tunelamento. Como

resultado, eles concluem que os átomos de deutério situam-se a, aproximadamente, $1,6 \text{ \AA}$ ao longo da direção [111] de um sítio de Si em sentido anti-ligante. Entretanto, eles argumentam também que a natureza do ambiente cristalino não pôde ser determinada e, portanto, possivelmente haja associação deste centro com defeitos, tais como vacâncias e silícios intersticiais, originados devido a danos causados na amostra pela implantação dos íons.

Um outro trabalho, publicado por Stein⁹⁷, sobre absorção no infravermelho combinada com estudos de tunelamento sugere que ou o deutério ou o hidrogênio está ligado a um átomo de silício, saturando um orbital flutuante, o qual é adjacente a um aglomerado de vacâncias.

Destes trabalhos podemos inferir que o hidrogênio, quando detectado, está sempre associado a defeitos inerentes à amostra cristalina estudada e, portanto, o conhecimento de sua localização na rede torna-se dúbio.

O muonium, que é um centro análogo ao hidrogênio, no qual o próton é substituído por um muon positivo (μ^+), pode ser considerado um isótopo leve do hidrogênio, pois tem uma massa que é da ordem de 1/9 da do próton e um momento magnético de, aproximadamente, 3,2 vezes o do próton. Estes dois átomos têm propriedades semelhantes no vácuo (ver Tabela 3-2) e portanto espera-se que tenham estruturas eletrônicas similares quando implantados nos sólidos.

O centro de muonium em semicondutores tem sido estudado através da técnica de μ SR ("Muon Spin Rotation")^{98,99}. Ela é, es-

TABELA 3-2. Comparação entre os átomos de hidrogênio e muonium no vácuo.

	hidrogênio	muonium
Massa (m_e)	1837,15	207,769
Massa eletrônica reduzida (m_e)	0,999456	0,995187
Raio do estado fundamental ($\text{\AA}$)	0,529465	0,531736
Energia do estado fundamental (eV)	-13,5984	-13,5403
Momento magnético nuclear	2,79278	8,89037
Frequência hiperfina (MHz)	1420,41	4463,30

sencialmente, um método de ressonância magnética de precessão livre. Quando implantados, os muons positivos capturam um elétron do meio e formam os átomos de muonium. Durante seu tempo de vida média ($\tau = 2,2 \mu\text{seg}$) o muon realiza um movimento de precessão em um campo efetivo, o qual é a soma do campo magnético aplicado e o campo hiperfino do elétron desemparelhado. Quando ele decai, um pósitron é emitido, preferencialmente ao longo da direção do spin do muon, e é detectado em um dos contadores de cintilação, localizados ao redor da amostra. O histograma temporal destes eventos, visto por tais detectores, contém as oscilações das frequências de precessão do muon no cristal e permite, assim, a determinação da interação hiperfina.

Os primeiros estudos da formação do muonium em Si e em Ge foram feitos por Feher et al¹⁰⁰ e subseqüentemente por Eisenshtein et al¹⁰¹. Estes trabalhos se referem a medidas da polarização residual do muon em função de um campo magnético longitudinal.

Para amostras altamente dopadas, ou para altas temperaturas, uma pequena depolarização é observada. Entretanto, para pequenas dopagens e baixas temperaturas uma quase completa depolarização é encontrada, indicando a formação do muonium.

Uma outra evidência da formação do muonium em Si, utilizando a mesma técnica experimental descrita acima, foi dada por Andrianov et al¹⁰² que encontraram para o raio do muonium o valor $(0,719 \pm 0,016) \text{ \AA}$.

Uma prova direta da formação do muonium em sólidos foi dada por Gurevich et al^{103,104} através da técnica experimental de μSR . Eles estudaram o centro de muonium em germânio, gelo e quartzo e encontraram que o desdobramento hiperfino desse átomo, em seu estado fundamental, nos dois últimos materiais, era muito próximo de seu valor no vácuo. Os autores compararam esses resultados com aqueles obtidos pela técnica de EPR para impurezas de hidrogênio nessas substâncias. Como os desdobramentos hiperfinos dos átomos de hidrogênio e muonium, nesses meios, eram coincidentes, eles concluíram que suas interações com a matéria são similares e, portanto, podem ser estudados por μSR tão bem quanto por EPR, ou seja, as informações sobre o centro de muonium em semicondutores podem ser aplicadas para explicar a estrutura das impurezas de hidrogênio nesses materiais.

Em 1973, Brewer et al¹⁰⁵ estudaram o muonium em silício, pela técnica de μSR , e compararam seu espectro com o obtido anteriormente para o quartzo, evidenciando duas diferenças entre eles. A primeira delas foi a existência de um centro de defeito similar

ao do quartzo, mas com um desdobramento hiperfino isotrópico da ordem da metade de seu valor no vácuo, de acordo com o resultado anterior de Andrianov et al¹⁰². A identificação deste centro de muonium em silício, assim como em outros semicondutores, é referida como muonium normal e designado por Mu.

A outra diferença foi o aparecimento de uma frequência de precessão do muon, inexistente no espectro de quartzo. Este centro é rotulado de muonium anômalo e designado por Mu^{*}.

Um estudo detalhado sobre o muonium anômalo em silício foi efetuado por Patterson et al¹⁰⁶, revelando uma interação hiperfina pequena e altamente anisotrópica, tendo uma simetria axial sobre um dos eixos [111] do cristal.

Os centros de Mu e Mu^{*} foram observados também em germânio¹⁰⁷ e diamante¹⁰⁸ e têm sido objeto de particular interesse, pois suas estruturas eletrônica e de configuração permanecem ainda um mistério.

Experiências especulativas sobre a dependência dos parâmetros hiperfinos com a temperatura, o campo aplicado e mecanismos de depolarização foram realizadas em silício¹⁰⁹⁻¹¹² e germânio¹¹¹⁻¹¹⁵. Delas, chegou-se a conclusão de que o centro de Mu em silício é altamente móvel e que o centro de Mu^{*} não se difunde e interage com os fonons da rede.

Pesquisas foram feitas para averiguar interações destes centros com defeitos de radiação na rede de Si¹¹⁶, mostrando modificações marcantes na dinâmica do Mu e praticamente nenhum efeito no Mu^{*}.

Observações acerca do comportamento de tunelamento do pó sitron emitido pelo decaimento do muon em Si-FZ (crescimento por fusão zonal) e em Si-CZ (crescido pela técnica Czochralski)¹¹⁷ com provam que os átomos de Mu em Si-CZ se difundem rapidamente e são armadilhados em sítios intersticiais tetraédricos, presumivelmente vizinhos a um oxigênio intersticial. Em Si-FZ, à temperatura ambiente, só existe a formação do Mu^* , sugerindo a existência de uma conversão do Mu para o Mu^* sendo este último, portanto, mais estável.

Dos dados observados, algumas estruturas de configuração são sugeridas, das quais a mais provável para o centro de muonium normal é em um sítio intersticial tetraédrico. Para o centro de muonium anômalo, devido principalmente à simetria axial [111] e ao pequeno valor do parâmetro hiperfino, os modelos são: (1) Sítio intersticial hexagonal; (2) Entre uma ligação covalente de dois silícios; (3) Perto de um interstício tetraédrico, mas com uma distorção trigonal; (4) Em um sítio vacante, mas com uma distorção trigonal; (5) Um muonium intersticial ligado a um silício intersticial.

O modelo (1), assim como o sítio do "deutério"⁹⁶, não são comprovados pelas observações de Patterson et al¹¹⁷. O modelo (2) é relativamente improvável porque o átomo de muonium não poderia participar também das duas ligações covalentes. Além do modelo (3), sobram os dois modelos relacionados com defeitos da rede, ou seja, ou o Mu^* está associado à uma vacância, ou é uma molécula intersticial Si-Mu.

Experiências realizadas por Blazey et al¹¹⁸ em semicondu

tores compostos III-V e I-VII evidenciam o modelo do muonium associado à monovacância. Eles analisaram, de uma maneira qualitativa, o muonium anômalo com o modelo do muonium substitucional. Desse modo, os orbitais moleculares seriam formados de uma combinação linear do orbital $1s$ do muonium com os quatro orbitais híbridos sp^3 dos primeiros vizinhos, dando origem a dois orbitais singletos e a um orbital triplete. A forte ligação entre os orbitais híbridos sp^3 e o orbital $1s$ resultaria em uma grande separação entre os dois singletos e o orbital triplete se localizaria entre eles, não apresentando nenhum caráter $1s$. A simetria $[111]$ do Mu^* faria com que o triplete se desdobrasse em um singlete e um duplete. O elétron desemparelhado ocuparia um orbital singlete, uma vez que não são observadas manifestações de efeitos Jahn-Teller¹¹⁹. A melhor configuração eletrônica para descrever o Mu^* consistiria de três elétrons, dois ocupando o singlete mais baixo e um o singlete intermediário. Isto implicaria que o Mu^* teria um estado de carga $+2$ nos cristais do grupo IV e $+1$ nos compostos III-V, com o muonium ocupando o sítio de um átomo do grupo V. Eles não explicam, entretanto, porque o centro seria positivamente carregado ou como o muonium substitucional seria formado.

Destacamos nas Tabelas 3-3 e 3-4 os resultados das medidas dos parâmetros hiperfinos para os centros de muonium normal e anômalo em Si, respectivamente.

Como mencionamos, existem ainda muitas questões sobre a localização dos centros de Mu e Mu^* em cristais e este fato tem sido um desafio para os pesquisadores. Desse modo, resolvemos cal

TABELA 3-3. Parâmetro hiperfino isotrópico (A) para o muonium normal em silício.

A (MHz)	Temperatura	A (Si)/A (Vac.)
—	77K	$0,45 \pm 0,02^a$
2006 ± 2^b	$\rightarrow 0K$	0,45

a) Referência 105

b) Referência 112

TABELA 3-4. Parâmetro hiperfino de contacto ($A_0 = 1/3(A_{||} + 2A_{\perp})$) para o muonium anômalo em silício.

A_s (MHz)	$ A_{ } $ (MHz)	$ A_{\perp} $ (MHz)	Temperatura	A_s (Si)/A (Vac.)
—	—	—	77K	$0,0205 \pm 0,0002^a$
—	$17,1 \pm 0,3^b$	$92,1 \pm 0,3^b$	30K	0,0150
$67,32 \pm 0,04^c$	$16,788 \pm 0,011^c$	$92,59 \pm 0,05^c$	$\rightarrow 0K$	0,0152
—	$16,758 \pm 0,014^d$	$92,604 \pm 0,005^d$	21,5K	0,0151

a) Referência 105

c) Referência 109

b) Referência 106

d) Referência 111

cular, dentro do formalismo de nosso modelo (detalhado no Capítulo 1), as estruturas eletrônicas da impureza de hidrogênio em silício em dois sítios distintos com o intuito de verificarmos a validade dos modelos microscópicos propostos. Assim, simulamos o centro de Mu^* através do cálculo da impureza substitucional de hidrogênio com deslocamentos desse átomo na direção [111]. O centro de Mu foi re

presentado pelo cálculo da impureza intersticial tetraédrica de hidrogênio. Os resultados e análises são relatados nos próximos sub-itens.

3-4.1 Impureza Substitucional: Si:H

A impureza substitucional isolada de hidrogênio, em configuração ideal, foi o primeiro passo para simularmos o centro de muonium anômalo em silício. O valor do parâmetro de "exchange" para o átomo de hidrogênio que utilizamos foi $\alpha = 0,97804^{45b}$ e para a região interatômica o valor $\alpha_{II} = 0,74225$.

Apresentamos na Figura 3-3 os espectros de energia auto-consistentes dos aglomerados (17Si), (16Si + H_g) e (16Si + V) e na Tabela 3-5 as energias orbitais e distribuições de carga, normalizadas a um elétron, nas diversas regiões do aglomerado (16Si + H_g). A carga total, em elétrons, em cada esfera atômica e na região interatômica também é mostrada.

Analisando as distribuições de carga dos três aglomerados (Tabelas 2-5, 3-1 e 3-5) podemos inferir que o hidrogênio se liga aos átomos de silício da primeira camada (tipo 3), recompondo o nível ressonante a_1 da monovacância ideal, tornando-o um nível do cristal perfeito e deixa três elétrons no nível de simetria t_2 localizado na faixa proibida, que é essencialmente um nível do tipo vacância. Um nível de simetria a_1 , desocupado, também aparece na faixa proibida, como uma perturbação causada no nível que define o fundo da banda de condução do aglomerado perfeito.

Podemos interpretar, então, que o estado 1s do hidrogê-

FIGURA 3-3. Espectros de energia autoconsistentes para os aglomerados (17Si), (16Si + H₈) e (16Si + V). As linhas tracejadas delimitam a faixa proibida e a ocupação dos níveis, nesta região, é indicada pelo símbolo ".". As setas mostram a equivalência entre os níveis de energia.

TABELA 3-5. Energias orbitais e distribuições de carga, normalizadas a um elétron, nas diversas regiões do aglomerado ($16\text{Si} + \text{H}_6$) e distribuição total de carga, em elétrons, em cada esfera atômica e na região interatômica.

Orbital (ocupação)	Energia (eV)	tipo 2 hidrogênio	tipo 3 4 átomos	tipo 4 12 átomos	Região II
$a_1(2)$	-8,44	0,50	0,32	0,02	0,16
$a_1(2)$	-5,30	0,34	0,44	0,07	0,14
$a_1(0)$	+1,73	0,03	0,13	0,63	0,21
$e(4)$	-0,05	—	0,23	0,52	0,25
$t_1(6)$	-0,01	—	0,22	0,54	0,24
$t_2(6)$	-6,62	0,01	0,73	0,07	0,19
$t_2(6)$	-0,13	—	0,23	0,51	0,26
$t_2(3)$	+1,18	—	0,30	0,42	0,23
CARGA TOTAL		1,90	12,62	10,85	6,39

nio interage fortemente com o orbital ressonante a_1 da vacância, reparando a quebra dos orbitais flutuantes de simetria a_1 . Este estado também fornece o elétron extra, o qual é acomodado pelo orbital t_2 da vacância, localizado na faixa proibida do aglomerado.

A estrutura eletrônica da impureza substitucional de hidrogênio em silício, em configuração ideal, já havia sido calculada anteriormente por Bernholc et al.¹⁸ e por DeLeo et al.^{52a}.

Os resultados de Bernholc et al.¹⁸ foram obtidos utilizando um método baseado em cálculos de estrutura de faixas com função de Green. Eles encontraram um estado triplamente degenerado na faixa proibida, com ocupação três e uma pequena modificação nas densi

dades de carga dos estados a_1 da banda de valência do silício. Eles interpretaram seus resultados em termos de um modelo para impurezas substitucionais do grupo I em silício. De acordo com esse modelo, os estados de valência s tendem a recompor as ligações flu tuantes de simetria a_1 associadas com a vacância da rede. A falta de elétrons de valência p nas impurezas do grupo I faz com que o orbital t_2 da vacância permaneça inalterado. Portanto, com exceção do orbital a_1 , desocupado, localizado na faixa proibida, seus resultados são semelhantes aos nossos.

DeLeo et al.^{52a} utilizaram o modelo de aglomerado molecular dentro do formalismo do método do Espalhamento Múltiplo- $X\alpha$, só que trataram os orbitais de superfície com saturação por átomos de hidrogênio. Este cálculo foi feito usando um aglomerado com simetria pontual T_d e constituído pela impureza de hidrogênio, quatro átomos de silício e doze átomos de hidrogênio saturadores. Seus resultados são coincidentes com os nossos e foram interpretados através do modelo do campo ligante. Assim, a estrutura eletrônica da impureza de hidrogênio substitucional foi apresentada como uma interação entre os orbitais da vacância de silício e os orbitais atômicos do hidrogênio. Dentro desse modelo os orbitais atômicos $2s$ e $2p$ desempenham um pequeno papel na alteração da estrutura eletrônica da vacância na qual a impureza foi inserida. Entretanto, o estado $1s$ do hidrogênio interage fortemente com o estado a_1 ressonante da vacância, empurrando o estado ligante, resultante, para baixo, na banda de valência, e o antiligante para perto ou dentro da banda de condução, como esquematizado na Figura 3-4.

FIGURA 3-4. Modelo do campo ligante, proposto por Deleo et al.^{52a}, para a estrutura eletrônica do hidrogênio substitucional em silício, em termos de interações entre os orbitais da vacância de silício e os orbitais atômicos do hidrogênio.

A configuração t_2^3 encontrada por nós, e por estes autores, possibilita a formação dos estados globais $^3A_2 + ^2E + ^2T_1 + ^2T_2$ com spin 1 ou 1/2. Como o centro de muonium anômalo, o qual tentamos simular, apresenta experimentalmente um spin 1/2, então qualquer situação que apresente este spin possibilita a ocorrência de distorções Jahn-Teller¹¹⁹. Este fato poderia explicar a razão de este centro ser encontrado com uma simetria axial em uma das direções [111]. Do mesmo modo, o pequeno valor do desdobramento hiperfino também poderia ser explicado, pois o nível de defeito encontrado possui características de um nível de vacância, ou seja, sua

distribuição de carga está concentrada totalmente nos átomos de si lício e não no átomo de impureza, sendo um nível bastante delocali zado.

Assim, ao pensarmos em deslocar o átomo de hidrogênio pa ra fora do centro, na direção [111] do aglomerado, aproximando-o de um dos átomos de Si, que é um dos modos normais de vibração per mitidos, devemos lembrar que algumas operações de simetria do gru po pontual são perdidas, passando ao grupo pontual C_{3v} , o qual pos sui a seguinte correspondência com o grupo T_d :

T_d		C_{3v}
a_1	→	a_1
a_2	→	a_2
e	→	e
t_1	→	$a_2 + e$
t_2	→	$a_1 + e$

Desse modo, a quebra da degenerescência dos níveis de e- nergia encontrados na faixa proibida, ocasionada pela distorção tri gonial, levaria este centro a três configurações possíveis, esquema tizadas na Figura 3-5.

Na configuração eletrônica (a) o nível t_2 desdobrar-se- ia em um orbital e , duplamente degenerado, e em um orbital não de generado a_1 , com e abaixo de a_1 . Este centro apresentaria spin $1/2$, mas não seria estável quanto a distorções Jahn-Teller. Portan to, se este fosse o caso, ele só explicaria o centro de muonium a- nômalo em estado de carga duas vezes negativo.

Na configuração eletrônica (b) o nível t_2 daria origem aos orbitais a_1 e e , com a_1 abaixo de e e o orbital não degenerado a_1 de T_d teria sua energia abaixada em C_{3v} , de maneira a cruzar com o nível e . Este caso representaria muito bem o centro de muonium anômalo, tanto pelo valor do spin quanto pela simetria.

Na configuração eletrônica (c) o nível t_2 dividir-se-ia do mesmo modo que no caso (b), mas não haveria o cruzamento dos níveis e e a_1 . Este centro, da mesma maneira que no caso (a), seria instável e só poderia explicar o centro de muonium anômalo em estado de carga duas vezes positivo.

FIGURA 3-5.

Com estes fatos em mente, resolvemos realizar esta distorção para averiguarmos se alguma dessas configurações seria um bom modelo microscópico para o centro de Mu^* .

Para efetuarmos uma distorção trigonal no aglomerado ($16Si + H_s$) deslocamos o átomo de hidrogênio (tipo 2) na direção de um átomo de silício da primeira camada (tipo 3). Com isso, a simetria pontual do aglomerado passou a ser C_{3v} e as camadas de equi

TABELA 3-6. Parâmetros de distorção e modificações geométricas efetuadas no átomo central do aglomerado de 17 átomos.

Magnitude de distorção δ (u.a.)	Distância entre Hidrogênio e Silício (tipo 3) (u.a.)	Raio do átomo de Hidrogênio (u.a.)	Posição do átomo de Hidrogênio (u.a.)		
			x	y	z
0,333	4,110	1,888	0,1924	0,1924	0,1924
0,666	3,777	1,555	0,3848	0,3848	0,3848
0,888	3,555	1,333	0,5131	0,5131	0,5131
1,111	3,333	1,111	0,6413	0,6413	0,6413
1,333	3,110	0,888	0,7696	0,7696	0,7696

mente não foi necessária a realização da transferência dos elétrons de superfície para a esfera de Watson.

A variação dos níveis situados na faixa proibida como função da magnitude de distorção é apresentada na Figura 3-7, onde a comparação entre os sistemas em configurações ideal e distorcida foi feita em termos absolutos, sem o estabelecimento de um nível de referência.

A localização dos níveis encontrados na faixa proibida, assim como as distribuições de carga, normalizadas a um elétron, nas diversas regiões dos aglomerados com defeito, em configuração distorcida, são detalhadas na Tabela 3-7. As comparações das concentrações de carga entre os sistemas com e sem distorção podem ser feitas se somarmos as contribuições dos átomos de tipos 3 e 4 e dos átomos de tipos 5, 6 e 7 de C_{3v} e relacioná-los, respectivamente, com os átomos de tipos 3 e 4 de T_d (Tabela 3-5).

FIGURA 3-7. Variação dos níveis de energia situados na faixa proibida do aglomerado utilizado na simulação da impureza de hidrogênio em silício, como função da magnitude de distorção δ , em estado de carga neutro.

Dessa análise podemos concluir que as distribuições de carga nos níveis de energia ocupados, localizados na faixa proibida, praticamente não são alterados com relação às distorções, continuando com nenhuma concentração no átomo de hidrogênio, a partir de $\delta = 0,666$ u.a..

Nossos resultados apresentam a configuração eletrônica relatada na possibilidade (c) da Figura 3-5, qualquer que seja a magnitude de distorção e, portanto, como havíamos salientado ante-

TABELA 3-7. Energias orbitais e distribuições de carga, normalizadas a um elétron, para as diversas regiões do aglomerado com impureza de hidrogênio, em diversas configurações de distorção, associadas aos níveis situados na faixa proibida.

Orbital (ocupação)	δ (u.a.)	Energia (eV)	Tipo 2 Hidrogênio	Tipo 3 1 átomo	Tipo 3 3 átomos	Tipo 4 3 átomos	Tipo 5 3 átomos	Tipo 6 6 átomos	Tipo 7 3 átomos	Região II
$a_1(2)$	0,333	1,25	0,02	0,12	0,16	0,16	0,16	0,19	0,12	0,23
e (1)		1,30	0,01	—	0,26	—	—	0,34	0,16	0,23
$a_1(0)$		1,66	0,03	0,10	0,04	0,36	0,36	0,17	0,08	0,21
$a_1(2)$	0,666	1,16	—	0,08	0,20	0,13	0,13	0,22	0,13	0,24
e (1)		1,32	—	—	0,25	—	—	0,35	0,17	0,23
$a_1(0)$		1,57	0,04	0,08	0,03	0,45	0,45	0,11	0,07	0,21
$a_1(2)$	0,888	1,12	—	0,05	0,23	0,10	0,10	0,17	0,14	0,24
e (1)		1,31	—	—	0,25	—	—	0,34	0,17	0,23
$a_1(0)$		1,53	0,04	0,07	0,02	0,53	0,53	0,07	0,05	0,21
$a_1(2)$	1,111	1,04	—	0,02	0,25	0,06	0,06	0,27	0,15	0,25
e (1)		1,24	—	—	0,26	—	—	0,34	0,16	0,23
$a_1(0)$		1,48	0,04	0,07	0,01	0,59	0,59	0,04	0,03	0,22
$a_1(2)$	1,333	0,89	—	0,01	0,28	0,02	0,02	0,28	0,16	0,25
e (1)		1,11	—	—	0,27	—	—	0,33	0,16	0,23
$a_1(0)$		1,60	0,03	0,09	0,01	0,61	0,61	0,02	0,02	0,23

riormente, o centro relacionando esta impureza com a vacância da rede só poderia representar um modelo microscópico para o muonium anômalo se o estado de carga do sistema fosse duas vezes positivo, explicando, dessa maneira, as evidências experimentais com respeito ao spin ($S = 1/2$) do centro e à simetria observada, já que em seu estado de carga neutro haveria um orbital e parcialmente ocupado, o que indicaria a possibilidade de uma nova distorção e a simetria seria mais baixa do que a trigonal.

Na Figura 3-8 apresentamos a variação dos níveis de energia na faixa proibida do aglomerado utilizado na simulação da impureza de hidrogênio em silício, como função da magnitude de distorção δ , em estado de carga duas vezes positivo. As linhas contínuas estão relacionadas com os níveis de spin "up" e as tracejadas com os níveis de spin "down". Novamente, a comparação entre os sistemas em configuração ideal e distorcida foi feita em termos absolutos, sem o estabelecimento de um nível de referência.

A localização dos níveis encontrados na faixa proibida ou na faixa de condução, assim como as distribuições de carga, normalizadas a um elétron, nas diversas regiões dos aglomerados com defeito em configuração distorcida, são mostradas na Tabela 3-8.

Podemos ver, dessa tabela, que o nível a_1 ocupado não possui concentração de carga no átomo de impureza, explicando, assim, a pequena interação hiperfina observada para o centro de muonium anômalo.

Calculamos, a partir destes resultados das estruturas eletrônicas dos aglomerados em configurações distorcidas, a redução

FIGURA 3-8. Variação dos níveis de energia situados na faixa proibida do aglomerado utilizado na simulação da impureza de hidrogênio em silício, como função da magnitude de distorção δ , em estado de carga duas vezes positivo. As linhas contínuas estão relacionadas com os níveis de spin "up" e as tracejadas com os níveis de spin "down".

na densidade de spin do hidrogênio, a qual é dada por:

$$\frac{A(\text{Si})}{A(\text{Vac.})} = \frac{|\psi_{\text{Si}}(0)|^2}{|\psi_{\text{Vac.}}(0)|^2} = \pi |\psi_{\text{Si}}(0)|^2$$

onde $|\psi_{\text{Si}}(0)|^2$ é a densidade de spin do hidrogênio em silício e $\psi_{\text{Vac.}}(0)$ é a amplitude da função de onda do elétron 1s do átomo de hidrogênio no vácuo. As reduções encontradas estão mostradas na Tabela 3-9.

TABELA 3-8. Energias orbitais e distribuições de carga, normalizadas a um elétron, para as diversas regiões do aglomerado com impureza de hidrogênio, em diversas configurações de distorção, associadas aos níveis situados na faixa proibida. i) Orbitais com spin "up"; ii) Orbitais com spin "down".

Orbital (ocupação)	δ (u.a.)	Energia (ev)	Tipo 2 Hidrogênio	Tipo 3 átomo	Tipo 4 3 átomos	Tipo 5 3 átomos	Tipo 6 6 átomos	Tipo 7 3 átomos	Região II
$a_1(1)$		1,22	0,02	0,12	0,19	0,01	0,02	0,01	0,23
$e(0)$	0,333	1,25	0,01	—	0,29	—	0,33	0,14	0,22
$a_1(0)$		1,71	0,04	0,14	0,03	0,37	0,15	0,07	0,21
$a_1(1)$		1,12	0,01	0,05	0,24	0,05	0,26	0,15	0,23
$e(0)$	0,666	1,24	—	—	0,28	—	0,34	0,16	0,22
$a_1(0)$		1,71	0,04	0,12	0,01	0,51	0,07	0,04	0,21
$a_1(1)$		1,01	—	0,03	0,27	0,02	0,28	0,16	0,23
$e(0)$	0,888	1,14	—	—	0,29	—	0,33	0,16	0,22
$a_1(0)$		1,84	0,04	0,10	0,01	0,57	0,04	0,02	0,21
$a_1(1)$		0,85	—	0,02	0,29	0,01	0,28	0,16	0,24
$e(0)$	1,111	1,00	—	—	0,30	—	0,32	0,15	0,22
$a_1(0)$		2,07	0,03	0,07	0,04	0,57	0,04	0,02	0,23
$a_1(1)$		0,63	—	0,02	0,31	0,01	0,27	0,16	0,24
$e(0)$	1,333	0,80	—	—	0,31	—	0,32	0,15	0,23
$a_1(0)$		2,23	0,01	0,04	0,20	0,30	0,14	0,06	0,26

ii)

Orbital (ocupação)	δ (u.a.)	Energia (eV)	Tipo 2 Hidrogênio	Tipo 3 átomo	Tipo 4 átomos	Tipo 5 átomos	Tipo 6 átomos	Tipo 7 átomos	Região II
$a_1(0)$		1,39	0,02	0,10	0,20	0,11	0,21	0,14	0,23
$e(0)$	0,333	1,40	0,01	—	0,30	—	0,32	0,15	0,23
$a_1(0)$		1,88	0,03	0,13	0,03	0,39	0,14	0,06	0,21
$a_1(0)$		1,29	0,01	0,06	0,24	0,07	0,24	0,15	0,23
$e(0)$	0,666	1,41	—	—	0,29	—	0,33	0,16	0,23
$a_1(0)$		1,83	0,04	0,11	0,02	0,49	0,08	0,05	0,21
$a_1(0)$		1,20	—	0,03	0,27	0,03	0,26	0,16	0,24
$e(0)$	0,888	1,34	—	—	0,29	—	0,32	0,16	0,23
$a_1(0)$		1,91	0,04	0,09	0,01	0,57	0,05	0,03	0,21
$a_1(0)$		1,04	—	0,02	0,30	0,01	0,27	0,16	0,24
$e(0)$	1,111	1,20	—	—	0,30	—	0,32	0,15	0,23
$a_1(0)$		2,13	0,03	0,07	0,02	0,59	0,04	0,02	0,22
$a_1(0)$		0,83	—	0,02	0,31	0,01	0,26	0,16	0,24
$e(0)$	1,333	1,00	—	—	0,31	—	0,31	0,15	0,23
$a_1(0)$		2,34	0,01	0,05	0,12	0,42	0,09	0,04	0,25

TABELA 3-9. Redução no parâmetro hiperfino de contacto para as várias magnitudes de distorção, para os aglomerados em estado de carga duas vezes positivo.

Magnitude de distorção δ (u.a.)	Distância Si-H ($\text{\AA}$)	A(Si)/A(Vac.)
0,333	2,18	0,0036
0,666	2,00	0,0022
0,888	1,88	0,0016
1,111	1,76	0,0100
1,333	1,65	0,0408

Analisando esta tabela podemos ver que os valores das reduções nos parâmetros hiperfinos da impureza de hidrogênio variam bastante com a magnitude de distorção e que a configuração geométrica em que a distância Si-H esteja ao redor de $1,76 \text{ \AA}$ deve ser a que melhor represente este centro. Para confirmar isto, distorções refinadas perto deste valor foram efetuadas e estão mostradas na Tabela 3-10.

Comparando estes resultados com os valores experimentais, dados na Tabela 3-4, podemos inferir que as distorções cujos valores de δ são da ordem de 1,2 u.a. reproduzem muito bem os resultados experimentais. Portanto a distância Si-H da ordem de $1,73 \text{ \AA}$, ou seja, um deslocamento de $0,62 \text{ \AA}$ do átomo de hidrogênio, do centro para o silício da primeira camada de equivalência na direção [111], esquematizada na Figura 3-6, é aquela que melhor coincide com os resultados experimentais. Esta distância difere da distância Si-H molecular ($1,52 \text{ \AA}^{120}$), como era de se esperar, devido

TABELA 3-10. Reduções na densidade de spin do hidrogênio para três magnitudes de distorção, para os aglomerados $(16\text{Si} + \text{H})^{2+}$.

Magnitude de distorção δ (u.a.)	Distância Si-H ($\text{\AA}$)	$A(\text{Si})/A(\text{Vac.})$
1,172	1,73	0,0178
1,197	1,72	0,0203
1,242	1,69	0,0252

à competição dos outros átomos que rodeiam o hidrogênio e à interação entre a rede e a impureza.

Podemos sugerir, também, que a ionização deste centro deve ser energeticamente mais favorável do que uma nova distorção, pois ele é encontrado nesta simetria.

Assim, como nossos cálculos apresentam uma ótima concordância com os dados experimentais, propomos que o modelo microscópico para explicar o centro de muonium anômalo em silício seja aquele que associa o átomo de impureza com a vacância da rede, apresentando simetria axial na direção $[111]$, com o valor da distância de ligação Si-H ao redor de $1,73 \text{ \AA}$, spin efetivo $S = 1/2$ e estado de carga duas vezes positivo.

3-4.2 Impureza Intersticial: Si:H_i

Antes de apresentarmos nossos resultados para o cálculo da impureza intersticial isolada de hidrogênio em silício, faremos um breve relato sobre alguns cálculos efetuados neste contexto.

Wang e Kittel¹²¹, em 1973, aplicaram o modelo da cavidade para determinar a redução na densidade de spin do muonium em silício e germânio. Apesar da simplicidade do modelo, eles encontraram resultados razoáveis. Eles também investigaram os efeitos da dependência radial da massa efetiva e/ou da constante dielétrica, concluindo que as estimativas mais realísticas para as reduções na densidade de spin do hidrogênio, através de seu modelo da cavidade generalizado, foram 0,43 para o silício e 0,46 para o germânio. Os cálculos de Coker et al¹²² utilizando a THE autoconsistente e aglomerados de trinta átomos de Si ou Ge e um átomo de H resultaram em reduções de 0,74 e 0,64 para as matrizes de silício e germânio, respectivamente, mostrando uma tendência invertida quando comparada com a experiência. Singh et al^{40,123} também utilizaram a THE para calcular a impureza de hidrogênio isolada em silício e mostraram que o sítio mais estável é o interstício tetraédrico. Pickett et al¹²⁴ utilizaram um método de pseudopotencial autoconsistente para estudar a estrutura eletrônica da impureza intersticial isolada de hidrogênio em germânio. Eles encontraram um estado doador profundo a aproximadamente 6 eV abaixo do máximo da banda de valência, relacionado com o estado 1s do hidrogênio. Eles examinaram seus resultados da densidade de carga e sugeriram a existência de uma pequena tendência do hidrogênio em se ligar aos átomos de

germânio vizinhos. Eles concluíram que, apesar de as experiências de μ SR sugerirem que o centro apresenta um estado doador profundo para o muonium, o hidrogênio deve migrar para regiões onde existam impurezas ou defeitos, formando complexos ou moléculas de hidrogênio, ao invés de permanecer uma impureza intersticial isolada, em germânio.

Manninen e Meier¹²⁵ desenvolveram um modelo autoconsistente para calcular a estrutura eletrônica de impurezas profundas em semicondutores, baseado no formalismo do funcional de densidade e descrevendo a rede pela função dielétrica e por um pseudopotencial que leva em conta a massa efetiva. Eles calcularam, dentro deste modelo, as densidades de spin do muon nas redes de germânio, silício e diamante, as quais indicam a importância do movimento de ponto zero do muon.

Corbett et al⁴⁴ calcularam os potenciais do hidrogênio atômico e molecular na rede de silício pelo método MNDO e concluíram que a posição estável da impureza isolada de hidrogênio não era no sítio intersticial tetraédrico.

Sahoo et al¹²⁶ utilizaram o procedimento de Hartree-Fock não restrito, autoconsistente, para investigar a estrutura eletrônica e a interação hiperfina para o centro de muonium normal em diamante. Eles encontraram um centro paramagnético com spin $S = 1/2$, localizado acima da faixa de valência a uma distância que corresponde a 20% da largura da faixa proibida. Seus resultados para a energia total mostram um mínimo no sítio tetraédrico e um máximo no sítio hexagonal. Eles observaram, também, que o movimento

de ponto zero é muito importante e deve ser levado em conta no cálculo da redução da constante hiperfina.

Mainwood e Stoneham^{37b} calcularam, com um método CNDO autoconsistente, as superfícies de energia total para o hidrogênio presente intersticialmente como H^+ , H^0 e H_2 em silício e diamante cristalinos. Eles mostraram que o hidrogênio atômico é a forma mais estável em diamante, na ausência de impurezas, e que o hidrogênio molecular é a forma mais estável em silício.

A estrutura eletrônica, com polarização de spin, para o muon em um sítio intersticial tetraédrico em silício, foi calculada por Katayama-Yoshida e Shindo²⁸, usando o formalismo do funcional de densidade de spin local e o método de funções de Green com a aproximação LCAO. Eles encontraram, para os estados com spin "up", um nível a_1 abaixo da banda de valência e um nível a_1 na faixa proibida. A redução na constante de acoplamento hiperfino foi calculada e o valor 0,406 encontrado está em muito bom acordo com as experiências, sem que eles tivessem assumido movimentos de ponto zero.

Uma vez expostos os principais fatos relacionados com modelos teóricos para impurezas de hidrogênio em semicondutores IV, passemos aos nossos resultados.

Calculamos a estrutura eletrônica da impureza isolada intersticial de hidrogênio em silício, para simularmos o centro de muonium normal. O valor do parâmetro de "exchange" utilizado para o átomo de hidrogênio foi $\alpha = 0,97804$ ^{45b} e para a região interatômica o valor foi $\alpha = 0,73679$.

Apresentamos na Figura 3-9 os espectros de energia auto-consistentes para os aglomerados $(26\text{Si})_1$ e $(26\text{Si} + \text{H}_1)$, em três configurações eletrônicas, (a), (b) e (c), com polarização de spin, os quais simulam as estruturas eletrônicas do cristal de silício e do sistema Si:H_1 . Mostramos, também, entre parênteses, os valores das porcentagens de carga, normalizadas a um elétron, dentro da esfera atômica de hidrogênio. A ocupação dos níveis é indicada pelos símbolos: "." elétron e "o" buraco. Apresentamos nas Tabelas 3-11, 3-12 e 3-13 as energias orbitais e as distribuições de carga, normalizadas a um elétron, nas diversas regiões dos aglomerados $(26\text{Si} + \text{H}_1)$ para as configurações (a), (b) e (c), respectivamente. As cargas totais, em elétrons, também são mostradas. O raio para a esfera de hidrogênio, nos três cálculos, é o mesmo que aquele utilizado para as esferas de Si (2,222 u.a.).

A configuração (a) foi obtida populando-se os níveis em ordem crescente de energia. Ao analisarmos este espectro notamos, inicialmente, que um nível triplamente degenerado, com simetria t_2 , ocupado com cinco elétrons, é encontrado na faixa de valência, próximo ao seu topo. Esta configuração (t_2^5) origina a formação do estado global 2T_2 com spin $S = 1/2$ possibilitando a ocorrência de distorções Jahn-Teller¹¹⁹. Este fato contradiz o modelo microscópico para o centro de muonium normal, mas esta configuração não pode ser excluída, uma vez que o fator de desdobramento Zeeman g nunca foi medido. A outra característica importante deste espectro é a presença de dois níveis de simetria a_1 ; um situado abaixo do fundo da faixa de valência do aglomerado e o outro situa-

FIGURA 3-9. Espectros de energia autoconsistentes para os aglomerados $(26Si)_L$ e $(26Si+H_I)$, em três configurações eletrônicas, com polarização de spin. A ocupação dos níveis é indicada pelos símbolos: "•" elétron e "o" buraco. As linhas tracejadas delimitam a faixa proibida. Entre parênteses são dadas as distribuições de carga, normalizadas a um elétron, dentro da esfera atômica de hidrogênio.

do na faixa de valência, ambos com grande concentração de carga na esfera de hidrogênio. Podemos dizer, também, que todos os outros níveis quase não sofrem alterações com a introdução da impureza, comparando as Tabelas 3-11 e 2-6.

Com estes fatos em mente, resolvemos remover um elétron do nível a_1 , com maior concentração de carga na esfera de hidrogênio, para simularmos a configuração $1s$ do hidrogênio atômico, transferindo-o para o nível t_2 que estava parcialmente ocupado. Esta situação está apresentada na configuração (b) da Figura 3-9. Nossos resultados indicam que há uma diminuição na concentração de carga na esfera de hidrogênio, para este nível, enquanto que para o nível a_1 hiperprofundo há um aumento. Isto sugere que este último nível deve estar associado ao átomo de hidrogênio, podendo simular melhor sua configuração atômica. Assim, removemos um elétron dele e o transferimos para o outro nível a_1 . Esta nova situação está apresentada na Figura 3-9(c). As distribuições de carga para o aglomerado ($26Si + H_1$), nesta última configuração (Tabela 3-13), indicam a existência de uma pequena interação da impureza com os átomos de Si primeiros vizinhos (tipos 2 e 3). A carga total de $1,87e$ encontrada na esfera de hidrogênio, cujo valor é maior do que esperávamos, pode ser explicada pelo tamanho superestimado de seu raio ($2,222$ u.a.).

Investigamos, através dos valores das energias totais dos aglomerados, qual configuração eletrônica seria mais estável. A situação (b) apresentou uma energia total da ordem de 6 eV maior que as outras duas configurações. Estas últimas diferem entre si de

TABELA 3-11. Energias orbitais e distribuições de carga, normalizadas a um elétron, para as diversas regiões do aglomerado ($26\text{Si} + \text{H}_i$) e distribuição total de carga, em elétrons, nas esferas atômicas e na região interatômica - configuração (a). i) Orbitais com spin "up"; ii) Orbitais com spin "down".

i)

Orbital (ocupação)	Energia (eV)	Tipo 2 4 átomos	Tipo 3 6 átomos	Tipo 4 4 átomos	Tipo 5 12 átomos	Tipo 6 Hidrogênio	Região II
$a_1(1)$	-11,66	0,27	0,20	—	—	0,35	0,18
$a_1(1)$	-7,99	0,12	0,25	0,01	0,02	0,49	0,12
$a_1(1)$	-4,72	0,39	0,33	0,03	0,07	0,02	0,16
$a_1(1)$	-0,62	0,19	0,17	0,19	0,16	0,06	0,23
$a_1(0)$	+1,23	0,06	0,07	0,19	0,46	0,01	0,22
$e(2)$	-7,95	0,06	0,72	—	0,04	—	0,19
$e(2)$	-0,75	0,14	0,30	—	0,32	—	0,23
$t_1(3)$	-1,28	0,31	0,35	—	0,10	—	0,25
$t_1(3)$	-0,67	0,06	0,26	—	0,44	—	0,23
$t_2(3)$	-9,48	0,41	0,37	0,01	0,01	0,01	0,20
$t_2(3)$	-6,48	0,35	0,42	0,01	0,04	—	0,18
$t_2(3)$	-1,46	0,19	0,27	0,05	0,21	0,03	0,26
$t_2(3)$	-0,97	0,10	0,20	0,07	0,37	0,01	0,25
$t_2(3)$	-0,25	0,26	0,16	0,18	0,17	0,01	0,22
CARGA TOTAL		13,14	13,01	10,53	10,81	2,21	6,24

ii)

Orbital (ocupação)	Energia (eV)	Tipo 2 4 átomos	Tipo 3 6 átomos	Tipo 4 4 átomos	Tipo 5 12 átomos	Tipo 6 Hidrogênio	Região II
$a_1(1)$	-11,59	0,27	0,20	—	—	0,36	0,18
$a_1(1)$	-7,95	0,10	0,26	0,01	0,02	0,48	0,12
$a_1(1)$	-4,62	0,39	0,33	0,03	0,07	0,02	0,16
$a_1(1)$	-0,49	0,19	0,17	0,17	0,18	0,06	0,23
$a_1(0)$	+1,34	0,07	0,07	0,18	0,46	0,01	0,22
$e(2)$	-7,91	0,06	0,72	—	0,04	—	0,19
$e(2)$	-0,69	0,14	0,30	—	0,33	—	0,23
$t_1(3)$	-1,20	0,31	0,35	—	0,10	—	0,25
$t_1(3)$	-0,62	0,08	0,27	—	0,43	—	0,23
$t_2(3)$	-9,39	0,40	0,38	0,01	0,01	0,01	0,20
$t_2(3)$	-6,39	0,36	0,41	0,01	0,04	—	0,18
$t_2(3)$	-1,38	0,18	0,28	0,04	0,23	0,02	0,26
$t_2(3)$	-0,89	0,09	0,21	0,06	0,39	0,01	0,24
$t_2(2)$	-0,11	0,29	0,15	0,19	0,14	0,01	0,22
CARGA TOTAL		13,14	13,01	10,53	10,81	2,21	6,02

TABELA 3-12. Energias orbitais e distribuições de carga, normalizadas a um elétron, para as diversas regiões do aglomerado ($26\text{Si} + \text{H}_2$) e distribuição total de carga, em elétrons, nas esferas atômicas e na região interatômica - configuração (b). i) Orbitais com spin "up"; ii) Orbitais com spin "down".

i)

Orbital (ocupação)	Energia (eV)	Tipo 2 4 átomos	Tipo 3 6 átomos	Tipo 4 4 átomos	Tipo 5 12 átomos	Tipo 6 Hidrogênio	Região II
$a_1(1)$	-13,67	0,10	0,05	—	—	0,75	0,11
$a_1(1)$	-9,44	0,28	0,38	0,01	0,01	0,16	0,16
$a_1(1)$	-4,80	0,37	0,37	0,03	0,07	0,01	0,16
$a_1(1)$	-0,80	0,24	0,18	0,17	0,14	0,04	0,24
$a_1(0)$	+1,30	0,06	0,07	0,14	0,50	0,01	0,22
$e(2)$	-8,06	0,06	0,72	—	0,04	—	0,19
$e(2)$	-0,77	0,14	0,32	—	0,31	—	0,23
$t_1(3)$	-1,32	0,31	0,36	—	0,08	—	0,25
$t_1(3)$	-0,67	0,06	0,27	—	0,44	—	0,23
$t_2(3)$	-9,56	0,39	0,38	—	0,01	0,02	0,20
$t_2(3)$	-6,53	0,36	0,42	0,01	0,03	—	0,18
$t_2(3)$	-1,55	0,20	0,28	0,04	0,18	0,04	0,26
$t_2(3)$	-0,97	0,09	0,22	0,05	0,38	0,01	0,25
$t_2(3)$	-0,20	0,28	0,16	0,16	0,16	0,01	0,22
CARGA TOTAL		13,17	13,02	10,53	10,81	1,98	6,21

ii)

Orbital (ocupação)	Energia (eV)	Tipo 2 4 átomos	Tipo 3 6 átomos	Tipo 4 4 átomos	Tipo 5 12 átomos	Tipo 6 Hidrogênio	Região II
$a_1(1)$	-12,10	0,21	0,14	—	—	0,48	0,16
$a_1(0)$	-8,47	0,17	0,30	0,01	0,02	0,38	0,13
$a_1(1)$	-4,65	0,38	0,34	0,03	0,07	0,01	0,16
$a_1(1)$	-0,58	0,20	0,17	0,17	0,17	0,05	0,23
$a_1(0)$	+1,30	0,07	0,07	0,17	0,46	0,01	0,22
$e(2)$	-7,92	0,06	0,72	—	0,04	—	0,19
$e(2)$	-0,71	0,14	0,30	—	0,33	—	0,23
$t_1(3)$	-1,21	0,29	0,35	—	0,11	—	0,25
$t_1(3)$	-0,64	0,08	0,27	—	0,42	—	0,23
$t_2(3)$	-9,41	0,40	0,38	—	0,01	0,02	0,20
$t_2(3)$	-6,40	0,36	0,42	0,01	0,04	—	0,18
$t_2(3)$	-1,43	0,19	0,28	0,04	0,21	0,03	0,26
$t_2(3)$	-0,93	0,09	0,21	0,06	0,39	0,01	0,25
$t_2(3)$	-0,15	0,28	0,15	0,19	0,15	0,01	0,22
CARGA TOTAL		13,17	13,02	10,53	10,81	1,98	6,10

TABELA 3-13. Energias orbitais e distribuições de carga, normalizadas a um elétron, para as diversas regiões do aglomerado ($26\text{Si} + \text{H}_2$) e distribuição total de carga, em elétrons, nas esferas atômicas e na região interatômica - configuração (c). i) Orbitais com spin "up"; ii) Orbitais com spin "down".

i)

Orbital (ocupação)	Energia (eV)	Tipo 2 4 átomos	Tipo 3 6 átomos	Tipo 4 4 átomos	Tipo 5 12 átomos	Tipo 6 Hidrogênio	Região II
$a_1(1)$	-13,49	0,07	0,03	—	—	0,80	0,09
$a_1(1)$	-9,60	0,31	0,38	0,01	0,01	0,12	0,17
$a_1(1)$	-4,82	0,36	0,38	0,03	0,07	0,01	0,16
$a_1(1)$	-0,85	0,25	0,18	0,17	0,13	0,03	0,24
$a_1(0)$	+1,28	0,06	0,07	0,14	0,50	0,01	0,22
$e(2)$	-8,02	0,06	0,72	—	0,04	—	0,19
$e(2)$	-0,78	0,14	0,31	—	0,31	—	0,23
$t_1(3)$	-1,32	0,32	0,34	—	0,07	—	0,25
$t_1(3)$	-0,67	0,06	0,27	—	0,45	—	0,23
$t_2(3)$	-9,59	0,41	0,36	0,01	0,01	0,02	0,20
$t_2(3)$	-6,54	0,35	0,43	0,01	0,04	—	0,18
$t_2(3)$	-1,60	0,22	0,26	0,05	0,17	0,05	0,26
$t_2(3)$	-0,99	0,10	0,14	0,05	0,38	0,01	0,25
$t_2(3)$	-0,23	0,28	0,16	0,15	0,18	0,01	0,22
CARGA TOTAL		13,18	13,03	10,53	10,81	1,87	6,22

ii)

Orbital (ocupação)	Energia (eV)	Tipo 2 4 átomos	Tipo 3 6 átomos	Tipo 4 4 átomos	Tipo 5 12 átomos	Tipo 6 Hidrogênio	Região II
$a_1(0)$	-12,24	0,20	0,13	—	—	0,51	0,15
$a_1(1)$	-8,62	0,18	0,31	0,01	0,02	0,36	0,13
$a_1(1)$	-4,69	0,38	0,34	0,03	0,07	0,01	0,16
$a_1(1)$	-0,64	0,21	0,17	0,18	0,16	0,05	0,23
$a_1(0)$	+1,28	0,07	0,07	0,17	0,47	0,01	0,22
$e(2)$	-7,96	0,06	0,72	—	0,04	—	0,19
$e(2)$	-0,73	0,14	0,30	—	0,32	—	0,23
$t_1(3)$	-1,24	0,29	0,36	—	0,10	—	0,25
$t_1(3)$	-0,66	0,08	0,27	—	0,43	—	0,23
$t_2(3)$	-9,44	0,40	0,38	0,01	0,01	0,02	0,20
$t_2(3)$	-6,43	0,36	0,42	0,01	0,04	—	0,18
$t_2(3)$	-1,46	0,19	0,28	0,04	0,21	0,03	0,26
$t_2(3)$	-0,95	0,09	0,21	0,06	0,38	0,01	0,25
$t_2(3)$	-0,18	0,28	0,15	0,19	0,15	0,01	0,22
CARGA TOTAL		13,18	13,03	10,53	10,81	1,87	6,08

0,3 eV, o que indica que as duas são competitivamente mais estáveis. Assim, calculamos, a partir dos resultados das estruturas eletrônicas dos aglomerados ($26\text{Si} + \text{H}_1$) nas configurações (a) e (c), a redução na densidade de spin do hidrogênio, utilizando a relação dada no item anterior, obtendo os valores 0,009 e 0,650, respectivamente.

Concluimos, então, que a configuração (c) é a que melhor descreve o centro de muonium normal em silício. Apesar desta situação apresentar uma redução da constante de acoplamento hiperfino maior do que aquela observada experimentalmente por μSR , propomos que um modelo microscópico para este centro seja o sítio intersticial tetraédrico e que os movimentos de ponto zero devam ser levados em consideração para que a redução obtida seja menor.

Nossos resultados indicam, também, que na posição intersticial tetraédrica a impureza de hidrogênio é praticamente atômica, podendo migrar pela rede e encontrar uma configuração mais estável.

Como citamos, a maioria dos cálculos teóricos sugerem que o sítio intersticial tetraédrico é mais estável que o hexagonal, para a impureza isolada de hidrogênio. Entretanto, nossos cálculos sugerem que esta posição é metaestável, devido à pequena interação com a rede, ao contrário dos resultados obtidos por Katayama-Yoshida e Shindo²⁸, que sugerem uma forte interação da impureza com a rede. Sugerimos que nossos resultados estão mais de acordo com o fato de esta impureza não ter sido, até o momento, detectada por EPR.

Relacionando os resultados deste item com aqueles que obtivemos e relatamos para a impureza substitucional de hidrogênio e lembrando que as experiências de μ SR mostram que o centro de Mu em silício é altamente móvel e apresenta modificações marcantes em sua dinâmica, quando interações deste com defeitos da rede são investigadas, e que o centro de Mu^* não sofre alterações nesta mesma situação e é muito mais estável que o Mu, propomos o seguinte modelo para explicar a impureza de hidrogênio em silício: as impurezas de hidrogênio, quando implantadas em silício, têm um tempo infinito para encontrar uma configuração estável e, portanto, migram para os defeitos e/ou impurezas. Quando elas são armadilhadas por uma vacância elas apresentam propriedades semelhantes às do centro de Mu^* . O muon, por outro lado, devido ao seu curto tempo de vida média ($\tau = 2,2 \mu\text{seg}$), nem sempre tem tempo de migrar para uma posição mais estável e, ao decair, tem o seu sinal detectado, o qual associamos à configuração intersticial tetraédrica, que seria metaestável. Este mecanismo indicaria: o porquê da impureza de hidrogênio não apresentar um sinal característico de EPR; porque outras técnicas de medida sempre associam o hidrogênio à defeitos da rede cristalina; a existência dos dois sinais de μ SR para os centros de muonium.

3-5. IMPUREZA ISOLADA DE FERRO

O primeiro estudo sistemático sobre as propriedades dos metais de transição 3d em silício foi feito por Ludwig e Woodbury^{127,128}. Suas investigações de EPR são, até hoje, uma fonte de informações neste campo. Eles desenvolveram um modelo para a estrutura eletrônica das impurezas 3d, o qual explica, com bastante sucesso, suas observações experimentais. Os elementos deste modelo são:

1. Se a impureza for substitucional, então quatro dos elétrons de valência do metal de transição são requeridos para formar ligações com os quatro átomos de silício primeiros vizinhos. Todos os outros elétrons permanecem no orbital 3d. Se a impureza for intersticial, então todos os elétrons de valência são acomodados no orbital 3d.
2. O campo cristalino cúbico quebra parcialmente a degenerescência da camada eletrônica 3d em dois níveis de energia: um duplete e e um triplete t_2 . Para impurezas substitucionais o orbital e tem energia mais baixa que o orbital t_2 . Para impurezas intersticiais o ordenamento destes níveis é invertido.
3. O campo cristalino é considerado fraco e, portanto, a separação entre os orbitais e e t_2 é pequena e o preenchimento destes estados obedece a regra de Hund, para o alinhamento dos spins. Assim, estados de alto spin são favorecidos, consistentemente com o princípio de Pauli.

Os estados de muitos elétrons associados a cada impureza de metal de transição podem ser caracterizados pelos números quân-

tivos S , L' e J , onde S representa o spin efetivo total, L' o momento angular efetivo orbital e J o momento angular efetivo total. Para a maioria das configurações destes defeitos, o momento angular efetivo orbital é apagado ("quenched") pelo campo cristalino. Assim, o momento angular efetivo total é originado essencialmente do spin efetivo. Entretanto, o spin pode induzir um pequeno momento angular orbital (através da interação spin-órbita) e, portanto, a degenerescência orbital é refletida pelo valor do fator de desdobramento Zeeman g .

O modelo de Ludwig e Woodbury não só descreve corretamente o número efetivo de elétrons e os spins resultantes dos elementos 3d em silício, como também os valores de g e as dependências dos espectros com a temperatura.

O ferro é a impureza 3d que mais intensivamente tem sido estudada, devido a sua considerável solubilidade e rápida difusão a altas temperaturas^{129,130}. A impureza de ferro é facilmente introduzida em silício de uma maneira não controlada¹³¹⁻¹³⁴ e tem sido identificada como um defeito térmico¹³⁵⁻¹³⁸. O ferro se difunde intersticialmente^{7,130} e depois de resfriamentos de altas temperaturas ele é encontrado em sítios intersticiais tetraédricos.

O número crescente de publicações relacionadas com as propriedades da impureza de ferro em silício mostra o grande interesse neste assunto. Isto é devido aos desenvolvimentos na fabricação de dispositivos eletrônicos acompanhados do aperfeiçoamento de técnicas de medidas, tais como DLTS ("Deep Level Transient Spectroscopy")¹³⁹⁻¹⁴¹ e NAA ("Neutron Activation Analysis")^{7,130,136}. Mui

tas das publicações mostram, entretanto, um grande intervalo em seus resultados de energia de ativação dos níveis da impureza de ferro na faixa proibida do cristal de silício^{4,137,142-158}.

Os espectros de EPR das impurezas intersticiais de ferro em estados de carga neutro e uma vez positivo foram identificados por Ludwig e Woodbury^{127,128}. Dentro de seu modelo para a estrutura eletrônica, o ferro em estado de carga neutro tem a configuração $3d^8$, spin efetivo $S = 1$, um fator de desdobramento Zeeman $g = 2,070$ ($L' = 0$) e um desdobramento hiperfino com o ^{57}Fe de 20,94 MHz. O centro uma vez positivo tem a configuração $3d^7$. O estado fundamental é um orbital tripleto T_1 com momento angular efetivo orbital $L' = 1$, o qual acoplado com o spin efetivo $S = 3/2$ resulta em um momento angular efetivo total $J = 1/2$. O valor $g = 3,524$ é isotrópico e o desdobramento hiperfino é 8,949 MHz. Apesar de o fator g ser bastante diferente do valor do elétron livre ($g = 2,0023$), ele é isotrópico e pode ser interpretado como uma manifestação de um efeito Jahn-Teller dinâmico¹⁵⁹.

Um nível doador localizado a aproximadamente 0,4 eV acima do topo da banda de valência foi encontrado por Collins e Carlson¹⁴². Uma combinação de EPR e medidas de efeito Hall¹⁴³ e de EPR e DLTS¹⁴⁴ confirmam esta identificação. A concentração deste nível doador¹⁴⁵ está em muito bom acordo com a curva de solubilidade do ferro intersticial neutro, obtida por EPR¹³⁰. Algumas medidas de DLTS localizam este nível perto de 0,45 eV acima do topo da banda de valência^{144,145} porque negligenciam a dependência da seção de choque de captura por buracos com a temperatura. Incluindo esta correção,

o valor aceito, no momento, é 0,385 eV acima do topo da banda de valência¹⁵⁸, que está de acordo com medidas de efeito Hall¹⁴³. A existência de um nível eletrônico localizado a aproximadamente 0,55 eV abaixo do fundo da banda de condução, freqüentemente encontrado em silício^{142,155-157}, não está, provavelmente, relacionado a uma impureza isolada de ferro, pois estudos da resistividade da amostra indicam que ela não é afetada pela presença do ferro intersticial¹⁵³.

Em silício tipo-p tem sido observada a formação de pares ferro intersticial-aceitadores rasos^{128c,146,156,158,160-162}.

O conhecimento fundamental a respeito das propriedades da impureza de ferro em silício pode ser resumido como: depois do resfriamento rápido de altas temperaturas, as espécies dopadas com ferro formam um nível doador profundo a aproximadamente 0,4 eV acima do topo da banda de valência, o qual é paramagnético e detectável por EPR; seu estado de carga é neutro e se situa na rede em um interstício tetraédrico. Este ferro intersticial reage com aceitadores rasos, tais como B, Al, Ga e In, a temperaturas ambientes, formando pares, os quais são orientados na direção [111], com exceção do par FeIn. Estes pares se dissociam durante recozimento a temperaturas moderadas e existe a formação de precipitados de ferro a temperaturas superiores (100° - 200°C). A localização do nível da impureza de ferro, assim como dos pares ferro-aceitador mais freqüentes, é utilizada para o exame das impurezas em cristais de silício, especialmente depois do processo tecnológico para produção de dispositivos.

A natureza dos vários níveis encontrados em silício dopa

do com ferro¹⁵⁸ não está totalmente clara. Eles podem existir devido a outros pares e complexos de ferro ou impurezas introduzidas no silício durante os tratamentos térmicos. Alguns deles, tais como o complexo Fe_4 em silício recozido ("annealed") e o par (Fe+V) em silício irradiado com elétrons, têm sido identificados por Muller et al¹⁶³, utilizando EPR. Eles relataram, também, um espectro que corresponde, possivelmente, a uma impureza substitucional de ferro, em estado de carga uma vez positivo. Este espectro foi observado depois de a amostra ter sido irradiada com elétrons, portanto, eles acreditam que as vacâncias produzidas pela irradiação combinam-se com átomos de ferro intersticiais e formam impurezas substitucionais. O centro apresenta simetria axial [111] e, pelo modelo de Ludwig e Woodbury, possui a configuração $3d^3$, com um spin efetivo $S = 3/2$, momento angular efetivo orbital $L' = 1$ e um estado fundamental tripleto T_2 . Uma distorção estática pode ocorrer, quebrando a degenerescência e apagando completamente o momento angular efetivo orbital. Essa predição do modelo está consistente com a análise do espectro por eles observado.

Recentemente foram efetuadas, pela primeira vez, medidas de ENDOR ("Electron Nuclear Double-Resonance") para investigar a impureza intersticial de ferro, em estado de carga neutro, em silício¹⁶⁴. As interações superhiperfinas do ferro com seis camadas de núcleos vizinhos foram determinadas e discutidas dentro de um modelo simples para a função de onda de defeito. Os autores mostraram que o átomo de ferro intersticial neutro é altamente localizado, mas que compreende um complexo de pelo menos 42 núcleos de

silício vizinhos, quando são considerados os efeitos de transferência de spin. Assim, eles concluíram que a polarização de "exchange" desempenha um papel importante na descrição das propriedades hiperfinas deste defeito em silício.

Tendo em mente todas estas informações e sabendo da importância desempenhada pelas impurezas isoladas de ferro em silício, calculamos a estrutura eletrônica das impurezas substitucional e intersticial de ferro em estados de carga neutro e positivo. Estes resultados estão apresentados nos dois próximos sub-itens.

3-5.1 Impureza Substitucional: Si:Fe

A impureza substitucional isolada de ferro em silício foi simulada como mencionamos anteriormente. O parâmetro de "exchange" utilizado para a esfera atômica de ferro foi $\alpha = 0,71151$, de acordo com o valor atômico determinado por Schwarz^{45b} e para a região interatômica o valor $\alpha_{II} = 0,72657$, que foi calculado como a média ponderada dos valores de α das regiões atômicas do aglomerado.

Testamos, inicialmente, a convergência dos resultados quanto à expansão em ondas esféricas e chegamos à conclusão de que já era satisfatório o uso da base mínima, ou seja, $l = 0, 1, 2$ para as esferas externa e central e $l = 0, 1$ para as demais esferas.

Apresentamos na Figura 3-10 os espectros de energia autoconsistentes para os aglomerados (17Si) e (16Si + Fe), os quais simulam o cristal de silício e a impureza substitucional de ferro em

FIGURA 3-10. Espectros de energia autoconsistentes para os aglomerados (17Si) e (16Si + Fe). A configuração eletrônica (a) representa o sistema em regime de baixo spin ($e^4 t_2^0$) e a configuração eletrônica (b) o sistema em regime de alto spin ($e^2 t_2^2$). As linhas tracejadas delimitam a faixa proibida e a ocupação dos níveis de defeito é indicada pelo símbolo ".".

estado de carga neutro, respectivamente. Na configuração eletrônica (a) mostramos o sistema em regime de baixo spin ($e^4 t_2^0$) e na configuração eletrônica (b) o sistema em regime de alto spin ($e^2 t_2^2$). Apresentamos nas Tabelas 3-14 e 3-15 as energias orbitais e distribuições de carga, normalizadas a um elétron, para as diversas regiões do aglomerado ($16\text{Si} + \text{Fe}$), para as configurações eletrônicas $e^4 t_2^0$ e $e^2 t_2^2$, respectivamente; a carga total, em elétrons, em cada esfera atômica e na região interatômica também é dada.

O orbital 3d do ferro, localizado no centro do aglomerado, se desdobra nos orbitais de simetrias e e t_2 , segundo a simetria pontual T_d . Portanto, é de se esperar que os níveis de energia com simetrias e e t_2 sejam mais afetados com a introdução da impureza de ferro.

Podemos verificar da Figura 3-10(a) que a impureza de ferro introduz três níveis na faixa proibida do aglomerado: um não degenerado, de simetria a_1 , ocupado com dois elétrons, um duplamente degenerado, de simetria e , ocupado com quatro elétrons, e um triplamente degenerado, de simetria t_2 , desocupado.

Analizando as distribuições de carga deste aglomerado (Tabela 3-14) podemos ver que elas indicam a existência de uma forte interação dos átomos de silício com a impureza. As concentrações de carga na esfera de ferro para os níveis ressonantes t_2 e e , localizados a 0,55 eV e 0,35 eV abaixo do topo da banda de valência são, respectivamente, 54% e 28%.

Os orbitais e e t_2 da faixa proibida são consideravelmente localizados, apresentando concentrações de carga na esfera de

TABELA 3-14. Energias orbitais e distribuições de carga, normalizadas a um elétron, para as diversas regiões do aglomerado (16Si+Fe), com a configuração eletrônica $e^4t_2^0$; e distribuição total de carga, em elétrons, em cada esfera atômica e na região interatômica.

Orbital (ocupação)	Energia (eV)	Tipo 2 Ferro	Tipo 3 4 átomos	Tipo 4 12 átomos	Região II
$a_1(2)$	-7,00	0,03	0,70	0,06	0,21
$a_1(2)$	+0,13	0,13	0,37	0,22	0,28
$e(4)$	-0,35	0,28	0,21	0,31	0,20
$e(4)$	+0,64	0,64	0,03	0,22	0,10
$t_1(6)$	-0,01	—	0,22	0,53	0,24
$t_2(6)$	-6,74	0,03	0,72	0,06	0,19
$t_2(6)$	-0,55	0,54	0,19	0,13	0,14
$t_2(6)$	-0,06	0,08	0,24	0,45	0,24
$t_2(0)$	+1,98	0,21	0,10	0,52	0,18
CARGA TOTAL		25,83	12,83	10,81	7,06

ferro de 64% e 21%, respectivamente. O desdobramento entre estes níveis é da ordem de 1,34 eV (largura da faixa proibida: 1,98 eV), refletindo o forte potencial do campo cristalino.

O deslocamento do nível de simetria a_1 para a faixa de valência, quando introduzimos a impureza, com 13% de concentração de carga na esfera de ferro, sugere que sua interação com os átomos de silício não envolve somente orbitais atômicos d.

Cálculos com polarização de spin para a impureza substitucional isolada de ferro com a configuração eletrônica $e^4t_2^0$ foram efetuados e nenhuma alteração foi verificada. Portanto, não ex

TABELA 3-15. Energias orbitais e distribuições de carga, normalizadas a um elétron, para as diversas regiões do aglomerado $(16\text{Si}+\text{Fe})$, com a configuração eletrônica $e^2t_2^2$, e com polarização de spin, e distribuição total de carga, em elétrons, em cada esfera atômica e na região interatômica. i) spin "up"; ii) spin "down".

1)

Orbital (ocupação)	Energia (eV)	Tipo 2 Ferro	Tipo 3 4 átomos	Tipo 4 12 átomos	Região II
$a_1(1)$	-7,13	0,03	0,70	0,06	0,21
$a_1(1)$	-0,16	0,15	0,36	0,22	0,28
$e(2)$	-1,62	0,85	0,04	0,03	0,08
$e(2)$	-0,10	0,09	0,19	0,51	0,22
$t_1(3)$	-0,20	—	0,21	0,54	0,24
$t_2(3)$	-6,88	0,04	0,71	0,06	0,19
$t_2(3)$	-1,89	0,76	0,11	0,04	0,09
$t_2(3)$	-0,31	0,01	0,22	0,51	0,25
$t_2(2)$	+1,49	0,12	0,16	0,52	0,20
CARGA TOTAL		25,74	12,83	10,81	3,78

ii)

Orbital (ocupação)	Energia (eV)	Tipo 2 Ferro	Tipo 3 4 átomos	Tipo 4 12 átomos	Região II
$a_1(1)$	-7,04	0,03	0,71	0,06	0,21
$a_1(1)$	+0,17	0,14	0,39	0,18	0,28
$e(2)$	-0,31	0,43	0,19	0,21	0,18
$e(0)$	+0,68	0,50	0,08	0,29	0,13
$t_1(3)$	+0,02	—	0,25	0,50	0,25
$t_2(3)$	-6,78	0,03	0,73	0,06	0,19
$t_2(3)$	-0,61	0,60	0,18	0,09	0,13
$t_2(3)$	+0,09	0,03	0,26	0,45	0,25
$t_2(0)$	+2,17	0,21	0,12	0,49	0,18
CARGA TOTAL		25,74	12,83	10,81	3,27

poremos seus resultados.

Os resultados para a configuração eletrônica $e^2t_2^2$, com polarização de spin, estão apresentados na Figura 3-10(b) e na Tabela 3-15. Eles indicam que o desdobramento de "exchange", neste caso, é bastante significativo.

Os níveis e e t_2 ressonantes mostram um desdobramento de "exchange" da ordem de 1,31 eV e 0,28 eV, respectivamente, assim como um aumento na concentração de carga na esfera de ferro.

O desdobramento de "exchange" para os níveis e e t_2 da faixa proibida são de 0,78 eV e 0,68 eV, respectivamente, e as concentrações de carga na esfera de ferro, destes níveis, diminuiu em comparação com a configuração eletrônica $e^4t_2^0$ (Tabela 3-14). Apesar do grande desdobramento de "exchange", a configuração de alto spin ($e^2t_2^2$) não é preferencial em relação à configuração de baixo spin ($e^4t_2^0$).

Assim, o modelo de Ludwig e Woodbury^{128b,c} é aplicável em relação ao ordenamento dos níveis e e t_2 da faixa proibida, mas a separação entre eles é grande, favorecendo estados de baixo spin. Portanto, o centro de ferro substitucional em estado de carga neutro apresenta um spin efetivo $S = 0$, não sendo paramagnético. Seu estado fundamental é 1A_1 , sendo estável quanto a distorções Jahn-Teller¹¹⁹.

A impureza substitucional de ferro neutro em silício já havia sido estudada anteriormente por Cartling^{48b} e por Zunger e Lindefelt¹⁶⁵.

Cartling^{48b} utilizou o modelo de aglomerado molecular den

tro do formalismo do método do Espalhamento Múltiplo-X α , só que trouxe os orbitais de superfície através da saturação por átomos de hidrogênio. Este cálculo foi efetuado usando um aglomerado com simetria pontual T_d e constituído pela impureza central de ferro, quatro átomos de silício, doze átomos de hidrogênio saturadores e quatro "esferas vazias" intersticiais, cuja função é tentar corrigir o potencial "muffin-tin". Ele encontrou um nível de simetria e na faixa proibida, ocupado com quatro elétrons. Não foram efetuados, entretanto, cálculos com polarização de spin.

Os resultados de Zunger e Lindefelt¹⁶⁵ foram obtidos utilizando um método de cálculo de faixas com função de Green, intitulado QBCF ("Quasiband Crystal-Field")¹⁶⁶. Eles não encontraram níveis de energia na faixa proibida para a impureza de ferro substitucional em silício.

Calculamos, em seguida, este centro em estado de carga uma vez positivo. Apresentamos na Figura 3-11 os espectros de energia autoconsistentes para os aglomerados (17Si) e (16Si + Fe)⁺, os quais simulam o cristal de silício e a impureza substitucional de ferro em estado de carga uma vez positivo. Na configuração eletrônica (a) mostramos o sistema em regime de baixo spin ($e^3t_2^0$) e na configuração eletrônica (b) o sistema em regime de alto spin ($e^2t_2^1$). Apresentamos nas Tabelas 3-16 e 3-17 as energias orbitais e distribuições de carga, normalizadas a um elétron, para as diversas regiões do aglomerado (16Si + Fe)⁺, para as configurações eletrônicas $e^3t_2^0$ e $e^2t_3^1$, respectivamente; a carga total, em elétrons, em cada esfera atômica e na região interatômica também é dada.

FIGURA 3-11. Espectros de energia autoconsistentes para os aglomerados (17Si) e $(16\text{Si}+\text{Fe})^+$. A configuração eletrônica (a) representa o sistema em regime de baixo spin ($3t_2^6$) e a configuração eletrônica (b) o sistema em regime de alto spin ($1e^2 t_2^4$). As linhas tracejadas delimitam a faixa proibida e a ocupação dos níveis de defeito é indicada pelo símbolo "•".

TABELA 3-16. Energias orbitais e distribuições de carga, normalizadas a um elétron, para as diversas regiões do aglomerado $(16\text{Si}+\text{Fe})^{+}$, com a configuração eletrônica $e^3t_2^0$ e com polarização de spin, e distribuição total de carga, em elétrons, em cada esfera atômica e na região interatômica. i) spin "up"; ii) spin "down".

i)

Orbital (ocupação)	Energia (eV)	Tipo 2 Ferro	Tipo 3 4 átomos	Tipo 4 12 átomos	Região II
$a_1(1)$	-7,19	0,03	0,70	0,06	0,21
$a_1(1)$	-0,02	0,14	0,38	0,21	0,27
$e(2)$	-1,32	0,68	0,11	0,10	0,12
$e(2)$	-0,06	0,26	0,14	0,42	0,18
$t_1(3)$	-0,09	—	0,23	0,53	0,24
$t_2(3)$	-6,91	0,03	0,72	0,06	0,19
$t_2(3)$	-1,25	0,69	0,15	0,06	0,11
$t_2(3)$	-0,15	0,02	0,24	0,49	0,25
$t_2(0)$	+1,43	0,16	0,14	0,51	0,19
CARGA TOTAL		25,79	12,83	10,76	3,41

ii)

Orbital (ocupação)	Energia (eV)	Tipo 2 Ferro	Tipo 3 4 átomos	Tipo 4 12 átomos	Região II
$a_1(1)$	-7,18	0,03	0,71	0,06	0,20
$a_1(1)$	+0,05	0,14	0,38	0,20	0,27
$e(2)$	-0,96	0,43	0,18	0,22	0,17
$e(1)$	+0,22	0,49	0,08	0,30	0,13
$t_1(3)$	-0,05	—	0,24	0,52	0,24
$t_2(3)$	-6,90	0,03	0,73	0,06	0,19
$t_2(3)$	-0,72	0,61	0,18	0,09	0,12
$t_2(3)$	-0,08	0,04	0,25	0,47	0,24
$t_2(0)$	+1,60	0,19	0,12	0,51	0,18
CARGA TOTAL		25,79	12,83	10,76	3,33

TABELA 3-17. Energias orbitais e distribuições de carga, normalizadas a um elétron, para as diversas regiões do aglomerado $(16\text{Si}+\text{Fe})^+$, com a configuração eletrônica $e^2t_2^1$ e com polarização de spin, e distribuição total de carga, em elétrons, em cada esfera atômica e na região interatômica. i) spin "up"; ii) spin "down".

i)

Orbital (ocupação)	Energia (eV)	Tipo 2 Ferro	Tipo 3 4 átomos	Tipo 4 12 átomos	Região II
$a_1(1)$	-7,23	0,03	0,70	0,06	0,21
$a_1(1)$	-0,18	0,15	0,37	0,21	0,27
$e(2)$	-1,50	0,84	0,05	0,03	0,08
$e(2)$	-0,08	0,10	0,19	0,49	0,21
$t_1(3)$	-0,19	—	0,23	0,54	0,24
$t_2(3)$	-6,99	0,04	0,72	0,06	0,19
$t_2(3)$	-1,79	0,75	0,12	0,04	0,09
$t_2(3)$	-0,29	0,01	0,24	0,50	0,25
$t_2(1)$	+1,50	0,13	0,16	0,51	0,19
CARGA TOTAL		25,76	12,83	10,76	3,55

ii)

Orbital (ocupação)	Energia (eV)	Tipo 2 Ferro	Tipo 3 4 átomos	Tipo 4 12 átomos	Região II
$a_1(1)$	-7,17	0,03	0,71	0,06	0,20
$a_1(1)$	+0,07	0,14	0,40	0,18	0,28
$e(2)$	-0,45	0,49	0,17	0,18	0,16
$e(0)$	+0,52	0,44	0,10	0,32	0,14
$t_1(3)$	+0,10	—	0,25	0,51	0,24
$t_2(3)$	-6,92	0,03	0,73	0,06	0,19
$t_2(3)$	-0,78	0,62	0,18	0,08	0,12
$t_2(3)$	+0,02	0,03	0,27	0,46	0,25
$t_2(0)$	+2,03	0,20	0,13	0,49	0,18
CARGA TOTAL		25,76	12,83	10,76	3,18

Analisando estas tabelas podemos ver que, como no caso da impureza neutra, o regime de baixo spin é favorecido e, portanto, na configuração geométrica ideal, o estado fundamental global 2E é encontrado para o centro em estado de carga uma vez positivo, apresentando um spin efetivo $S = 1/2$. Mesmo que este centro seja instável quanto a distorções Jahn-Teller¹¹⁹, podemos dizer que nos resultados não confirmam as interpretações do espectro de EPR obtido por Muller et al¹⁶³, o qual foi associado à impureza substitucional de ferro em estado de carga positivo.

3-5.2 Impureza Intersticial: Si:Fe_i

Calculamos a estrutura eletrônica da impureza intersticial de ferro, em silício, localizada em um sítio tetraédrico, onde utilizamos para o valor do parâmetro de "exchange", na esfera de ferro, o valor atômico determinado por Schwarz^{45b}, $\alpha = 0,71151$; para a região interatômica o valor calculado e usado foi $\alpha_{II} = 0,72692$.

Apresentamos na Figura 3-12 os espectros de energia autoconsistentes para os aglomerados $(26Si)_i$, $(26Si + Fe_i)$ e $(26Si + Fe_i)^+$, os quais representam o cristal de silício, a impureza intersticial de ferro em estado de carga neutro e em estado de carga uma vez positivo, respectivamente. Os cálculos foram efetuados levando-se em consideração a polarização de spin.

Mostramos nas Tabelas 3-18 e 3-19 as energias orbitais e distribuições de carga, normalizadas a um elétron, para as diversas regiões dos aglomerados $(26Si + Fe_i)$ e $(26Si + Fe_i)^+$, respectiva

FIGURA 3-12. Espectros de energia autoconsistentes para os aglomerados $(26\text{Si})_I$, $(26\text{Si} + \text{Fe}_I)_{\text{up}}^*$ e $(26\text{Si} + \text{Fe}_I)_{\text{down}}^*$. As linhas tracejadas delimitam a faixa proibida e a ocupação dos níveis de defeito é indicada pelo símbolo "•".

TABELA 3-18. Energias orbitais e distribuições de carga, normalizadas a um elétron, para as diversas regiões do aglomerado ($26\text{Si}+\text{Fe}_2\text{T}$, com polarização de spin, e distribuição total de carga, em elétrons, em cada esfera atômica e na região interatômica. i) spin "up"; ii) spin "down".

i)

Orbital (ocupação)	Energia (eV)	Tipo 2 4 átomos	Tipo 3 6 átomos	Tipo 4 4 átomos	Tipo 5 12 átomos	Tipo 6 Ferro	Região II
a ₁ (1)	-10,73	0,40	0,36	—	0,01	0,03	0,21
a ₁ (1)	-5,03	0,29	0,45	0,02	0,08	0,01	0,16
a ₁ (1)	-2,18	0,37	0,11	0,14	0,04	0,08	0,26
a ₁ (0)	+1,21	0,04	0,08	0,05	0,60	0,01	0,22
e(2)	-8,14	0,06	0,71	—	0,04	0,01	0,19
e(2)	-1,65	0,07	0,21	—	0,12	0,43	0,16
e(2)	+0,30	0,07	0,10	—	0,24	0,47	0,12
t ₁ (3)	-1,42	0,34	0,36	—	0,05	—	0,25
t ₁ (3)	-0,63	0,04	0,27	—	0,46	—	0,23
t ₂ (3)	-9,67	0,43	0,35	0,01	0,01	0,02	0,19
t ₂ (3)	-6,71	0,32	0,44	0,01	0,03	0,02	0,18
t ₂ (3)	-1,88	0,27	0,03	0,11	0,01	0,43	0,15
t ₂ (3)	-1,37	0,14	0,32	—	0,25	0,04	0,25
t ₂ (3)	-0,64	0,04	0,24	—	0,44	0,06	0,22
t ₂ (3)	+0,59	0,13	0,12	0,24	0,01	0,36	0,16
CARGA TOTAL		13,26	13,08	10,50	10,80	26,23	6,45

ii)

Orbital (ocupação)	Energia (eV)	Tipo 2 4 átomos	Tipo 3 6 átomos	Tipo 4 4 átomos	Tipo 5 12 átomos	Tipo 6 Ferro	Região II
a ₁ (1)	-10,65	0,40	0,36	—	0,01	0,03	0,21
a ₁ (1)	-4,97	0,29	0,45	0,02	0,08	0,01	0,16
a ₁ (1)	-2,01	0,38	0,12	0,12	0,04	0,08	0,26
a ₁ (0)	+1,23	0,04	0,08	0,03	0,62	0,01	0,22
e(2)	-8,07	0,06	0,71	—	0,04	0,01	0,19
e(2)	-1,30	0,11	0,27	—	0,19	0,24	0,20
e(2)	+0,89	0,02	0,04	—	0,24	0,60	0,10
t ₁ (3)	-1,36	0,34	0,36	—	0,05	—	0,25
t ₁ (3)	-0,62	0,04	0,27	—	0,46	—	0,23
t ₂ (3)	-9,61	0,43	0,35	0,01	0,01	0,02	0,19
t ₂ (3)	-6,68	0,33	0,44	0,01	0,04	0,01	0,18
t ₂ (3)	-1,47	0,30	0,13	0,10	0,07	0,19	0,21
t ₂ (3)	-1,28	0,14	0,25	0,02	0,24	0,12	0,23
t ₂ (3)	-0,56	0,07	0,22	0,01	0,41	0,08	0,22
t ₂ (1)	+1,20	0,08	0,12	0,18	—	0,48	0,14
CARGA TOTAL		13,26	13,08	10,50	10,80	26,23	6,23

TABELA 3-19. Energias orbitais e distribuições de carga, normalizadas a um elétron, para as diversas regiões do aglomerado $[26\text{Si}_4\text{Fe}_2]^+$, com polarização de spin, e distribuição total de carga, em elétrons, em cada esfera atômica e na região interatômica. i) spin "up"; ii) spin "down".

i)

Orbital (ocupação)	Energia (eV)	Tipo 2 4 átomos	Tipo 3 6 átomos	Tipo 4 4 átomos	Tipo 5 12 átomos	Tipo 6 Ferro	Região II
a ₁ (1)	-10,79	0,41	0,35	—	0,01	0,03	0,21
a ₁ (1)	-5,07	0,29	0,46	0,02	0,07	0,01	0,16
a ₁ (1)	-2,24	0,37	0,11	0,14	0,04	0,09	0,26
a ₁ (0)	+1,30	0,04	0,08	0,07	0,59	0,01	0,21
e (2)	-8,15	0,06	0,71	—	0,03	0,01	0,19
e (2)	-1,88	0,05	0,16	—	0,08	0,58	0,13
e (2)	+0,12	0,10	0,16	—	0,25	0,34	0,14
t ₁ (3)	-1,44	0,36	0,36	—	0,03	—	0,25
t ₁ (3)	-0,53	0,03	0,28	—	0,46	—	0,23
t ₂ (3)	-9,74	0,44	0,34	0,01	0,01	0,02	0,19
t ₂ (3)	-6,76	0,31	0,45	0,01	0,03	0,02	0,18
t ₂ (3)	-2,16	0,24	0,01	0,08	—	0,54	0,13
t ₂ (3)	-1,34	0,16	0,36	0,01	0,22	0,04	0,25
t ₂ (3)	-0,58	0,02	0,25	0,01	0,44	0,06	0,23
t ₂ (3)	+0,37	0,17	0,13	0,25	0,02	0,27	0,17
CARGA TOTAL		13,26	13,08	10,43	10,76	26,19	6,36

ii)

Orbital (ocupação)	Energia (eV)	Tipo 2 4 átomos	Tipo 3 6 átomos	Tipo 4 4 átomos	Tipo 5 12 átomos	Tipo 6 Ferro	Região II
a ₁ (1)	-10,67	0,41	0,35	—	0,01	0,03	0,21
a ₁ (1)	-4,96	0,29	0,46	0,01	0,08	0,01	0,16
a ₁ (1)	-1,99	0,38	0,12	0,12	0,04	0,09	0,26
a ₁ (0)	+1,36	0,04	0,08	0,03	0,62	0,01	0,21
e (2)	-8,04	0,06	0,71	—	0,04	0,01	0,19
e (2)	-1,38	0,10	0,25	—	0,15	0,33	0,18
e (2)	+0,65	0,05	0,07	—	0,23	0,56	0,10
t ₁ (3)	-1,38	0,35	0,36	—	0,04	—	0,25
t ₁ (3)	-0,49	0,03	0,27	—	0,47	—	0,23
t ₂ (3)	-9,62	0,44	0,34	0,01	0,01	0,02	0,19
t ₂ (3)	-6,64	0,32	0,45	0,01	0,03	0,01	0,18
t ₂ (3)	-1,57	0,31	0,05	0,10	0,02	0,34	0,17
t ₂ (3)	-1,23	0,14	0,31	—	0,24	0,06	0,24
t ₂ (3)	-0,49	0,15	0,24	—	0,43	0,06	0,22
t ₂ (0)	+1,00	0,72	0,13	0,18	—	0,42	0,14
CARGA TOTAL		13,26	13,08	10,43	10,76	26,19	5,98

mente, com polarização de spin. A distribuição total de carga, em elétrons, em cada esfera atômica e na região interatômica também é dada.

Podemos ver que a introdução da impureza de ferro neutra dá origem a dois níveis de energia na faixa proibida; um de simetria e totalmente ocupado e um de simetria t_2 ocupado com quatro elétrons, favorecendo um regime de alto spin.

Um desdobramento entre os níveis e e t_2 da ordem de 0,30 eV (largura da faixa proibida: 1,28 eV) é encontrado, refletindo que o potencial do campo cristalino, neste caso, é bem mais fraco que aquele observado anteriormente para a impureza substitucional de ferro.

Encontramos dois níveis ressonantes na faixa de valência, de simetrias e e t_2 , os quais apresentam razoável concentração de carga na esfera de ferro, com t_2 abaixo de e . Este nível t_2 apresenta sua carga distribuída principalmente com os quatro átomos de silício coordenados tetraedricamente (tipo 2), enquanto que o nível e apresenta uma distribuição de carga entre os átomos de silício coordenados octaedricamente (tipo 3).

Os níveis e e t_2 da faixa proibida são bem mais localizados, apresentando concentração de carga na esfera de ferro, que varia entre 36% e 60%.

Como nossos resultados indicam que a impureza intersticial de ferro, em estado de carga neutro, apresenta um spin efetivo $S = 1$ e a configuração eletrônica $e^4 t_2^4$, os estados globais possíveis para este centro são ${}^3A_2 + {}^3T_1 + {}^3T_2$.

A impureza de ferro em estado de carga positivo mostra, de um modo geral, as mesmas características da impureza neutra. Os níveis ressonantes, e e t_2 , apresentam concentrações de carga um pouco maiores na esfera de ferro. O spin efetivo $S = 3/2$ e a configuração eletrônica $e^4 t_2^3$ obtidos para este centro levam aos estados globais possíveis ${}^4A_2 + {}^4T_1 + {}^4T_2$.

Nossos resultados concordam com o elemento do modelo de Ludwig e Woodbury^{128b,c}, cuja premissa é que o potencial do campo cristalino deve ser fraco e favorecer estados de alto spin.

Os valores dos spins efetivos de cada um dos centros concordam com as evidências experimentais. Entretanto, os níveis de defeito, e e t_2 , apresentaram um ordenamento inverso em relação ao modelo de Ludwig e Woodbury^{128b,c}.

Para avaliarmos qual dos estados globais seria o estado fundamental de nossos sistemas incluímos efeitos de muitos elétrons em nossos resultados, utilizando o procedimento introduzido, recentemente, por Fazzio et al¹⁶⁷. Esta aproximação consiste em separar os efeitos de um elétron e de muitos elétrons no espectro das impurezas 3d em semicondutores, tendo como base a separação entre os níveis e e t_2 de defeito ($\Delta_{ef.}$), causada pelo potencial do campo cristalino, e os parâmetros de deformação (λ_{ee}^4 e λ_{tt}^4) que representam a razão entre a interação coulombiana dos orbitais e e t_2 no sólido e o orbital 3d no íon. Os valores tomados para λ_{ee}^2 e λ_{tt}^2 foram as concentrações de carga nos níveis de defeito na esfera de ferro, como sugerido por Hemstreet e Dimmock¹⁶⁸. Esta escolha subestima os valores de λ_{ee} e λ_{tt} , como discutido na referência 167.

Apresentamos, nas Figuras 3-13 e 3-14 a estrutura de termos de multipletos para a impureza intersticial de ferro em estados de carga neutro e positivo, respectivamente. As linhas tracejadas conectam cada termo com sua configuração predominante. Estes resultados indicam que para a impureza neutra o estado fundamental é 3T_1 e para a impureza positiva é 4A_2 . As interpretações dos espectros de EPR para estes centros não concordam com estes resultados.

Uma possível explicação para este fato estaria relacionada com a inversão no ordenamento dos níveis de defeito. Testamos a convergência dos resultados dos aglomerados $(26Si+Fe_i)$ e $(26Si+Fe_i)^+$ utilizando as aproximações de Slater¹⁶⁹ e Kohn e Sham¹⁷⁰ para o termo de "exchange", mas os resultados não se alteraram. Não testamos, entretanto, a convergência dos resultados quanto à expansão em ondas esféricas, pois utilizamos a base mínima, ou seja, $l = 0, 1, 2$ para as esferas externa e de ferro e $l = 0, 1$ para as demais esferas. Contudo, segundo a simetria T_d , as expansões em $l = 3, 4$ na esfera central apresentam projeções sobre os orbitais e e t_2 e poderiam modificar o ordenamento dos níveis.

Apesar de nossos resultados apresentarem estados fundamentais diferentes daqueles obtidos da interpretação dos espectros de EPR, calculamos o campo hiperfino de contacto para o centro neutro, levando em consideração a polarização de caroço, e encontramos o valor 18,52 MHz, que está em bom acordo com o valor experimental de 20,94 MHz^{128b,c}.

DeLeo et al⁵¹ calcularam a estrutura eletrônica das impu

FIGURA 3-13. Estrutura de termos de multipletos para a impureza intersticial de ferro em estado de carga neutro. As linhas tracejadas conectam cada termo com sua configuração predominante. Os parâmetros utilizados foram: $\Delta_{e_i} = 0,30$ eV, $\lambda_{ee} = 0,58$ e $\lambda_{tt} = 0,45$, os quais resultaram do cálculo da estrutura eletrônica do aglomerado $(^{26}\text{Si} + \text{Fe}_i)$ sem polarização de spin.

FIGURA 3-14. Estrutura de termos de multipletos para a impureza intersticial de ferro em estado de carga positivo. As linhas tracejadas conectam cada termo com sua configuração predominante. Os parâmetros utilizados foram: $\Delta_{ef.} = 0,30$ eV, $\lambda_{ee} = 0,51$ e $\lambda_{tt} = 0,39$, os quais resultaram do cálculo da estrutura eletrônica do aglomerado $(26Si + Fe_i)^+$ sem polarização de spin.

rezas dos metais de transição 3d em silício utilizando o modelo do aglomerado molecular dentro do formalismo do método do Espalhamento Múltiplo-X α e tratando os orbitais de superfície com saturação por átomos de hidrogênio. Eles usaram um aglomerado centrado em um interstício tetraédrico, onde foi introduzida a impureza, rodeado por dez átomos de silício e dezesseis átomos de hidrogênio saturadores. Seus resultados para a impureza de ferro neutra, sem polarização de spin^{51a}, são, em linhas gerais, bastante semelhantes aos nossos, com exceção da localização dos níveis de defeito e e t_2 , os quais foram encontrados degenerados na faixa proibida. Cálculos com polarização de spin^{51b} foram convergidos somente quando a distância de ligação entre os átomos de silício e os átomos de hidrogênio saturadores foi reduzida a 75% da distância original (distância Si-H igual à distância Si-Si). Estes aglomerados apresentam uma faixa proibida de, aproximadamente, 4 eV e desse modo o desdobramento entre os níveis de defeito pôde ser avaliado, mostrando que regimes de alto spin são favorecidos. Nessa publicação os autores introduziram correções de muitos elétrons, através do esquema desenvolvido por Hemstreet e Dimmock¹⁶⁸, e obtiveram o estado fundamental 3A_2 para a impureza de ferro neutra.

Comparando nossos resultados com os obtidos por DeLeo et al⁵¹ acreditamos que seus resultados foram fortuitos, pelo menos com relação à impureza de ferro.

Cálculos da estrutura eletrônica das impurezas intersticiais dos metais de transição 3d em silício foram efetuados pelo método QBCF^{165,171}. Para a impureza de ferro os resultados concor-

dam com as evidências experimentais.

Comparações entre os resultados obtidos através dos métodos QBCF¹⁶⁵ e EM-X α ⁵¹ foram feitas por Zunger¹⁷², mostrando que para algumas impurezas 3d os estados fundamentais corretos só foram obtidos quando correções de auto-interação foram introduzidas.

Cálculos da estrutura eletrônica da impureza intersticial de ferro em silício foram realizados, também, por Katayama-Yoshida e Zunger²⁹. Eles utilizaram o formalismo do funcional de densidade de spin local e o método de funções de Green com a aproximação LCAO e com correções de auto-interação. Os autores mostraram como é possível descrever esta impureza resolvendo a aparente dicotomia entre a natureza covalente delocalizada deste centro (sugerida pela redução do campo hiperfino, por sua densidade de spin estendida e pela existência de dois estados de carga estáveis na região da faixa proibida) e as características localizadas (sugeridas pelas configurações de alto spin dos estados fundamentais).

Destes resultados podemos sugerir, também, que a introdução de correções de auto-interação em nossos cálculos poderiam ser necessárias para descrever estes centros.

Permanecem, ainda, muitas questões, tanto teóricas quanto experimentais, com relação à impureza de ferro em silício e às outras impurezas de metais de transição 3d. Entretanto, o grau de conhecimento alcançado até o momento é um suporte substancial para futuras investigações e explicações.

3-6. IMPUREZA SUBSTITUCIONAL DE OURO: Si:Au

Dentre as impurezas que introduzem níveis profundos em silício o ouro destaca-se como uma das mais estudadas nos últimos anos. Alguns dos fatores que contribuem para a propagação das investigações experimentais a respeito da impureza de ouro está em sua importância tecnológica como centro controlador do tempo de vida dos portadores minoritários, via processo de recombinação, e em seu uso para contactos ôhmicos^{4,141}. Um outro aspecto interessante está relacionado com a estrutura microscópica dos defeitos envolvendo o ouro, pois existem, até hoje, sérias controvérsias quanto a sua interpretação. Uma delas, a qual tem sido bastante discutida, está relacionada com o caráter anfótero da impureza de ouro em silício¹⁷³⁻¹⁷⁷.

Uma das maiores dificuldades em se estabelecer um modelo microscópico para explicar a impureza de ouro em silício vem da ausência de um sinal de EPR para este centro.

Os principais níveis de energia associados à impureza de ouro são: um aceitador, localizado a aproximadamente 0,55 eV abaixo do fundo da banda de condução (visto em silício tipo n), e um doador, localizado a aproximadamente 0,35 eV acima do topo da banda de valência (visto em silício tipo p).

Análises de resultados experimentais de medidas DLTS, efetuadas por Lang et al¹⁷³, mostraram que os níveis doador e aceitador, geralmente atribuídos ao ouro em silício, não estavam relacionados com o mesmo centro. Contudo, Lebedev e Wang¹⁷⁴, analisando suas medidas de DLTS com dependência temporal das ocupações dos

níveis doador e aceitador, concluíram que eles estavam diretamente acoplados, o que foi confirmado por recentes experiências^{175,176}. Uma reinterpretação dos dados de Lang et al¹⁷³ feita por Feenstra e Pantelides¹⁷⁷ também leva à conclusão de que o comportamento an-fôtero da impureza de ouro está relacionado ao mesmo centro.

O modelo geralmente aceito para explicar a impureza de ouro em silício é em um sítio substitucional.

Efetuamos o cálculo da estrutura eletrônica da impureza substitucional de ouro em silício⁶³ para entender as propriedades deste centro e propor um modelo para explicá-lo.

O valor do parâmetro de "exchange" que utilizamos para o átomo de ouro foi $\alpha = 0,66667$, de acordo com Kohn e Sham¹⁷⁰, e para a região interatômica o valor calculado e usado foi $\alpha_{II} = 0,72393$.

Apresentamos na Figura 3-15 os espectros de energia autoconsistentes para os aglomerados (17Si), (16Si + Au) e (16Si + V) que representam o cristal de silício, a impureza substitucional de ouro e a vacância ideal, respectivamente.

Mostramos na Tabela 3-20 as energias orbitais e distribuições de carga, normalizadas a um elétron, para as diversas regiões do aglomerado (16Si + Au); a carga total, em elétrons, em cada esfera atômica e na região interatômica também é dada.

Os níveis rotulados por $e(d)$ e $t_2(d)$, localizados abaixo do fundo da banda de valência, com concentrações de carga de 93% e 81% na esfera de ouro, respectivamente, indicam que o orbital atômico 5d do ouro interage muito pouco com os átomos de silício da rede, permanecendo praticamente atômico e, portanto, desempe-

FIGURA 3-15. Espectros de energia autoconsistentes para os aglomerados (17Si), (16Si+Au) e (16Si+V), os quais simulam o cristal perfeito de silício, a impureza substitucional de ouro e a vacância ideal, respectivamente. As linhas tracejadas delimitam a faixa proibida e a ocupação dos níveis de defeito é indicada pelo símbolo ".". As setas mostram a equivalência entre os níveis de energia.

TABELA 3-20. Energias orbitais e distribuições de carga, normalizadas a um elétron, para as diversas regiões do aglomerado (16Si+Au) e distribuição total de carga, em elétrons, em cada esfera atômica e na região interatômica.

Orbital (ocupação)	Energia (eV)	Tipo 2 Ouro	Tipo 3 4 átomos	Tipo 4 12 átomos	Região II
a_1 (2)	-7,36	0,03	0,71	0,06	0,21
a_1 (2)	-0,07	0,13	0,41	0,17	0,28
$e(d)$ (4)	-9,82	0,93	—	—	0,07
e (4)	-0,01	—	0,27	0,47	0,24
t_1 (6)	-0,01	—	0,26	0,49	0,24
$t_2(d)$ (6)	-10,52	0,81	0,11	—	0,08
t_2 (6)	-6,45	0,10	0,65	0,07	0,18
t_2 (6)	-0,11	—	0,27	0,46	0,26
t_2 (3)	+1,63	0,04	0,27	0,46	0,22
CARGA TOTAL		77,65	12,99	10,82	7,49

nhando um pequeno papel na determinação das propriedades físicas relevantes do centro.

Podemos verificar, também, que a impureza substitucional de ouro desloca um nível de energia triplamente degenerado, de simetria t_2 , para a faixa proibida, ocupado com três elétrons, e produz alterações na estrutura da faixa de valência, deslocando um nível de simetria a_1 para as proximidades do topo.

Comparando os espectros de energia dos aglomerados (16Si+Au) e (16Si+V) (Figura 3-15), assim como as distribuições de carga de seus níveis de energia (Tabelas 3-20 e 3-1), podemos inferir que a

impureza substitucional de ouro apresenta um espectro de energia muito semelhante ao da monovacância ideal de silício, com exceção dos níveis $e(d)$ e $t_2(d)$.

O nível t_2 introduzido na faixa proibida é bastante delocalizado apresentando distribuições de carga correspondentes a 4% no átomo de ouro central (tipo 2), 27% nos átomos de silício da primeira camada (tipo 3) e 46% nos átomos de silício da segunda camada (tipo 4). Se compararmos estes resultados com os da vacância ideal de silício, cujo orbital de defeito, de simetria t_2 , ocupado com dois elétrons, apresenta distribuições de carga correspondentes a 3% na esfera central "vazia", 28% nos átomos de silício da primeira camada (tipo 3) e 46% nos átomos de silício da segunda camada (tipo 4), podemos dizer que o orbital de defeito da impureza de ouro é do tipo vacância.

Nossos resultados mostram, portanto, que o modelo de Ludwig e Woodbury^{128b,c} para impurezas 3d em silício não pode ser entendido para a impureza de ouro, como tem sido geralmente aceito, uma vez que nossos resultados indicam que o nível de defeito é um orbital bastante delocalizado, do tipo vacância, e que os níveis derivados do orbital atômico 5d do ouro interagem muito pouco com a rede, desempenhando um pequeno papel na determinação das propriedades físicas relevantes.

Efetuamos, também, cálculos para a impureza substitucional de ouro em estados de carga positivo e negativo. As variações, tanto na posição do nível de defeito, quanto nas distribuições de carga, foram muito pequenas e estão mostradas na Tabela 3-21. Nos

TABELA 3-21. Energias orbitais e distribuições de carga, normalizadas a um elétron, para o nível t_2 de defeito, para os aglomerados $(16\text{Si} + \text{Au})^+$, $(16\text{Si} + \text{Au})$ e $(16\text{Si} + \text{Au})^-$.

	$(16\text{Si} + \text{Au})^+$	$(16\text{Si} + \text{Au})$	$(16\text{Si} + \text{Au})^-$
Energia (eV)	+1,61	+1,63	+1,65
Tipo 2 - Ouro	0,04	0,04	0,04
Tipo 3 - 4 átomos	0,29	0,27	0,26
Tipo 4 - 12 átomos	0,44	0,46	0,47
Região II	0,22	0,22	0,22

Os resultados indicam que os estados de carga deste centro, em configuração ideal, não estão diretamente associados aos níveis doador e aceitador, geralmente atribuídos ao ouro em silício. Entretanto, podemos esperar que diferentes distorções associadas a estes estados de carga, cujas configurações eletrônicas são t_2^2 , t_2^3 e t_2^4 , desempenhem um papel relevante na explicação das controvérsias existentes com relação ao caráter anfótero do centro, como o foram para o caso da vacância de silício.

Lowther¹⁷⁸ foi o primeiro autor a fazer um cálculo da estrutura eletrônica da impureza substitucional de ouro em silício. Ele utilizou uma aproximação "tight-binding" LCAO semiempírica e encontrou, na faixa proibida, um orbital de simetria a_1 , com características de um nível s. Ele concluiu, de seus resultados, que a natureza anfótera do ouro em silício estaria relacionada a diferentes estados de carga, mas que as distorções da rede seriam importantes para explicar o caráter aceitador. O caráter doador es

taria relacionado com o orbital s do ouro. Assim, todas as propriedades elétricas dos níveis doador e aceitador da impureza de ouro poderiam ser explicadas em termos de um defeito simples, pontual, no qual as distorções da rede seriam muito importantes.

Recentemente, Fazzio et al¹⁷⁹, utilizando o método QBCF¹⁶⁶, calcularam a estrutura eletrônica da impureza substitucional de ouro em silício. Eles encontraram um nível na faixa proibida, de simetria t_2 , bastante delocalizado, com uma pequena contribuição do orbital atômico $5d$. Os autores se referem a este estado como "orbital flutuante híbrido". De seus resultados eles mostraram, de modo diferente do nosso, que os níveis doador e aceitador estão relacionados com os estados de carga do centro em configuração ideal. Eles sugeriram, ainda, que a ausência de um sinal de EPR para os centros em estados de carga positivo e negativo seria devido ao fato deles apresentarem spin efetivo $S=0$ e que o centro neutro, mesmo apresentando spin efetivo $S=1/2$, não seria detectado devido a uma predominância de distorções Jahn-Teller¹¹⁹ sobre o "exchange" e, assim, o sinal de EPR seria muito fraco, pois viria somente da polarização de caroço, uma vez que o estado de defeito é razoavelmente delocalizado.

Do ponto de vista teórico um resultado bastante importante pôde ser extraído dos nossos cálculos e dos cálculos de Fazzio et al¹⁷⁹: a impureza substitucional de ouro em silício apresenta um nível de defeito profundo do tipo vacância e os níveis relacionados com o orbital $5d$ do ouro interagem pouco com a rede e desempenham um pequeno papel na descrição das propriedades físicas im-

portantes, principalmente a relacionada com o caráter anfótero do centro.

Permanecem, entretanto, algumas controvérsias relacionadas com um modelo microscópico apropriado para explicar a impureza de ouro em silício. Esperamos que refinamentos experimentais e teóricos possibilitem, em um futuro próximo, um entendimento mais completo deste centro.

3-7. AUTO-INTERSTÍCIO TETRAÉDRICO EM SILÍCIO: $\text{Si}:\text{Si}_i$

Silícios auto-intersticiais são defeitos em cristais de silício onde átomos extras de silício se localizam fora dos sítios da rede. Como um defeito intrínseco, silícios auto-intersticiais existem em todos os cristais e desempenham um papel relevante em dispositivos eletrônicos de silício. Resultados experimentais de silício irradiado a baixas temperaturas (4,2 K) têm sido explicados pela sugestão de que silícios auto-intersticiais podem migrar muito rapidamente, deslocando impurezas substitucionais para sítios intersticiais, colocando-se em seus sítios¹⁸⁰. Este mecanismo sugere que os átomos de silício intersticiais têm mais do que um estado de carga com diferentes barreiras de migração e/ou diferentes posições de energia mínima.

Auto-intersticiais são pouco entendidos em comparação com outros defeitos.

Calculamos, assim, a estrutura eletrônica do auto-interstício tetraédrico em silício. O parâmetro de "exchange" para to-

das as regiões do aglomerado foi considerado o mesmo e igual ao valor determinado por Schwarz para o átomo de silício ($\alpha = 0,72751$)^{45b}.

Apresentamos na Figura 3-16 os espectros de energia autoconsistentes para os aglomerados $(26\text{Si})_1$, $(26\text{Si}+\text{Si}_1)$ e $(26\text{Si}+\text{Si}_1)^{++}$ que representam o cristal puro de silício, o auto-interstício tetraédrico em silício em estado de carga neutro e este mesmo defeito em estado de carga duas vezes positivo, respectivamente. A porcentagem de carga, normalizada a um elétron, dentro da esfera atômica do silício intersticial é dada entre parênteses.

Mostramos nas Tabelas 3-22 e 3-23 as energias orbitais e distribuições de carga, normalizadas a um elétron, para as diversas regiões dos aglomerados $(26\text{Si}+\text{Si}_1)$ e $(26\text{Si}+\text{Si}_1)^{++}$, respectivamente; a distribuição total de carga, em elétrons, em cada esfera atômica e na região interatômica também é dada.

Podemos ver que o defeito intersticial de silício introduz um nível, de simetria a_1 , abaixo do fundo da faixa de valência, o qual indica a interação entre os orbitais atômicos do silício e a rede. Essa interação é refletida também pela perturbação causada nos estados a_1 e t_2 da faixa de valência, os quais apresentam uma considerável concentração de carga na esfera de defeito.

Os níveis a_1 e t_2 encontrados logo acima da faixa proibida, um deles ocupado com dois elétrons, nos levam a sugerir que o estado de carga duas vezes positivo, para este defeito, é o estado estável, pois durante o processo autoconsistente, a ocupação destes níveis teve que ser mudada de iteração para iteração. Quando populávamos o nível a_1 este passava a ter energia mais alta que o

FIGURA 3-16. Espectros de energia autoconsistentes para os aglomerados $(26\text{Si})_I$, $(26\text{Si}+\text{Si}_I)$ e $(26\text{Si}+\text{Si}_I)^{++}$ que representam, respectivamente, o cristal de silício, o auto-interstício tetraédrico em silício em estado de carga neutro e este mesmo defeito em estado de carga duas vezes positivo. As linhas tracejadas delimitam a faixa proibida e a ocupação do nível mais alto é indicada pelo símbolo ".". Os números entre parenteses fornecem a porcentagem de carga, normalizada a um elétron, dentro da esfera atômica do silício intersticial.

TABELA 3-22. Energias orbitais e distribuições de carga, normalizadas a um elétron, para as diversas regiões do aglomerado ($26\text{Si}+\text{Si}_i$) e distribuição total de carga, em elétrons, em cada esfera atômica e na região interatômica.

Orbital (ocupação)	Energia (eV)	Tipo 2 4 átomos	Tipo 3 6 átomos	Tipo 4 4 átomos	Tipo 5 12 átomos	Tipo 6 silício	Região II
$a_1(2)$	-12,97	0,26	0,15	—	—	0,38	0,20
$a_1(2)$	-7,99	0,16	0,32	0,01	0,02	0,34	0,16
$a_1(2)$	-5,04	0,41	0,32	0,04	0,05	0,02	0,16
$a_1(2)$	-0,16	0,13	0,18	0,19	0,21	0,08	0,22
$a_1(0)$	+1,34	0,06	0,05	0,28	0,38	0,01	0,22
$e(4)$	-8,27	0,06	0,71	—	0,03	—	0,19
$e(4)$	-1,01	0,16	0,34	—	0,25	0,01	0,23
$t_1(6)$	-1,65	0,37	0,36	—	0,03	—	0,25
$t_1(6)$	-0,67	0,03	0,28	—	0,46	—	0,23
$t_2(6)$	-10,26	0,44	0,30	—	0,01	0,05	0,20
$t_2(6)$	-6,91	0,30	0,48	0,01	0,04	0,01	0,18
$t_2(6)$	-3,04	0,28	0,13	0,07	0,04	0,25	0,24
$t_2(6)$	-1,21	0,17	0,26	0,05	0,26	0,01	0,25
$t_2(6)$	-0,52	0,15	0,24	0,05	0,33	0,01	0,23
$t_2(2)$	+1,36	0,02	0,10	0,11	0,46	0,11	0,21
CARGA TOTAL		13,30	13,10	10,44	10,80	13,81	12,93

nível t_2 e quando populávamos o nível t_2 este é que passava a ter energia mais alta que o nível a_1 . Assim, escolhemos popular o nível t_2 e convergir os cálculos.

Nossos resultados quase não se alteraram com o cálculo do defeito em estado de carga duas vezes positivo. Desse modo, nós concluímos que o defeito de silício intersticial tetraédrico não

TABELA 3-23. Energias orbitais e distribuições de carga, normalizadas a um elétron, para as diversas regiões do aglomerado $(26\text{Si}+\text{Si}_i)^{++}$ e distribuição total de carga, em elétrons, em cada esfera atômica e na região interatômica.

Orbital (ocupação)	Energia (eV)	Tipo 2 4 átomos	Tipo 3 6 átomos	Tipo 4 4 átomos	Tipo 5 12 átomos	Tipo 6 silício	Região II
$a_1(2)$	-13,22	0,25	0,14	—	—	0,41	0,20
$a_1(2)$	-8,23	0,17	0,33	0,01	0,02	0,32	0,16
$a_1(2)$	-5,12	0,41	0,33	0,03	0,05	0,02	0,16
$a_1(2)$	-0,18	0,14	0,19	0,18	0,21	0,07	0,21
$a_1(0)$	+1,40	0,07	0,05	0,27	0,39	0,01	0,21
$e(4)$	-8,36	0,06	0,72	—	0,03	—	0,18
$e(4)$	-1,04	0,17	0,34	—	0,25	0,01	0,18
$t_1(6)$	-1,70	0,37	0,36	—	0,02	—	0,24
$t_1(6)$	-0,67	0,02	0,29	—	0,46	—	0,23
$t_2(6)$	-10,36	0,44	0,30	—	0,01	0,05	0,19
$t_2(6)$	-7,00	0,30	0,48	0,01	0,03	0,01	0,17
$t_2(6)$	-3,17	0,28	0,13	0,06	0,04	0,27	0,23
$t_2(6)$	-1,21	0,18	0,27	0,04	0,25	0,01	0,24
$t_2(6)$	-0,52	0,15	0,25	0,04	0,34	0,01	0,22
$t_2(0)$	+1,35	0,02	0,11	0,10	0,45	0,12	0,20
CARGA TOTAL		13,32	13,11	10,34	10,71	13,77	12,25

apresenta níveis de energia na faixa proibida e é eletricamente inativo, o que concorda com o fato de não existirem observações experimentais diretas para este centro de defeito.

Nossos resultados estão consistentes com aqueles obtidos anteriormente por cálculos autoconsistentes baseados em técnicas de funções de Green^{25,181,182}, com pseudopotenciais com conserva-

ção da norma¹⁸³ e cálculos com modelo do aglomerado molecular dentro do formalismo do método do Espalhamento Múltiplo-X α com saturação por átomos de hidrogênio⁵³.

A natureza microscópica da ligação entre o auto-interstício e os silícios vizinhos foi discutida, recentemente, por Lannoo e Schlüter¹⁸⁴, utilizando um modelo "tight-binding" no limite de covalência extremo.

Até o momento existem algumas sugestões de como é o mecanismo de migração dos auto-interstícios em silício. Informações sobre o caminho ("path") de migração, barreiras de energia e natureza da ligação destes defeitos são necessárias para entendê-los. Nossos resultados são uma contribuição neste campo.

CAPÍTULO 4

MODELOS MICROSCÓPICOS DE IMPUREZAS COMPLEXAS4-1. INTRODUÇÃO

Embora sejam abundantes as informações experimentais sobre complexos de defeitos pontuais em semicondutores, sua descrição teórica ainda é muito escassa. Alguns cálculos utilizando métodos empíricos e semiempíricos têm sido efetuados sem, entretanto, apresentarem uma descrição teórica confiável. O tratamento teórico destes centros complexos através das técnicas de cálculos de estrutura de faixas, associadas a métodos de primeiros princípios, tais como o uso de elaborados métodos do tipo Função de Green, são impraticáveis, hoje, para estudar tais sistemas.

Neste capítulo apresentamos os cálculos das estruturas eletrônicas dos seguintes complexos: par de impurezas substitucionais vizinhas de ferro, par de impurezas de ouro substitucional - ferro intersticial e par de impurezas de boro substitucional - hidrogênio intersticial. O primeiro destes sistemas foi proposto e estudado com o simples intuito acadêmico de verificarmos e sanarmos os problemas encontrados nos cálculos em que orbitais d estão envolvidos. O segundo sistema foi estudado para averiguarmos o modelo microscópico que havia sido proposto para explicar as evidências experimentais de sistemas relacionados com o átomo de ouro. O último complexo foi estudado com o objetivo de propor um modelo microscópico para explicar o mecanismo de "passivação" de

níveis aceitadores e de outros defeitos e impurezas, por átomos de hidrogênio.

A validade de alguns modelos propostos para estes centros é criteriosamente discutida.

Todos os resultados são interpretados em termos do modelo de uma partícula.

4-2. SIMULAÇÃO DOS DEFEITOS

Os estudos das impurezas complexas, cujos cálculos apresentaremos neste capítulo, têm como base os aglomerados (26Si) e $(26\text{Si})_1$, descritos no Capítulo 2.

A simulação do par de impurezas vizinhas substitucionais de ferro, em estado de carga neutro e em configuração ideal, foi feita substituindo-se os átomos centrais (tipo 2) do aglomerado (26Si) , esquematizado na Figura 2-4, por dois átomos de ferro. O raio destes átomos foi tomado igual ao dos átomos de silício (2,222 u.a.). As características do aglomerado com defeito, designado por $(24\text{Si} + \text{Fe}_2)$, permaneceram as mesmas que aquelas apresentadas na Tabela 2-4, com exceção das duas últimas colunas. O valor do parâmetro de "exchange" utilizado para os átomos de ferro foi $\alpha = 0,71151$, de acordo com o valor atômico determinado por Schwarz^{45b}. Na região interatômica utilizamos $\alpha_{\text{II}} = 0,72628$, o qual foi calculado como a média ponderada dos valores de α das regiões atômicas do aglomerado, da mesma maneira como foi mencionado no capítulo anterior. Na região extramolecular o valor adotado foi o do átomo de silício, como para o aglomerado perfeito.

Como o átomo de ferro possui uma estrutura eletrônica muito diferente da dos átomos de silício hospedeiros, este cálculo foi iniciado com a construção de um potencial molecular, a partir dos orbitais atômicos. A remoção dos n_s elétrons de superfície para a esfera de Watson foi efetuada e o processo de convergência foi iniciado até ter sido atingida a autoconsistência.

Uma vez obtidos os orbitais eletrônicos do aglomerado $(24\text{Si} + \text{Fe}_2)$, devemos compará-los com os do aglomerado perfeito correspondente, (26Si) , para sabermos quais as alterações causadas pela introdução das impurezas, que devem ser mais evidentes e acentuadas na região central do aglomerado. Devemos esperar que os orbitais mais afetados sejam os de simetrias a_{1g} , e_g , a_{2u} e e_u , pois são estes os que compõem as ligações entre os átomos centrais (tipo 2) e entre estes e os átomos da primeira camada de equivalência (tipo 3). Os orbitais de simetrias a_{2g} e a_{1u} não têm projeções sobre as esferas centrais (de defeito), para $l \leq 2$, e podem ser identificados como orbitais de valência do aglomerado (26Si) . Entretanto, devido a troca entre os orbitais de simetrias a_{2u} e a_{1u} na composição da faixa de valência deste aglomerado, mencionada no Capítulo 2, escolhemos o orbital a_{2g} como referência para a definição dos níveis de energia do aglomerado $(24\text{Si} + \text{Fe}_2)$. Portanto, de uma maneira análoga àquela exposta no Capítulo 3, a energia de um dado orbital no aglomerado com defeito, relativamente ao zero de energia, é obtida tomando-se como referência o orbital a_{2g} e todo o espectro de energia fica deslocado de modo a termos $\epsilon_{a_{2g}}(\text{"com defeito"}) = \epsilon_{a_{2g}}(\text{"perfeito"})$.

Os outros dois pares de defeito que apresentaremos compõem-se de uma impureza intersticial e de uma impureza substitucional. Assim, suas simulações foram feitas acrescentando-se uma esfera no centro do aglomerado $(26\text{Si})_1$ e substituindo-se um dos átomos de silício da primeira camada de equivalência (tipo 2) pelo átomo de impureza. Com isso, algumas operações de simetria do grupo pontual são perdidas e o grupo passa a ter simetria C_{3v} , definindo novas camadas de equivalência, totalizando onze tipos de centros, como esquematizado na Figura 4-1. Os raios dos átomos de

FIGURA 4-1. Esquema da numeração dos átomos na divisão das camadas de equivalência para o aglomerado composto de 27 átomos em simetria C_{3v} , utilizado na simulação dos pares de defeito formados por uma impureza intersticial e por uma impureza substitucional.

impureza foram tomados, novamente, iguais aos dos átomos de silício (2,222 u.a.).

Utilizamos, para o estudo do par boro substitucional-hidrogênio intersticial, cujo aglomerado designaremos por $(25\text{Si} + \text{B}_s + \text{H}_i)$, os valores dos parâmetros de "exchange" atômicos, determinados por Schwarz^{45b}: $\alpha_{\text{H}} = 0,97804$ e $\alpha_{\text{B}} = 0,76452$. Na região interatômica o valor usado foi $\alpha_{\text{II}} = 0,73816$, calculado de maneira equivalente àquela já descrita.

Para o cálculo da estrutura eletrônica do par ouro substitucional-ferro intersticial, cujo aglomerado designaremos por $(25\text{Si} + \text{Au}_s + \text{Fe}_i)$, os valores utilizados foram $\alpha_{\text{Au}} = 0,66667$, de acordo com Kohn e Sham¹⁷⁰ e $\alpha_{\text{Fe}} = 0,71151$, de acordo com Schwarz^{45b}. Na região interatômica o valor calculado foi $\alpha_{\text{II}} = 0,72466$.

Esses dois cálculos foram iniciados com a construção de um potencial molecular a partir dos orbitais atômicos, a remoção dos n_s elétrons para a esfera de Watson foi efetuada e o processo de convergência foi continuado até ser atingida a autoconsistência.

Como estes aglomerados possuem uma simetria pontual diferente daquela do aglomerado perfeito tomado como base, as comparações, objetivando a definição dos orbitais eletrônicos dos aglomerados com defeito, foram feitas com o auxílio das distribuições de carga dos orbitais. Como salientamos anteriormente, um dos orbitais de simetria t_1 do aglomerado $(26\text{Si})_1$ foi identificado como um orbital de valência do cristal, pois apresentava maior concentração de carga nos átomos mais externos; portanto, um dos orbitais a_2 dos aglomerados com defeito, em simetria C_{3v} , foi to-

mado como referência, pois não apresentou alterações em sua energia orbital, em escala absoluta, e sua concentração de carga permaneceu distribuída nos átomos mais externos.

4-3. DIVACÂNCIA IDEAL: Si:V₂

Apresentaremos neste item os resultados obtidos para a divacância ideal, denotada por (24Si + V₂), pois facilitarão as análises dos resultados que apresentaremos para o par de impurezas vizinhas substitucionais de ferro.

A simulação deste defeito foi feita removendo-se os átomos centrais (tipo 2) do aglomerado (26Si) e substituindo-os por esferas vazias. O potencial molecular utilizado foi o convergido para o aglomerado perfeito, supondo, como tentativa inicial, um potencial constante e igual ao da região II, no interior das esferas centrais. O cálculo foi continuado, iterativamente, até ter sido atingida a autoconsistência. O valor do parâmetro de "exchange", neste caso, foi assumido ser o do átomo de silício ($\alpha = 0,72751^{45b}$), em todas as regiões do aglomerado.

Na Figura 4-2 mostramos os espectros de energia autoconsistentes para os aglomerados (26Si) e (24Si + V₂) que representam o cristal puro de silício e a divacância ideal, respectivamente. Como era de se esperar o nível $1a_{1g}$, que se localizava a 11,66 eV abaixo do topo da faixa de valência, no aglomerado (26Si), não existe mais no aglomerado (24Si + V₂), pois sua formação era devida a ligação entre os átomos centrais de silício (tipo 2), os quais foram removidos para constituir a divacância. Além disso, este de

FIGURA 4-2. Espectros de energia autoconsistentes para os aglomerados (26Si) e $(24\text{Si} + \text{V}_2)$, em simetria D_{3d} . As linhas tracejadas delimitam a faixa proibida e a ocupação dos níveis de defeito é indicada pelo símbolo ".".

feito perturba fortemente a faixa de valência, introduzindo três níveis na faixa proibida, de simetrias a_{2u} , e_g , e e_u . O primeiro e o segundo ocupados com dois elétrons e o último desocupado. Um nível de simetria a_{1g} ressonante, nas proximidades do topo, também aparece.

Podemos interpretar a forte perturbação causada pela divacância em termos do modelo de hibridizações sp^3 , pois a ausência de dois átomos de silício adjacentes deixa seis orbitais flutuantes, um em cada átomo vizinho ao defeito (tipo 3) que, segundo a simetria D_{3d} , se transformam nos orbitais a_{1g} , a_{2u} , e_g e e_u .

Na Tabela 4-1 apresentamos as energias orbitais e distribuições de carga, normalizadas a um elétron, nas diversas regiões do aglomerado ($24Si + V_2$). A carga total, em elétrons, em cada esfera atômica e na região interatômica também é mostrada. Os níveis de defeito estão marcados com o símbolo "*".

Comparando as Tabelas 2-7 e 4-1 podemos verificar que a divacância altera consideravelmente as concentrações de carga da maioria dos níveis de energia, mas de uma forma mais marcante os provenientes das ligações entre os átomos de tipos 2 e 3. Desse modo, o nível $4a_{1g}$, que no aglomerado ($26Si$) se localizava a 2,36 eV abaixo do topo da faixa de valência, com 46% de carga na região central, passa a ser um nível ressonante no aglomerado ($24Si + V_2$), com energia orbital de 1,25 eV. Os níveis mais afetados foram $4e_g$, $1a_{2u}$ e $4e_u$ do ($26Si$). Suas localizações, no ($24Si + V_2$), foram encontradas na faixa proibida, com concentrações de carga dis

TABELA 4-1. Energias orbitais e distribuições de carga, normalizadas a um elétron, para as diversas regiões do aglomerado ($24\text{Si}+\text{V}_2$) e distribuição total de carga, em elétrons, em cada esfera atômica e na região interatômica. Os níveis de defeito estão assinalados com o símbolo "*".

Orbital (ocupação)	Energia (eV)	Tipo 2 vacâncias	Tipo 3 6 átomos	Tipo 4 12 átomos	Tipo 5 6 átomos	Região II
a_{1g} (2)	-8,44	0,03	0,66	0,10	0,02	0,19
a_{1g} (2)	-4,08	0,02	0,11	0,64	0,02	0,21
* a_{1g} (2)	-1,25	0,28	0,30	0,01	0,16	0,24
a_{1g} (2)	-0,10	0,08	0,29	0,13	0,27	0,23
a_{2g} (2)	-2,72	—	0,15	0,66	—	0,20
e_g (4)	-8,12	0,01	0,71	0,09	0,02	0,18
e_g (4)	-4,48	—	0,07	0,72	—	0,21
e_g (4)	-2,09	—	0,17	0,59	0,05	0,19
e_g (4)	-0,28	0,01	0,28	0,08	0,41	0,22
* e_g (2)	+1,00	0,02	0,49	0,25	—	0,25
a_{1u} (2)	-4,57	—	0,06	0,74	—	0,20
a_{2u} (2)	-8,27	0,02	0,70	0,07	0,02	0,19
a_{2u} (2)	-2,19	0,05	0,18	0,53	0,04	0,20
a_{2u} (2)	-0,75	0,12	0,31	—	0,34	0,23
* a_{2u} (2)	+0,68	0,11	0,28	0,30	0,09	0,22
e_u (4)	-8,21	0,01	0,68	0,11	0,02	0,18
e_u (4)	-4,18	—	0,11	0,68	0,01	0,20
e_u (4)	-2,52	—	0,16	0,62	0,02	0,20
e_u (4)	-0,40	0,01	0,28	0,05	0,43	0,23
* e_u (0)	+1,38	0,03	0,57	0,16	—	0,23
CARGA TOTAL		0,80	12,82	11,54	10,96	11,18

tribuídas entre os átomos circunvizinhos ao defeito (tipo 3). Podemos verificar, também, que os níveis com simetrias a_{2g} e a_{1u} quase não sofreram alterações.

A divacância de silício, experimentalmente, não é encontrada em simetria D_{3d} , mas em simetria C_{2h} . Distorções neste centro, assim como comparações com resultados teóricos e experimentais, foram realizadas recentemente⁹². Entretanto, é em sua configuração ideal que a estrutura eletrônica da divacância nos ajudará na interpretação dos nossos resultados para o aglomerado $(24Si + Fe_2)$ e, portanto, para maior clareza, expusemos seu cálculo neste item.

4-4. PAR DE IMPUREZAS SUBSTITUCIONAIS VIZINHAS DE FERRO: $Si:Fe_2$

Têm sido observadas algumas interações entre átomos de ferro, através de experiências de EPR¹⁶³, em amostras de silício. Os pares de ferro foram produzidos por irradiação de elétrons com altas energias, seguida de recozimento ("annealing"). Quatro espectros de EPR relacionados com pares de ferro foram reportados. A conclusão de que dois átomos participam dos centros foi diretamente obtida das características das estruturas hiperfinas, utilizando para isso o isótopo magnético do ferro (^{57}Fe). Foram encontradas três simetrias para os arranjos atômicos: um centro apresentou simetria trigonal, o outro monoclínica e os outros dois simetria ortorrômbica. Em todos os quatro centros os dois átomos de ferro ocupam sítios, os quais são equivalentes por simetria, e o

spin associado a cada um deles foi $S = 5/2$. Modelos atômicos foram propostos e tais modelos envolvem vacâncias criadas por irradiação, associadas a átomos de ferro intersticiais.

Resolvemos calcular, em um estudo pioneiro e especulativo, o complexo de impurezas de ferro, tratando, dessa maneira, interações entre orbitais d. Para isso escolhemos o sistema mais simples possível, que consiste no par de impurezas de ferro substitucionais.

Apresentamos na Figure 4-3 os espectros de energia autoconsistentes dos aglomerados (26Si) , $(24\text{Si} + \text{Fe}_2)$ e $(24\text{Si} + \text{V}_2)$ e na Tabela 4-2 as energias orbitais e distribuições de carga, normalizadas a um elétron, nas diversas regiões do aglomerado $(24\text{Si} + \text{Fe}_2)$. A carga total, em elétrons, em cada esfera atômica e na região interatômica também é dada. Os níveis de defeito relacionados com os átomos de ferro estão marcados com o símbolo "*".

Nossos resultados indicam que este centro apresenta spin $S = 0$ e cinco níveis de energia localizados na faixa proibida, dos quais os três ocupados são do tipo do cristal de silício puro e os outros dois, desocupados, são do tipo divacância, assim como o nível de simetria e_u que se encontra na faixa de condução.

Os níveis relacionados por setas, na Figura 4-3, indicam as possíveis correspondências entre os resultados dos cálculos do par de impurezas de ferro e os do aglomerado perfeito e da divacância ideal. Estas comparações foram feitas utilizando as distribuições de carga apresentadas nas Tabelas 2-7, 4-1 e 4-2.

Segundo a simetria pontual D_{3d} , a interação entre os estados d dos átomos de ferro dá origem a seis orbitais, a saber,

FIGURA 4-3. Espectros de energia autoconsistentes para os aglomerados $(26Si)$, $(24Si + Fe_2)$ e $(24Si + V_2)$. As linhas tracejadas delimitam a faixa proibida e a ocupação dos níveis nesta região é indicada pelo símbolo ".". As setas mostram a equivalência entre os níveis de energia.

TABELA 4-2. Energias orbitais e distribuições de carga, normalizadas a um elétron, nas diversas regiões do aglomerado ($24\text{Si}+\text{Fe}_2$) e distribuição total de carga, em elétrons, em cada esfera atômica e na região interatômica. Os níveis marcados com o símbolo "*" são aqueles relacionados com as impurezas de ferro.

Orbital (ocupação)	Energia (eV)	Tipo 2 2 átomos (Fe)	Tipo 3 6 átomos	Tipo 4 12 átomos	Tipo 5 6 átomos	Região II
a_{1g} (2)	-8,65	0,02	0,67	0,09	0,01	0,19
a_{1g} (2)	-4,05	0,01	0,11	0,65	0,02	0,21
* a_{1g} (2)	-1,73	0,80	0,07	—	0,04	0,09
a_{1g} (2)	-0,83	0,23	0,29	—	0,23	0,25
a_{1g} (2)	+0,08	0,07	0,39	0,15	0,15	0,25
a_{2g} (2)	-2,72	—	0,16	0,64	—	0,20
e_g (4)	-8,43	0,02	0,71	0,08	0,02	0,18
e_g (4)	-4,46	—	0,08	0,71	—	0,21
e_g (4)	-2,35	0,13	0,18	0,49	0,01	0,18
* e_g (4)	-1,22	0,38	0,23	0,05	0,17	0,16
* e_g (4)	-0,28	0,69	0,13	0,08	—	0,10
e_g (4)	+0,21	0,28	0,15	0,16	0,26	0,16
e_g (0)	+1,21	0,16	0,36	0,30	—	0,21
a_{1u} (2)	-4,53	—	0,06	0,73	—	0,21
a_{2u} (2)	-8,51	0,02	0,71	0,07	0,02	0,19
a_{2u} (2)	-2,18	0,04	0,20	0,52	0,03	0,21
* a_{2u} (2)	-1,07	0,26	0,30	—	0,23	0,20
a_{2u} (2)	+0,56	0,30	0,15	0,20	0,19	0,16
a_{2u} (0)	+1,19	0,44	0,25	0,12	0,02	0,18
e_u (4)	-8,49	0,02	0,69	0,09	0,02	0,18
e_u (4)	-4,21	0,02	0,10	0,66	0,01	0,21
e_u (4)	-2,60	0,04	0,18	0,57	0,01	0,20
* e_u (4)	-1,32	0,53	0,22	0,02	0,09	0,13
* e_u (4)	-0,81	0,73	0,07	0,06	0,04	0,11
e_u (4)	-0,10	0,26	0,20	0,08	0,28	0,18
e_u (0)	+1,46	0,01	0,44	0,31	0,02	0,22
CARGA TOTAL		26,03	12,99	11,52	10,93	12,17

$a_{1g} + a_{2u} + 2e_g + 2e_u$. Estes seis níveis apresentam uma alta concentração de carga nas esferas centrais e estão rotulados na Figura 4-3, assim como estão indicados pelo símbolo "*" na Tabela 4-2. Podemos concluir, deste resultado, que o par de impurezas substitucionais vizinhas de ferro introduz níveis na faixa de valência do silício, empurrando outros para a faixa proibida e despovoando os níveis da divacância, os quais permanecem praticamente inalterados. Portanto, nesta configuração geométrica, a formação do dímero de ferro é mais provável do que a ligação entre os orbitais flutuantes dos átomos de silício da camada vizinha do defeito (tipo 3) e os átomos de ferro (tipo 2).

Como salientamos anteriormente, os átomos de ferro se difundem, preferencialmente, em cristais de silício, através de sítios intersticiais e, portanto, a formação de defeitos complexos em sítios substitucionais deve ser pouco provável. Além disso, o dímero Fe_2 apresenta uma pequena energia de dissociação ($D_0 = 1,06 \text{ eV}^{120}$), sendo muito pouco provável sua formação. Assim, nosso modelo não é adequado para explicar as evidências experimentais sobre a interação entre dois átomos de ferro em silício, mas serviu-nos como uma ferramenta muito boa, no sentido de nos alertar sobre os problemas computacionais encontrados quando estão envolvidos complexos de impurezas com orbitais atômicos d, incentivando-nos a prosseguir nosso trabalho e calcular a estrutura eletrônica do par ouro-ferro, cujos resultados apresentamos no próximo item.

4-5. PAR DE IMPUREZAS DE OURO SUBSTITUCIONAL - FERRO INTERSTICIAL:

De modo diferente do caso da impureza isolada de ouro em silício, complexos envolvendo o átomo de ouro têm sido detectados por EPR^{128c,135b,185,186}.

Kleinhenz et al¹⁸⁵ obtiveram um espectro de EPR o qual atribuíram à formação do par ouro-ferro. Seus resultados da estrutura hiperfina indicaram claramente que o ferro estaria envolvido neste centro. Baseados nas seguintes hipóteses: i) de que o átomo de ouro incorpora-se na rede em um sítio substitucional; ii) de que o ferro se difunde intersticialmente e se localiza em um sítio intersticial depois de um resfriamento de altas temperaturas; iii) de que o centro responsável pelo espectro de EPR apresentava uma simetria trigonal; os autores sugeriram que ele seria formado por um átomo de ouro substitucional e por um átomo de ferro situado no interstício tetraédrico vizinho. Eles encontraram, também, que este centro paramagnético poderia ser efetivamente descrito por uma hamiltoniana com spin $S = 1/2$.

Sieverts et al¹⁸⁷ propuseram um modelo microscópico para o complexo Au-Fe, tomando como base a suposição de que as impurezas isoladas de ouro e de ferro pudessem ser descritas pelo modelo de Ludwig e Woodbury^{128b}. Assim, o centro seria explicado como uma interação entre o orbital 5d do átomo de ouro e o orbital 3d do átomo de ferro. Como o ouro apresenta uma eletronegatividade maior do que a do ferro ($\chi_{Au} = 2,4$ e $\chi_{Fe} = 1,8$, na escala de Pauling), eles assumiram que haveria uma transferência de

FIGURA 4-4. Esquema do modelo microscópico proposto por Sieverts et al para explicar o espectro de EPR atribuído à formação do complexo Au-Fe em silício. O forte acoplamento antiferromagnético entre os spins dos dois sistemas Si:Au_δ⁻ (S = 1) e Si:Fe_Δ⁺ (S = 3/2) fornece o spin efetivo observado (S = 1/2).

carga do ferro para o ouro e o centro detectado seria Si:Au_S⁻Fe_I⁺. O espectro de EPR seria, então, descrito como um acoplamento de "exchange" entre dois spins. O íon negativo de ouro substitucional apresentaria um spin efetivo S = 1 e o íon positivo de ferro intersticial no sítio tetraédrico um spin efetivo S = 3/2. Desse modo, um forte acoplamento antiferromagnético entre os dois spins levaria o centro a um spin total efetivo S = 1/2. Apresentamos, esquematicamente, na Figura 4-4, o modelo microscópico proposto por Sieverts et al¹⁸⁷ para o complexo Au-Fe em silício.

Brotherton et al¹⁸⁶, utilizando uma combinação de medidas de EPR e DLTS, identificaram dois níveis de energia na faixa

proibida do silício, os quais foram associados ao complexo Au-Fe. Um deles localizado a 0,354 eV abaixo do fundo da banda de condução e o outro a 0,434 eV acima do topo da banda de valência, confirmando medidas feitas anteriormente^{188,189}.

Como, atualmente, sabemos que a impureza substitucional de ouro, isolada, em silício, não pode ser descrita pelo modelo de Ludwig e Woodbury^{128b,c} e que, portanto, o nível de defeito não está associado ao orbital 5d do ouro, mas a um orbital do tipo vacância, resolvemos calcular a estrutura eletrônica do par Au-Fe em silício e reexaminar os modelos microscópicos propostos para descrever os centros complexos que envolvem o átomo de ouro¹⁹⁰.

Já descrevemos no item 4-2 como é feita a simulação do complexo ouro substitucional - ferro intersticial, portanto, passaremos a expor nossos resultados.

Na Figura 4-5 apresentamos os espectros de energia autoconsistentes para os aglomerados $(26\text{Si})_1$ e $(25\text{Si} + \text{Au}_5 + \text{Fe}_1)$. A comparação entre os aglomerados perfeito e com defeito foi feita em escala absoluta, sem o estabelecimento de um nível de referência. Podemos verificar que este defeito complexo altera consideravelmente a estrutura da faixa de valência e introduz quatro níveis de energia na faixa proibida: um não degenerado de simetria a_1 , ocupado com dois elétrons e três duplamente degenerados de simetria e , dos quais dois totalmente ocupados e o mais alto ocupado com um elétron.

Na Tabela 4-3 apresentamos as energias orbitais, as distribuições de carga, normalizadas a um elétron, para as diversas regiões do aglomerado $(25\text{Si} + \text{Au}_5 + \text{Fe}_1)$ e a distribuição total de

FIGURA 4-5. Espectros de energia autoconsistentes para os aglomerados $(26\text{Si})_4$ e $(25\text{Si} + \text{Au}_5 + \text{Fe}_1)$. As linhas tracejadas delimitam a faixa proibida e a ocupação dos níveis, nesta região, é indicada pelo símbolo ".".

TABELA 4-3. Energias orbitais e distribuições de carga, normalizadas a um elétron, nas diversas regiões do aglomerado ($25\text{Si} + \text{Au}_3 + \text{Fe}$) e distribuição total de carga em elétrons, em cada esfera atômica e na região interatômica. Os níveis assinalados com o símbolo "s" são aqueles que apresentam maior concentração de carga na esfera de ferro e aqueles assinalados com o símbolo "*" a apresentam maior concentração de carga na esfera de ouro.

Orbital (ocupação)	Energia (ev)	Tipo 2 1 átomo (Fe)	Tipo 3 1 átomo (Au)	Tipo 3 3 átomos	Tipo 4 3 átomos	Tipo 5 3 átomos	Tipo 5 3 átomos	Tipo 6 3 átomos	Tipo 7 1 átomo	Tipo 7 3 átomos	Tipo 8 6 átomos	Tipo 9 3 átomos	Tipo 10 3 átomos	Tipo 11 3 átomos	Região II
a ₁ (2)	-10,39	0,02	0,05	0,35	0,15	0,21	0,01	0,02	0,01	0,02	0,03	0,02	0,03	0,03	0,20
*a ₁ (2)	-9,95	0,02	0,77	0,04	0,03	0,04	0,01	0,04	0,01	0,02	0,03	0,02	0,02	0,01	0,09
a ₁ (2)	-8,30	0,01	0,08	0,05	0,49	0,16	0,01	0,16	0,01	0,02	0,03	0,02	0,02	0,01	0,18
a ₁ (2)	-5,29	0,02	0,01	0,30	0,10	0,33	0,01	0,33	0,01	0,02	0,03	0,02	0,02	0,03	0,17
a ₁ (2)	-2,04	0,09	0,02	0,28	0,11	0,08	0,01	0,08	0,01	0,02	0,03	0,02	0,02	0,01	0,27
*a ₁ (2)	-1,46	0,17	0,02	0,17	0,15	0,12	0,01	0,12	0,01	0,02	0,03	0,02	0,02	0,01	0,22
*a ₁ (2)	-1,05	0,15	0,06	0,06	0,23	0,05	0,01	0,05	0,01	0,02	0,03	0,02	0,02	0,01	0,22
a ₁ (2)	-0,64	0,02	0,03	0,03	0,06	0,20	0,01	0,20	0,01	0,02	0,03	0,02	0,02	0,01	0,24
*a ₁ (2)	+0,22	0,40	0,03	0,02	0,07	0,01	0,01	0,01	0,26	0,03	0,03	0,02	0,02	0,01	0,17
a ₂ (2)	-1,38	—	—	0,30	0,08	0,28	0,01	0,28	—	—	0,09	0,09	—	—	0,25
a ₂ (2)	-0,85	—	—	0,07	0,21	0,09	0,01	0,09	—	—	0,40	0,40	—	—	0,23
*e (4)	-10,48	0,01	0,54	0,06	0,26	0,01	0,01	0,01	—	—	—	—	—	—	0,12
*e (4)	-9,33	—	0,84	0,05	0,01	0,02	0,01	0,02	—	—	—	—	—	—	0,08
*e (4)	-9,22	0,02	0,25	0,33	0,03	0,20	0,01	0,20	—	—	—	—	—	—	0,16
*e (4)	-7,77	0,01	0,14	0,07	0,25	0,34	0,01	0,34	—	—	—	—	—	—	0,17
e (4)	-6,39	0,01	0,06	0,29	0,25	0,18	0,01	0,18	—	—	0,02	0,01	0,01	0,01	0,17
*e (4)	-1,63	0,24	—	0,24	0,17	0,02	0,01	0,02	—	—	0,06	0,07	0,01	0,01	0,17
*e (4)	-1,50	0,31	—	0,20	0,06	0,12	0,01	0,12	—	—	0,04	0,02	0,05	0,02	0,19
e (4)	-1,34	0,08	—	0,13	0,13	0,17	0,01	0,17	—	—	0,04	0,15	0,05	0,02	0,18
e (4)	-0,96	0,07	—	0,06	0,19	0,08	0,01	0,08	—	—	0,02	0,32	—	0,09	0,24
e (4)	-0,56	0,02	—	0,02	0,02	0,23	0,01	0,23	—	—	0,02	0,02	0,31	0,04	0,22
e (4)	+0,18	0,35	0,03	0,09	0,12	0,09	0,01	0,09	—	—	0,04	0,06	0,02	0,16	0,23
*e (4)	+0,58	0,48	—	0,08	0,04	0,06	0,01	0,06	—	—	0,09	0,06	0,02	0,04	0,16
e (1)	+0,95	0,14	0,02	0,05	0,17	0,01	0,01	0,01	—	—	0,12	0,31	0,01	0,04	0,12
CARGA TOTAL	26,36	77,55	13,27	13,17	13,10	10,60	10,50	10,81	10,80	10,79	12,79	12,79	12,79	12,79	12,79

carga, em elétrons, em cada esfera atômica e na região interatômica. Os níveis assinalados com o símbolo "*" são aqueles que apresentam maior concentração de carga na esfera de ouro e os assinalados com o símbolo "." são aqueles que apresentam maior concentração de carga na esfera de ferro.

De acordo com nossos resultados, os orbitais atômicos 5d do ouro aparecem como ressonâncias acentuadas na faixa de valência e como um nível hiperprofundo perto do fundo da banda de valência. Por outro lado, encontramos, abaixo do topo da banda de valência, um conjunto de estados ressonantes com uma forte contribuição dos orbitais atômicos 3d do ferro. Eles são originados de uma hibridização dos orbitais 3d do ferro e 3p dos silícios. Um outro resultado importante é que o nível mais alto ocupado, na faixa proibida, é bastante delocalizado, apresentando um caráter do tipo vacância, e os outros três orbitais mostram uma forte contribuição dos orbitais atômicos 3d do ferro.

Como estes níveis são de fundamental importância para o estabelecimento de um modelo microscópico para este centro, nós os analisaremos em maior detalhe. Na Figura 4-6 o espectro de energia do aglomerado ($25\text{Si} + \text{Au}_8 + \text{Fe}_1$) é mostrado em uma escala maior, onde incluímos somente os estados de um elétron, os quais são derivados dos orbitais atômicos 5d do ouro e 3d do ferro, assim como os orbitais mais altos, que são do tipo vacância. A porcentagem de carga, normalizada a um elétron, dentro das esferas atômicas de ouro e de ferro (raio igual a 2,222 u.a.), para cada um destes níveis, é dada entre parênteses.

De acordo com a Figura 4-6 os níveis ressonantes $1a_1$ e

FIGURA 4-6.

Níveis de energia relacionados com os orbitais atômicos 5d do ouro e 3d do ferro, relativos aos extremos das faixas, identificados no espectro de energia do aglomerado ($25\text{Si} + \text{Au}_3 + \text{Fe}_1$). A ocupação dos níveis da faixa proibida é indicada pelo símbolo "." e os números entre parênteses fornecem a porcentagem de carga, normalizada a um elétron, dentro das esferas atômicas do ouro ou do ferro. Os níveis rotulados por 9e e 5a₁ são do tipo vacância.

2e são aqueles que apresentam maior contribuição dos orbitais atômicos do ouro. Estes dois níveis são originados do desdobramento do orbital $t_2(d)$ obtido para a impureza substitucional de ouro (item 3-7), devido a presença do átomo de ferro, o qual abaixa a simetria do campo cristalino de T_d para C_{3v} . Como a carga dentro da esfera de ouro para o orbital $t_2(d)$ era de 81%, podemos concluir que a perturbação causada pela presença do átomo de ferro no estado $t_2(d)$ do ouro é pequena e conseqüentemente ele permanece altamente localizado. Entretanto, os níveis e do ouro são um pouco mais delocalizados pela interação com o átomo de ferro, mas permanecem, ainda, localizados e aparecem como níveis ressonantes na metade inferior da faixa de valência e como um estado hiperprofundo abaixo dela (1e).

Compararemos, agora, os cálculos da estrutura eletrônica do complexo Au-Fe com aqueles feitos para a impureza intersticial de ferro. O ferro isolado apresenta estados ressonantes, com caráter 3d, na região da banda de valência, próximo ao seu topo (item 3-5.2), assim como introduz dois níveis de energia, e e t_2 , na região da faixa proibida do silício, com fortes contribuições do estado 3d do metal. Os resultados das distribuições de carga mostrados na Tabela 4-3 e na Figura 4-6 indicam que todas as características dos estados 3d do ferro intersticial não são muito afetadas pela interação com o ouro. Os níveis eletrônicos da faixa proibida, rotulados por 7e, 4a₁ e 8e, são resultado do desdobramento do campo cristalino dos níveis e e t_2 , devido a presença do átomo de ouro, o qual abaixa a simetria de T_d para C_{3v} .

A característica mais importante de nossos resultados é que o orbital mais alto ocupado, na faixa proibida, designado por 9e na Figura 4-6, é mais do tipo vacância do que do tipo orbital d. Este nível vem do orbital t_2 , localizado na faixa proibida do aglomerado ($16\text{Si} + \text{Au}$), o qual é desdobrado, segundo a simetria C_{3v} , nos níveis e e a_1 . Este último nível aparece no aglomerado ($25\text{Si} + \text{Au}_5 + \text{Fe}_1$) como uma ressonância na banda de condução, localizado a 2,03 eV acima do topo da banda de valência.

A distribuição de carga do orbital e mais alto, ocupado com um elétron, o qual foi rotulado por 9e na Figura 4-6, mostra somente 2% de concentração na esfera de ouro, 14% na esfera de ferro, 17% nos átomos de silício tipo 5 e 31% nos átomos de silício tipo 9. Estes resultados indicam, de acordo com a Figura 4-1, que a carga desse orbital está distribuída, principalmente, entre os primeiros e segundos vizinhos do átomo de ouro. Se compararmos essas distribuições de carga com as do nível t_2 da faixa proibida da impureza de ouro substitucional, o qual apresenta 4% de concentração na esfera de ouro e 27% e 46% nos átomos de silício das primeira e segunda camadas, podemos ver que os níveis 9e do complexo Au-Fe e t_2 do ouro substitucional apresentam a mesma característica de orbital do tipo vacância.

Outra informação importante que pode ser extraída dos cálculos é que a carga total dentro das esferas de ouro e ferro são, respectivamente, 77,55e e 26,36e. Estes resultados são uma indicação de que a notação $\text{Au}_5^-\text{Fe}_1^+$ para o complexo não é apropriada, desde que não houve transferência de um elétron do ferro para o ouro.

Baseados nestes resultados, propomos um modelo para descrever a formação dos estados de impureza para o complexo Au-Fe, a partir dos orbitais moleculares das impurezas isoladas. Este modelo está representado, esquematicamente, na Figura 4-7. O orbital t_2 do tipo vacância introduzido pela impureza de ouro substitucional em simetria T_d é desdobrado em um nível $9e$ na faixa proibida e em um nível $5a_1$ ressonante na faixa de condução no complexo em simetria C_{3v} . Os níveis e e t_2 introduzidos pela impureza intersticial de ferro em simetria T_d dão origem aos níveis totalmente ocupados $7e$, $4a_1$ e $8e$ na faixa proibida do complexo.

FIGURA 4-7. Representação esquemática dos níveis de impureza do complexo Au-Fe em silício como originados da interação entre os orbitais moleculares das impurezas isoladas. Os extremos das faixas estão indicados e a ocupação dos níveis está indicada pelo símbolo ".". (a), (b) e (c) designam os níveis de impureza de um elétron para a impureza de ouro substitucional, para o complexo de ouro substitucional - ferro intersticial e a impureza de ferro isolada em um interstício tetraédrico, respectivamente. Os níveis do complexo estão rotulados de acordo com a Figura 4-6.

Deste modelo, mostrado esquematicamente na Figura 4-7, podemos dizer que: os estados 5d do ouro são fortemente localizados e não interagem magneticamente com a impureza de ferro e que o nível mais alto ocupado do complexo é razoavelmente delocalizado com um caráter do tipo vacância. Portanto, o modelo proposto por Sieverts et al¹⁸⁷ para interpretar os espectros de EPR do complexo, discutido anteriormente, não descreve, de uma maneira realística, os resultados. Para que nosso modelo pudesse cumprir parcialmente os requisitos do modelo proposto por Sieverts et al deveríamos esperar que o complexo em simetria C_{3v} tivesse as configurações $Au^-(5a_1^2 9e^2)$ e $Fe^+(4a_1^1 8e^2)$, com spins $S = 1$ e $S = 3/2$, respectivamente. Mas, de acordo com nossos resultados, tais configurações não são possíveis, assim como não são possíveis os valores $S = 3/2$ no ouro neutro ou $S = 1$ no ferro neutro.

Analisaremos, agora, os possíveis valores para o spin efetivo total do complexo Au-Fe, tendo em mente que ele não é o resultado do acoplamento entre dois centros magnéticos, mas está relacionado com o orbital molecular do complexo, o qual se estende por todo o aglomerado. As configurações eletrônicas possíveis para o centro estão mostradas na Figura 4-8. Os níveis de energia da faixa proibida estão rotulados de acordo com as Figuras 4-6 e 4-7 e os spins "up" (+) e "down" (-) estão indicados. O nível 7e, o qual permanece totalmente ocupado, não está mostrado. Três das configurações apresentadas na Figura 4-8 são de alto spin ($S = 3/2$) e uma é de baixo spin ($S = 1/2$). Nas situações (a), (b) e (d) temos configurações de camada aberta e o complexo é instável quanto a distorções Jahn-Teller¹¹⁹. No caso (c) não é esperada a

FIGURA 4-8. Possíveis configurações eletrônicas para os orbitais da baixa proibida do complexo Au-Fe em silício. Os níveis estão rotulados de acordo com as Figuras 4-6 e 4-7 e o nível 7e não está mostrado. Os spins "up" e "down" estão indicados pelos sinais "+" e "-", respectivamente. O spin efetivo total S para cada configuração também é dado.

ocorrência de distorções Jahn-Teller.

Embora não tenham sido efetuados cálculos com polarização de spin e distorções não tenham sido levadas em conta, é possível concluir que a configuração (d) é a mais provável para descrever o complexo. De acordo com nossos resultados a diferença de energia entre o nível 9e do tipo vacância e o nível 8e com caráter 3d do ferro é de 0,37 eV. Para que as configurações eletrônicas (a) ou (b) possam ocorrer é necessário que o desdobramento de "exchange" do orbital 8e seja tal que o nível $8e^-$ se localize acima do orbital $9e^+$ ou $9e^-$, respectivamente. Mesmo que os estados 8e tenham uma forte contribuição do orbital atômico 3d do ferro, não esperamos que o desdobramento de "exchange" seja maior do que 0,37 eV²⁹. Assim, consideramos as situações (a) e (b) muito pouco prováveis. Esta mesma afirmação é válida se considerarmos a configuração (c), pois para que o nível $4a_1^-$ se localize acima de $9e^-$ é necessário um desdobramento de "exchange" da ordem de 0,7 eV para os níveis da faixa proibida derivados do orbital 3d do ferro. Estas considerações levam-nos a conclusão de que a configuração (d) é a mais favorável para descrever o complexo Au-Fe em estado de carga neutro. Desde que o elétron desemparelhado ocupa um estado de simetria e delocalizado, o momento angular orbital é apagado e o spin efetivo total para o complexo é $S = 1/2$. É interessante mencionarmos que a mesma configuração de baixo spin ($S = 1/2$) foi proposta para a impureza substitucional neutra de ouro em silício¹⁷⁹.

Considerando, agora, a forte similaridade entre o estado t_2 da faixa proibida do ouro em silício e o estado 9e do com

plexo Au-Fe, nós podemos utilizar o mesmo modelo de estados de multicarga para atribuir os dois níveis do complexo, relatados por Brotherton et al¹⁸⁶, ao mesmo centro. De acordo com este fato, a primeira transição doadora (0/+), a 0,434 eV acima do topo da banda de valência, corresponde à ionização de um elétron no nível 9e. O primeiro nível aceitador (-/0), a 0,354 eV abaixo do fundo da banda de condução, corresponde à captura de um elétron, resultando na ocupação do nível 9e por dois elétrons. O modelo convencional de estados de multicarga para o centro de ouro, assim como para o complexo Au-Fe, é mostrado esquematicamente na Figura 4-9. O valor do potencial de Mott-Hubbard (U) para cada um dos sistemas é extraído dos resultados experimentais e também apresentado na figura. O fato de que estes potenciais diferem entre si por somente 0,11 eV é uma evidente confirmação da forte similaridade entre o orbital t_2 tipo vacância do centro de ouro e o orbital 9e do complexo Au-Fe.

Nosso espectro, mostrado na Figura 4-6, indica que o estado fundamental neutro do centro é um estado de multiplete 2E . Este resultado indica que o complexo Au-Fe é um centro instável com relação a distorções Jahn-Teller. Entretanto, como os experimentos de EPR^{185,186} associam uma simetria trigonal ao estado de carga neutro do complexo, concluímos que estas distorções seriam pequenas ou ausentes¹⁹¹. O estado final da transição doadora é um estado de simetria 1A . O estado final, de um elétron, para a transição aceitadora, o qual tem a configuração $9e^2$, é também instável à distorções Jahn-Teller¹¹⁹ e pode ser afetado por efeitos de muitos elétrons. Entretanto, como foi discutido por Fazzio et

FIGURA 4-9. (a) Modelo convencional de estado de multicarga utilizado para descrever os valores experimentais dos níveis doador (0/+) e aceitador (0/-) do ouro em silício. (b) O mesmo modelo é utilizado para interpretar os dois níveis observados para o complexo Au-Fe. O potencial de Mott-Hubbard (U) está indicado para cada sistema. Todas as energias estão em eV.

al¹⁷⁹ para a impureza de ouro em silício, as correções de multipletto não devem ser importantes devido ao caráter delocalizado do nível 9e tipo vacância^{167b}. Por outro lado, a segunda transição doadora (+/++), para o complexo, envolve um estado final com forte caráter 3d do ferro e, portanto, correções de multipletto devem ser incluídas para uma descrição realística do estado final da transição.

Baseados nos resultados apresentados neste trabalho, assim como em conclusões de cálculos anteriores^{63,64,179,165,166}, nós estamos propondo um modelo microscópico para descrever a estrutura

ra eletrônica do par ouro substitucional-ferro intersticial em silício, que explica muito bem as medidas de EPR e de capacitância feitas em silício, as quais são atribuídas ao complexo Au_5Fe_i ¹⁸⁵⁻¹⁸⁹. Ele também explica as similaridades observadas entre este centro e a impureza isolada de ouro substitucional em silício¹⁸⁶.

O modelo foi construído baseado na demonstração de que as propriedades elétricas, magnéticas e ópticas relevantes do complexo ouro substitucional - ferro intersticial em silício estão diretamente relacionadas com um estado na faixa proibida que é do tipo vacância, e que os estados relacionados com os orbitais 5d do ouro e 3d do ferro desempenham um pequeno papel na determinação destas propriedades. É importante mencionarmos, portanto, que a troca na localização dos níveis e e t_2 da impureza intersticial isolada de ferro, obtida e relatada anteriormente, não altera as conclusões tiradas para a descrição do complexo Au-Fe.

Nós encontramos que o estado fundamental para o complexo em estado de carga neutro (2E) tem um spin efetivo total $S = 1/2$, o qual resulta de um estado delocalizado, ocupado por um elétron. De acordo com o modelo, o spin $S = 1/2$ do centro, que é observado por EPR, está relacionado com um orbital molecular que se estende sobre todo o aglomerado e não pode ser descrito como uma interação entre dois centros magnéticos localizados, como havia sido proposto¹⁸⁷.

As similaridades entre a impureza isolada de ouro substitucional e o complexo Au_5Fe_i leva-nos a conclusão de que o modelo convencional de estados de multicarga é também aplicável ao par. Assim, nós assumimos que existem dois níveis profundos asso

ciados ao complexo Au-Fe correspondendo a transições que envolvem três estados de carga. O primeiro nível doador está relacionado com a ionização de um único elétron ($0/+$) para o estado fundamental 2E e o primeiro nível aceitador ($-/0$) está relacionado com a captura de um elétron nesse estado. As atividades doador-aceitador, como ocorrem também para o centro de ouro, envolvem um estado de defeito bastante delocalizado. Estas conclusões explicam a origem dos dois níveis observados para o centro Au-Fe^{186,188,189}.

Podemos analisar, agora, aplicando o modelo microscópico proposto aqui para o complexo Au-Fe, centros formados pelo emparelhamento do ouro com outras impurezas de metais 3d. Cálculos anteriores mostram que os níveis de energia para as impurezas intersticiais de Cu, Ni e Co são mais profundos do que os correspondentes à impureza de ferro^{165,166}. Assim, o modelo permanece válido e o ponto inicial para entendermos as propriedades eletrônicas dos complexos é o estado, na faixa proibida, do tipo vacância. Desse modo, as configurações para os sistemas Si:Au_sCu_i, Si:Au_sNi_i e Si:Au_sCo_i serão $9e^4$ ($S = 0$), $9e^3$ ($S = 1/2$) e $9e^2$ ($S = 1$ ou 0), respectivamente. Entretanto, para as impurezas intersticiais de Mn e Cr os estados relacionados aos orbitais 3d têm energias mais altas quando comparadas com o ferro^{165,166} e as configurações (a) e (b), esquematicamente mostradas na Figura 4-8, podem ocorrer.

4-6. PAR DE IMPUREZAS BORO SUBSTITUCIONAL - HIDROGÊNIO INTERSTICIAL: $\text{Si:B}_s\text{H}_i$

O estudo das propriedades físicas de defeitos relacionados com o hidrogênio em silício tem sido fortemente motivado por sua importância na tecnologia de dispositivos baseados em materiais cristalinos, policristalinos e amorfos. Os orbitais flutuantes relacionados com defeitos eletricamente ativos, tais como vacâncias da rede ou outras impurezas, podem ser neutralizados por impurezas de hidrogênio apropriadamente localizadas. Evidências experimentais desta neutralização têm sido observadas¹⁹²⁻²⁰². A hidrogenação reconstrói os orbitais flutuantes, produzindo efeitos relevantes em silício cristalino e amorfo^{192,193}. O hidrogênio atômico também reage com os estados de contorno ou superfície de grãos e melhora as características elétricas do cristal ("bulk")¹⁹⁴ e de filmes finos policristalinos¹⁹⁵, de silício. É conhecido, também, que o hidrogênio pode passivar defeitos pontuais em vários semicondutores¹⁹⁶⁻¹⁹⁹ e está relacionado à inatividade eletrônica de deslocamentos²⁰⁰, interfaces²⁰¹ e anéis ("swirl defects")²⁰², em silício.

A primeira observação definitiva de que níveis aceitadores rasos, em silício, podem ser inativados por hidrogênio atômico, foi relatada por Pankove et al²⁰³. Eles encontraram que a resistividade das amostras de silício cristalino, dopadas com boro, aumentava depois de expostas a hidrogênio atômico em várias temperaturas. Foi mostrado, também, em outra publicação²⁰⁴, que os níveis aceitadores, introduzidos pelas impurezas rasas de alumínio,

gálio e índio, podem ter suas atividades elétricas neutralizadas pelo hidrogênio. Experiências feitas por Sah et al²⁰⁵ sugerem que a ativação do nível aceitador do boro, em silício, seria neutralizada por átomos de hidrogênio devido à formação do par B^-H^+ .

Recentemente, Pankove et al²⁰⁶ analisaram os diferentes modelos propostos para explicar a neutralização dos níveis aceptadores do boro por átomos de hidrogênio em silício, utilizando espectroscopia infravermelha e de massa. De seus resultados eles sugerem que o modelo mais provável seria aquele em que o hidrogênio é armadilhado em um orbital flutuante de silício e o boro se liga aos outros três silícios. Esta suposição, entretanto, não foi baseada em nenhum cálculo teórico.

Como citamos anteriormente, tem sido geralmente aceito que o hidrogênio intersticial isolado, em semicondutores, é bastante móvel e que reage com outras impurezas e/ou defeitos da rede, formando complexos. Citamos, também, que alguns trabalhos teóricos concluem que uma posição estável da rede, para esta impureza, é em um sítio intersticial tetraédrico. Assim, pensamos em propor um modelo para o mecanismo de "passivação" dos níveis aceptadores de boro, em silício, por átomos de hidrogênio²⁰⁷. Ele consiste de um átomo de boro substitucional e de um átomo de hidrogênio intersticial.

Calculamos a estrutura eletrônica do par boro substitucional - hidrogênio intersticial utilizando o aglomerado esquematizado na Figura 4-1. Os espectros de energia autoconsistentes para os aglomerados $(26Si)_1$ e $(25Si + B_s + H_i)$, os quais simulam as estruturas eletrônicas do cristal de silício e do sistema $Si:B_sH_i$,

respectivamente, são mostrados na Figura 4-10. As energias orbitais, as distribuições de carga, normalizadas a um elétron, nas diversas regiões do aglomerado ($25\text{Si} + \text{B}_g + \text{H}_1$) e a carga total, em elétrons, em cada esfera atômica e na região interatômica são apresentadas na Tabela 4-4.

Podemos verificar que o par de impurezas desloca dois níveis de energia para a faixa proibida: um não degenerado, de simetria a_1 , e um duplamente degenerado, de simetria e , ambos totalmente ocupados. Este resultado mostra que a ação aceitadora do boro é realmente neutralizada e o complexo torna-se eletricamente ativo como um doador profundo.

Para analisarmos nossos resultados citaremos aqui o cálculo da impureza substitucional isolada de boro em silício, efetuado por Bunin et al.⁶⁷, os quais utilizaram o modelo de aglomerado molecular dentro do formalismo do Espalhamento Múltiplo-X α com saturação por esfera de Watson. Assim, eles substituíram o átomo central (tipo 2) do aglomerado (17Si) por um átomo de boro. Seus resultados para o aglomerado ($16\text{Si} + \text{B}$) mostram a introdução de um nível aceitador, de simetria t_2 , localizado a 0,04 eV acima do topo da faixa de valência, ocupado com cinco elétrons. Este resultado concorda muito bem com o valor 0,04 eV⁴ obtido de medidas da energia de ativação do sistema Si:B, no estado fundamental. O estado de buraco, do nível t_2 da faixa proibida, é mais ou menos delocalizado, com distribuições de carga correspondentes a 14% no átomo de boro central (tipo 2), 22% nos átomos de silício da primeira camada (tipo 3) e 38% nos átomos de silício da segunda camada (tipo 4). Se compararmos estes resultados com os da vacan

FIGURA 4-10. Espectros de energia autoconsistentes para os aglomerados $(26\text{Si})_I$ e $(25\text{Si}+\text{B}_8+\text{H}_1)$. As linhas tracejadas delimitam a faixa proibida e a ocupação dos níveis, nesta região, é indicada pelo símbolo ".".

TABELA 4-4. Energias orbitais e distribuições de carga, normalizadas a um elétron, para as diversas regiões do aglomerado ($25Si + B_0 + H_2$) e distribuição total de carga, em elétrons, em cada esferatômica e na região interatômica.

Orbital (ocupação)	Energia (ev)	Tipo 2 1 átomo (H)	Tipo 3 1 átomo (B)	Tipo 3 átomos	Tipo 4 3 átomos	Tipo 5 3 átomos	Tipo 6 3 átomos	Tipo 7 1 átomo	Tipo 7 3 átomos	Tipo 8 3 átomos	Tipo 9 6 átomos	Tipo 10 3 átomos	Tipo 11 3 átomos	Região II
a_1 (2)	-9,85	0,03	—	0,38	0,04	0,35	—	—	—	—	—	0,01	0,01	0,19
a_1 (2)	-8,17	0,02	0,16	0,03	0,50	0,07	—	—	—	—	0,02	—	—	0,19
a_1 (2)	-5,64	0,01	0,16	0,27	0,05	0,29	—	—	0,01	—	—	0,02	0,02	0,17
a_1 (2)	-3,94	0,01	0,35	0,11	0,24	0,05	0,01	0,01	0,01	0,01	0,05	0,01	0,01	0,16
a_1 (2)	-1,63	0,08	0,04	0,18	0,06	0,19	0,01	0,01	0,04	0,03	0,03	0,12	0,01	0,25
a_1 (2)	-1,00	0,01	—	0,10	0,02	0,21	—	—	0,06	0,01	0,01	0,09	0,25	0,25
a_1 (2)	-0,66	0,03	0,08	0,13	0,15	0,04	0,02	0,02	0,09	0,12	0,06	0,06	0,05	0,24
a_1 (2)	+0,31	0,04	0,30	0,10	0,07	0,03	0,03	0,13	0,02	0,01	0,01	0,02	0,09	0,20
a_1 (0)	+1,43	—	0,04	0,06	0,03	0,06	0,03	0,03	0,07	0,11	0,11	0,24	0,15	0,21
a_2 (2)	-1,38	—	—	0,36	0,01	0,38	—	—	—	—	0,01	—	—	0,24
a_2 (2)	-0,28	—	—	0,01	0,22	0,02	—	—	—	—	0,53	—	—	0,23
e (4)	-9,53	0,03	—	0,42	0,10	0,24	—	—	0,01	—	—	—	—	0,20
e (4)	-7,79	—	0,01	0,09	0,30	0,38	—	—	—	—	0,01	0,01	0,01	0,18
e (4)	-6,29	—	0,02	0,28	0,33	0,15	—	—	0,01	0,03	0,03	0,01	0,01	0,18
e (4)	-1,80	0,11	—	0,25	0,06	0,15	—	—	0,06	0,03	0,03	0,02	0,06	0,25
e (4)	-1,07	0,01	0,03	0,22	0,10	0,20	—	—	0,03	0,01	0,01	0,11	0,06	0,24
e (4)	-0,76	0,01	0,02	0,15	0,16	0,12	—	—	0,02	0,11	0,11	0,01	0,17	0,24
e (4)	-0,62	0,01	0,03	0,14	0,05	0,21	—	—	0,04	0,03	0,03	0,26	—	0,22
e (4)	-0,49	—	0,03	0,03	0,20	0,05	—	—	0,01	0,37	0,37	0,01	0,07	0,24
e (4)	+0,07	—	0,16	0,07	0,21	0,02	—	—	0,08	0,24	0,24	—	—	0,21
CARGA TOTAL		1,14	5,37	13,28	12,92	13,10	10,34	10,51	10,80	10,79	10,81	12,06		

cia ideal de silício (Tabela 3-1), podemos concluir que o estado de buraco do nível t_2 do boro substitucional não está associado aos orbitais flutuantes da vacância, pois esta última apresenta um nível t_2 muito mais delocalizado e situado na metade superior da faixa proibida, como mostrado na Figura 3-2.

Os resultados obtidos para o aglomerado $(25\text{Si} + \text{B}_\text{S} + \text{H}_\text{i})$ mostram uma forte tendência do hidrogênio de se ligar ao boro e aos átomos de silício, a qual só é observada quando o boro está presente, pois, de acordo com nossos resultados, a impureza isolada intersticial tetraédrica de hidrogênio, simulada pelo aglomerado $(26\text{Si} + \text{H}_\text{i})$, introduz um nível hiperprofundo do tipo orbital $1s$ do átomo de hidrogênio, abaixo do fundo da faixa de valência, sugerindo uma pequena interação com os silícios vizinhos ao sítio tetraédrico. Portanto, nosso modelo e seus resultados indicam que o hidrogênio quando está se difundindo no cristal e se encontra perto de um sítio intersticial, vizinho a uma impureza de boro substitucional, é armadilhado e o complexo $\text{B}_\text{S}\text{H}_\text{i}$ é formado.

Como nossos resultados não apresentam uma "passivação" completa, ou seja, o sistema $\text{Si}:\text{B}_\text{S}\text{H}_\text{i}$ é ainda eletricamente ativo como um doador profundo, resolvemos estudar o comportamento dos níveis de energia localizados na faixa proibida do aglomerado, realizando deslocamentos arbitrários do átomo central de hidrogênio, na direção $[111]$, aproximando-o do átomo de boro. Estes deslocamentos são ao longo da linha que liga o sítio intersticial tetraédrico e o sítio da impureza substitucional de boro, como esquematizado na Figura 4-1. A dimensão do raio da esfera de hidrogênio é determinada de maneira que não ocorra a superposição das esfe-

TABELA 4-5. *Parâmetros de distorção e modificações geométricas e efetuadas na esfera de hidrogênio intersticial para o aglomerado de 27 átomos, simulando o sistema $Si:B_8H_i$.*

Magnitude de distorção δ (u.a.)	Distância entre Hidrogênio e Boro (u.a.)	Raio da esfera de Hidrogênio (u.a.)	Posição do átomo de Hidrogênio (u.a.)		
			x	y	z
0,556	3,887	1,665	0,3210	0,3210	0,3210
0,782	3,661	1,439	0,4515	0,4515	0,4515
0,943	3,500	1,278	0,5444	0,5444	0,5444
1,042	3,402	1,180	0,6016	0,6016	0,6016
1,080	3,363	1,141	0,6235	0,6235	0,6235
1,141	3,302	1,080	0,6588	0,6588	0,6588
1,230	3,213	0,991	0,7101	0,7101	0,7101
1,341	3,102	0,881	0,7742	0,7742	0,7742

ras atômicas. Mostramos na Tabela 4-5 as modificações geométricas efetuadas no aglomerado, para as oito diferentes distorções. Cada um dos cálculos foi iniciado a partir do resultado autoconsistente obtido para o aglomerado com o par de impurezas em configuração ideal, não sendo necessária, portanto, a realização da transferência dos elétrons de superfície para a esfera de Watson. O critério de convergência adotado, neste caso, foi aquele para o qual a maior diferença relativa entre os potenciais de entrada e saída de uma dada iteração atingisse um valor menor que 10^{-8} . Isto porque estávamos interessados em estudar, de uma maneira especulativa, a energia total do método EM-X α , como função da distância boro-hidrogênio.

A variação dos níveis e e a_1 situados na faixa proi-

da, quando na configuração ideal, como função da magnitude de distorção δ é apresentada na Figura 4-11, onde a comparação entre os sistemas em configurações ideal e distorcida foi feita em termos absolutos, sem o estabelecimento de um nível de referência. A localização dos níveis a_1 e e , assim como as distribuições de carga, normalizadas a um elétron, nas diversas regiões dos aglomerados ($25\text{Si} + \text{B}_s + \text{H}_i$) em configurações distorcidas, são mostradas na Tabela 4-6.

Pela variação da localização dos níveis a_1 e e podemos ver que a partir da distância B-H de aproximadamente 3,3 u.a.,

FIGURA 4-11. Variação dos níveis de energia e e a_1 , situados na faixa proibida do aglomerado, quando na configuração ideal, utilizado na simulação do par de impurezas B-H em silício, como função da magnitude de distorção δ .

TABELA 4-6. Energias orbitais e distribuições de carga, normalizadas a um elétron, para as diversas regiões do aglomerado ($25\text{Si} + \text{B}_3 + \text{H}_i$), em diversas configurações de distorção, associadas aos níveis e a i situados na faixa proibida, quando na configuração ideal.

Orbital (ocupação)	δ (u.a.)	Energia Hidrogênio (eV)	Tipo 2 Hidrogênio	Tipo 3 Boro	Tipo 4 átomos	Tipo 5 átomos	Tipo 6 átomos	Tipo 7 átomo	Tipo 8 átomos	Tipo 9 átomos	Tipo 10 átomos	Tipo 11 átomos	Região II
e (4)		-0,18	—	0,13	0,14	0,17	0,04	—	0,13	0,18	—	—	0,22
a_1 (2)	0,556	+0,23	0,02	0,39	0,08	0,08	0,01	0,15	0,03	—	—	0,04	0,20
e (4)		-0,22	—	0,12	0,15	0,15	0,05	—	0,14	0,17	—	—	0,22
a_1 (2)	0,782	+0,30	0,01	0,40	0,07	0,10	—	0,16	0,03	0,14	—	0,03	0,20
e (4)		-0,23	—	0,11	0,17	0,14	0,05	—	0,15	0,16	—	—	0,22
a_1 (2)	0,943	+0,34	0,01	0,38	0,06	0,11	—	0,16	0,03	0,02	—	0,03	0,20
e (4)		-0,24	—	0,10	0,18	0,13	0,06	—	0,16	0,15	—	—	0,22
a_1 (2)	1,042	+0,36	0,01	0,37	0,06	0,11	—	0,16	0,03	0,03	—	0,02	0,20
e (4)		-0,22	—	0,09	0,19	0,12	0,06	—	0,17	0,15	—	—	0,22
a_1 (2)	1,080	+0,37	0,02	0,36	0,06	0,12	—	0,16	0,03	0,04	—	0,02	0,20
e (4)		-0,04	—	0,06	0,28	0,05	0,09	—	0,24	0,06	0,01	—	0,22
a_1 (2)	1,141	-0,32	0,02	0,02	0,19	0,18	0,03	0,01	0,08	0,15	0,02	0,08	0,22
e (4)		-0,05	—	0,06	0,27	0,07	0,08	—	0,21	0,07	0,02	—	0,22
a_1 (2)	1,230	-0,28	0,02	0,06	0,18	0,18	0,02	0,02	0,07	0,13	0,01	0,08	0,22
e (4)		-0,16	—	0,07	0,26	0,07	0,08	—	0,22	0,08	0,01	—	0,22
a_1 (2)	1,341	-0,40	0,02	0,06	0,19	0,17	0,02	0,02	0,07	0,13	0,01	0,08	0,22

ou seja, para magnitudes de distorção maiores que aproximadamente 1,1 u.a., o centro $B_S H_i$ não só neutraliza completamente a ação aceitadora do boro, como também os níveis são removidos da faixa proibida indicando claramente que as atividades ópticas, elétricas ou magnéticas são neutralizadas.

Os resultados de nossos cálculos para a energia total do aglomerado ($25Si + B_S + H_i$) em função da distância boro-hidrogênio são apresentados na Figura 4-12. A origem da distância foi tomada no sítio do átomo de boro; a maior distância boro-hidrogênio é aquela em que o átomo de hidrogênio está situado no interstício tetraédrico e tem o valor 4,444 u.a.. Os autovalores de energia dos orbitais de caroço do Si (1s, 2s e 2p) e do B (1s), os quais são congelados durante o cálculo autoconsistente, não foram considerados nos valores da energia total. Antes de analisarmos esta figura cabe ressaltar aqui que o cálculo da energia total do método EM-X α já havia sido utilizada para cristais iônicos com bastante sucesso²⁰⁸.

De acordo com a Figura 4-12, encontramos um mínimo local para o aglomerado, para a distância B-H de aproximadamente 3,4 u.a.. Esta distância difere da distância B-H molecular (2,32 u.a.¹²⁰), como era de se esperar, devido à competição dos outros átomos que rodeiam o átomo de boro e à interação entre o átomo de hidrogênio e a rede.

A carga na esfera de boro não excede 5,5e e a carga na esfera de hidrogênio é da ordem de 1,1e, para qualquer uma das distorções efetuadas. Nós concluímos que a "passivação" é originada de um mecanismo covalente o qual inclui os átomos de impure-

FIGURA 4-12. Energia total do aglomerado ($25\text{Si} + \text{B}_8 + \text{H}_1$) como função da distância boro-hidrogênio. Os deslocamentos do átomo de hidrogênio na direção [111], aproximando-o do átomo de boro foram efetuados ao longo da linha que liga o sítio intersticial tetraédrico e o sítio do átomo de boro, como indicado na Figura 4-1. Os autovalores de energia dos orbitais de caroço do Si (1s, 2s e 2p) e do B (1s) não foram considerados nos valores da energia total.

za, hidrogênio e boro, e também os de silício vizinhos. A hipótese de que o hidrogênio fornece o quarto elétron necessário para satisfazer a valência dos silícios vizinhos ao boro²⁰⁴ não é apoiada pelos nossos cálculos e a notação B_9^-H_1^+ , para o complexo, não é apropriada.

O modelo microscópico que propomos para o mecanismo de

"passivação" por átomos de hidrogênio é bem diferente daquele onde é assumido que o hidrogênio pode ser diretamente armadilhado em um orbital flutuante de silício, em uma posição ligante^{206,209-211}.

Nós acreditamos que nosso modelo desempenha um papel importante para explicar o mecanismo de "passivação" de impurezas substitucionais em semicondutores. Neste caso o sítio intersticial antiligante, o qual consideramos para o hidrogênio, nos parece ser altamente provável e explicável.

CONCLUSÕES

O modelo utilizado neste trabalho para estudos importantes da estrutura eletrônica de impurezas pontuais simples e complexas em silício foi o do aglomerado molecular, com o tratamento dos orbitais de superfície através da esfera de Watson dentro do formalismo do método do Espalhamento Múltiplo- $X\alpha$.

Apresentamos, em primeiro lugar, os resultados das estruturas eletrônicas dos três aglomerados representativos do cristal perfeito de silício, mostrando que elas são bem descritas pelo modelo sendo, portanto, apropriadas para o estudo de defeitos profundos.

As impurezas simples estudadas foram: hidrogênio substitucional e intersticial (Si:H e Si:H_i), ferro substitucional e intersticial (Si:Fe e Si:Fe_i) e ouro substitucional (Si:Au). Estudamos, também, o auto-interstício tetraédrico em silício (Si:Si_i).

Os complexos estudados foram: par de impurezas substitucionais vizinhas de ferro (Si:Fe_2), ouro substitucional-ferro intersticial ($\text{Si:Au}_s\text{Fe}_i$) e boro substitucional-hidrogênio intersticial ($\text{Si:B}_s\text{H}_i$).

Exponemos, separadamente, as conclusões derivadas do estudo de cada um dos centros:

1. Impureza Substitucional de Hidrogênio

A estrutura eletrônica da impureza substitucional de hidrogênio, em configuração ideal, indicou a ocorrência de distorções Jahn-Teller. Este efeito foi estudado levando-se em consideração

as evidências experimentais sobre o centro de muonium anômalo (Mu^*) em silício. Os resultados para a redução na densidade de spin do hidrogênio nos levaram a propor um modelo microscópico para descrever o Mu^* que consiste em associar o átomo de impureza com a vacância da rede. Desse modo o centro apresenta uma simetria axial na direção [111], distância de ligação Si-H de, aproximadamente, $1,73 \text{ \AA}$, spin efetivo $S = 1/2$ e estado de carga duas vezes positivo.

2. Impureza Intersticial Tetraédrica de Hidrogênio

Os resultados para a estrutura eletrônica da impureza intersticial de hidrogênio indicam uma pequena interação entre ela e a rede e que esta posição é metaestável. Assim, de maneira diferente daquela observada para o centro de muonium normal (Mu), a impureza de hidrogênio deve migrar pela rede até associar-se a impurezas e/ou defeitos, que são configurações mais estáveis.

3. Impureza Substitucional de Ferro

Contrariamente ao que se pensava, nossos resultados indicam que a impureza substitucional de ferro, em estados de carga neutro e positivo, favorecem configurações eletrônicas de baixo spin, apresentando spins efetivos $S = 0$ e $S = 1/2$, respectivamente. A impureza em estado de carga positivo é instável, podendo apresentar a ocorrência de distorções Jahn-Teller.

4. Impureza Intersticial Tetraédrica de Ferro

Baseados em resultados experimentais, em nossas investigações e em cálculos anteriores, concluímos que a impureza intersticial isolada de ferro, em seus estados de carga neutro e positi-

vo, é bastante complexa e refinamentos no modelo são necessários para uma boa descrição e um melhor entendimento de sua interação com a rede de silício.

5. Impureza Substitucional de Ouro

De nossos cálculos pudemos extrair o resultado muito importante de que a impureza substitucional de ouro em silício apresenta um nível de defeito profundo do tipo vacância e que os níveis derivados do orbital 5d do ouro interagem muito pouco com a rede, desempenhando um pequeno papel na descrição das propriedades físicas relevantes, principalmente a relacionada com o caráter anfótero do centro.

Esperamos que a elucidação deste fato seja um suporte para futuras investigações teóricas e experimentais, possibilitando, desse modo, um entendimento mais completo deste centro e de outros centros relacionados com a impureza de ouro em silício, os quais são tão importantes no contexto da tecnologia dos semicondutores.

6. Auto-Interstício Tetraédrico em Silício

Obtivemos os estados eletrônicos do defeito intersticial tetraédrico de silício com o intuito de verificarmos a validade dos modelos adotados para os mecanismos de autodifusão. Nossos resultados estão consistentes com os obtidos anteriormente e representam uma contribuição neste campo.

7. Par de Impurezas Substitucionais Vizinhas de Ferro

Os resultados do estudo pioneiro e especulativo da estrutura eletrônica do par de impurezas substitucionais vizinhas de ferro em silício, mostraram que nosso modelo descreve muito bem inte-

rações entre orbitais d e serviu-nos como um instrumental muito bom com relação a sanar problemas computacionais envolvidos neste tipo de cálculo.

8. Par de Impurezas de Ouro Substitucional - Ferro Intersticial

Baseados nos resultados obtidos para a estrutura eletrônica do par ouro substitucional - ferro intersticial em silício, propomos um modelo microscópico que explica muito bem as medidas de EPR e de capacitância, as quais são atribuídas ao complexo $Si:Au_Fe_i$. Ele explica, também, as similaridades observadas entre este centro e a impureza isolada de ouro substitucional em silício. O modelo foi construído baseado na manifestação de que as propriedades elétricas, ópticas e magnéticas relevantes do complexo Au-Fe em silício estão diretamente ligadas com o resultado de que o estado de defeito, na faixa proibida, é do tipo vacância e que os níveis de energia derivados dos orbitais $5d$ do ouro e $3d$ do ferro desempenham um pequeno papel na determinação destas propriedades.

As similaridades entre a impureza isolada de ouro substitucional e o complexo ouro substitucional - ferro intersticial levam-nos a conclusão de que o modelo convencional de estados de multicarga é também aplicável ao par. O fato de que o potencial de Mott-Hubbard para a impureza isolada de ouro e para o complexo diferirem entre si por somente $0,11$ eV é uma evidente confirmação de que nosso modelo para o complexo Au-Fe é correto.

9. Par de Impurezas de Boro Substitucional - Hidrogênio Intersticial

Nós assumimos que o par de impurezas de boro substitucional - hidrogênio intersticial em silício é formado e que a ação a-

ceitadora da impureza substitucional isolada de boro é neutralizada. Nossos resultados mostram que o nível aceitador é removido da faixa proibida e que a atividade elétrica do boro é vizivelmente neutralizada. Assim, o modelo microscópico que propomos para o mecanismo de "passivação" por átomos de hidrogênio, os quais consideramos em um sítio intersticial antiligante, é bastante diferente daquele onde é assumido que o hidrogênio pode ser diretamente armadilhado em um orbital flutuante de silício, em uma posição ligante.

Acreditamos que nosso modelo desempenha um papel importante para explicar o mecanismo de "passivação" de impurezas substitucionais em semicondutores, por átomos de hidrogênio.

Finalizando, podemos ressaltar que o estudo de impurezas pontuais, principalmente as complexas, tem no modelo do aglomerado molecular aqui utilizado uma opção bastante viável dentro do contexto atual dos métodos de primeiros princípios. Dos resultados aqui apresentados notamos que a teoria serve ao propósito de interpretar corretamente e predizer resultados experimentais. Ou seja, este é um exemplo onde os cálculos teóricos são de grande importância.

REFERÊNCIAS

1. PANTELIDES, S.T. - Rev. Mod. Phys. 50, 797 (1978).
2. JAROS, M. - Adv. Phys. 29, 409 (1980).
3. LANNOO, M. - J. Phys. C 17, 3137 (1984).
4. CHEN, J.-W. e MILNES, A.G. - Ann. Rev. Mater. Sci. 10, 157 (1980).
5. KAUFMANN, U. e SCHNEIDER, J. - Festkörperprobleme - Adv. Solid St. Phys. 20, 87 (1980).
6. MASTEROV, V.F. - Sov. Phys. Semicond. 18, 1 (1984).
7. WEBER, E.R. - Appl. Phys. A 30, 1 (1983).
8. KOHN, W. e LUTTINGER, J.M. - Phys. Rev. 98, 915 (1955).
9. KOHN, W. - Phys. Rev. 105, 509 (1957).
10. PANTELIDES, S.T., LIPARI, N.O. e BERNHOLC, J. - Solid State Commun. 33, 1045 (1980).
11. KOSTER, G.F. e SLATER, J.C.
 - a) Phys. Rev. 95, 1167 (1954)
 - b) Phys. Rev. 96, 1208 (1954).
12. CALLAWAY, J. e HUGHES, A.J.
 - a) Phys. Rev. 156, 860 (1967)
 - b) Phys. Rev. 164, 1043 (1967).
13. CALLAWAY, J. - Phys. Rev. B 3, 2556 (1971).
14. JAROS, M. e BRAND, S. - Phys. Rev. B 14, 4494 (1976).
15. BERNHOLC, J. e PANTELIDES, S.T. - Phys. Rev. B 18, 1780 (1978).
16. BERNHOLC, J., LIPARI, N.O. e PANTELIDES, S.T. -
 - a) Phys. Rev. Lett. 41, 895 (1978)
 - b) Phys. Rev. B 21, 3545 (1980).

17. SCHEFFLER, M., PANTELIDES, S.T., LIPARI, N.O. e BERNHOLC, J. -
Phys. Rev. Lett. 47, 413 (1981).
18. BERNHOLC, J., LIPARI, N.O., PANTELIDES, S.T. e SCHEFFLER, M. -
Phys. Rev. B 26, 5706 (1982).
19. SCHEFFLER, M., BERNHOLC, J., LIPARI, N.O. e PANTELIDES, S.T. -
Phys. Rev. B 29, 3269 (1984).
20. LOWTHER, J.E. - J. Phys. C 9, 2519 (1976).
21. BARAFF, G.A. e SCHLÜTER, M. -
a) Phys. Rev. Lett. 41, 892 (1978)
b) Phys. Rev. B 19, 4965 (1979).
22. BACHELET, G.B., BARAFF, G.A. e SCHLÜTER, M. - Phys. Rev. B
24, 943 (1981).
23. LANNOO, M., BARAFF, G.A. e SCHLÜTER, M. - Phys. Rev. B 24,
955 (1981).
24. BARAFF, G.A., KANE, E.O. e SCHLÜTER, M. - Phys. Rev. B 25,
548 (1982).
25. BARAFF, G.A., SCHLÜTER, M. e ALLAN, G. - Phys. Rev. B 27,
1010 (1983).
26. HJALMARSON, H.P., VOGL, P., WOLFORD, D.J. e DOW, J.D. -
Phys. Rev. Lett. 44, 810 (1980).
27. SINGH, V.A., LINDEFELT, U. e ZUNGER, A. -
a) Phys. Rev. B 25, 2781 (1982)
b) Phys. Rev. B 27, 4909 (1983).
28. KATAYAMA-YOSHIDA, H. e SHINDO, K. -
a) Phys. Rev. Lett. 51, 207 (1983)
b) J. Phys. Soc. Jpn. 53, 1114 (1984)
c) J. Electron. Mat. 14a, 773 (1985).
29. KATAYAMA-YOSHIDA, H. e ZUNGER, A. - Phys. Rev. Lett. 53,
1256 (1984).

30. HOFFMANN, R. - J. Chem. Phys. 39, 137 (1963).
31. POPLE, J.A. e BEVERIDGE, D.L. - "Approximate Molecular Orbital Theory", New York, McGraw-Hill (1970).
32. DEWAR, M.J.S. e THIEL, W. - J. Amer. Chem. Soc. 99, 4899 (1977).
33. JOHNSON, K.H. -
 - a) J. Chem. Phys. 45, 3085 (1966)
 - b) Int. J. Quant. Chem. 51, 361 (1967)
 - c) Ann. Rev. Phys. Chem. 26, 39 (1975).
34. SMITH, Jr., F.C. e JOHNSON, K.H. - Phys. Rev. Lett. 22, 1168 (1969).
35. MESSMER, R.P. e WATKINS, G.D. -
 - a) Phys. Rev. Lett. 25, 657 (1970)
 - b) Phys. Rev. B 7, 2568 (1973).
36. MAINWOOD, A. - J. Phys. C 12, 2543 (1979).
37. MAINWOOD, A. e STONEHAM, A.M. -
 - a) Physica 116B, 101 (1983)
 - b) J. Phys. C 17, 2513 (1984).
38. LARKINS, F.P. -
 - a) J. Phys. C 4, 3065 (1971)
 - b) J. Phys. C 4, 3077 (1971).
39. LEE, T.F. e MCGILL, T.C. - J. Phys. C 6, 3438 (1973).
40. SINGH, V.A., WEIGEL, C., CORBETT, J.W. e ROTH, L.M. - Phys. Stat. Sol. (b) 81, 637 (1977).
41. SIEVERTS, E.G. e CORBETT, J.W. - Solid State Commun. 43, 41 (1982).
42. MOORE, E.P. e CARLSON, C.M. - Solid State Commun. 4, 47 (1965).

43. ALVES, H.W.L., BORGES, A.N., ALVES, J.L.A., LEITE, J.R. e DAL PINO, Jr., A. - Solid State Commun. 51, 939 (1984).
44. CORBETT, J.W., SAHU, S.N., SHI, T.S. e SNYDER, L.C. - Phys. Lett. 93A, 303 (1983).
45. a) SLATER, J.C. - "Quantum Theory of Molecules and Solids", Vol. 4, New York, McGraw-Hill (1974)
b) SCHWARZ, K. - Phys. Rev. B 5, 2466 (1972).
46. CARTLING, B., ROSS, B. e WAHLGREN, U. - Chem. Phys. Lett. 21, 380 (1973).
47. WATKINS, G.D. e MESSMER, R.P. - Phys. Rev. Lett. 32, 1244 (1974).
48. CARTLING, B. -
a) J. Phys. C 8, 3171 (1975)
b) J. Phys. C 8, 3183 (1975).
49. HEMSTREET, L.A. e DIMMOCK, J.O. - Solid State Commun. 31, 461 (1979).
50. HEMSTREET, L.A. -
a) Phys. Rev. B 12, 1212 (1975)
b) Phys. Rev. B 15, 834 (1977)
c) Phys. Rev. B 22, 4590 (1980)
d) Physica 116B, 116 (1983).
51. DeLEO, G.G., WATKINS, G.D. e FOWLER, W.B. -
a) Phys. Rev. B 23, 1851 (1981)
b) Phys. Rev. B 25, 4962 (1982)
c) Phys. Rev. B 25, 4972 (1982).
52. DeLEO, G.G., FOWLER, W.B. e WATKINS, G.D. -
a) Phys. Rev. B 29, 1819 (1984)
b) Phys. Rev. B 29, 3193 (1984).
53. MONTGOMERY, S.L. e DeLEO, G.G. - Phys. Rev. B 30, 771 (1984).

54. FAZZIO, A., LEITE, J.R. e De SIQUEIRA, M.L. -
a) J. Phys. C 12, 513 (1979)
b) J. Phys. C 12, 3469 (1979).
55. FAZZIO, A., BRESCANSIN, L.M., CALDAS, M.J. e LEITE, J.R. -
J. Phys. C 12, L831 (1979).
56. FAZZIO, A., CALDAS, M.J. e LEITE, J.R. - Int. J. Quant. Chem.
S13, 349 (1979).
57. FAZZIO, A. e LEITE, J.R. - Phys. Rev. B 21, 4710 (1980).
58. CALDAS, M.J., LEITE, J.R. e FAZZIO, A. -
a) Phys. Stat. Sol. (b) 98, K109 (1980)
b) Phys. Rev. B 25, 2603 (1982)
c) Physica 116B, 106 (1983).
59. FAZZIO, A., BRESCANSIN, L.M. e LEITE, J.R. - J. Phys. C 15,
L1 (1982).
60. FAZZIO, A., LEITE, J.R. e CALDAS, M.J. - Physica 116B, 90
(1983).
61. MAKIUCHI, N., LEITE, J.R. e FAZZIO, A. - J. Phys. C 17, 3423
(1984).
62. GOMES, V.M.S., ASSALI, L.V.C., LEITE, J.R., CALDAS, M.J. e
FAZZIO, A. - Solid State Commun. 49, 537 (1984).
63. ALVES, J.L.A., LEITE, J.R., ASSALI, L.V.C., GOMES, V.M.S. e
GONÇALVES DA SILVA, C.E.T. - J. Phys. C 17, L771 (1984).
64. ALVES, J.L.A. e LEITE, J.R. - Phys. Rev. B 30, 7284
(1984).
65. LEITE, J.R., GOMES, V.M.S., ASSALI, L.V.C. e SCOLFARO, L.M.R.
- J. Electron. Mat. 14a, 885 (1985).
66. GOMES, V.M.S., ASSALI, L.V.C., LEITE, J.R., FAZZIO, A. e
CALDAS, M.J. - Solid State Commun. 53, 841 (1985).

67. BUNIN, M.A., MATVEEV, Yu.A., PETROV, N.A. e SUKHETSKII, Yu.V.
- Sov. Phys. Semicond. 17, 1291 (1983).
68. SURRAT, G.T. e GODDARD III, W.A. -
a) Solid State Commun. 22, 413 (1977)
b) Phys. Rev. B 18, 2831 (1978).
69. KENTON, A.C. e RIBARSKY, M.W. - Phys. Rev. B 23, 2897 (1981).
70. MALVIDO, J.C. e WHITTEN, J.L. - Phys. Rev. B 26, 4458 (1982).
71. WATSON, R.E. - Phys. Rev. 111, 1108 (1958).
72. LOUIE, S.G., SCHLÜTER, M., CHELIKOWSKY, J.R. e COHEN, M.L. -
Phys. Rev. B 13, 1654 (1976).
73. LOWTHER, J.E. - Phys. Rev. B 15, 3928 (1977).
74. AMMERLAAN, C.A.J. e WOLFRAT, J.C. - Phys. Stat. Sol. (b) 89,
85 (1978).
75. LINDEFELT, U. -
a) J. Phys. C 11, 85 (1978)
b) J. Phys. C 11, 3651 (1978).
76. ROOTHAN, C.C.J. - Rev. Mod. Phys. 23, 69 (1951).
77. ASSALI, L.V.C. - "Análise Sistemática do Campo Hiperfino de
Contacto em Átomos Livres" - Dissertação de Mestrado, IFUSP
(1982).
78. POPLE, J.A. - "Structure Determination by Molecular Orbital Theory",
Proc. of the Robert A. Welch Found. Conf. on Chem., XVI - Theor. Chem. (1972).
79. KORRINGA, J. - Physica 13, 392 (1947).
80. KOHN, W. e ROSTOKER, N. - Phys. Rev. 94, 1111 (1954).
81. SLATER, J.C. - J. Chem. Phys. 43, 5228 (1965).
82. HERMAN, F. e SKILLMAN, S. - "Atomic Structure Calculations",
Prentice Hall, New Jersey (1963).

83. BORN, M. e OPPENHEIMER, J.R. - Ann. Physik 84, 457 (1927).
84. JACKSON, W.D. - "Classical Electrodynamics", New York, John Wiley & Sons, Inc. (1962).
85. ARFKEN, G. - "Mathematical Methods of Physicists", Academic Press (1970).
86. a) WEBER, J. e BILL, H. - Chem. Phys. Lett. 52, 562 (1977).
b) OLIVEIRA, L.E., MAFEO, B., BRANDI, H.S. e De SIQUEIRA, M.L. - Phys. Rev. B 18, 1977 (1978).
87. SIEGERT, H. e BECKER, P. - Acta Cryst. A40 (suppl.), C340 (1984).
88. a) HARRISON, W.A. - "Electronic Structure and the Properties of Solids", Freeman, San Francisco (1980).
b) FROVA, A. e HANDLER, P. - Phys. Rev. Lett. 14, 178 (1965).
89. CALDAS, M.J. - "Teoria de Níveis Profundos em Silício", Tese de Doutorado, IFUSP (1981).
90. TINKHAM, M. - "Group Theory and Quantum Mechanics", McGraw-Hill, New York (1964).
91. GROBMAN, W.D. e EASTMAN, D.E. - Phys. Rev. Lett. 29, 1508 (1972).
92. GOMES, V.M.S. - "Impurezas de Oxigênio em Silício", Tese de Doutorado, IFUSP (1985).
93. WATKINS, G.D., TROXELL, J.R. e CHATTERJEE, A.P. - Inst. Phys. Conf. Ser. 46, 16 (1979).
94. WATKINS, G.D. - Physica 117B, 9 (1983).
95. ESTLE, T.L. - Lect. Notes in Phys. - Proceedings of the 17th International Conference on the Physics of Semiconductors (1984), a ser publicado.

96. PICRAUX, S.T. e VOOK, F.L. - Phys. Rev. B 18, 2066 (1978).
97. STEIN, H.J. - Phys. Rev. Lett. 43, 1030 (1979).
98. BREWER, J.H. e CROWE, K.M. - Ann. Rev. Nucl. Part. Sci. 28, 239 (1978).
99. YAMASAKI, T. - Hyp. Int. 15/16, 509 (1983).
100. FEHER, G., PREPOST, R. e SACHS, A.M. - Phys. Rev. Lett. 5, 515 (1960).
101. EISENSTEIN, B., PREPOST, R. e SACHS, A.M. - Phys. Rev. 142, 217 (1966).
102. ANDRIANOV, D.G., MINAICHEV, E.V., MYASISHCHEVA, G.G., OBUKHOV, Yu.V., ROGANOV, V.S., SAVEL'EV, G.I., FIRSOV, V.G. e FISTUL', V.I. - Sov. Phys. - JETP 31, 1019 (1970).
103. GUREVICH, I.I., IVANTER, I.G., MAKARIYNA, L.A., MEL'ESHKO, E.A., NIKOL'SKY, B.A., ROGANOV, V.S., SELIVANOV, V.I., SMILGA, V.P., SOKOLOV, B.V., SHESTAKOV, V.D. e JAKOVLEVA, I.V. - Phys. Lett. 29B, 387 (1969).
104. GUREVICH, I.I., IVANTER, I.G., MEL'ESHKO, E.A., NIKOL'SKY, B.A., ROGANOV, V.S., SELIVANOV, V.I., SMILGA, V.P., SOKOLOV, B.V. e SHESTAKOV, V.D. - Sov. Phys. - JETP 33, 253 (1971).
105. BREWER, J.H., CROWE, K.M., GYGAX, F.N., JOHNSON, R.F., PATTERSON, B.D., FLEMING, D.G. e SCHENCK, A. - Phys. Rev. Lett. 31, 143 (1973).
106. PATTERSON, B.D., HINTERMANN, A., KÜNDIG, W., MEIER, P.F., WALDNER, F., GRAF, H., RECKNAGEL, E., WEIDINGER, A. e WICHERT, Th. - Phys. Rev. Lett. 40, 1347 (1978).

107. HOLZSCHUH, E., GRAF, H., RECKNAGEL, E., WEIDINGER, A.,
WICHERT, Th. e MEIER, P.F. - Phys. Rev. B 20, 4391 (1979).
108. HOLZSCHUH, E., KÜNDIG, W., MEIER, P.F., PATTERSON, B.D.,
SELLSCHOP, J.P.F., STEMMET, M.C. e APPEL, H. - Phys. Rev.
A 25, 1272 (1982).
109. BLAZEY, K.W., BROWN, J.A., COOKE, D.W., DODDS, S.A., ESTLE,
T.L., HEFFNER, R.H., LEON, M. e VANDERWATER, D.A. - Phys.
Rev. B 23, 5316 (1981).
110. BLAZEY, K.W., BROWN, J.A., COOKE, D.W., DODDS, S.A., ESTLE,
T.L., HEFFNER, R.H., LEON, M. e VANDERWATER, D.A. - Hyp.
Int. 8, 381 (1981).
111. BLAZEY, K.W., ESTLE, T.L., HOLZSCHUH, E., MEIER, P.F.,
PATTERSON, B.D. e RICHNER, M. - Hyp. Int. 17-19, 595 (1984).
112. HOLZSCHUH, E. - Phys. Rev. B 27, 102 (1983).
113. BLAZEY, K.W., ESTLE, T.L., HOLZSCHUH, E., ODERMATT, W. e
PATTERSON, B.D. - Phys. Rev. B 27, 15 (1983).
114. BLAZEY, K.W., ESTLE, T.L., HOLZSCHUH, E., ODERMATT, W. e
PATTERSON, B.D. - Hyp. Int. 17-19, 619 (1984).
115. WEIDINGER, A., BALZER, G., GRAF, H., RECKNAGEL, E. e
WICHERT, Th. - Phys. Rev. B 24, 6185 (1981).
116. BARSOV, S.G., GETALOV, A.L., GORDEEV, V.A., EVSEEV, V.A.,
KONOPLEVA, R.F., KRUGLOV, S.P., KUDINOV, V.I., KUZ'MIN, L.A.,
MIKIRTYCHANTS, S.M., MINAICHEV, E.V., MYASISHCHEVA, G.G.,
OBUKHOV, Y.V., SAVEL'EV, G.I., FIRSOV, V.G. e SHCHERBAKOV,
G.V. - Hyp. Int. 17-19, 551 (1984).

117. PATTERSON, B.D., BOSSHARD, A., STRAUMANN, U., TRUÖL, P.,
WÜEST, A. e WICHERT, Th. - Phys. Rev. Lett. 52, 938 (1984).
118. BLAZEY, K.W., KIEFL, R.F. PATTERSON, B.D., BAUMELER, H.,
FELBER, J., KELLER, H., KÜNDIG, W., ODERMATT, W., SCHNEIDER,
J., ESTLE, T.L., RUDAZ, S.L. e SCHWAB, C. - J. Electron.
Mat. 14a, 753 (1985).
119. STURGE, M.D. - "The Jahn-Teller Effect in Solids" - Solid
State Physics 20, 91 (1967).
120. HUBER, K.P. e HERZBERG, G. - "Molecular Spectra and Molecu-
lar Structure - IV. Constants of Diatomic Molecules"
(van Nostrand Reinhold Company, 1979).
121. WANG, J.S.-Y. e KITTEL, C. - Phys. Rev. B 7, 713 (1973).
122. COKER, A., LEE, T. e DAS, T.P. - Hyp. Int. 4, 821 (1978).
123. SINGH, V., CORBETT, J.W., WEIGEL, C. e ROTH, L.M. - Phys.
Lett. 65A, 261 (1978).
124. PICKETT, W.E., COHEN, M.L. e KITTEL, C. - Phys. Rev. B 20,
5050 (1979).
125. MANNINEN, M. e MEIER, P.F. - Phys. Rev. B 26, 6690 (1982).
126. SAHOO, N., MISHRA, S.K., MISHRA, K.C., COKER, A., DAS, T.P.,
MITRA, C.K., SNYDER, L.C. e GLODEANU, A.
a) Phys. Rev. Lett. 50, 913 (1983)
b) Hyp. Int. 17-19, 525 (1984).
127. WOODBURY, H.H. e LUDWIG, G.W. - Phys. Rev. 117, 102 (1960).
128. LUDWIG, G.W. e WOODBURY, H.H.
a) Phys. Rev. 117, 1286 (1960)
b) Phys. Rev. Lett. 5, 98 (1960)
c) "Electron Spin Resonance in Semiconductors" - Solid State
Physics 13, 223 (1962).

129. STRUTHERS, J.D. - J. Appl. Phys. 27, 1560 (1956).
130. WEBER, E.R. e RIOTTE, H.G. - J. Appl. Phys. 51, 1484 (1980).
131. BEMSKI, G. e DIAS, C.A. - J. Appl. Phys. 35, 2983 (1964).
132. ELSTNER, L. e KAMPRATH, W. - Phys. Stat. Sol. (b) 22, 541 (1967).
133. SWANSON, M.L. - Phys. Stat. Sol. (b) 33, 721 (1969).
134. LESKOCHKE, W., FEICHTINGER, H. e VIDRICH, G. - Phys. Stat. Sol. (a) 20, 601 (1973).
135. LEE, Y.H., KLEINHENZ, R.L. e CORBETT, J.W.
 - a) Appl. Phys. Lett. 31, 142 (1977)
 - b) Inst. Phys. Conf. Ser. 46, 521 (1979).
136. WEBER, E.R. e RIOTTE, H.G. - Appl. Phys. Lett. 33, 433 (1978).
137. RIJKS, H.J., BLOEM, J. e GILING, L.J. - J. Appl. Phys. 50, 1370 (1979).
138. FEICHTINGER, H., GSCHWANDTNER, A. e WALTL, J. - Phys. Stat. Sol. (a) 53, K71 (1979).
139. LANG, D.V. - J. Appl. Phys. 45, 3023 (1974).
140. MILLER, G.L., LANG, D.V. e KIMERLING, L.C. - Ann. Rev. Mater. Sci. 7, 377 (1977).
141. GRIMMEISS, H.G. - Ann. Rev. Mater. Sci. 7, 341 (1977).
142. COLLINS, C.B. e CARLSON, R.O. - Phys. Rev. 108, 1409 (1957).
143. FEICHTINGER, H., WALTL, J. e GSCHWANDTNER, A. - Solid State Commun. 27, 867 (1978).
144. GERSON, J.D., CHENG, L.J. e CORBETT, J.W. - J. Appl. Phys. 48, 4821 (1977).
145. GRAFF, K. e PIEPER, H. - J. Electrochem. Soc. 128, 669 (1981).

146. BENDIK, N.T., GARNYK, V.S. e MILEVSKII, L.S. - Sov. Phys. Solid State 12, 1340 (1970).
147. BOLTAKS, B.I., BAKHADYRKHANOV, M.K. e KULIKOV, G.S. - Sov. Phys. Solid State 13, 2240 (1972).
148. ERMAKOV, L.K. - Sov. Phys. Semicond. 12, 732 (1978).
149. ABDUGAFUROVA, M.A., KAPITONOVA, L.M., KOSTINA, L.S., LEBEDEV, A.A. e MAKHKAMOV, Sh. - Sov. Phys. Semicond. 9, 450 (1975).
150. ABDUGAFUROVA, M.A. LEBEDEV, A.A., MAMADALIMOV, A.T. e MAKHKAMOV, Sh. - Sov. Phys. Semicond. 8, 1409 (1975).
151. GLINCHUK, K.D. e LITOVCHENKO, N.M. - Sov. Phys. Solid State 6, 2963 (1965).
152. FAHRNER, W. e GOETZBERGER, A. - Appl. Phys. Lett. 21, 329 (1972).
153. LEBEDEV, A.A. e URUNBAEV, B.M. - Sov. Phys. Semicond. 15, 350 (1981).
154. LEFÈVRE, H. e SCHULZ, M. - Appl. Phys. 18, 35 (1979).
155. DYATLOV, A.I., KAPITONOVA, L.M., LEBEDEV, A.A., POGARSKII, M.A. e SHAPOSHNIKOVA, T.A. - Sov. Phys. Semicond. 11, 559 (1977).
156. SHEPHERD, W.H. e TURNAR, J.A. - J. Phys. Chem. Solids 23, 1697 (1962).
157. SCHMIDT, C. - Appl. Phys. 17, 137 (1978).
158. WÜNSTEL, K. e WAGNER, P.
a) Solid State Commun. 40, 797 (1981)
b) Appl. Phys. A 27, 207 (1982).
159. WEBER, J. e WAGNER, P. - J. Phys. Soc. Jpn. 49a, 263 (1980).

160. van KOOTEN, J.J., WELLER, G.A. e AMMERLAAN, C.A.J. - Phys. Rev. B 30, 4564 (1984).
161. KIMERLING, L.C. e BENTON, J.L. - Physica 116B, 297 (1983).
162. WÜNSTEL, K., FROEHNER, K.-H. e WAGNER, P. - Physica 116B, 301 (1983).
163. MULLER, S.H., TUYNMAN, G.M., SIEVERTS, E.G. e AMMERLAAN, C. A.J. - Phys. Rev. B 25, 25 (1982).
164. GRENLICH-WEBER, S., NIKLAS, J.R., WEBER, E.R. e SPAETH, J.M. - Phys. Rev. B 30, 6292 (1984).
165. ZUNGER, A. e LINDEFELT, U. - Phys. Rev. B 26, 5989 (1982).
166. LINDEFELT, U. e ZUNGER, A. -
 - a) Phys. Rev. B 24, 5913 (1981)
 - b) Phys. Rev. B 26, 846 (1982).
167. FAZZIO, A., CALDAS, M.J. e ZUNGER, A.
 - a) Phys. Rev. B 29, 5999 (1984)
 - b) Phys. Rev. B 30, 3430 (1984).
168. HEMSTREET, L.A. e DIMMOCK, J.O. - Phys. Rev. B 20, 1527 (1979).
169. SLATER, J.C. - Phys. Rev. 81, 385 (1951).
170. KOHN, W. e SHAM, L.J. - Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
171. LINDEFELT, U. e ZUNGER, A. - J. Phys. C 17, 6047 (1984).
172. ZUNGER, A. - Phys. Rev. B 28, 3628 (1983).
173. LANG, D.V., GRIMMEISS, H.G., MEIJER, E. e JAROS, M. - Phys. Rev. B 22, 3917 (1980).
174. LEBEDO, L-Å^O e WANG, Z.-G. - Appl. Phys. Lett. 42, 680 (1983).
175. van STAA, P. e KASSING, R. - Solid State Commun. 50, 1051 (1984).

176. UTZIG, J. e SCHRÖTER, W. - Appl. Phys. Lett. 45, 761 (1984).
177. FEENSTRA, R.M. e PANTELIDES, S.T., - Phys. Rev. B 31, 4083 (1985).
178. LOWTHER, J.E.
a) J. Phys. C 13, 3665 (1980)
b) J. Phys. C 13, 3681 (1980).
179. FAZZIO, A., CALDAS, M.J. e ZUNGER, A. - Phys. Rev. B (1985), a ser publicado.
180. WATKINS, G.D., TROXELL, J.R. e CHATTERJEE, - "Defects and Radiation Effects in Semiconductors - 1978" (editado por J.H. Albany, Institute of Physics, Bristol, 1979), pág. 16.
181. BARAFF, G.A. e SCHLÜTER, M. - Phys. Rev. B 30, 3460 (1984).
182. CAR, R., KELLY, P.J., OSHIYAMA, A. e PANTELIDES, S.T. - Phys. Rev. Lett. 52, 1814 (1984).
183. BAR-YAM, Y. e JOANNOPOULOS, J.D. - Phys. Rev. Lett. 52, 1129 (1984).
184. LANNOO, M. e SCHLÜTER, M. - Phys. Rev. B 31, 5468 (1985).
185. KLEINHENZ, R.L., LEE, Y.H., CORBETT, J.W., SIEVERTS, E.G., MULLER, S.H. e AMMERLAAN, C.A.J. - Phys. Stat. Sol. (b) 108, 363 (1981).
186. BROTHERTON, S.D., BRADLEY, P., GILL, A. e WEBER, E.R. - J. Appl. Phys. 55, 952 (1984).
187. SIEVERTS, E.G., MULLER, S.H., AMMERLAAN, C.A.J., KLEINHENZ, R.L., e CORBETT, J.W. - Phys. Stat. Sol. (b) 109, 83 (1982).
188. LEMKE, H. - Phys. Stat. Sol. (a) 75, 473 (1982).

189. WEBER, E.R. e WIEHL, N. - "Proceedings of the Materials Research Society Annual Meeting", Boston, Mass., Nov. 1982, Vol. 14 de Defects in Semiconductors, editado por S. Mahajan e J.W. Corbett (Amsterdam, North-Holland, 1983), pág. 19.
190. ASSALI, L.V.C., LEITE, J.R. e FAZZIO, A. - submetido ao Phys. Rev. B.
191. MORGAN, T.N. - Phys. Rev. Lett. 49, 173 (1982).
192. PANKOVE, J.I., LAMPERT, M.A. e TARNG, M.L. - Appl. Phys. Lett. 32, 439 (1978).
193. YAMASAKI, S., KURODA, S., TANAKA, K. e HAYASHI, S. - Solid State Commun. 50, 9 (1984).
194. SEAGER, C.H., SHARP, D.J., PANITZ, J.K.G. e D'AVIELLO, R.V. - J. Vac. Sci. Technol. 20, 430 (1982).
195. JOHNSON, N.M., BIEGELSEN, D.K. e MOYER, M.D. - Appl. Phys. Lett. 40, 882 (1982).
196. PEARTON, S.J., HANSEN, W.L., HALLER, E.E. e KAHN, J.M. - J. Appl. Phys. 55, 1221 (1984).
197. PEARTON, S.J. e TAVENDALE, A.J.
a) J. Phys. C 17, 6701 (1984)
b) J. Appl. Phys. 54, 1375 (1983)
c) Phys. Rev. B 26, 7105 (1982).
198. TAVENDALE, A.J. e PEARTON, S.J. - J. Phys. C 16, 1665 (1983).
199. BENTON, J.L., DOHERTY, C.J., FERRIS, S.D., FLAMM, D.L., KIMERLING, L.C. e LEAMY, H.J. - Appl. Phys. Lett. 36, 670 (1980).
200. POHORYLES, B. - Phys. Stat. Sol. (a) 67, K75 (1981).

201. JASTRZEBSKI, L., LAGOWSKI, J., CULLEN, G.W. e PANKOVE, J.I.
- Appl. Phys. Lett. 40, 713 (1982).
202. KOCK, A.J.R., FERRIS, S.D., KIMERLING, L.C. e LEAMY, H.J. -
Appl. Phys. Lett. 27, 313 (1975).
203. PANKOVE, J.I., CARLSON, D.E., BERKEYHEISER, J.E. e WANCE,
R.O. - Phys. Rev. Lett. 51, 2224 (1983).
204. PANKOVE, J.I., WANCE, R.O. e BERKEYHEISER, J.E. - Appl.
Phys. Lett. 45, 1100 (1984).
205. SAH, C.-T., SUN, J.Y.-C. e TZOU, J.J.-T.
a) Appl. Phys. Lett. 43, 204 (1983)
b) J. Appl. Phys. 55, 1525 (1984).
206. PANKOVE, J.I., ZANZUCCHI, P.J., MAGEE, C.W. e LUCOWSKI, G. -
Appl. Phys. Lett. 46, 421 (1985).
207. ASSALI, L.V.C. e LEITE, J.R. - submetido ao Phys. Rev. Lett.
208. WEBER, J. e BILL, H. - Chem. Phys. Lett. 52, 562 (1977).
209. DeLEO, G.G. e FOWLER, W.B. - J. Electron. Mat. 14a, 745
(1985).
210. PICKETT, W.E. - Phys. Rev. B 23, 6603 (1981).
211. ECONOMOU, E.N. e PAPACONSTANTOPOULOS, D.A. - Phys. Rev. B
23, 2042 (1981).