

V.T. 404

J. Mariano
W. H. Brattain
Silvano Malinao
Sil Robert D. L.
Joa Frank P. Russell

"MODELO MOLECULAR PARA SÓLIDOS COVALENTES"

SBI-IFUSP



305M810T0404

Adalberto Fazzio

Tese apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo, para obtenção do Título de Doutor.



A G R A D E C I M E N T O S

Agradeço

. Ao Prof.Dr. José Roberto Leite, pela orientação segura e amiga durante a execução deste trabalho.

. Aos Profs. Dr. Manoel L. De Siqueira e Luiz Guimarães Ferreira, que acompanharam a elaboração desse trabalho, pelas sugestões e estímulos.

. Aos colegas Marilia J.Caldas, Antonio C. Pavan e Manuel de J.C. Braga pelo interesse e válidas discussões.

. Aos meus pais pelo incentivo constante.

. À Srta. Rita Lavinia Torriani e ao Sr. Roberto Rossi pelo trabalho de datilografia.

. Ao Roberto J.Caldas pelos desenhos.

. À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pela bolsa de estudos e suporte financeiro para realização do cálculo computacional envolvido neste trabalho.

R E S U M O

Neste trabalho propomos um modelo molecular geral para o estudo da estrutura eletrônica de sólidos covalentes, utilizando o método do Espalhamento Múltiplo. Aplicamos o modelo ao cristal de GaAs com aglomerados de 17 átomos.

Analisamos os efeitos produzidos pelos elétrons pertencentes aos orbitais flutuantes, evidenciando a necessidade de tratarmos corretamente as condições de contorno do aglomerado.

Apresentamos os resultados para o "gap" de energia, largura da faixa de valência e a curva densidade de estados, resultados estes que concordam satisfatoriamente com a experiência.

Utilizando o modelo proposto, estudamos ainda defeitos pontuais no cristal de GaAs tais como vacância de gálio, vacância de arsênio e impurezas substitutionais de cobre e selênio. A simulação de uma vacância de gálio no GaAs provocou o aparecimento de um nível de energia aceitador (profundo) e a vacância de arsênio provocou o aparecimento de 2 níveis doadores (profundos). Com a introdução

dução de uma impureza de cobre no GaAs surgiu um nível aceitador energeticamente próximo ao nível produzido pela vacância de gálio. A impureza de selênio no GaAs provocou o aparecimento de um nível doador (raso) próximo a faixa de condução. Todos os resultados acima apresentados concordam perfeitamente com a evidência experimental.

Por último incluímos o operador de massa de Ferreira-Leite para o estudo de níveis rasos de impureza.

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, e da generalidade do modelo proposto abre-se um vasto campo para o estudo de defeitos em sólidos covalentes.

A B S T R A C T

A molecular cluster model of tetrahedrally coordinated covalent semiconductors is proposed. The boundary condition at the cluster surface is the crucial problem. A general solution to this problem is suggested.

The energy spectra of GaAs cluster with seventeen atoms are obtained within the framework of the self-consistent field multiple scattering method. A critical analysis of the "dangling bonds" effects on the electronic structure of the cluster is performed, and a suitable simulation of the rest of the crystal at the cluster boundaries is discussed.

It is shown that the main features of the perfect crystal electronic structure emerge from the cluster spectrum, when the proposed boundary condition is assumed.

The model was applied to the study of the electronic structure of vacancies and substitutional impurities in GaAs. The proposed cluster model leads to the correct location of the electronic levels, introduced by the impurity, with respect to the band edges.

The agreement between the calculated results and the experimental ones suggests that the molecular cluster approach proposed is reliable to deal with a wide range of problems associated with the electronic structure of perfect and imperfect IV and III-V covalent semiconductors.

Í N D I C E

pág.

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II - MÉTODO DO ESPALHAMENTO MÚLTIPLO (MS-X _α)	4
II-1. Método de Hartree-Fock	4
II-2. Aproximação para o potencial de "Exchange"-X _α	10
II-3. Método do Espalhamento Múltiplo	15
CAPÍTULO III - MODELO MOLECULAR PARA SÓLIDOS COVA LENTES	31
III-1. Histórico do Problema	31
III-2- Proposta de um Modelo para Sólidos Covalentes	37
CAPÍTULO IV - APLICAÇÃO DO MODELO PARA O GaAs	43
IV-1- Introdução	43
IV-2. GaAs com As no Centro	46
IV-3. GaAs com Ga no Centro	65
IV-4. Conclusão do Capítulo	74
CAPÍTULO V - ESTUDO DE DEFEITOS NO CRISTAL DE GaAs ...	80
V-1. Introdução	80
V-2. Vacâncias no GaAs	83
V-3. Impureza Substitucional: Cobre no GaAs..	98
V-4. Impureza Substitucional: Se no GaAs	105

pág.

V-5. Conclusão do Capítulo	111
CAPÍTULO VI - INCLUSÃO DE EFEITOS DE CORRELAÇÃO NO MÉTODO DE ESPALHAMENTO MÚLTIPLO	114
VI-1. Introdução	114
VI-2. Aproximação para o Operador de Massa	115
VI-3. Aplicação do Potencial $X_{\bar{M}}$ em Aglomerados de GaAs	119
CAPÍTULO VII - CONCLUSÕES GERAIS	130
APÊNDICE	133
REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	138

C A P I T U L O I

INTRODUÇÃO

O estudo da estrutura eletrônica de semicondutores é de extrema relevância no contexto da Física do Estado Sólido, tendo recebido muita atenção o desenvolvimento de métodos que procuram dar uma descrição localizada dessa estrutura, como alternativa à descrição convencional de faixas⁽¹⁾. Isto se deve à crescente necessidade de se conseguir uma visão mais profunda da estrutura eletrônica de defeitos pontuais na rede cristalina, quando então a simetria translacional do cristal é quebrada.

Um modelo que se destaca para o estudo desses problemas é o de aglomerados moleculares, que consiste em selecionar uma pequena parte do cristal e tratar esse grupo de átomos como uma "grande molécula", sendo os níveis de energia e as funções de onda do sistema obtidos com o emprego de técnicas de orbitais moleculares⁽²⁾.

Entre as técnicas mais utilizadas para a descrição da estrutura eletrônica de aglomerados estão a teoria de Hückel Extendida (EHT)⁽²⁾ e o método do Espalhamento

Múltiplo ($MS-X_\alpha$)⁽³⁾. Este último foi desenvolvido recentemente, baseado em métodos de cálculo de faixas em cristais, em contraposição aos métodos LCAO (Combinação Linear de Orbitais Atômicos) convencionais. Resolve-se a equação de Schrödinger sem as dificuldades das integrais de muitos centros inerentes ao LCAO, de forma a fornecer uma auto-consistência rápida. Isto permite uma análise bastante profunda de estados de impureza localizadas em sólidos, onde automaticamente se pode introduzir distorções e relaxações da rede. Estes últimos efeitos são praticamente impossíveis de serem incluídos no método tradicional de tratamento de impureza em sólidos covalentes (Koster e Slater)⁽⁴⁾.

Além da técnica empregada, existem considerações anteriores que devem ser feitas. No estudo de sólidos covalentes, é essencial para a obtenção de resultados satisfatórios que seja dado um tratamento adequado a uma variável intrínseca ao modelo de aglomerado molecular: deve ser feita uma escolha criteriosa das condições de contorno a serem satisfeitas pela "superfície" do aglomerado⁽⁵⁾.

Neste trabalho, utilizando o método do Espalhamento Múltiplo, propomos um modelo geral de aglomerado molecular para o estudo da estrutura eletrônica de sólidos covalentes coordenado tetraédricamente⁽⁶⁾. As ligações covalentes são interpretadas em termos das hibridizações sp^3 , e os elétrons pertencentes aos "orbitais de superfície" do

aglomerado são removidos para uma superfície esférica envolvendo o mesmo. Dessa forma a faixa de valência estará totalmente preenchida e a faixa de condução vazia, como no cristal.

O modelo foi aplicado ao estudo da estrutura eletrônica do semicondutor arseneto de gálio com um aglomerado de 17 átomos dispostos em simetria tetraédrica. Devido ao caráter binário desse semicondutor estudamos aglomerados com átomo de arsênio central e com átomo de gálio central. Para ambos os aglomerados o efeito do tratamento dos "orbitais de superfície" foi exaustivamente analisado.

Finalmente, utilizando o modelo proposto, estudamos a estrutura eletrônica resultante da inclusão de defeitos pontuais em cristais de arseneto de gálio, introduzindo vacância de gálio, vacância de arsênio, e impurezas substitucionais de cobre e selênio.

Com o objetivo de obter uma descrição / mais realística do problema de níveis rasos de impureza, introduzimos no método do Espalhamento Múltiplo o potencial de "exchange-correlação" de Ferreira-Leite⁽⁷⁾⁽⁸⁾. Com essa modificação o modelo foi aplicado ao estudo da estrutura eletrônica do aglomerado de arseneto de gálio com impureza de selênio.

C A P I T U L O II

MÉTODO DO ESPALHAMENTO MÚLTIPLA (MS-X_α)

II-1) MÉTODO DE HARTREE-FOCK

Em um sistema contendo muitas partículas em interação, deve-se esperar que essa interação influencie de algum modo o comportamento dessas mesmas partículas, quando consideradas isoladamente, e portanto influencie o comportamento do sistema como um todo. O estudo desses efeitos quando tratando-se de interações eletrônicas, constitui um ramo da física que tem como objetivo explicar as propriedades eletrônicas dos materiais. A Hamiltoniana de um sistema de N-elétrons em um campo de núcleo fixo pode ser expressa, em unidades atômicas (energia em Rydbergs), como:

$$H = \sum_{i=1}^N \left[-\nabla_i^2 + V(\vec{r}_i) + \sum_{j(\neq i)}^N \frac{2}{r_{ij}} \right] \quad (II-1)$$

O primeiro termo representa a energia cinética do elétron, o segundo sua energia potencial no campo do núcleo e o terceiro a interação eletrostática entre os elétrons (\vec{r}_i é a posição do elétron i com a origem do sistema de coordenadas no núcleo e r_{ij} é a distância entre os elétrons i e j). Em (II-1) estamos considerando a aproximação de Born-Oppenheimer, isto é, desprezamos o movimento nuclear. A equação de Schrödinger para um sistema de muitos corpos não

pode ser resolvida exatamente devido aos termos de interação, e necessariamente devemos recorrer a métodos aproximativos / para resolvê-la.

O método mais utilizado em estudos de estrutura eletrônica, por exemplo de átomos, moléculas ou sólidos é o de Hartree-Fock⁽⁹⁾. Nesta secção faremos uma breve exposição desse método, que é de importância fundamental no estudo das propriedades eletrônicas dos materiais.

Inicialmente vamos construir a função de onda de um sistema de N -elétrons. A idéia fundamental do método de Hartree-Fock é associar uma função de onda específica para cada elétron no espaço das coordenadas e de spin ($\psi_i(\vec{r}_i, m_s)$); o conjunto dessas N -funções independentes é usado para formar a função de onda total do sistema (Φ), de tal forma que esta seja antissimétrica. Cada função de um elétron, que chamaremos de spin-orbital, é construída como o produto de uma função de coordenadas e da função de spin, desde que a Hamiltoniana não contém operadores de spin. Assim cada spin-orbital corresponde a um valor definido de spin m_s ($m_s = 1/2$ ou $-1/2$). Desde que, por hipótese, os ψ_i são independentes podemos escolhê-los ortonormais, isto é:

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (\text{II-2})$$

É importante enfatizarmos que estamos de

rivando a equação de Hartree-Fock para o caso mais simples , onde a função de onda do sistema de N-elétrons é formada por N-spin-orbitais, pois uma melhoria ao método pode ser introduzida utilizando um número maior de spin-orbitais (em princípio infinito) para a determinação da função de onda total; este último procedimento é conhecido como interação de configurações⁽¹⁰⁾ (CI).

Uma maneira simples de construirmos uma função de onda antissimétrica para um sistema de N-elétrons é através de um determinante NXN:

$$\phi(x_1, x_2, \dots, x_N) = (N!)^{1/2} \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \dots & \psi_N(x_1) \\ \vdots & \psi_j(x_j) & \dots \\ \psi_1(x_N) & \dots & \psi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II-3})$$

onde $(x_i) \equiv (\vec{r}_i, m s_i)$.

A antissimetria de (II-3) é verificada facilmente notando que um determinante muda de sinal por uma permutação ímpar das linhas (ou colunas); esta função de onda é conhecida como função determinantal de Slater.

A energia do sistema é o valor esperado da Hamiltoniana (II-1) com a função de onda (II-3), escrito

como $E = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle$, então

$$\begin{aligned}
 E = & \sum_{i=1}^N \{\psi_i^*(\vec{r}_1) \left[-\nabla_1^2 + V(\vec{r}_1) \right] \psi_i(\vec{r}_1) d^3 r_1 + \\
 & + 1/2 \sum_j \iiint \psi_i^*(\vec{r}_1) \psi_j^*(\vec{r}_2) (2/r_{12}) \left[\psi_i(\vec{r}_1) \psi_j(\vec{r}_2) - \right. \\
 & \left. - \delta m s_i, m s_j \psi_i(\vec{r}_2) \psi_j(\vec{r}_1) \right] d^3 r_1, d^3 r_2 \}, \quad (II-4)
 \end{aligned}$$

onde $\psi_i(\vec{r}_1)$ representa um elétron no estado i , na posição $/ \vec{r}_1$; devemos frisar que o último termo de (II-4) só tem participação quando há igualdade entre os spins das partículas.

Para derivar as equações de Hartree-Fock devemos variar independentemente os ψ_i na equação (II-4), exigindo a estacionaridade de E e a preservação da ortonormalidade dessas funções. Fazendo

$$\delta \left\{ \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle / \langle \Phi | \Phi \rangle \right\} = 0 \quad (II-5)$$

teremos,

$$\begin{aligned}
 & \left[-\nabla_1^2 + V(\vec{r}_1) + \sum_j \iiint \psi_i^*(\vec{r}_2) (2/r_{12}) \psi_j(\vec{r}_2) d^3 r_2 \right] \psi_i(\vec{r}_1) \\
 & - \sum_j \delta m s_i, m s_j \left[\iiint \psi_j^*(\vec{r}_2) (2/r_{12}) \psi_i(\vec{r}_2) d^3 r_2 \right] \psi_j(\vec{r}_1) \\
 & = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}_1) \quad (II-6)
 \end{aligned}$$

Esta equação pode ser expressa na forma:

$$\begin{aligned}
 & \left[-\nabla_1^2 + V(\vec{r}_1) + \sum_j \int \psi_j^*(\vec{r}_2) (2/r_{12}) \psi_j(\vec{r}_2) d^3 r_2 \right] \psi_i(\vec{r}_1) \\
 & - \left[\frac{\sum_j \delta_{ms_i, ms_j} \int \psi_j^*(\vec{r}_2) \psi_i^*(\vec{r}_1) (2/r_{12}) \psi_j(\vec{r}_1) \psi_i(\vec{r}_2) d^3 r_2}{\psi_i^*(\vec{r}_1) \psi_i(\vec{r}_1)} \right] \psi_i(\vec{r}_1) \\
 & = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}_1), \tag{II-7}
 \end{aligned}$$

conhecida como equação de Hartree-Fock⁽⁹⁾. O problema de muitos elétrons fica assim reduzido ao problema de um único elétron, sujeito a um potencial efetivo criado pela ação de todos os outros corpos. Na equação (II-7) mostramos ψ_i como solução da equação de Schrödinger, para um operador Hamiltoniano que inclui à energia cinética do elétron, sua energia potencial no campo do núcleo e sua energia potencial no campo de N elétrons distribuídos em orbitais ocupados, menos um termo de correção conhecido como potencial de "exchange" (último termo do lado esquerdo de (II-7)). A interpretação física do potencial de "exchange" será discutida detalhadamente na próxima seção.

A equação (II-7) nos sugere que $-\epsilon_i$ representa a energia necessária para remover o elétron do i-ésimo estado do sistema, assumindo que os spin-orbitais permaneçam inalterados. Para analisarmos o significado de $-\epsilon_i$,

consideremos dois sistemas idênticos contendo inicialmente o mesmo número N de elétrons, e em seguida removamos um eletron de um deles, deixando entretanto inalteradas as funções de onda ψ_i dos demais elétrons (não há relaxação do sistema). Multiplicando (II-6) à esquerda por $\psi_i^*(\vec{r}_1)$ e integrando ambos os lados em d^3r_1 , chegamos à equação (II-4), que nos fornece a energia do sistema. Procedendo dessa maneira para o sistema de $N-1$ elétrons, e calculando a diferença das energias obtidas temos:

$$\Delta E = \int \psi_i^*(\vec{r}_1) \left[-\nabla_1^2 + V(\vec{r}_1) \right] \psi_i(\vec{r}_1) d^3r_1 + \sum_j \int \int \psi_j^*(\vec{r}_1) \psi_i^*(\vec{r}_2) (2/r_{12})$$

$$\psi_j(\vec{r}_1) \psi_i(\vec{r}_2) d^3r_1 d^3r_2 - \sum_j \int \int \psi_j^*(\vec{r}_1) \psi_i^*(\vec{r}_2) (2/r_{12}) \psi_i(\vec{r}_1) \psi_j(\vec{r}_2) d^3r_1 d^3r_2$$
(II-8)

Se a função de onda ψ_i satisfaz (II-6)

$$\Delta E = \epsilon_i \quad (II-9)$$

Esse resultado é conhecido como teorema de Koopmans⁽¹⁾.

É importante notar ainda que a resolução de (II-7) envolve um processo iterativo, pois o operador Hamiltoniano da equação depende dos spin-orbitais (ψ_i). Existem diferentes procedimentos para resolver (II-7) autocon-

sistematicamente; a maneira empregada em nossos cálculos é descrita na seção (II-3).

II-2) APROXIMAÇÃO PARA O POTENCIAL DE "EXCHANGE"-X_a

Embora as equações de Hartree-Fock sejam o resultado de uma forma aproximada de tratar um problema físico complexo, suas soluções envolvem dificuldades numéricas, particularmente as produzidas pelo termo de "exchange". Geralmente, em cálculos de estrutura eletrônica de moléculas ou sólidos, torna-se necessária uma aproximação adicional ao método. Slater⁽¹¹⁾ em 1951 sugeriu uma aproximação que facilitou grandemente o cálculo, reproduzindo muito bem os resultados para a estrutura eletrônica de átomos, quando comparados aos obtidos pela utilização da equação (II-7). Antes de estudarmos a aproximação de Slater analisemos o significado físico do termo de "exchange"⁽¹¹⁾. Da equação (II-7) chamemos

$$V_{XHF} = \frac{\sum_j \delta m_s_j, m_s_i \left[\psi_i^*(\vec{r}_1) \psi_j(\vec{r}_2) (2/r_{12}) \psi_j(\vec{r}_1) \psi_i(\vec{r}_2) d^3 r_2 \right]}{\psi_i^*(\vec{r}_1) \psi_i(\vec{r}_1)} \quad (II-10)$$

Aqui V_{XHF} representa uma energia potencial sentida na posição \vec{r}_1 pelo elétron em questão, produzi da por uma distribuição de carga dada por:

$$\rho_{\text{ex}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\sqrt{\frac{1}{2}} \sum_j \delta m_s_j, m_s_i \frac{\psi_i^*(\vec{r}_1) \psi_j^*(\vec{r}_2) \psi_j(\vec{r}_1) \psi_i(\vec{r}_2)}{\psi_i^*(\vec{r}_1) \psi_i(\vec{r}_1)}, \quad (\text{II-11})$$

que é designada como densidade de carga de "exchange", a qual tem três propriedades importantes:

a) A integral de $\rho_{\text{ex}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ em todo espaço resulta numa única carga eletrônica

$$\int \rho_{\text{ex}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d^3 r_2 = -\sqrt{\frac{1}{2}},$$

é claro que se o spin-orbital ψ_i for desocupado a integral será nula, pois a soma não envolverá nenhum termo $j=i$. Esta primeira propriedade nos diz que em um spin-orbital ocupado, o elétron está sujeito a um campo criado pelo núcleo e $N-1$ outros elétrons.

b) A densidade de carga de "exchange" é composta por cargas eletrônicas tendo o mesmo spin que o orbital ψ_i (estado do elétron que estamos calculando).

c) Quando \vec{r}_2 se aproxima de \vec{r}_1 teremos

$$\rho_{\text{ex}}(\vec{r}_1, \vec{r}_1) = -\sqrt{\frac{1}{2}} \sum_j \delta m_s_j, m_s_i \psi_j^*(\vec{r}_1) \psi_j(\vec{r}_1) \quad (\text{II-13})$$

que é a densidade eletrônica produzida no ponto \vec{r}_1 por ele

trons com o mesmo spin que o elétron i.

Examinando a equação (II-7) vemos que a densidade de carga dos elétrons de mesmo spin que o elétron no estado ψ_i , corrigida pela carga de "exchange", vai à zero no ponto \vec{r}_1 , onde o elétron está localizado.

Para compreendermos melhor a afirmação acima consideremos uma função de onda de um sistema de dois elétrons, $\Phi(\vec{r}_1, ms_1; \vec{r}_2, ms_2)$. Esta função tem que ser antisimétrica pela troca de dois elétrons, então:

$$\Phi(\vec{r}_1, ms_1; \vec{r}_2, ms_2) = -\Phi(\vec{r}_2, ms_2; \vec{r}_1, ms_1),$$

se $ms_1 \neq ms_2$, isto é, elétrons de spin opostos, não há nenhuma restrição sobre a forma espacial da função de onda. Entretanto se $ms_1 = ms_2$

$\Phi(\vec{r}_1, ms_1; \vec{r}_2, ms_1) = -\Phi(\vec{r}_2, ms_1; \vec{r}_1, ms_1)$, segue que se $\vec{r}_1 = \vec{r}_2$ teremos:

$$\Phi(\vec{r}_1, ms_1; \vec{r}_1, ms_2) = -\Phi(\vec{r}_1, ms_1; \vec{r}_1, ms_1) = 0$$

Então concluímos que dois elétrons nunca podem ocupar a mesma posição no espaço, se tiverem o mesmo spin: a distribuição de probabilidade do elétron 2 tem um buraco em torno da posição do elétron 1, conhecido como "buraco de Fermi".

Passemos agora a estudar a simplificação do termo de "exchange" introduzida por Slater⁽¹¹⁾. Duas proposições básicas compõem a aproximação:

a) Introdução de um potencial de "exchange" médio, sentido igualmente por todos os elétrons. Isto é, sabemos que a probabilidade de um elétron na posição \vec{r}_1 , estar num estado ψ_i é dado por,

$$\frac{\psi_i^*(\vec{r}_1) \psi_i(\vec{r}_1)}{\sum_j \psi_j^*(\vec{r}_1) \psi_j(\vec{r}_1)}. \quad (\text{II-14})$$

Tomando (II-14) como um fator de peso para $\rho_{ex}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ teremos a densidade de carga de "exchange" média

$$\langle \rho_{ex} \rangle = \frac{-\sqrt{2} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \psi_j^*(\vec{r}_1) \psi_k^*(\vec{r}_2) \psi_k(\vec{r}_1) \psi_j(\vec{r}_2)}{\sum_{j=1}^N \psi_j^*(\vec{r}_1) \psi_j(\vec{r}_1)} \quad (\text{II-15})$$

b) Supor a densidade eletrônica em um dado ponto igual à densidade de um gás de elétrons livres, ou seja $\rho(\vec{r}) = n$, onde $\rho(\vec{r})$ é a densidade de carga local do sistema e n a densidade do gás de elétrons livres.

Introduzindo as modificações propostas , a) e b), em (II-10) e fazendo uma média na esfera de Fermi,

teremos:

$$V_{xs}(\vec{r}_1) = -6 \left(\frac{3}{8\pi} \rho(\vec{r}_1) \right)^{1/3} \quad (\text{II-16})$$

onde

$$\rho(\vec{r}_1) = \sum_j \psi_j^*(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}_1) \quad (\text{II-17})$$

Os resultados dos cálculos de estrutura eletrônica usando o potencial de Slater (equação II-16) mostram que esta aproximação superestima o valor do potencial de exchange. Com o intuito de melhor tratar o problema, sem introduzir dificuldades de ordem numérica, incorporou-se⁽¹²⁾ um parâmetro ajustável α ao potencial de "exchange" em (II-16), isto é:

$$V_{x\alpha} = \alpha V_{xs} \quad (\text{II-18})$$

conhecido como potencial de "exchange". $x\alpha$.

Substituindo (II-18) em (II-7) e usando (II-17) teremos para a equação de um elétron

$$\left\{ -\vec{\nabla}_1^2 + V(\vec{r}_1) + \int \rho(\vec{r}_2) \frac{2}{r_{12}} d^3 r_2 + V_{x\alpha}(\vec{r}_1) \right\} \psi_i(\vec{r}_1) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}_1), \quad (\text{II-19})$$

e a energia total do sistema deve ser então

$$E_{X\alpha} = \sum_i \int \psi_i^*(\vec{r}_1) \nabla_1^2 \psi_i(\vec{r}_1) d^3 r_1 + \frac{1}{2} \int \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) \frac{2}{r_{12}} d^3 r_1 d^3 r_2 - \frac{9}{2} \alpha \left(\frac{3}{8\pi} \rho(\vec{r}_1) \right)^{4/3}, \quad (\text{II-20})$$

de tal forma que variando o orbital (ψ_i) para minimizar a energia (II-20), obteremos a equação (II-19), conhecida como equação de Hartree-Fock-Slater ($X\alpha$).

Na literatura há diferentes critérios sugeridos para a determinação do parâmetro α ⁽¹³⁾ - (15). O mais utilizado e o de maior sucesso é o proposto por Schwarz⁽¹³⁾, onde α é escolhido de forma que a energia total estatística (II-20) seja igual à energia original de Hartree-Fock (II-4).

Além do ajuste do termo de exchange descrito acima (aproximação- $X\alpha$) utilizada neste trabalho, existem outros métodos aproximativos para este potencial, como aproximação $X_{\alpha\beta}$ ⁽¹⁶⁾, aproximação de Robinson⁽¹⁷⁾ et al, aproximação de Kohn-Sham⁽¹⁸⁾ e a aproximação de Ferreira-Leite⁽⁷⁾ (8). Esta última aproximação será estudada no capítulo VI.

II-3) MÉTODO DO ESPALHAMENTO MÚLTIPLO

O método auto-consistente de Hartree-

Fock baseado em construir os orbitais moleculares por uma combinação linear de orbitais atômicos⁽¹⁹⁾ (SCF-LCAO-MO) leva a equações de difícil solução. A principal dificuldade reside no grande número de integrais de muitos centros, as quais envolvem um tempo computacional elevado quando tratamos de sistemas poliatômicos com muitos elétrons⁽²⁰⁾.

Slater⁽²¹⁾, em 1965, sugeriu um método competitivo ao LCAO baseando-se em métodos empregados em cálculos de estrutura eletrônica de sólidos. Especificamente a sugestão de Slater consiste em fazer uso do potencial de "exchange"- $X\alpha$, e aproximar o potencial de um elétron pelo potencial "muffin-tin"⁽²²⁾.

Seguindo a sugestão de Slater, Johnson⁽³⁾ e em seguida Smith e Johnson⁽²³⁾ desenvolveram um método autoconsistente destinado ao cálculo de propriedades eletrônicas de sistemas poliatômicos, conhecido como Método do Espaço Múltiplo (MS- $X\alpha$).

Considerando uma molécula como um aglomerado de átomos o MS- $X\alpha$ admite uma divisão arbitrária do espaço molecular estabelecendo três regiões distintas:

- a) Região atômica-Interior de esferas não superpostas centradas em cada átomo (Região-I)
- b) Região interatômica-E o espaço compreendido entre as

regiões atômicas e uma esfera maior que envolve todo o aglomerado (Região-II).

c) Região extra-molecular- Espaço externo à esfera que envolve o aglomerado (Região-III).

O método consiste em considerar um potencial esfericamente simétrico em torno de cada centro atômico na região-I, esfericamente simétrico em torno do centro do aglomerado na região-III e um potencial constante médio no volume, na região-II. Para a construção do potencial inicial do aglomerado, efetuamos uma superposição das contribuições de cada um dos átomos:

$$V(\vec{r}) = \sum_i V^i (\vec{r} - \vec{r}_i) \quad (II-21)$$

onde i é o índice do átomo de posição \vec{r}_i .

As médias serão dadas por

$$\bar{V}(r) = \begin{cases} \bar{V}_p(r_p) = \frac{1}{4\pi} \int \int V(\vec{r}) \sin \theta_p d\theta_p d\phi_p & 0 \leq r_p \leq b_p \\ \bar{V}_o(r_o) = \frac{1}{4\pi} \int \int V(\vec{r}) \sin \theta_o d\theta_o d\phi_o & b_o \leq r_o \leq \infty \\ \bar{V}_{II} = \frac{1}{\Omega_{II}} \iiint V(\vec{r}) d\vec{r} & \text{região-II} \end{cases} \quad (II-22)$$

onde $\vec{r}_p = \vec{r} - \vec{R}_p$ e $\vec{r}_o = \vec{r} - \vec{R}_o$, como na figura (II-1). De acordo com a notação utilizada em (II-22), indicamos cada átomo na molécula por um índice $p = 1, 2, \dots, N$ cabendo $p=0$ à esfera externa; b_p é o raio da p -ésima esfera, \vec{R}_p é a posição do centro da p -ésima esfera, e Ω_{II} é o volume da região interatômica, isto é:

$$\Omega_{II} = \frac{4}{3} \pi (b_o^3 - \sum_{p=1}^N b_p^3) \quad (II-23)$$

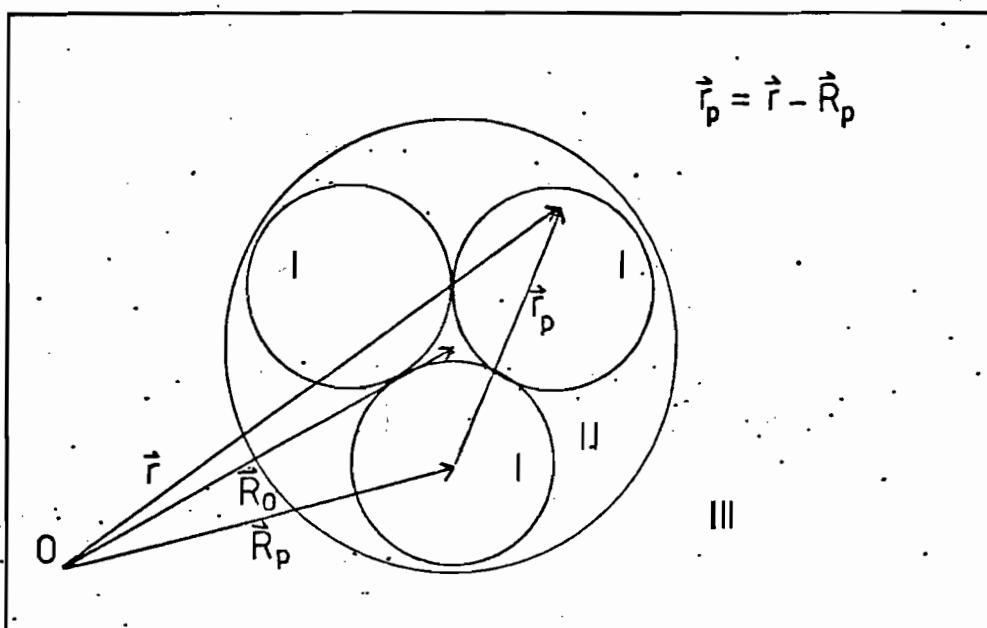


FIGURA II-1

O critério da escolha dos raios das esferas atômicas é feito de forma a minimizar a região-II, onde o potencial é menos realístico, sem que as esferas se superponham.

Com a aproximação para o potencial dada

por (II-22), a equação de Schrödinger é resolvida em cada uma das regiões, sendo imposta à função de onda a condição de continuidade da derivada logarítmica em todo espaço.

As funções orbitais dentro de cada esfera são expandidas da seguinte maneira:

$$\psi_I^P(\vec{r}_p) = \sum_{\ell,m} C_{\ell m}^P \mu_{\ell}^P(r_p, \varepsilon) Y_{\ell m}(\hat{r}_p) \quad (II-24)$$

onde as funções $\mu_{\ell}^P(r_p, \varepsilon)$ são soluções da equação radial de Schrödinger, equação (II-25), obtidas por integração numérica para cada ℓ e cada valor-tentativa da energia ε ,

$$\left[\frac{1}{r_p} \cdot \frac{d^2}{dr_p^2}(r_p) - \frac{\ell(\ell+1)}{r_p^2} + \varepsilon - V(r_p) \right] \mu_{\ell}^P(r_p, \varepsilon) = 0 \quad (II-25)$$

regular em $r_p = 0$; $C_{\ell m}^P$ é o coeficiente da expansão da onda parcial dependendo da esfera p e dos índices de momento angular (ℓ, m) ; e $Y_{\ell m}(\hat{r}_p)$ é a harmônica esférica.

Na região-III a função é expandida como na região-I:

$$\psi_{III}^O(\vec{r}_o) = \sum_{\ell,m} C_{\ell m}^O \mu_{\ell}^O(r_o, \varepsilon) Y_{\ell m}(\hat{r}_o), \quad (II-26)$$

onde agora $\mu_{\ell}^O(r_o, \varepsilon)$ é a solução de (II-25) convergente em

$$r_0 = \infty.$$

Na região-II, como vimos, o potencial é uma média volumétrica e portanto constante, o que leva a uma equação de Helmholtz,

$$(\nabla^2 + \epsilon - V_{II}) \psi_{II} (\vec{r}) = 0 \quad (II-27)$$

que admite soluções distintas para

$$a) \epsilon - V_{II} > 0 \quad e \quad b) \epsilon - V_{II} < 0$$

Resolvamos (II-27) primeiramente para o caso $K^2 = \epsilon - V_{II} > 0$. Seja a função de Green do problema / tal que:

$$(\nabla^2 + K^2) G(\vec{r}, \vec{r}') = -\delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (II-28)$$

sua solução é:

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = A \frac{e^{iK|\vec{r}-\vec{r}'|}}{4\pi|\vec{r}-\vec{r}'|} + B \frac{e^{-iK|\vec{r}-\vec{r}'|}}{4\pi|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (II-29)$$

com $A + B = 1$. Usando (II-28) e o teorema de Green⁽²⁴⁾ a solução de (II-27) será,

$$\psi_{II}(\vec{r}) = \int d\vec{S}' \cdot \left[G(\vec{r}, \vec{r}') \vec{\nabla}' \psi_{II}(\vec{r}') - \psi_{II}(\vec{r}') \vec{\nabla}' G(\vec{r}, \vec{r}') \right] \quad (II-30)$$

onde o operador $\vec{\nabla}'$ é o gradiente em relação a \vec{r}' e $d\vec{S}'$ tem o sentido da normal externa à região-I, ou interna à região - III. Usando o fato que $\psi^*(r)$ também é solução de (II-27) segue que

$$\begin{aligned} G &= G^* \\ A &= B^* \quad \text{e} \quad B = A^* \end{aligned} \quad (\text{II-31})$$

Escolhendo arbitrariamente $A = B = 1/2$, teremos de (II-29)

$$G(r, r') = \frac{\cos K|\vec{r}-\vec{r}'|}{4\pi |\vec{r}-\vec{r}'|}, \quad (\text{II-32})$$

que pode ser escrita na forma⁽²⁴⁾

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = -K \sum_{\ell=0}^{\infty} j_{\ell}(Kr_<) \eta_{\ell}(Kr_>) \sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_m^*(\hat{r}) Y_{\ell m}(\hat{r}'), \quad (\text{II-33})$$

onde j_{ℓ} e η_{ℓ} são as funções esféricas ordinárias de Bessel e Neumann respectivamente.

Ao usar a equação (II-30), integrando na superfície das esferas, devemos levar em conta que:

$$r_> = r' \quad \text{e} \quad r_< = r \quad \text{para a esfera de raio } b_0$$

e

$$r_> = r \quad \text{e} \quad r_< = r' \quad \text{para esfera de raio } b_p (p \neq 0)$$

Substituindo (II-33) em (II-30), a con
tribuição da esfera externa é:

$$\begin{aligned}
 & -Kb_0^2 \int d\Omega' \sum_{\ell,m} Y_{\ell'm'}(r') C_{\ell'm'}^0 \sum_{\ell m} j_\ell(Kr_0) Y_{\ell m}(\hat{r}_0) \\
 & Y_{\ell m}^*(\hat{r}') \left[\mu_\ell^0(b_0) - \frac{\partial}{\partial b_0} \eta_\ell(Kb_0) - \eta_\ell \frac{\partial}{\partial b_0} \mu_\ell^0(b_0) \right] \\
 & = \sum_{\ell,m} A_{\ell m}^0 j_\ell(Kr_0) Y_{\ell m}(\hat{r}_0). \tag{II-34}
 \end{aligned}$$

Calcula-se de maneira análoga a contri
buição das outras esferas, e obtém-se para a região-II.

$$\psi_{II}(r) = \sum_{p=0}^N \sum_{\ell,m} A_{\ell m}^p f_\ell^p(kr_p) Y_{\ell m}(\hat{r}_p) \tag{II-35}$$

onde

$$f_\ell^p(kr_p) = \begin{cases} j_\ell(kr_0) & \text{se } p = 0 \\ \eta_\ell(kr_p) & \text{se } p \neq 0 \end{cases} \tag{II-36}$$

e

$$A_{\ell m}^0 = Kb_0^2 W(\eta_\ell(Kb_0), \mu_\ell^0(b_0)) C_{\ell m}^0 \quad \text{se } p = 0$$

$$A_{\ell m}^p = Kb_p^2 W(\mu_\ell^p(b_p), j_\ell(Kb_p)) C_{\ell m}^p \quad \text{se } p \neq 0$$

onde W designa o Wronskiano.

Na expressão (II-35) para a função de onda na região-II, os termos em $p \neq 0$ podem ser interpretados como ondas espalhadas (divergentes) na superfície de cada esfera p , e os termos correspondentes a $p = 0$ podem ser interpretados como ondas incidentes (convergentes) oriundas da esfera externa. Dessas interpretações a razão do nome sugerido ao método, "Espalhamento Múltiplo".

A expansão (II-35) está em termos das variáveis $\vec{r}_p = \vec{r} - \vec{R}_p$. Agora expandiremos (II-35) em harmônicos esféricos de uma única variável \vec{r}_q (ver figura II-2) e imporemos que a derivada logarítmica das componentes (ℓ, m) da expansão seja contínua nas superfícies das N esferas, isto é, devemos escrever (II-35) na forma:

$$\psi_{II}(\vec{r}) = \sum_{\ell, m} \phi_{\ell m}(\vec{r}_q) Y_{\ell m}(\vec{r}_q) \quad (II-38)$$

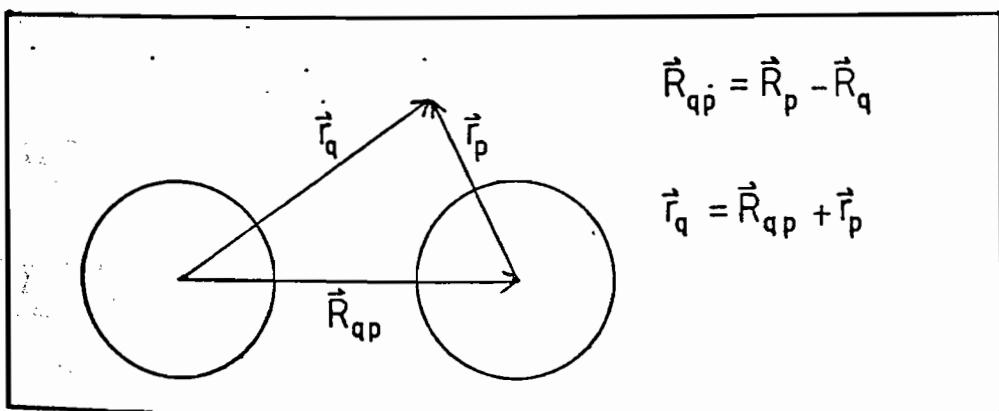


FIGURA II-2

Consideremos as relações (II-39) referentes a figura II-2:

$$\vec{R}_{qp} = \vec{r}_p - \vec{r}_q$$

$$\vec{r}_q = \vec{R}_{qp} + \vec{r}_p \quad (\text{II-39})$$

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

o fator dependente de \vec{r}_p da onda espalhada pela esfera p em (II-35) será dado por

$$\eta_\ell(Kr_p)Y_{\ell m}(r_p) = \eta_\ell(K|\vec{R}_{pq} + \vec{r}_q|)Y_{\ell m}(\overbrace{\vec{R}_{pq} + \vec{r}_q}) \quad (\text{II-40})$$

Utilizando propriedades dos operadores / de translação, e das integrais de Gaunt⁽²⁵⁾, teremos a função de onda na região-II, na vizinhança da esfera q, dada por:

$$\begin{aligned} \psi_{\text{II}} &= \sum_{\ell, m} A_{\ell m}^q f_\ell(Kr_q) Y_{\ell m}(\hat{r}_q) + \\ &\sum_{\ell} \sum_{m'} \sum_{\substack{p=0 \\ p \neq q}}^N A_{\ell m}^p g_\ell(Kr_q) Y_{\ell m'}(\hat{r}_q) G_{\ell m' m}^{qp} \end{aligned} \quad (\text{II-49})$$

onde $G_{\ell m' m}^{qp}$ dependem da geometria do aglomerado,

$$G_{\ell'm'm}^{qp} = 4\pi \sum_L i^{\ell'+L-\ell} I_L(\ell'm' | \ell m) Y_{L,m'-m}^*(\hat{R}_{pq}) f_L(KR_{pq}) \quad (\text{II-50})$$

com

$$I_L(\ell'm' | \ell m) = \int d\Omega Y_{\ell'm'}^*(\hat{r}_q) Y_{L,m'-m}(\hat{r}_q) Y_{\ell m}(\hat{r}_q) \quad (\text{II-51})$$

sendo os valores de L restritos à faixa $|\ell - \ell'| < L < \ell + \ell'$, com a condição $\ell' + \ell + L = 2n$ (inteiro par).

Em (II-49) estamos usando:

$$f_\ell = \begin{cases} n_\ell & \text{se } q \neq 0 \\ j_\ell & \text{se } q = 0 \end{cases} \quad (\text{II-52})$$

$$g_\ell = \begin{cases} j_\ell & \text{se } q \neq 0 \\ n_\ell & \text{se } q = 0 \end{cases}$$

A componente (ℓ, m) da função de onda na região-II é então

$$\psi_{\ell m} = A_{\ell m}^q f_\ell(Kr_q) + \sum_{\ell'm', p=0}^N A_{\ell'm'}^p g_\ell(Kr_q) G_{m'm', \ell'}^{qp} \quad (\text{II-53})$$

De (II-24), temos que a componente (ℓ, m)

da função de onda no interior da esfera q é dada por:

$$\psi_{\ell m} = C_{\ell m}^q \mu_{\ell}^q (r_q) \quad (\text{II-54})$$

Igualando as derivadas logarítmicas obtemos

$$\frac{\mu_{\ell}^q}{\mu_{\ell}} = \frac{K f'_{\ell} A_{\ell m}^q + \sum_{\ell' m'}^N \sum_{p \neq q}^N g'_{\ell' m'} G_{\ell m}^{qp} A_{\ell' m'}^p}{f_{\ell} A_{\ell m}^q + \sum_{\ell' m'}^N \sum_{p \neq q}^N A_{\ell' m'}^p g_{\ell} G_{\ell m \ell' m'}^{qp}}$$

ou

$$\frac{W(f_{\ell}(Kb_q), \mu_{\ell}^q(b_q))}{W(\mu_{\ell}^q(b_q), g_{\ell}(Kb_q))} A_{\ell m}^q = \sum_{\ell' m'}^N \sum_{\substack{p=0 \\ p \neq q}}^N G_{\ell' m' \ell m}^{qp} A_{\ell' m'}^p \quad (\text{II-55})$$

A equação (II-55) pode ser escrita, numa forma composta como:

$$\sum_{\ell' m'} \sum_p \left[t_{q, \ell m}^{-1}(\varepsilon) \delta_{pq} \delta_{\ell m, \ell' m'} - (1 - \delta_{pq}) G_{\ell m, \ell' m'}^{qp} \right] A_{\ell' m'}^p = 0 \quad (\text{II-56})$$

onde

$$t_{q, \ell m}(\varepsilon) = \frac{W[\mu_{\ell}^q(b_q), g_{\ell}(Kb_q)]}{W[f_{\ell}(Kb_q), \mu_{\ell}^q(b_q)]} \quad (\text{II-57})$$

Para obtermos os autovalores de energia (ε_i) variamos ε até que o determinante dos coeficientes de (II-56) seja nulo, isto é:

$$\det \{ t_{q,\ell m}^{-1} (\varepsilon) \delta_{qp} \delta_{\ell m \ell' m'} - (1 - \delta_{pq}) G_{\ell, m', \ell m}^{qp} \} = 0 \quad (\text{II-58})$$

Até o momento derivamos as equações secundárias do MS-X _{α} para o caso $\varepsilon > V_{\text{II}}$; para a situação $\varepsilon < V_{\text{II}}$, o procedimento é análogo; substituimos

$$K \longrightarrow ix$$

$$j_\ell(ix) \longrightarrow i_\ell I_\ell(x)$$

$$n_\ell(ix) \longrightarrow i^{\ell+1} M_\ell(x)$$

onde I_ℓ e M_ℓ são as funções de Bessel e Neumann modificadas.

Teremos então para $\varepsilon < V_{\text{II}}$ a seguinte equação secular:

$$\sum_{\ell' m'} \sum_p \left[S_{q, \ell m}^{-1} (\varepsilon) \delta_{pq} \delta_{\ell m, \ell' m'} - (1 - \delta_{pq}) F_{\ell m \ell' m'}^{qp} \right] B_{\ell' m'}^p = 0 \quad (\text{II-59})$$

onde

$$S_{0,\ell m}(\varepsilon) = \frac{W(\mu_\ell^0(b_0), M_\ell(xb_0))}{W(I_\ell(xb_0), \mu_\ell^0(b_0))},$$

$$S_{p,\ell m} \quad (\varepsilon) = \frac{W(\mu_\ell^p(b_p), I_\ell(xb_p))}{W(M_\ell(xb_p), \mu_\ell^p(b_p))}$$

e

$$F_{\ell m, \ell' m'}^{pq} = 4\pi \sum_L I_L(\ell' m' | \ell m) Y_{L,m,-m}(\hat{R}_{pq}) M_L(x R_{pq}) \quad (II-60)$$

com a substituição de $M_L \longrightarrow I_L$ em (II-60) se p ou $q=0$.

Como no caso anterior, as energias ε são obtidas anulando o determinante dos coeficientes de (II-59), isto é:

$$\det \{ S_{q;\ell m}^{-1}(\varepsilon) \delta_{pq} \delta_{\ell m, \ell' m'} - (1 - \delta_{pq}) F_{\ell m \ell' m'}^{qp} \} = 0 \quad (II-61)$$

A dimensão da matriz é dada pelo número de átomos no aglomerado e o número de componentes do momento angular utilizados, incluindo a esfera externa. Como exemplo consideremos um "aglomerado" de GaAs contendo 17 átomos, mais a esfera externa (1As 4Ga 12As), sendo o conjunto base constituído de funções com $\ell = 0, 1$ e 2 para a esfera externa e o átomo central de arsênio, e $\ell = 0$ e 1 para os 4 átomos de gálio e 12 átomos de arsênio restantes. De (II-58) ou (II-61)

vemos que a dimensão da matriz é

$$\underbrace{9 \times 1}_{\text{esfera}} + \underbrace{9 \times 1}_{\text{As central}} + \underbrace{4 \times 4}_{\text{Ga}} + \underbrace{4 \times 12}_{\substack{\text{As} \\ \text{externo}}} = \underbrace{82}_{\text{total}},$$

Certamente a resolução de um determinante desta dimensão exigiria um tempo computacional elevado, mas a equação secular pode ser resolvida em blocos de pequenos determinantes / ao longo da diagonal, se fizermos uso de informações adicionais sobre a simetria do aglomerado. Neste exemplo particular o aglomerado apresenta uma simetria tetraédrica (T_d) e com auxílio da teoria de grupos⁽²⁶⁾, o maior determinante a ser resolvido tem dimensão 14 (correspondendo à representação irreduzível T_2).

O procedimento computacional envolvido na resolução das equações do Espalhamento Múltiplo é constituído de duas etapas distintas e concatenadas. Na primeira resolve-se a equação de Schrödinger para cada átomo isoladamente através do programa escrito por Hermann e Skillman⁽²⁷⁾, com o objetivo de construir uma densidade de carga auto-consistente que servirá como entrada a um programa que tem a função de construir um potencial molecular esfericamente simétrico em torno de cada centro, como uma superposição dos potenciais atômicos⁽²⁸⁾. A segunda etapa é resolver auto-consistentemente as equações do MS-X _{α} utilizando inicialmente os potenciais gerados pelo programa molecular. Inicia-se

esse processo resolvendo por integração numérica a equação (II-25); as funções $\mu_l^P(r, \epsilon_i)$ geradas, são substituídas na equação secular (II-58) ou (II-61), e para cada ϵ_i as auto-funções ψ_i são obtidas; em seguida as densidades de carga resultantes das auto-funções são usadas para gerar um novo potencial, que serve de entrada para a próxima iteração (ver apêndice).

Esse processo é continuado até a auto-consistência ser alcançada, dentro de um critério de convergência estabelecido.

C A P I T U L O III

MODELO MOLECULAR PARA SÓLIDOS COVALENTES

III-1) HISTÓRICO DO PROBLEMA

Como alternativa à descrição convencional de estrutura de bandas, o modelo de aglomerado molecular ("cluster") usa uma descrição localizada para a estrutura eletrônica de sólidos. Este modelo tem sido aplicado ao estudo das propriedades de vacância, impurezas substitucionais e intersticiais em cristais iônicos e covalentes⁽²⁹⁾⁻⁽³³⁾.

Segundo esse modelo escolhe-se uma pequena parte do cristal; a estrutura eletrônica desse aglomerado molecular é então obtida da resolução da equação de Schrödinger de um elétron, através de um método de física molecular.

O primeiro trabalho a considerar um modelo mais realístico para simular um sólido covalente, sem considerar a simetria translacional do cristal, foi realizado por Messmer e Watkins⁽²⁹⁾ com o intuito de estudar impurezas localizadas no diamante. O modelo consiste em selecionar uma parte do cristal, constituída de 35 átomos de carbono disposta

tos numa simetria tetraédrica compatível com a rede cristalina do diamante, sendo a equação de um elétron de Schrödinger resolvida pelo método aproximativo de Hückel estendido (EHT) não auto-consistente. O método de Hückel é a técnica mais simples de se tratar os orbitais moleculares como uma combinação linear de orbitais atómicos, isto é,

$$\Psi_i = \sum_{\mu} C_{i\mu} \phi_{\mu}$$

onde Ψ_i é o orbital molecular e os ϕ_{μ} 's são os orbitais atómicos de Slater⁽³⁴⁾. Suscintamente, o método consiste em resolver o conjunto de equações:

$$\sum_{\mu} (F_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}) C_{i\mu} = 0 \quad (\text{III-1})$$

onde os ϵ_i são as energias orbitais, e os elementos de matriz são dados por:

$$F_{\mu\mu} = I_{\mu} \quad (\text{potencial de ionização do orbital } \mu).$$

$$F_{\mu\nu} = -\frac{K}{2} (I_{\mu} + I_{\nu}) S_{\mu\nu} \quad (K \text{ parâmetro escolhido arbitrariamente})$$

e $S_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu} | \phi_{\nu} \rangle$ (integral de superposição).

Considerando os orbitais moleculares formando dois grupos distintos, um constituído dos orbitais ligan tes e outro constituído dos orbitais antiligantes Messmer e Watkins identificaram-nos como faixa de valência e faixa

de condução respectivamente. Obtiveram para o "gap" do cristal o valor 9.5 eV, sendo o valor experimental 5.5 eV. Para a largura da faixa de valência obtiveram 20.7 eV que concorda muito bem com resultados de cálculos de faixas em sólidos, ~22.5 eV⁽³⁵⁾⁽³⁶⁾.

No estudo de propriedades eletrônicas de sólidos covalentes utilizando o modelo do aglomerado molecular o sucesso do cálculo depende fundamentalmente do tratamento adequado de duas variáveis inerentes ao modelo: tamanho do aglomerado, ou seja, número de átomos, e condições de contorno a serem satisfeitas na "superfície" do aglomerado.. (simulação do resto do cristal).

Quanto maior for o número de átomos que constitue o aglomerado, mais próximo estaremos de reproduzir as propriedades do sólido; entretanto esse número deve ser escolhido visando também a factibilidade numérica do cálculo, devendo então ser derivado de um compromisso entre os dois objetivos.

Em relação ao outro aspecto, há sempre um certo número de elétrons de orbitais pertencentes aos átomos da superfície do aglomerado que não participam das ligações covalentes, os chamados orbitais flutuantes ("dangling bonds"); esses orbitais, se não são tratados corretamente, tendem a desviar cargas para o interior do aglomerado, produ-

zindo uma estrutura eletrônica distante daquela do cristal.

Na simulação do sólido covalente, quase que todo o sucesso alcançado pelo modelo de aglomerado molecular repousa sobre a maneira de tratar os orbitais flutuantes.

Um cálculo com o intuito de averiguar detalhadamente os efeitos do tamanho e efeitos de superfície / do aglomerado no diamante foi efetuado por Larkins⁽⁴⁾ usando o método de Hückel. Larkins observou que no aglomerado de 35 átomos estudado por Messmer e Watkins⁽²⁹⁾, embora tivessem sido incluídas quatro camadas de vizinhos em relação ao átomo central, a segunda camada permanecia com ligações flutuantes.

De forma a não permitir ligações flutuantes em camadas internas, estudou então um aglomerado contendo 41 átomos, incluindo todos os átomos diretamente ligados para um particular conjunto de vizinhos. As ligações flutuantes da superfície são saturadas com a introdução de átomos / de hidrogênio.

Embora os modelos de Messmer-Watkins e Larkins nos forneçam resultados qualitativos bastante promissores quanto à técnica de tratar um sólido covalente através de aglomerado molecular, o método aproximativo empregado, do

ponto de vista teórico, é bastante limitado; exemplificando, com o uso dos elementos de matriz $F_{\mu\nu}$ as energias e os orbitais moleculares não são invariantes por uma hibridização do conjunto de funções base⁽³⁷⁾. Além disso o parâmetro K (usado no cálculo de $F_{\mu\nu}$) é escolhido arbitrariamente sem uma justificativa teórica. É importante notarmos que tal modelo não é apropriado para sólidos covalentes onde há transferência de carga, pois o cálculo não é auto-consistente. Isso invalida de início o método se o objeto de estudo é um semicondutor do grupo III-V.

Recentemente, vários modelos para o tratamento de sólidos covalentes foram propostos utilizando o método do Espalhamento Múltiplo: o primeiro modelo foi proposto por Cartling⁽³⁸⁾⁽³⁹⁾ para o estudo da estrutura eletrônica de sólidos do grupo IV (diamante; silício; germânio).

O modelo consiste de 5 átomos do cristal, o átomo central e quatro átomos vizinhos, seguidos de uma camada com 12 átomos de hidrogênio para saturar as ligações / flutuantes do aglomerado.

Embora os resultados de Cartling, usando um aglomerado molecular relativamente pequeno, sejam comparáveis aos obtidos pelo método de Hückel, ele falha na descrição de algumas propriedades elementares da estrutura eletrônica do sólido. O orbital mais alto ocupado para o aglomera-

do de silício tem simetria $t_1(\Gamma_{25})$ quando é um resultado bem conhecido que o topo da faixa de valência tem simetria $t_2(\Gamma_{15})^{(40)}$. O modelo fornece uma largura da faixa de valência para o diamante e silício em torno da metade do valor obtido através de cálculo de faixas⁽⁴⁰⁾.

Um outro modelo utilizando o MS-X _{α} para o estudo de sólidos parcialmente covalentes, foi proposto por Gubanov e Connolly⁽⁴¹⁾. A aplicação desse modelo foi efetuada primeiramente no TiC e consiste essencialmente em considerar o Ti como o átomo central, ligado a uma camada de 6 átomos de carbono numa disposição octaédrica. Como a camada de valência do titânio é $4d^25s^2$ e a do carbono $2s^22p^2$ temos 28 elétrons de valência. Considerando que somente 8 elétrons estariam envolvidos nas ligações, o aglomerado estaria com excesso de 20 elétrons; o modelo propõe que o aglomerado seja equilibrado com a adição de + 20e na esfera de Watson⁽⁴²⁾. Esta esfera tem a função de criar um potencial constante dentro do aglomerado dado por (em Rydberg)

$$V_w(r) = \begin{cases} \frac{2Q}{b_0} & \text{se } r < b_0 \\ \frac{2Q}{r} & \text{se } r > b_0 \end{cases}$$

onde Q é a quantidade de carga na esfera de Watson, com o

raio igual ao da esfera externa do aglomerado.

Esse procedimento porém, não elimina o problema causado pela presença no aglomerado dos elétrons / pertencentes aos orbitais flutuantes.

III-2) PROPOSTA DE UM MODELO PARA SÓLIDOS COVALENTES

Neste trabalho propomos um modelo geral de aglomerado molecular para o estudo da estrutura eletrônica de sólidos covalentes coordenados tetraédricamente. Utilizamos como técnica para a obtenção dos estados eletrônicos / do aglomerado o método do Espalhamento Múltiplo descrito na seção (II-3).

O modelo consiste em interpretar a estrutura eletrônica do aglomerado molecular em termos das hibridizações sp^3 , isto é, cada átomo do cristal está situado no centro de um tetraedro, ligado covalentemente a quatro vizinhos localizados nos vértices do tetraedro (figura III-1). Supondo então uma ligação covalente entre os átomos, segue que em um aglomerado de N átomos teremos n_v elétrons participando das ligações, e $(n_T - n_v)$ elétrons pertencentes a orbitais flutuantes, sendo n_T o número total de elétrons de valência.

Admitindo que no cristal todos os elétrons participam equalitariamente nas ligações, procedemos /

de maneira a eliminar os elétrons pertencentes aos orbitais flutuantes para assegurar que a faixa de valência esteja cheia e a faixa de condução vazia como no cristal. Dessa maneira conservamos somente os n_V elétrons participantes das ligações covalentes, que formarão a faixa de valência, e os $(n_T - n_V)$ elétrons são removidos para a esfera de Watson. Os $(n_T - n_V)$ elétrons produzem um potencial coulombiano constante dentro da esfera externa; em unidade atômicas (Rydberg) teremos:

$$V_W(r) = \begin{cases} -\frac{2(n_T - n_V)}{b_0}, & \text{se } r < b_0 \\ -\frac{2(n_T - n_V)}{r}, & \text{se } r > b_0 \end{cases}$$

onde b_0 é o raio da esfera externa.

Particularmente, neste trabalho, aplicamos o modelo a aglomerados moleculares contendo 17 átomos, já que dimensões maiores (29, 35, ...) exigiriam um tempo computacional elevado, e uma dimensão menor⁽⁵⁾ seria imprópria para o estudo de defeito em cristais, pois os estados de impureza tendem a se espalhar, como veremos no capítulo V.

O aglomerado de 17 átomos do cristal é constituído por um átomo central e duas camadas de vizinhos,

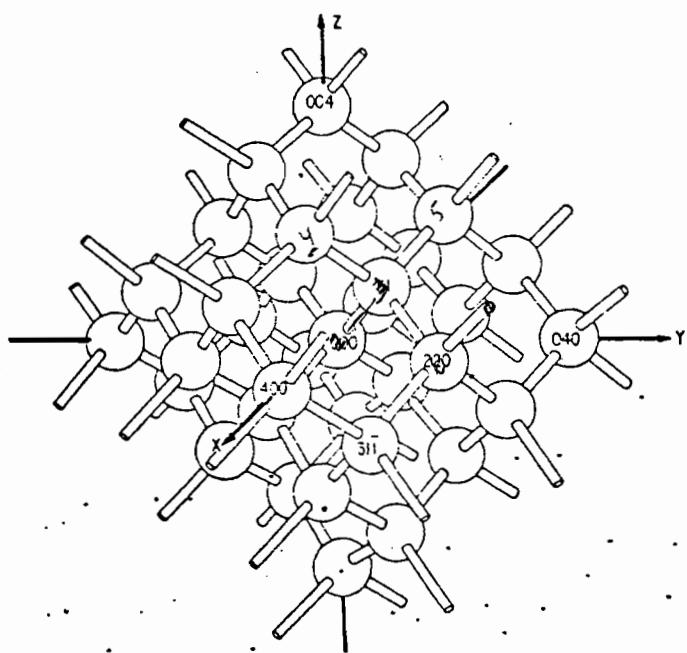


FIGURA III-1 - DISPOSIÇÃO ESPACIAL DOS ÁTOMOS EM
UM SÓLIDO COVALENTE COORDENADO TE
TRAEDRICAMENTE

a primeira camada contendo 4 átomos e a segunda 12 átomos / dispostos numa simetria tetraédrica como mostra a figura III-2. Utilizando o modelo proposto segue que no aglomerado de 17 átomos teremos 32 elétrons participando das ligações e $(n_T - 32)$ elétrons pertencentes aos orbitais flutuantes, os quais são transferidos para a esfera de Watson.

Consideremos um aglomerado de 17 átomos de silício e façamos uma análise comparativa de nosso modelo com modelos referenciados na seção III-1; que também utilizam o método do Espalhamento Múltiplo.

O silício tem a camada de valência / $3s^23p^2$. Assim no aglomerado de 17 átomos teremos 68 elétrons de valência. Adotando o procedimento de Cartling⁽³⁸⁾ teríamos que saturar o aglomerado com 36 átomos de hidrogênio, o que implica em um aumento sensível na dimensão da equação secular, acarretando um tempo computacional muito alto.

Segundo o procedimento de Cubanov e Conolly⁽⁴¹⁾ teríamos que equilibrar o aglomerado com uma carga de +36e na esfera de Watson, ficando os níveis de condução populados com -36e, isto é, os elétrons pertencentes aos orbitais flutuantes continuariam no aglomerado e certamente os resultados não seriam satisfatórios.

De acordo com o modelo proposto retira-

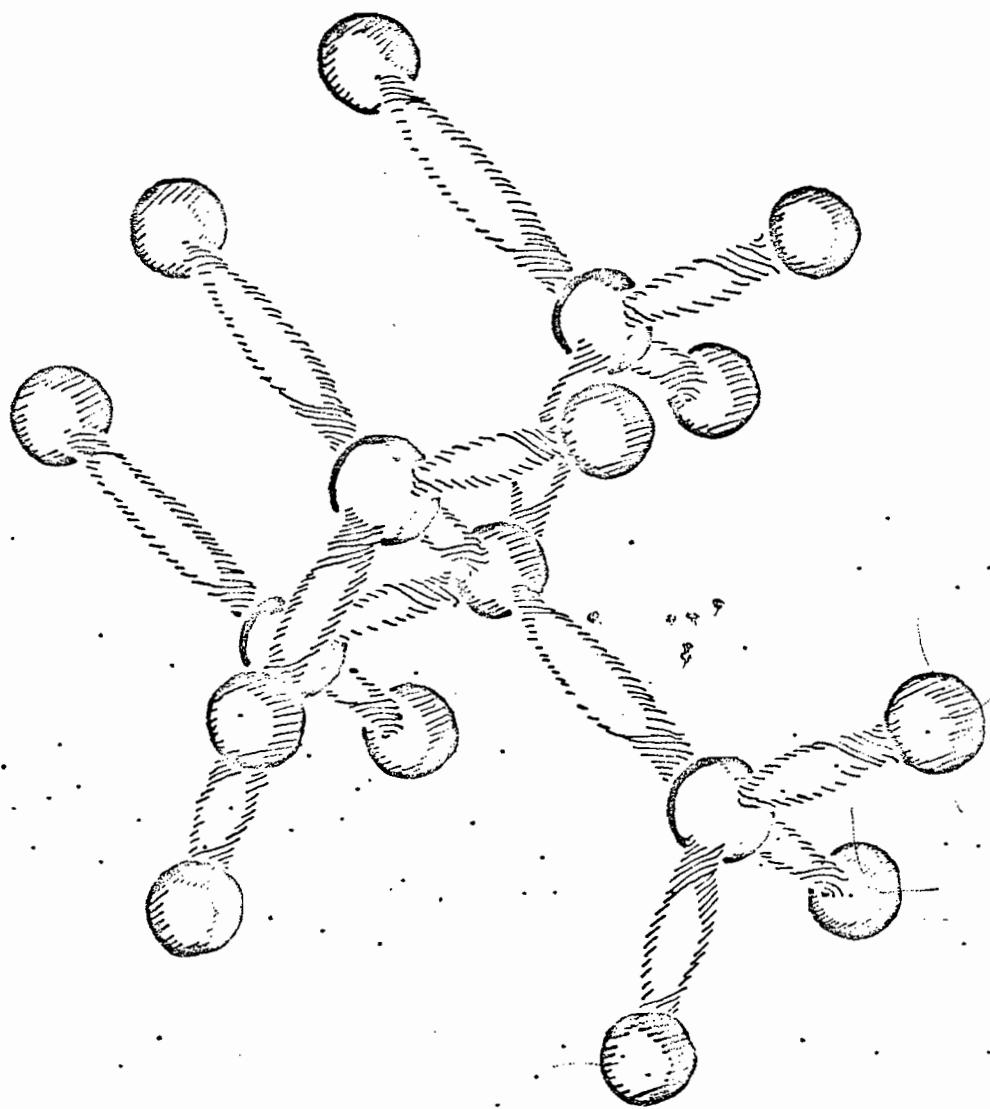


FIGURA III-2 - AGLOMERADO CONTENDO 17 ÁTOMOS EM UMA SIMETRIA
TETRAEDRICA (Td)

mos os 36 elétrons do aglomerado e os fixamos na esfera de Watson, e 32 elétrons formarão a faixa de valência.

Um caso geral seria aplicar nosso modelo a um sólido covalente binário, como no caso de semiconduttores do grupo III-V. A aplicação de nosso modelo para este caso é feita sem incluir nenhuma dificuldade, ao contrário do modelo de Cartling em que a dimensão da matriz seria aumentada consideravelmente e a saturação por hidrogênio acarretaria perda da simetria tetraédrica.

Consideremos, para exemplificar, nosso tratamento para semicondutor covalente de arseneto de gálio (GaAs), objeto de estudo deste trabalho. O aglomerado de 17 átomos do GaAs é composto, por exemplo, por 1 átomo de arsénio central, 4 átomos de gálio na primeira vizinhança e 12 átomos de arsénio na segunda vizinhança. A camada de valência do arsénio é $[4s^2 4p^3]$ e a do gálio $[4s^2 4p^1]$; como no caso do silício, o GaAs constitui um sólido formado por ligações covalentes coordenadas tetraédricamente. Procedendo como descrito anteriormente, teremos 32 elétrons participantes das ligações e 45 elétrons pertencentes a ligações / flutuantes; estes últimos serão removidos para a esfera de Watson. Um caso análogo é considerarmos no aglomerado de GaAs o gálio como átomo central. Agora teremos 59 elétrons de valência, o que implica numa remoção de 27 elétrons do aglomerado para a esfera de Watson.

As - 5

1 2

C A P I T U L O IV

APLICAÇÃO DO MODELO PARA O GaAs

IV-1 - INTRODUÇÃO

O arseneto de gálio (GaAs) é um cristal semicondutor constituído por duas redes cúbicas de face centrada, cada uma delas correspondendo a um tipo de átomo, deslocadas uma em relação à outra de $1/4$ ao longo da diagonal / do cubo (estrutura do diamante). O arranjo dos átomos no cristal é tal que cada átomo está igualmente distante de quatro vizinhos de natureza oposta distribuídos nos vértices de um tetraedro regular. Segundo o modelo proposto, com 17 átomos no aglomerado, teremos um átomo central seguido de duas camadas de vizinhos, a primeira contendo 4 átomos e a segunda contendo 12 átomos como discutido no capítulo III. As posições espaciais dos átomos estão especificadas na tabela IV-1; utilizamos para a constante da rede o valor 5.653A^{o(43)}.

O aglomerado de GaAs pertence ao grupo de simetria tetraédrica (Td). Recorrendo a técnicas da teoria de grupos temos que as ligações no aglomerado, as quais constituem a faixa de valência, devem ser dadas pela combinação de orbitais:

$$\begin{matrix} & 6 & 3 & 4 \\ 2x & a_1 + 3x & t_2 + t_1 + e \end{matrix},$$

onde os orbitas " a_1 " pertencem a uma representação irreduzível unidimensional A_1 , " e " pertence a uma representação irreduzível bidimensional E e " t_1 " e " t_2 " pertencem a representações irreduzíveis tridimensionais T_1 e T_2 respectivamente. Em nosso trabalho não consideramos efeitos de polarização de spin; cada orbital terá portanto uma degenerescência de spin, e assim cada nível de energia terá um número de ocupação múltiplo de 2. Neste caso teremos ocupação 2 para " a_1 ", 4 para " e " e 6 para " t_1 " e " t_2 ", totalizando portanto 32 elétrons que participam das ligações covalentes.

Como estamos tratando um semicondutor binário através de um modelo molecular de dimensão finita, estudamos duas classes de aglomerados: uma contendo o átomo de arsênio no centro (seção IV-2) e a outra o átomo de gálio no centro (seção IV-3). Ainda, para que pudéssemos estudar os efeitos dos orbitais flutuantes, trabalhamos dentro de cada classe com aglomerados de características distintas: um correspondendo ao modelo proposto e outro, denotado com (*), em que consideramos todos os elétrons de valência dos átomos. As características de cada aglomerado são apresentadas na tabela (IV-2).

Para os quatro aglomerados estudados neste capítulo, as esferas atômicas são tangentes e os

raios escolhidos foram 2.17 e 2.45 (au), para As e Ga respectivamente (44); os valores do parâmetro de "exchange" (α) utilizados no interior das esferas atômicas são os calculados por Schwarz (14). Na tabela IV-3 são especificados/ os valores de α para as diferentes regiões, os valores dos raios e as componentes do momento angular (ℓ) utilizados para cada esfera.

É importante salientarmos que nos cálculos da estrutura do GaAs consideramos fixa a densidade de carga dos elétrons pertencentes às camadas internas, [$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$], durante o processo de auto-consistência. Este procedimento é o que chamamos aproximação de "caroço congelado".

TABELA IV-1 - POSIÇÕES DOS ÁTOMOS NOS AGLOMERADOS DE GaAs
(PARÂMETROS DA REDE DE ACORDO COM REF. 43)

	POSIÇÃO (u.a)		
	Eixo x	Eixo y	Eixo z
Átomo Central	0.0000	0.0000	0.000
Átomos da primeira vizinhança (4)	2.6716 2.6716 -2.6716 -2.6716	2.6716 -2.6716 -2.6716 2.6716	2.6716 -2.6716 2.6716 -2.6716
Átomos da segunda vizinhança (12)	5.3432 5.3432 -5.3432 -5.3432 5.3432 5.3432 -5.3432 -5.3432 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000	-5.3432 5.3432 5.3432 -5.3432 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 5.3432 5.3432 -5.3432 -5.3432	0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 5.3432 -5.3432 5.3432 -5.3432 5.3432 -5.3432 5.3432 -5.3432

TABELA IV-2 - CARACTERÍSTICA DE CADA AGLOMERADO DE GaAs

AGLOMERADO	ÁTOMO CENTRAL	ELÉTRONS DE VALENCIA	CARGA NA ESFERA DE WATSON
[1As4Ga12As] *	As	77	0.0
[1As4Ga12As]	As	32	-45.0e
[1Ga4As12Ga] *	Ga	59	0.0
[1Ga4As12Ga]	Ga	32	-27.0e

IV-2 - GaAs COM As. NO CENTRO

Nesta secção discutiremos os dois tipos de aglomerados de GaAs com o átomo de As no centro. Na figura IV-1 apresentamos o aglomerado numa representação esquemática bidimensional.

Nenhuma dificuldade numérica é introduzida ao eliminarmos os 45 elétrons do [1As4Ga12As]; o processo de transferência de elétrons para a esfera externa é feito gradualmente sem que haja uma variação brusca nos níveis de energia. Para o cálculo da estrutura eletrônica de ambos os aglomerados os tempos de processamento computacio-

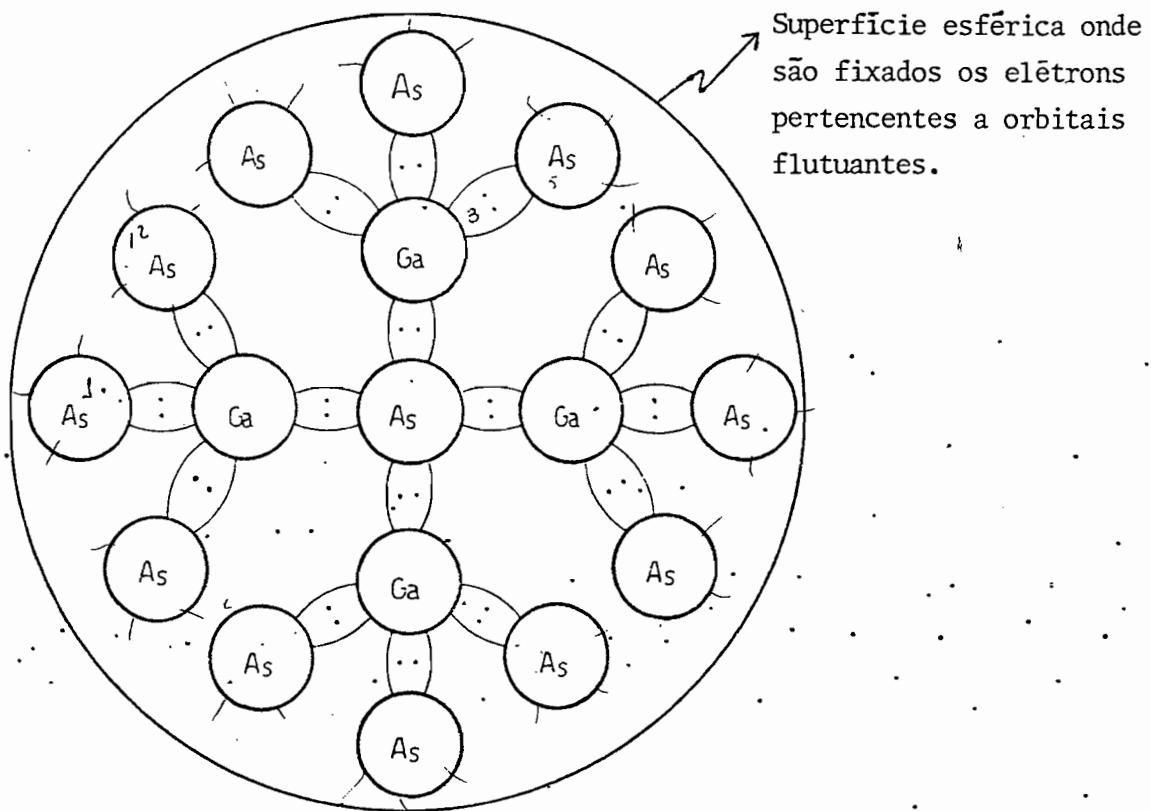


FIGURA IV-1 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA BIDIMENSIONAL DO AGLOMERADO [1As4Ga12As]

nal envolvidos são bem próximos; o critério de convergência utilizado foi 10^{-4} Ry para o potencial. A figura IV-2 ilustra o comportamento dos níveis de energia no aglomerado $[1\text{As}4\text{Ga}12\text{As}]^*$ através do processo de autoconsistência.

Na figura IV-3 apresentamos o potencial final na esfera central de arsênio nos aglomerados de $[1\text{As}4\text{Ga}12\text{As}]^*$ e $[1\text{As}4\text{Ga}12\text{As}]$, ilustrando a diferença entre os potenciais nos dois modelos. Da mesma maneira, a figura IV-4 mostra o potencial na esfera de gálio para os dois aglomerados.

Na tabela IV-4 apresentamos a concentração de cargas em cada uma das regiões para os dois aglomerados. É importante notarmos a alta concentração de cargas na região - II obtida para o aglomerado $[1\text{As}4\text{Ga}12\text{As}]^*$: 41.67 % dos 77 elétrons considerados. Lembramos que o valor constante do potencial na região - II é fundamental no método do Espalhamento Múltiplo. É nesta região que é feita a mais forte aproximação para o potencial real do aglomerado^{(45), (46)}. Por outro lado, no aglomerado $[1\text{As}4\text{Ga}12\text{As}]$, onde tratamos somente os elétrons de ligação que formam a faixa de valência, temos somente 5.63 % dos 32 elétrons na região - II.

Ainda com relação à tabela IV-4 convém salientarmos que o baixo valor de cargas no interior da es-

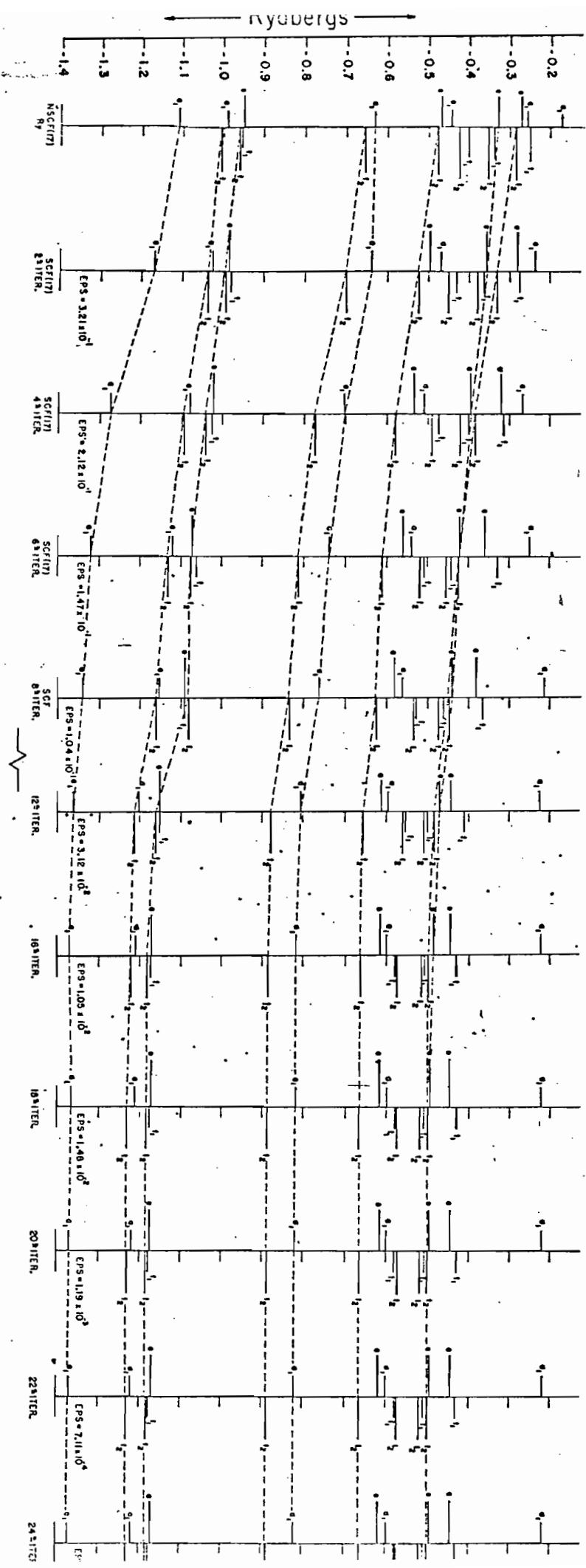


FIGURA IV-2 - VARIACAO DOS NIVEIS DE ENERGIA DO AGLOMERADO [1aS4Gál2As] * ATRAVES DA AUTO-CONSISTENCIA

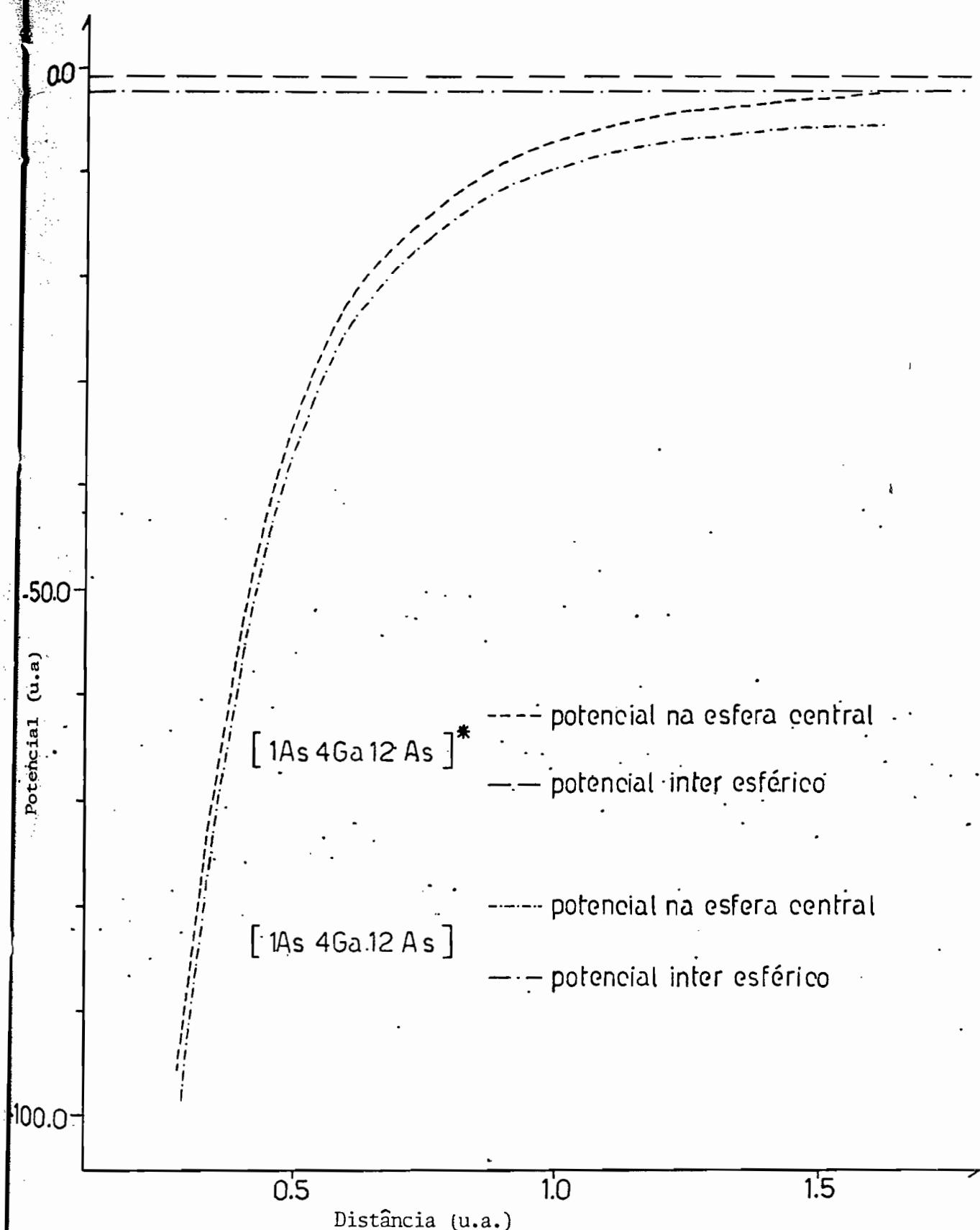


FIGURA IV-3 - ENERGIA POTENCIAL AUTO-CONSISTENTE NA ESFERA
CENTRAL E NA REGIÃO-II PARA OS AGLOMERADOS:
[1As4Ga12As] [1As4Ga12As]*

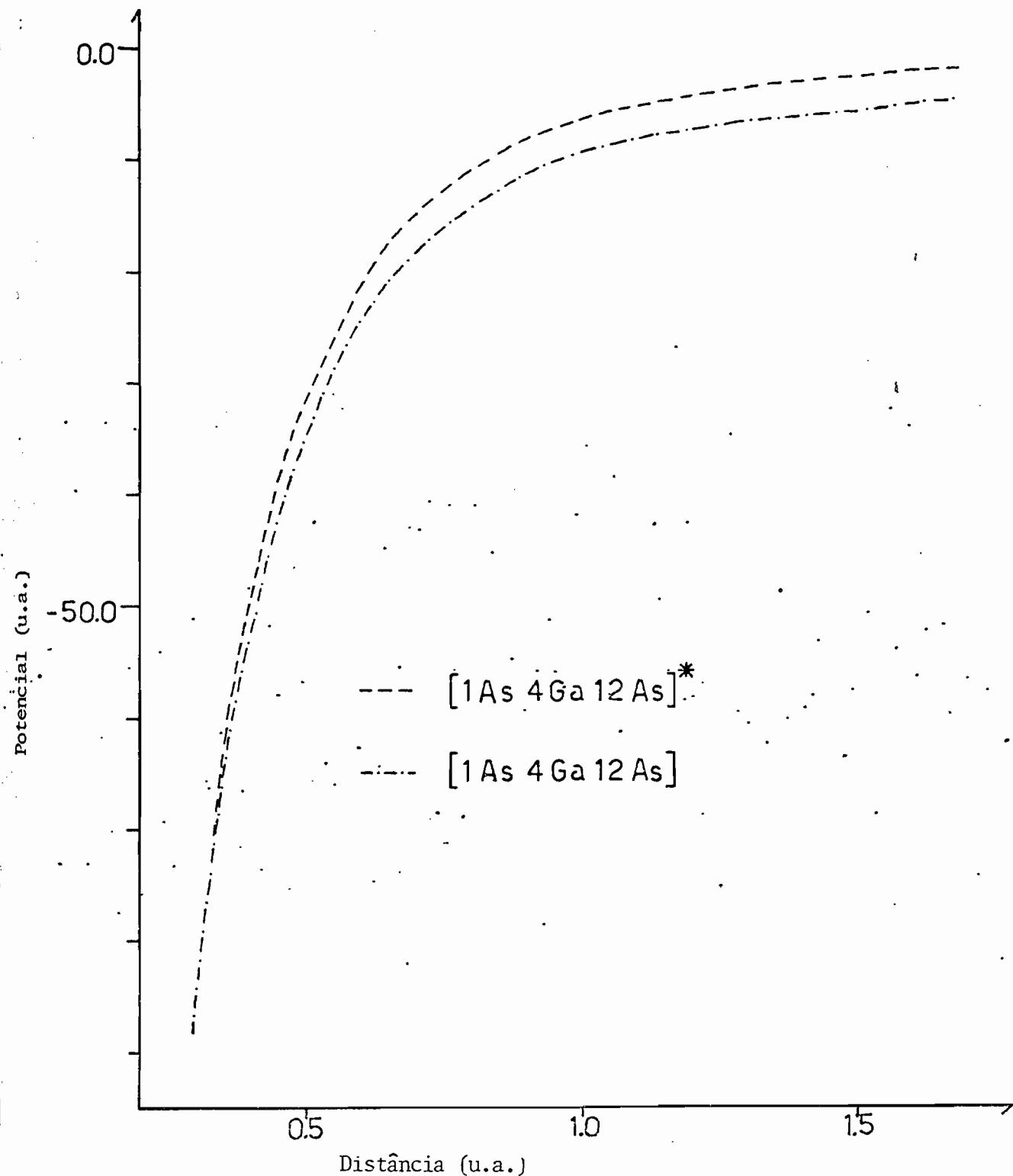


FIGURA IV-4 - ENERGIA POTENCIAL AUTO-CONSISTENTE NA ESFERA DO ÁTOMO DO GÁLIO PARA OS AGLOMERADOS:
 $[1\text{As}4\text{Ga}12\text{As}]^*$ e $[1\text{As}4\text{Ga}12\text{As}]$

TABELA IV-3 - PARÂMETROS UTILIZADOS NOS AGLOMERADOS DE GaAs

	Momento Angular (ℓ)	[1As4Ga12As]		[1Ga4As12Ga]	
		α^+	Raio(u.a)	α^+	Raio(u.a)
Esfera Central	0, 1 e 2	0.70665	2.1739	0.70690	2.4535
Esferas da 1ª Camada	0 e 1	0.70690	2.4535	0.70665	2.1739
Esferas da 2ª Camada	0 e 1	0.70665	2.1739	0.70690	2.4535
Região II	-	0.70671	-	0.70684	-
Região III	0, 1 e 2	0.70665	9.7400	0.70690	10.0200

α^+ - PARÂMETRO DE "EXCHANGE" - escolhido de acordo com a ref. (13).

TABELA IV-4 - DISTRIBUIÇÃO TOTAL DE CARGA EM TODAS REGIÕES E PORCENTAGEM DE CARGA NA REGIÃO - II

Carga Total em Elétrons	[1As4Ga12As]*		[1As4Ga12As]
	Atomo de Arsénio Central	Atomo de Gálio	Atomo de Arsênio Externo
Atomo de Arsénio Central	31.12	30.11	30.67
Atomo de Gálio	31.90	29.90	29.19
Atomo de Arsênio Externo			
Região - II	32.06	5.63	
Região - III	0.67	0.03	
% de carga na Região II	41.67	17.59	

* Denota o aglomerado onde são considerados os elétrons pertencentes aos orbitais flutuantes.

fera de arsênio externo no aglomerado [1As4Ga12As] é devi do ao fato de não considerarmos os elétrons que não participam da ligação. Admitindo que as cargas retiradas fossem / originárias dos 12 átomos de arsênio externos, teríamos retirado de cada átomo $45/12$ elétrons, portanto cada átomo de arsênio participaria com $(33 - 3.75) = 29.25$ elétrons; a diferença entre esta carga e a carga obtida para a esfera do arsênio externo é aproximadamente 0.06 elétrons, indicando que a densidade de carga na região - II recebe contribuições principalmente dos cinco átomos mais internos do aglomerado.

Nas tabelas (IV-5) e (IV-6) apresentamos a distribuição normalizada de carga em elétrons, em cada uma das regiões e para cada orbital, assim como a população e a energia orbital para os aglomerados de [1As4Ga12As]* e [1As4Ga12As] respectivamente. A coluna $Q(\text{ext.})$ representa a carga na região externa à esfera que engloba o aglomerado, a coluna Q_{II} representa a carga na região interatômica, as colunas $Q(A_s^c)$, $Q(\text{Ga})$ e $Q(A_s^e)$ representam a carga nas esferas atómicas do arsênio central, gálio e arsênio externo respectivamente. A coluna ϵ_i representa a energia orbital em elétron-volt, relativa ao orbital $3t_2$. Assim para um determinado orbital teremos :

$$Q_{\text{II}} + Q_{\text{ext}} + Q(A_s^c) + 4xQ(\text{Ga}) + 12xQ(A_s^e) = 1.0$$

ORBITAL	ϵ_i (eV)	Ocupação	$Q(A_s^c)$	$Q(Ga)$	$Q(\frac{G}{S}^c)$	Q_{III}	$Q(ext.)$
1a ₁	-6.5428	2.0	0.5477	0.0351	0.0037	0.2668	0.0005
1t ₂	-4.6916	6.0	0.0033	0.0357	0.0478	0.2787	0.0099
2a ₁	-4.5276	2.0	0.0968	0.0157	0.0463	0.2737	0.0192
2t ₂	-4.0478	6.0	0.0002	0.0057	0.0578	0.2701	0.0132
1t ₁	-3.9403	6.0	0.0	0.0049	0.0590	0.2702	0.0
1e	-3.9138	4.0	0.0	0.0053	0.0591	0.2623	0.0071
3t ₂	0.0	6.0	0.0838	0.1071	0.0167	0.2801	0.0074
3a ₁	0.9287	2.0	0.0515	0.0988	0.0202	0.2986	0.0117
4t ₂	3.0488	6.0	0.1686	0.0447	0.0136	0.4884	0.0005
2e	3.6969	4.0	0.0013	0.0286	0.0235	0.6012	0.0008
4a ₁	3.9317	2.0	0.0250	0.0092	0.0233	0.6492	0.0083
2t ₁	4.1870	6.0	0.0	0.0361	0.0294	0.5024	0.0
5t ₂	4.2250	6.0	0.0028	0.0113	0.0267	0.6247	0.0074
6t ₂	4.9484	6.0	0.0193	0.0262	0.0309	0.4818	0.0227
3t ₁	5.0736	6.0	0.0	0.0069	0.0377	0.5198	0.0
7t ₂	5.2383	6.0	0.0173	0.0078	0.0377	0.4705	0.0279
3e	5.4084	1.0	0.0003	0.0139	0.0339	0.4968	0.0404

TABELA IV-5 - AGLOMERADO: $[1s\ 4Ga\ 12As]^*$ - DISTRIBUIÇÃO NORMALIZADA DE CARGA EM ELETRONS EM CADA UMA DAS REGIÕES PARA CADA ORBITAL, ENERGIA ORBITAL (ϵ_i) E OCUPAÇÃO ORBITAL

Orbital	ϵ_i (eV)	Ocupação	$Q(As^C)$	$Q(Ga)$	$Q(As^e)$	Q_{II}	$Q(ext.)$
1a ₁	-11.6721	2.0	0.7747	0.0199	0.0001	0.1450	0.0
1t ₂	-5.0713	6.0	0.0606	0.1764	0.0063	0.1576	0.0001
2a ₁	-4.1814	2.0	0.0499	0.1687	0.0106	0.1481	0.0002
2t ₂	-0.2708	6.0	0.1654	0.0319	0.0425	0.1947	0.0016
1t ₁	-0.1619	6.0	0.0	0.0183	0.0620	0.1842	0.0
1e	-0.1306	4.0	0.0002	0.0194	0.0616	0.1814	0.0012
3t ₂	0.0	6.0	0.1528	0.0248	0.0469	0.1835	0.0018
3a ₁	1.1702	0.0	0.0092	0.0326	0.0592	0.1465	0.0032
4t ₂	1.9254	0.0	0.2105	0.0470	0.0372	0.1547	0.0019
2e	5.8306	0.0	0.0039	0.1395	0.0179	0.2224	0.0007
2t ₁	5.9980	0.0	0.0	0.1429	0.0180	0.2119	0.0
5t ₂	6.1191	0.0	0.0056	0.1487	0.0158	0.2078	0.0019
4a ₁	7.1096	0.0	0.0509	0.1655	0.0061	0.2135	0.0001
6t ₂	8.1111	0.0	0.2411	0.1232	0.0061	0.1924	0.0001
7t ₂	11.6245	0.0	0.0006	0.0002	0.0505	0.3913	0.0005
3t ₁	11.8585	0.0	0.0	0.0001	0.0529	0.3651	0.0

TABELA IV-6 - AGLOMERADO: $[1s\ 4Ga\ 12As]$ - DISTRIBUIÇÃO NORMALIZADA DE CARGA EM ELETRONS EM CADA UMA DAS REGIÕES PARA CADA ORBITAL, ENERGIA ORBITAL (ϵ_i) E OCUPAÇÃO ORBITAL

Com o auxílio das tabelas IV-5 e IV-6 é possível analisar a distribuição espacial dos elétrons, em cada estado, nas diferentes regiões do aglomerado.

Consideramos como faixa de valência os níveis de energia mais profundos ocupados pelos 32 elétrons que participam das ligações covalentes do aglomerado.

Dessa maneira consideramos $1a_1$ e $3t_2$ como o fundo e o topo da faixa de valência respectivamente, e $3a_1$ como fundo da faixa de condução, ficando o "gap" caracterizado pela diferença de energia entre os orbitais $3t_2$ e $3a_1$. A largura da faixa de valência é dada pela diferença de energia entre os orbitais $1a_1$ e $3t_2$.

Na figura IV-5 apresentamos os níveis de energia para os dois aglomerados, $[1As4Ga12As]^*$ e $[1As4Ga12As]$, onde $3a_1$ (Γ_{1c}) denota o fundo da faixa de condução, $3t_2$ (Γ_{15v}) o topo da faixa de valência e $1a_1$ (Γ_{1v}) o fundo da faixa de valência. As simetrias desses orbitais estão de acordo com os resultados obtidos pelo cálculo de faixas em sólidos (40).

A comparação entre os espectros de energia para os dois modelos mostra o baixo valor da largura da faixa de valência quando os orbitais flutuantes são ocupados: $3t_2 - 1a_1$ ($\Gamma_{15v} - \Gamma_{1v}$) igual 6.54 eV; quando

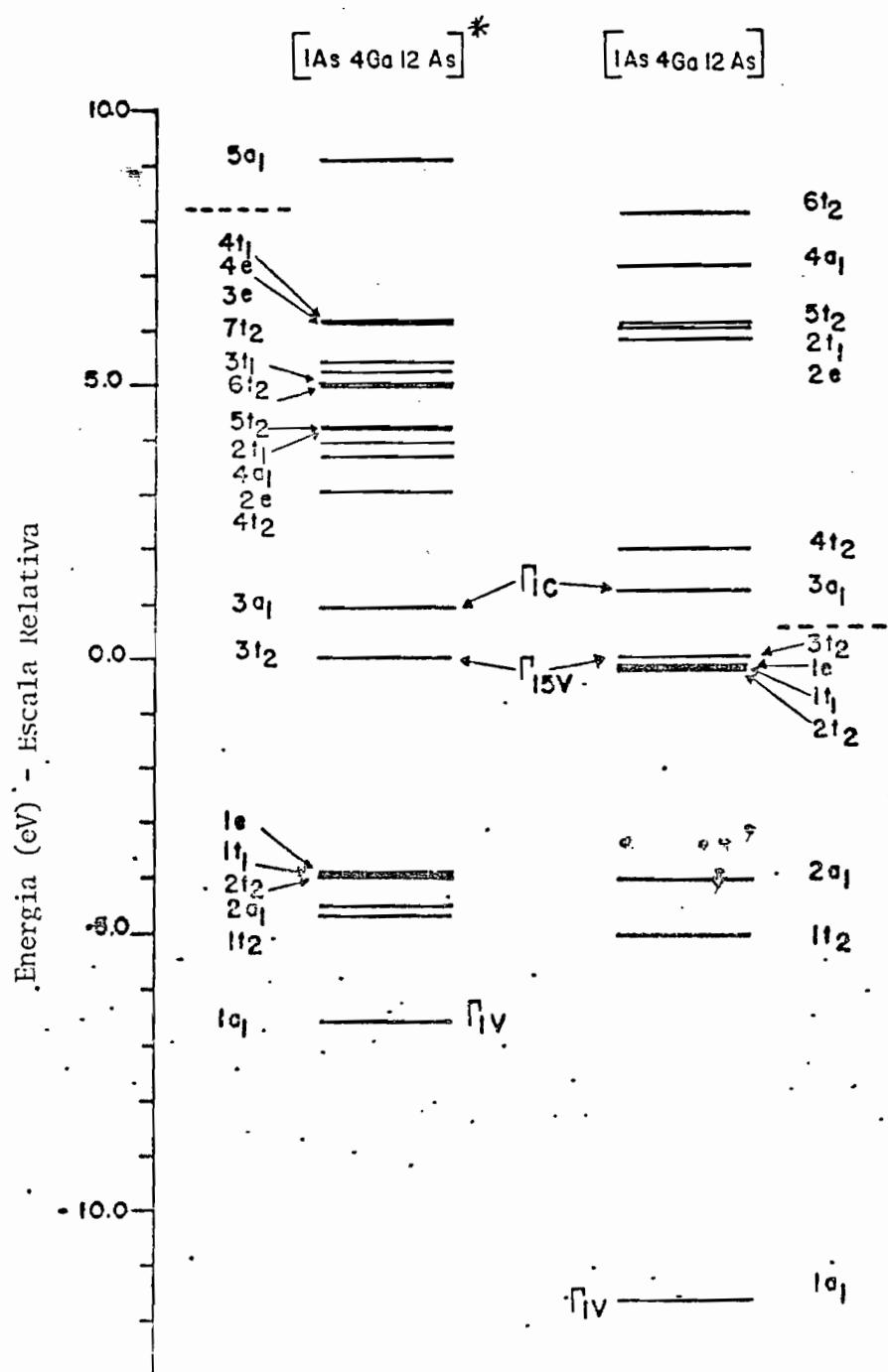


FIGURA IV-5 - NÍVEIS DE ENERGIA DOS ELÉTRONS PARA OS AGLOMERADOS $[1\text{As} \ 4\text{Ga} \ 12\text{As}]^*$ E $[1\text{As} \ 4\text{Ga} \ 12\text{As}]$. Acima da linha traçada os níveis de energia correspondem a orbitais desocupados

promovemos 45 elétrons para a esfera de Watson essa largura passa a ser 11.67 eV, que concorda muito bem com resultados experimentais de espectroscopia de fotoemissão, 12.9 eV⁽⁴³⁾ e com resultados teóricos de cálculos de faixa em cristais, 12 eV⁽⁴⁰⁾.

Embora o aglomerado [1As4Ga12As]* apresente um excesso de carga na região interatômica é importante salientarmos que qualquer tentativa no sentido de melhor tratar essa região (tal como inclusão de esferas vazias⁽⁴⁷⁾) sem que se trate corretamente os elétrons pertencentes aos orbitais flutuantes não resulta em melhoria para o valor da largura da faixa de valência. Podemos mostrar então que com uma mudança no potencial da região interatômica a largura da faixa não é modificada:

Admitamos que a largura da faixa (ΔF) seja proporcional à dispersão das energias dos orbitais covalentes,

$$(\Delta F)^2 \propto \left(\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 \right) \quad (IV-1)$$

Seja $\psi(\vec{r})$ um orbital hibridizado e H a hamiltoniana do sistema, $H = -\nabla^2 + V(\vec{r})$ e V_{II} o potencial na região-II.

$$\langle H^2 \rangle = \int \psi^*(\vec{r}) H^2 \psi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (IV-2)$$

$$\langle H \rangle^2 = \left(\int \Psi^*(\vec{r}) H \Psi(\vec{r}) d\vec{r} \right)^2 \quad (\text{IV-3})$$

$$H^2 = (-\nabla^2)^2 - \nabla^2 V(\vec{r}) - V(\vec{r}) \nabla^2 + V(\vec{r})^2$$

$$\begin{aligned} \langle H^2 \rangle &= \int \Psi^*(\vec{r}) \{ (-\nabla^2)^2 - \nabla^2 V(\vec{r}) - V(\vec{r}) \nabla^2 + \\ &\quad + V(\vec{r})^2 \} \Psi(\vec{r}) d\vec{r} \end{aligned}$$

Calculemos agora o efeito de uma variação de δV_{II} em $\langle H^2 \rangle$:

$$\frac{\delta \langle H^2 \rangle}{\delta V_{II}} = \int_{II} \Psi^*(\vec{r}) \{ -2\nabla^2 + 2V(\vec{r}) \} \Psi(\vec{r}) d\vec{r}$$

$$\frac{\delta \langle H^2 \rangle}{\delta V_{II}} = 2 \int_{II} \Psi^*(\vec{r}) H \Psi(\vec{r}) d\vec{r}$$

então:

$$\frac{\delta \langle H^2 \rangle}{\delta V_{II}} \approx 2 \langle H \rangle P_{II} \quad (\text{IV-4})$$

onde P_{II} é a probabilidade de encontrar o elétron na região - II. Procedendo-se da mesma maneira para $\langle H \rangle^2$ temos:

$$\frac{\delta \langle H \rangle^2}{\delta V_{II}} = 2 \langle H \rangle \frac{\delta \langle H \rangle}{\delta V_{II}} = 2 \langle H \rangle P_{II} \quad (\text{IV-5})$$

A variação na largura da faixa será dada por:

$$\frac{\delta (\Delta F)^2}{\delta V_{II}} = \frac{\delta \langle H^2 \rangle}{\delta V_{II}} - \frac{\delta \langle H \rangle^2}{\delta V_{II}} \quad (IV-6)$$

Utilizando (IV-4) e (IV-5) teremos que:

$$\frac{\delta (\Delta F)^2}{\delta V_{II}} = 0, \quad (IV-7)$$

a largura da faixa não é afetada. Assim, especificamente para o cálculo da largura da faixa de valência, correções do potencial muffin-tin, como introdução de esferas vazias⁽⁴⁷⁾, tem pouca relevância.

A largura do "gap", $3a_1 - 3t_2$ ($r_{1c} - r_{15V}$) é de 0.93 eV para o aglomerado [1As4Ga12As]*, e 1.17 eV para o aglomerado [1As4Ga12As], mais próximo ao valor experimental de 1.5 eV⁽⁴⁸⁾.

Os valores experimentais para essas energias de transição levam em conta a relaxação orbital que acompanha a remoção de uma carga eletrônica, e o cálculo teórico deve ser feito autoconsistentemente utilizando o conceito de estado de transição proposto por Slater^{(49), (8)}. Entretanto tais efeitos são relativamente pequenos no caso GaAs, provocando uma diferença de 0.02 eV quando da relaxa-

ção dos orbitais e serão negligenciados em nossos cálculos.

Certamente as discrepâncias nos resultados obtidos para o aglomerado [1As4Ga12As]* são devidas aos orbitais flutuantes, que fazem parte de estados da superfície, estarem ocupados por elétrons. A maioria desses / estados penetram no aglomerado, gerando uma estrutura eletrônica grandemente desviada da do cristal real.

Uma das maneiras pela qual se obtém informações a respeito da estrutura de faixa de um cristal é através de experiências de fotoemissão (UPS - espectroscopia na faixa de frequência ultravioleta e XPS - espectroscopia na faixa de raio X). A experiência consiste em medir a distribuição de energia dos elétrons fotoemitidos, extraindo diretamente informações sobre a densidade de estados do cristal. Para compararmos nossos resultados com dados experimentais, construímos a função densidade de estados $\rho(\epsilon)$.

Para sólidos essa função é dada por:

$$\rho(\epsilon) = \sum_i \delta(\epsilon - \epsilon_i) ,$$

onde a soma é sobre todos os estados. Como temos no aglomerado um número finito de estados discretos, para fins de comparação introduzirmos uma dispersão na energia, substituindo/ a função δ por uma função gaussiana.

Assim:

$$\rho(\epsilon) = \sum_i \frac{n_i}{(2\pi\sigma)^{1/2}} \exp - \frac{(\epsilon - \epsilon_i)^2}{2\sigma^2} , \quad (\text{IV-8})$$

onde a soma é sobre todos os estados discretos ocupados na faixa de valência. Na equação (IV-8), ϵ_i é a energia orbital do estado i , n_i é o número de ocupação e σ é escolhido apropriadamente para nos fornecer a melhor resolução. Neste trabalho escolhemos $\sigma = 0.08 \text{ Ry}$.

Na figura IV-6 apresentamos a curva para a densidade de estados experimental obtida no cristal de GaAs. Também apresentamos as curvas obtidas usando a expressão IV.8, para os aglomerados $[1\text{As}_4\text{Ga}_12\text{As}]$ e $[1\text{As}_4\text{Ga}_12\text{As}]^*$. Os estados de valência dos semicondutores dos grupos IV e III-V são formados por 3 sub-faixas⁽⁴³⁾; designamos por P_I , P_{II} e P_{III} as energias de máxima densidade de estados em cada sub-faixa, como mostra a figura. A primeira sub-faixa, que tem máxima intensidade P_{III} , é formada por orbitais de caráter 4s do arsênio; a sub-faixa central com máximo de intensidade em P_{II} , tem uma contribuição maior dos orbitais 4s do gálio e a faixa de maior intensidade será formada por uma mistura de orbitais 4p.

Fazendo agora uma análise conjunta da curva de densidade de estados e da contribuição de carga /

densidade de Estados
(Unid. Arb.)

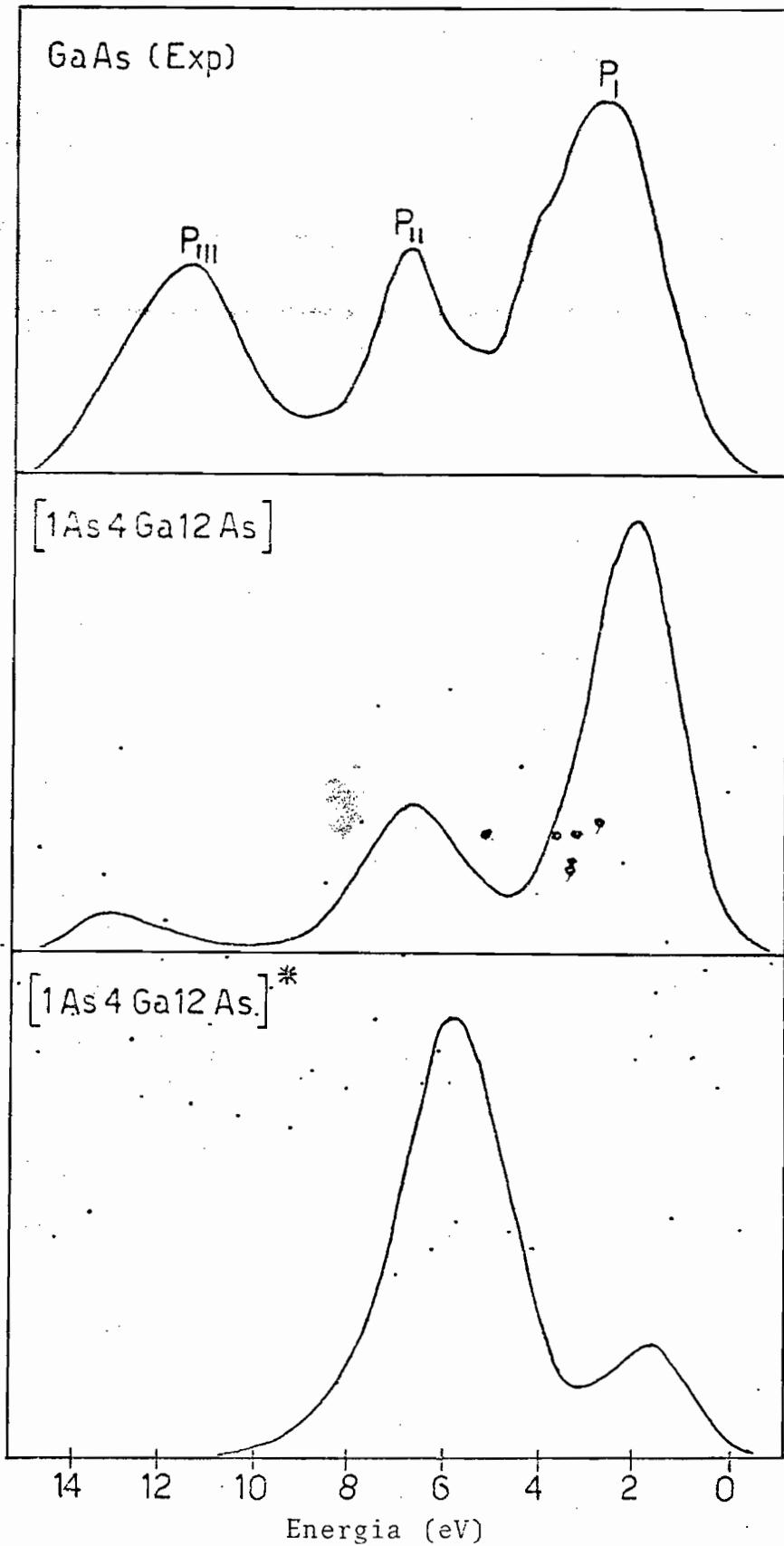


FIGURA IV-6 - CURVAS DE DENSIDADE DE ESTADOS PARA OS AGLOMERADOS [1As4Ga12As] E [1As4Ga12As]^{*} COMPARADAS COM A CURVA EXPERI

por estados (tabelas IV-5 e IV-6), podemos estudar o comportamento dos dois aglomerados no que diz respeito ao caráter dos orbitais mais internos.

Para os aglomerados $[1\text{As}4\text{Ga}12\text{As}]$ e $[1\text{As}4\text{Ga}12\text{As}]^*$ o nível $1a_1$ tem caráter essencialmente 4s do átomo de arsênio, apresentando 77 % e 55 % das cargas na esfera central respectivamente. Os níveis $1t_2$ e $2a_1$ para $[1\text{As}4\text{Ga}12\text{As}]$, que formam a sub-faixa central têm uma grande contribuição do orbital 4s do átomo de gálio, com aproximadamente 70 % das cargas concentradas sobre as esferas da 1^a camada. Agora examinando os resultados da tabela IV-5, para o aglomerado $[1\text{As}4\text{Ga}12\text{As}]^*$, notamos que nenhum orbital, com exceção do topo da faixa de valência, $3t_2$, tem caráter 4s do átomo de gálio, havendo na faixa de valência/ quase que somente participação dos orbitais do átomo de arsênio central e 4s dos 12 átomos de arsênio externos. Observando a figura IV-6 notamos que o aglomerado $[1\text{As}4\text{Ga}12\text{As}]^*$ apresenta maior densidade de estados na região central da faixa de valência, o que está em total desacordo com os resultados experimentais. Por outro lado o comportamento da curva de densidade de estados para $[1\text{As}4\text{Ga}12\text{As}]$ apresenta uma ótima concordância com resultados experimentais.

IV-3 - GaAs COM Ga NO CENTRO

Estudaremos agora os dois tipos de aglomerados de GaAs com o átomo de gálio no centro. O primeiro em que todos os elétrons de valência dos átomos, são considerados, denotado por $[1\text{Ga}4\text{As}12\text{Ga}]^*$, e outro derivado da aplicação do modelo proposto, que denotaremos por $[1\text{Ga}4\text{As}12\text{Ga}]$, como especificados na tabela IV-2. O procedimento numérico utilizado é o mesmo que para o caso do átomo de arsênio central, a menos do número de elétrons que são transferidos para esfera de Watson, neste caso 27 elétrons, como já discutido na secção III-3.

Na tabela IV-7 apresentamos a concentração de cargas em cada uma das regiões para os dois aglomerados com gálio central. Como no caso do aglomerado com arsênio central, obtivemos uma concentração de carga muito elevada na região - II para o aglomerado $[1\text{Ga}4\text{As}12\text{Ga}]^*$ em que os elétrons dos orbitais flutuantes são incluídos, isto é, 41.98 % dos 59 elétrons estão na região - II. Para o aglomerado $[1\text{Ga}4\text{As}12\text{Ga}]$ temos apenas 23.53 % dos 32 elétrons na região - II. Este comportamento era esperado já que os orbitais flutuantes são estados difusos, e como estámos tratando de um aglomerado onde o volume da região - II é muito grande, as cargas pertencentes aos orbitais da superfície ficam dispersas por todo o aglomerado. Por outro /

TABELA IV-7 - DISTRIBUIÇÃO TOTAL DE CARGA EM TODAS REGIÕES
E PORCENTAGEM DE CARGA NA REGIÃO - II.

	[1Ga4As12Ga] *	[1Ga4As12Ga]
Carga Total em Elétrons	Átomo de Gálio Central	29.71
	Átomo de Arsênio	32.08
	Átomo de Gálio Externo	29.21
	Região II	24.77
	Região III	1.67
	% da carga na Região II	41.98
		23.53
		0.02

* Denota o aglomerado onde são considerados os elétrons pertencentes aos orbitais flutuantes.

lado, quando consideramos somente os 32 elétrons, tratamos/ apenas os orbitais ligados e portanto mais concentrados nas regiões atômicas.

A razão do baixo valor de cargas no interior da esfera de gálio externa é devido ao fato de não considerarmos os 27 elétrons pertencentes aos orbitais flutuantes. Assim, admitindo como anteriormente que 1/12 de carga dos 27 elétrons foram retirados de cada átomo, temos para a carga do átomo de gálio externo 28.75 elétrons. Comparando este valor com o mostrado na tabela IV-7 podemos inferir que a porcentagem maior de carga presente na região - II advém da 1^a vizinhança.

Nas tabelas IV-8 e IV-9 apresentamos a distribuição normalizada de carga, em elétrons, em cada uma das regiões e para cada orbital, assim como a população e a energia orbital, para os aglomerados [1Ga4As12Ga]* e [1Ga4As12Ga] respectivamente. A coluna Q(ext.) representa a carga na região externa, a coluna Q_{II} representa a carga na região interatômica, e as colunas Q(Ga^c) Q(As) e Q(Ga^e) representam as cargas nas esferas atômicas, Ga^c e Ga^e denotando o átomo gálio central e os átomos de gálio da camada externa respectivamente; finalmente, na coluna ε_i apresentamos a energia orbital relativa ao nível de energia 3t₂.

ORBITAL	ϵ_i (eV)	OCUPAÇÃO	$Q(Ga^c)$	$Q(As)$	$Q(\epsilon_i^e)$	Q_{II}	$Q(\text{ext.})$
1a ₁	-10.3685	2.0	0.0821	0.1615	0.0030	0.2356	0.0003
1t ₂	-9.6474	6.0	0.0152	0.1836	0.0041	0.2000	0.0004
2a ₁	-4.9666	2.0	0.3541	0.0674	0.0056	0.3064	0.0027
2t ₂	-3.1160	6.0	0.0072	0.0510	0.0296	0.4198	0.0140
1e	-2.7758	4.0	0.0011	0.0553	0.0312	0.3929	0.0099
1t ₁	-2.4901	6.0	0.0002	0.0552	0.0344	0.3472	0.0188
3a ₁	-1.2246	2.0	0.0195	0.0230	0.0335	0.4408	0.0456
3t ₂	0.0	6.0	0.0410	0.0508	0.0235	0.4558	0.0179
2e	0.7484	4.0	0.0023	0.0530	0.0195	0.5476	0.0043
4t ₂	1.0205	6.0	0.0036	0.0822	0.0166	0.4229	0.0456
2t ₁	1.4559	6.0	0.0004	0.0722	0.0218	0.4114	0.0380
4a ₁	2.5037	2.0	0.1478	0.0384	0.0113	0.51134	0.0518
5t ₂	3.2929	6.0	0.0143	0.0119	0.0179	0.6382	0.0846
3c	3.3201	1.0	0.0002	0.0199	0.0146	0.6475	0.0975
6t ₂	0.6603	0.0	0.0027	0.0138	0.0345	0.5154	0.0128

TABELA IV-8 - AGLOMERADO: $[1\text{Ga} \ 4\text{As} \ 12\text{Ga}]^*$ - DISTRIBUIÇÃO NORMALIZADA DE CARGA EM ELETRONS EM CADA UMA DAS REGIÕES PARA CADA ORBITAL, ENERGIA ORBITAL (ϵ_i) E OCUPAÇÃO ORBITAL

ORBITAL	ϵ_i (eV)	OCCUPAÇÃO	$Q(Ga^c)$	$Q(As)$	$Q(Ga^{\frac{e}{2}})$	Q_{III}	$Q(ext.)$
1a ₁	-10.8956	2.0	0.1592	0.1571	0.0018	0.1905	0.0
1t ₂	-10.0882	6.0	0.0303	0.1918	0.0024	0.1729	0.0
2a ₁	-5.9286	2.0	0.5376	0.0658	0.0022	0.1726	0.0
2t ₂	-0.8232	6.0	0.1958	0.1002	0.0107	0.2743	0.0006
1e	-0.1347	4.0	0.0029	0.0916	0.0305	0.2641	0.0008
1t ₁	-0.0231	6.0	0.0	0.0874	0.0330	0.2537	0.0
3t ₂	0.0	6.0	0.0369	0.0889	0.0290	0.2575	0.0017
3a ₁	1.9172	0.0	0.0240	0.0184	0.0546	0.2403	0.0069
4t ₂	2.6153	0.0	0.0375	0.0159	0.0559	0.2213	0.0063
2c	3.6834	0.0	0.0033	0.0639	0.0404	0.2523	0.2231
6t ₂	7.0702	0.0	0.4386	0.0545	0.0520	0.2811	0.0
5a ₁	8.7262	0.0	0.0060	0.0227	0.0365	0.4622	0.0032
3c	8.9915	0.0	0.0	0.005	0.0327	0.5779	0.0072
4a ₁	4.3461	0.0	0.1361	0.1304	0.0074	0.2529	0.0004
2t ₁	3.6426	0.0	0.0	0.0726	0.0369	0.2674	0.0

TABELA IV-9 - AGLOMERADO: $[1Ga\ 4As12Ga]$ - DISTRIBUIÇÃO NORMALIZADA DE CARGA EM FLETRONS EM CADA UMA DAS REGIÕES PARA CADA ORBITAL. ENERGIA TOTAL (ϵ_i) E OCUPAÇÃO ORBITAL

Na figura IV-7 apresentamos os níveis de energia para os dois aglomerados, onde $3a_1(\Gamma_{1C})$ denota o fundo da faixa de condução e $3t_2(\Gamma_{15V})$ e $1a_1(\Gamma_{1V})$ denotam o topo e o fundo da faixa de valência respectivamente. O "gap" é caracterizado pela diferença de energia entre os orbitais $3a_1$ e $3t_2$, e a largura da faixa de valência pela diferença de energia entre os orbitais $3t_2$ e $1a_1$.

Podemos verificar da figura IV-7 que o resultado obtido para o aglomerado $[1\text{Ga}4\text{As}12\text{Ga}]^*$ apresenta simetrias orbitais discordantes dos resultados de cálculo de faixa, sendo a energia orbital $3a_1$ inferior à energia orbital $3t_2$, isto é, apresenta um "gap" de energia "invertido" (negativo).

Na figura IV-8 apresentamos a curva de densidade de estados experimental e as obtidas para os aglomerados de $[1\text{Ga}4\text{As}12\text{Ga}]$ e $[1\text{Ga}4\text{As}12\text{Ga}]^*$. O procedimento adotado na secção anterior foi utilizado aqui para o cálculo da função densidade de estados teórica.

Quando consideramos todos os elétrons/de valência dos átomos ($[1\text{Ga}4\text{As}12\text{Ga}]^*$), os resultados para a densidade de estados são bastante distantes da realidade, ou seja, são bastante discordantes da função densidade de estados de um cristal. A máxima densidade é apresentada pelo pico localizado próximo ao centro da faixa de valên-

Energia (eV) - Escala Relativa

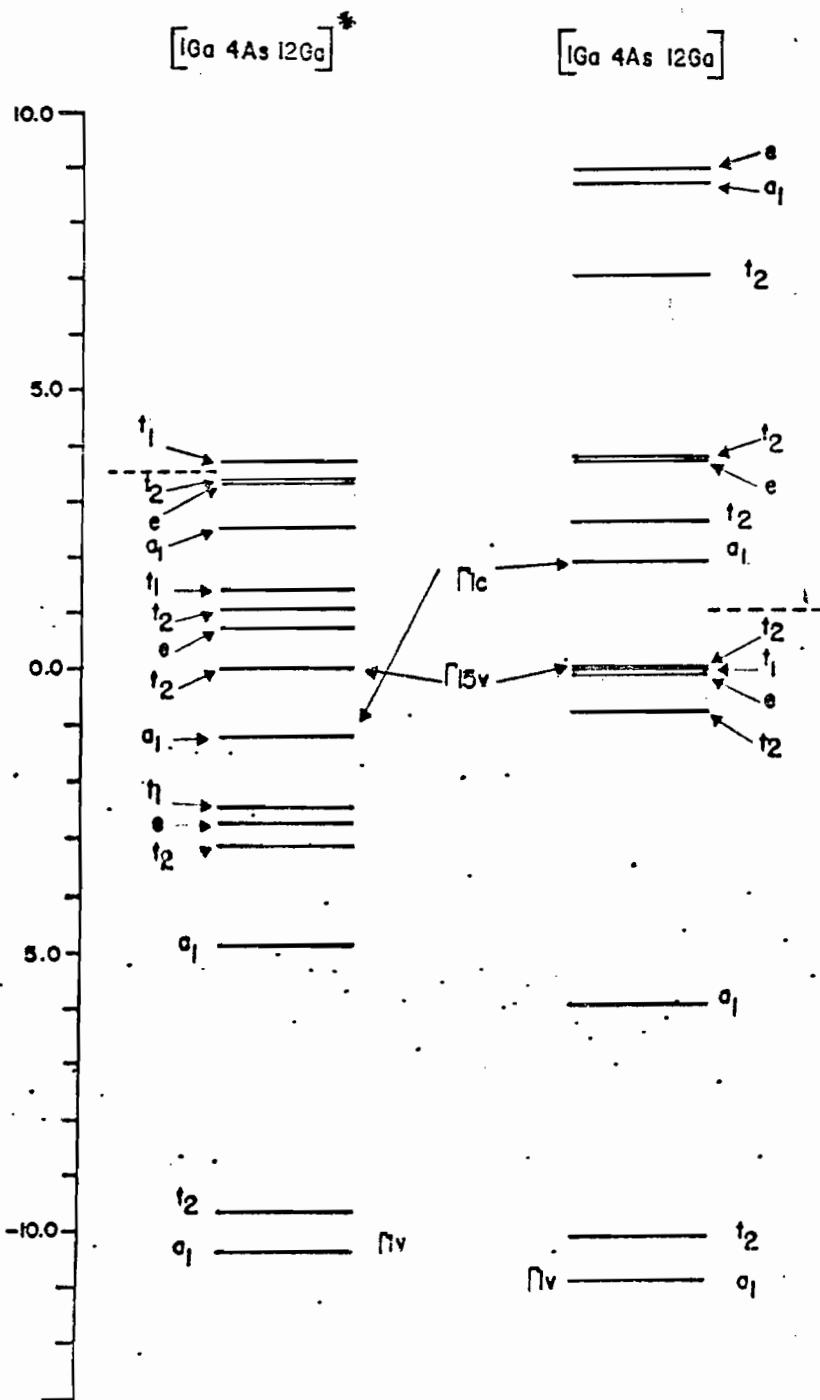


FIGURA IV-7 - NÍVEIS DE ENERGIA DOS ELÉTRONS PARA OS AGLOMERADOS $[1\text{Ga}4\text{As}12\text{Ga}]^*$ E $[1\text{Ga}4\text{As}12\text{Ga}]$. Acima da linha tracejada os níveis de energia estão desocupados

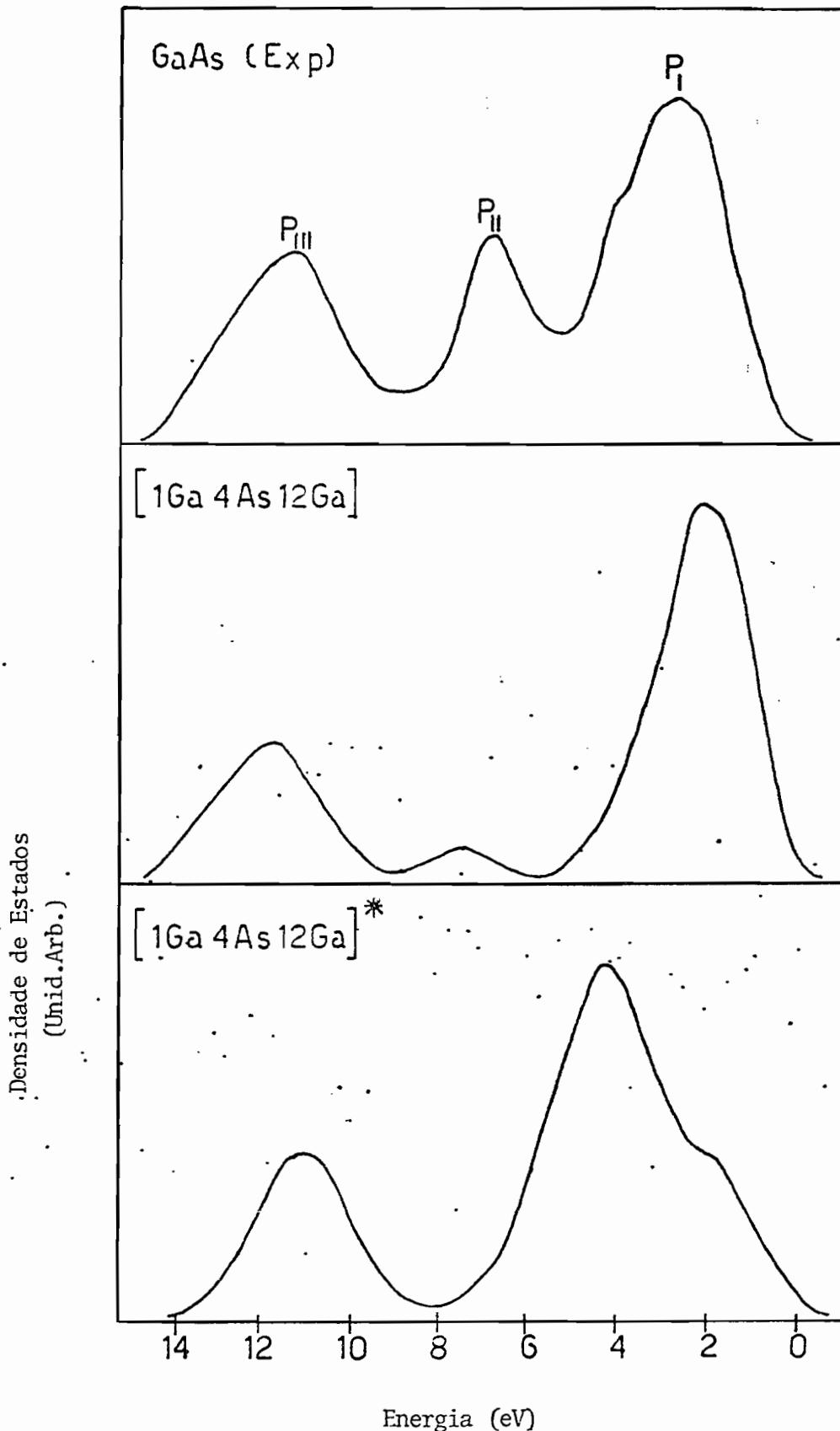


FIGURA IV-8 - CURVAS DE DENSIDADE DE ESTADOS PARA OS AGLOMERADOS [1Ga4As12Ga] E [1Ga4As12Ga]*, COMPARADAS COM A CURVA EXPERIMENTAL (Ref. 43)

cia. Por outro lado é notável a concordância com os resultados experimentais quando eliminamos os elétrons pertencentes aos orbitais flutuantes.

Para os aglomerados $[1\text{Ga}4\text{As}12\text{Ga}]^*$ os orbitais $1a_1$ e $1t_2$ que formam o fundo da faixa de valência tem caráter 4s do átomo de arsênio, com aproximadamente 70% das cargas desses orbitais sobre as esferas de arsênio, em ambos os casos. O orbital $2a_1$ no aglomerado $[1\text{Ga}4\text{As}12\text{Ga}]$ forma a sub-faixa central tendo uma predominância do 4s do átomo de gálio com 54 % de cargas sobre a esfera central. No aglomerado $[1\text{Ga}4\text{As}12\text{Ga}]^*$ a sub-faixa central é formada principalmente pelos orbitais $2a_1$ e $2t_2$, tendo o orbital $2a_1$ um caráter predominantemente 4s do átomo de gálio central e o orbital $2t_2$ um caráter predominantemente 4p do átomo de arsênio.

Comparando as distribuições de cargas, apresentadas nas tabelas IV-8 e IV-9, notamos que o orbital $2t_2$ comporta-se de maneira diferente em cada aglomerado. En quanto em $[1\text{Ga}4\text{As}12\text{Ga}]$ apresenta 20 % das cargas sobre a esfera do gálio central, no aglomerado $[1\text{Ga}4\text{As}12\text{Ga}]^*$ apresenta 20 % das cargas sobre as esferas de arsênio e quase / toda carga restante espalhada pela região interatômica.

IV-4 - CONCLUSÃO DO CAPÍTULO

Analisando os resultados obtidos nas secções IV-2 e IV-3, fica patente a necessidade de tratarmos convenientemente os elétrons que pertencem aos orbitais flutuantes. Se conservarmos no aglomerado todos os elétrons de valência dos átomos (aglomerados (*)) a estrutura eletrônica resulta fortemente desviada da do cristal; esse fato decorre da penetração no aglomerado da maioria desses estados da superfície.

Por outro lado, os resultados para a estrutura eletrônica obtidos a partir do modelo proposto / são plenamente satisfatórios, principalmente se lembremos/ que não foram considerados os efeitos relativísticos (50), e não foi feita nenhuma correção ao potencial "muffin-tin".

Na tabela IV-10 apresentamos os resultados para o "gá"p" e largura da faixa de valência para os quatro aglomerados estudados neste capítulo, os quais evidenciam a superioridade do modelo proposto para o estudo da estrutura eletrônica do sólido.

Como já salientamos consideramos as camadas internas com uma densidade de carga fixa (caroço congelado) assim os níveis de energia para as camadas internas

só são modificados devido a mudança na distribuição de carga dos elétrons de valência. Dessa forma, com a utilização do modelo proposto, localizamos os níveis 3d do átomo de gálio central e do átomo de arsênio a 15.58 eV e 39.14 eV / abaixo do topo da faixa de valência, respectivamente. Esses resultados estão em ótima concordância com os resultados bbtidos experimentalmente através de fotoemissão na frequênciade raio - X⁽⁴³⁾, que fornecem para a energia de ligação do nível 3d do gálio o valor 18.82 eV e 40.76 eV para o nível 3d do arsênio.

O modelo proposto apresenta várias vantagens se comparado a outros procedimentos que visam o tratamento de orbitais flutuantes. Por exemplo, a saturação / por hidrogênio no MS - Xα⁽³⁸⁾ ou o Método Hückel estendido⁽⁵⁾.

A principal vantagem sobre o primeiro/ é que, com a inclusão de átomos de hidrogênio para a saturação dos orbitais flutuantes, a maior participação no topo / da faixa de valência cabe ao orbital 1s do hidrogênio, o que pode acarretar interpretações errôneas sobre a estrutura eletrônica desta faixa.

A saturação por hidrogênio apresenta / ainda outros problemas. O modelo utilizado por Cartling é formado por cinco átomos da rede cristalina, um átomo cen-

tral e uma camada de quatro átomos na primeira vizinhança , sendo a segunda vizinhança formada por doze átomos de hidrogênio. Em um estudo de defeitos no cristal, a análise dos níveis de impureza se torna bastante difícil, já que em geral, a distribuição de carga para estados de impureza é localizada em torno da primeira camada de vizinhos. Entretanto, essa primeira vizinhança sofre certa influência da segunda camada, formada por átomos que não pertencem à rede / cristalina, hidrogênio no caso. Se aumentarmos o número de átomos do cristal no aglomerado, numa tentativa de sanar esse problema, o número total de átomos no aglomerado é muito acrescido, elevando excessivamente a dimensão da matriz secular: isso fatalmente se traduz em um tempo de processamento computacional muito alto.

Além disso, em se tratando de semi-condutores binários, nem sempre é possível a saturação por hidrogênio sem que a simetria do aglomerado seja quebrada.

Já o método de Hückel pode ser aplicado a aglomerados de dimensões maiores, como discutido no capítulo III; entretanto é um método bastante aproximado e não autoconsistente, não sendo portanto conveniente sua aplicação ao estudo de semicondutores do grupo III - V, em que a transferência de carga é de grande importância.

O caráter binário do cristal de GaAs

é levado em conta na aplicação do modelo proposto neste trabalho através de estudo de aglomerados centrados um no átomo de arsênio, discutido na secção IV-2, e o outro no átomo de gálio, discutido na secção IV-3. Atribuimos a diferença entre os resultados obtidos para os dois casos ao tamanho / finito dos aglomerados, ou seja, inferimos que a inequivalência entre os aglomerados seria diminuída se a dimensão destes fosse aumentada. Com a inclusão de maior número de átomos, a relação entre o número de átomos de espécies diferentes se aproximaria de um (1), como acontece no cristal.

Neste trabalho não apresentamos análises a respeito das faixas de condução do cristal, pois as funções de onda associadas a estados de condução não são / bem localizadas. Em estudos de cristais através de aglomerados moleculares (tamanho finito), as funções de onda obtidas são necessariamente bem localizadas. Não esperamos portanto, uma descrição das faixas de condução em geral, tão boa quanto a obtida para as faixas de valência.

Apesar da pequena variação entre os resultados dos dois aglomerados ambos reproduzem satisfatoriamente a densidade de estados na faixa de valência, se comparados aos resultados de fotoemissão, como mostra a figura IV-9.

TABELA IV-10 - RESULTADOS OBTIDOS PARA O "GAP" E LARGURA DE FAIXA DE VALENCIA PARA TODOS OS AGLOMERADOS DE GaAs.

	[1As4Ga12As] * "GAP"(eV)	[1As4Ga12As]	[1Ga4As12Ga] * [1Ga4As12Ga]	Experiência
Largura da Bandeira de Valência (eV)	+6.5428	1.1702	-1.2246	1.9172 1.5 (a)
		+11.6721	+10.3685	+10.8956 12.9 (b)

- (a) de acordo com ref. (48)
- (b) de acordo com ref. (43)

Densidade de Estados
(Unid. Arb.)

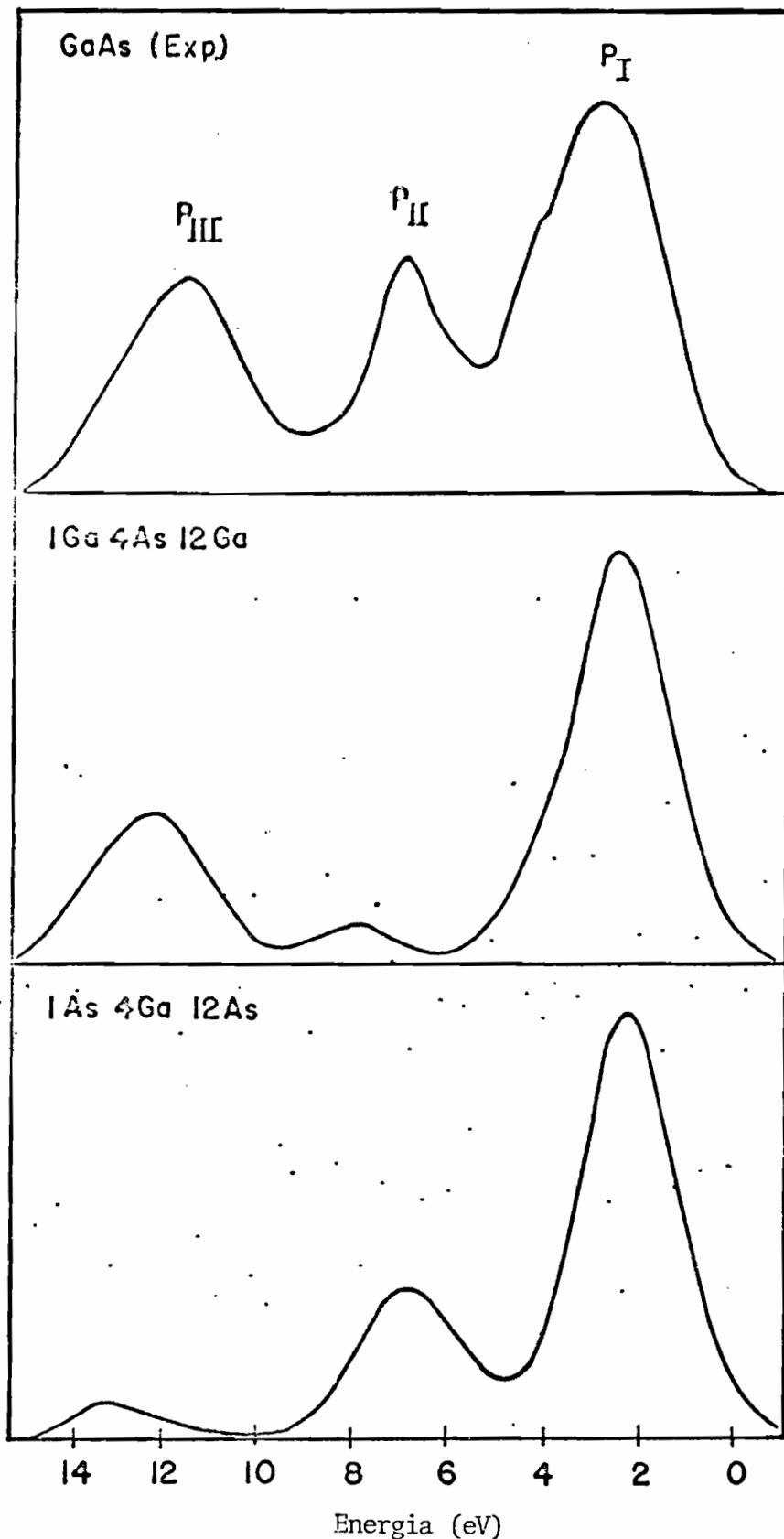


FIGURA IV-9 - CURVAS DE DENSIDADE DE ESTADOS PARA OS AGLOMERADOS [1As4Ga12As] E [1Ga4As 12Ga] COMPARADAS COM A CURVA EXPERI

C A P I T U L O V

ESTUDO DE DEFEITOS NO CRISTAL DE GaAs

V-1) INTRODUÇÃO

Um problema de grande interesse em física dos semicondutores é o estudo de defeitos em cristais, como vacância, impurezas substitucionais, impurezas intersticiais, etc. Particularmente em compostos do grupo III-V é importante conhecer a natureza dos níveis de energia introduzidos pelas impurezas e imperfeições, devido à dificuldade de purificação desses materiais⁽⁵¹⁾.

No tratamento teórico de todos esses problemas, devemos resolver a equação de Schrödinger, não mais para um potencial periódico, mas para um potencial periódico exceto por uma perturbação localizada. Para o estudo da estrutura eletrônica de defeitos em sólidos não existe nenhum método geral, devendo a aplicabilidade dos métodos tradicionais basear-se na relação entre o potencial de defeito (U) e o potencial cristalino (V_c). Quando $U \gg V_c$, o potencial cristalino é tratado como uma pequena perturbação aos estados do átomo de impureza. Neste caso a função de onda da im-

pureza é localizada na região onde U é grande (níveis profundos - "deep levels"). A situação oposta deve ocorrer para estados de impureza em que V_C é dominante. Neste caso U pode ser tratado como uma perturbação ao campo cristalino (níveis rasos - "shallow levels").

Os defeitos que se enquadram no primeiro caso, níveis profundos, para sólidos covalentes, podem ser tratados, por exemplo, através do método de Koster e Slater (4), baseado em teoria de perturbação. Entretanto o esforço computacional necessário para a aplicabilidade da teoria é grande, exigindo como partida um conhecimento completo da estrutura de faixas e do conjunto de funções de onda do cristal perfeito a estudar. Sendo quase que impraticável um cálculo autoconsistente⁽⁵²⁾, o método não permite a inclusão de efeitos associados à redistribuição de carga, que devem ser importantes no estudo de defeitos no cristal. Ainda, efeitos de distorção e relaxação da rede em torno da impureza são dificílimos de serem incluídos no método.

Quanto ao caso de níveis rasos o tratamento utilizado é o da teoria da massa efetiva de Kohn-Luttinger⁽⁵³⁾. Resumidamente, a suposição básica dessa teoria é que a impureza, que pode doar ou aceitar elétrons, se compõe como um átomo tipo hidrogênio. A energia de ionização (ϵ) para o estado fundamental e o raio da órbita (a) são dados por:

$$\epsilon = \frac{13.6}{\epsilon^2} \left(\frac{m^*}{m_0} \right) \text{ eV}$$

$$a = \frac{0.53 \epsilon}{m^*/m_0} \text{ \AA} ,$$

onde ϵ é constante dielétrica do semicondutor, m^* a massa efetiva e m_0 a massa de repouso do elétron.

Esta teoria sem dúvida é de fácil aplicabilidade, mas é uma boa aproximação somente para compostos do grupo III-V que tenham uma pequena massa efetiva e grande constante dielétrica, como InSb, InAs, e GaSb. Nestes casos a órbita será muito grande, englobando muitos átomos da rede, e é justificável usar a constante dielétrica do material, e a massa efetiva na faixa de valência ou faixa de condução, dependendo do nível ser aceitador ou doador respectivamente. Entretanto, casos intermediários ($U=V_C$) ainda não são satisfatoriamente tratados. Um método que parece bastante promissor para o estudo de todos esses casos é a simulação do cristal através do modelo de aglomerados moleculares⁽⁵²⁾.

Em nosso trabalho aplicamos este método para o estudo de defeitos em GaAs, como vacância de arsênio, vacância de gálio e impurezas substitucionais de cobre e selênio, utilizando o modelo proposto na secção III-2. Obviamente, ao reproduzir realisticamente as partes essenciais da estrutura eletrônica do cristal perfeito, o modelo reune potencialidades para ser usado no estudo do difícil problema /

dos estados de impurezas localizadas em semicondutores.

V-2) VACÂNCIAS NO GaAs

Recentemente o estudo de estados eletrônicos de vacâncias em compostos do grupo III-V tem recebido uma atenção muito grande. A razão principal é a necessidade de utilização dos materiais puros. Quando os cristais de GaAs são levados a altas temperaturas, uma grande concentração de vacâncias na rede é criada por evaporação. Acredita-se que as vacâncias no arseneto de gálio produzam centros eletricamente ativos, mas não existe um consenso quanto ao caráter doador ou aceitador das vacâncias de gálio e arsênio (54).

Até o presente são poucos os estudos teóricos referentes a propriedades das vacâncias no GaAs, isto devido à falta de uma teoria que explique satisfatoriamente níveis profundos em semicondutores. Em nosso trabalho, utilizando o modelo de aglomerado molecular, procuramos analisar as estruturas eletrônicas de vacâncias de gálio e arsênio através de um cálculo autoconsistente.

Utilizando o potencial final autoconsistente para os aglomerados [1As 4Ga 12As] e [1Ga 4As 12Ga], retiramos o átomo central e introduzimos uma esfera de car-

ga nula para simular a vacância; o raio, o parâmetro de "exchange" α e as componentes do momento angular (ℓ) para a esfera vazia são os mesmos que os usados para o átomo que anteriormente ocupava a posição central no aglomerado. (tabela IV-3).

O aglomerado com vacância de gálio denotaremos por $[4\text{As}12\text{Ga} + V]$ e o com a vacância de arsênio / denotaremos por $[4\text{Ga}12\text{As} + V]$.

Vários autores tem-se utilizado do modelo do aglomerado molecular para o estudo de vacâncias em cristais; Messmer e Watkins⁽⁵²⁾⁽⁵⁵⁾ utilizaram o método de Hückel e o método do Espalhamento Múltiplo para estudar vacâncias no diamante. Hemstreet⁽³⁰⁾⁽³¹⁾ utilizou o método do Espalhamento Múltiplo para estudar vacâncias em PbS, PbTe e SnTe; Larkins⁽⁵⁾ utilizou o método de Hückel com saturação / por hidrogênio para estudar vacâncias no diamante. Em particular no estudo de vacâncias em GaAs, Lowther⁽⁵⁶⁾ utilizou / uma técnica LCAO com parâmetros derivados de cálculos de fai- xas e Llin e Masterov⁽⁵⁷⁾ utilizaram o método de funções de Green, aplicado a um aglomerado de 5 átomos.

Com exceção do modelo utilizado por Hemstreet, os cálculos citados não são autoconsistentes e portanto não consideram os efeitos associados a rearranjos / eletrônicos. Por outro lado Hemstreet utiliza um modelo apli-

cável a sólidos iônicos, dessa maneira os elétrons pertencentes aos orbitais flutuantes participam da faixa de valência.

Analisemos inicialmente, através de nosso modelo, os efeitos provocados pela vacância num cálculo / não autoconsistente.

Quando removemos o átomo central de arsênio introduzindo a vacância, $[4\text{Ga}12\text{As} + \text{V}]$, dois estados de simetria " a_1 " e " t_2 " pertencentes aos níveis ocupados desaparecem. Como estamos retirando 5 elétrons de valência / $(4s^2 4p^3)$ e os estados extintos comportam 8 elétrons, teremos 3 elétrons em excesso, e esperamos que o arseneto de gálio se comporte como um semicondutor tipo-n (doador). Agora, quando removemos o átomo central de gálio (introduzindo a vacância: $[4\text{As}12\text{Ga} + \text{V}]$), somente o estado de simetria " a_1 " pertencente à faixa de valência desaparece. Como estamos retirando 3 elétrons de valência $(4s^2 4p^1)$ e o estado " a_1 " comporta 2 elétrons, teremos um nível aceitador, e esperamos / que o cristal de arseneto de gálio se comporte como um semicondutor tipo-p (aceitador).

A análise dos resultados feita acima / concorda qualitativamente com os resultados de Lowther e de Llin e Masterov. Entretanto sabemos que a vacância provoca um rearranjo de cargas que é importante, consequentemente, um cálculo autoconsistente se faz necessário.

Nos aglomerados $[1As4Ga12As]$ e $[1Ga4As12Ga]$ interpretamos as funções orbitais $3t_2$ e $3a_1$ como topo da faixa de valência e fundo da faixa de condução respectivamente. Da análise da distribuição orbital / de cargas (tabelas IV-6 e IV-9) verificamos que a distribuição de cargas associada a essas funções orbitais sobre a região atômica central é diferente de zero. Isto é, as probabilidades de se encontrar na região atômica central elétrons pertencentes à funções orbitais $3t_2$ e $3a_1$ são dadas por:

$$P_I^{3t_2} = \frac{\delta \epsilon_{3t_2}}{\delta V_I} \neq 0 \quad \text{e}$$

$$P_I^{3a_1} = \frac{\delta \epsilon_{3a_1}}{\delta V_I} \neq 0,$$

onde V_I é o potencial na região central e ϵ_{3t_2} ϵ_{3a_1} são os auto-valores das respectivas funções orbitais. Usando o fato de que estamos tentando simular o sólido, com um número razavelmente pequeno de átomos, tais níveis seriam perturbados pela remoção do átomo central, e não teria mais sentido continuarmos interpretando a diferença de energia entre eles como "gap".

A formação da vacância rompe quatro ligações químicas dando origem a orbitais flutuantes; estes devem se combinar para formar orbitais moleculares que poderão

ser preenchidos por elétrons. Esperamos que os orbitais moleculares formados pela presença da vacância sejam estados de simetria " a_1 " e " t_2 ". Portanto, os elétrons pertencentes a estes orbitais obedecerão à configurações $a_1^x t_2^y$, onde x e y designam a população orbital, de forma que $x+y$ seja igual ao número de elétrons de valência retirados.

Como se trata de um aglomerado finito, em que a faixa de valência é formada pelas ligações covalentes envolvendo átomo até a 2^a camada, a remoção do átomo central provoca um deslocamento em todos os níveis de energia, mesmo daqueles não associados aos orbitais flutuantes criados pela vacância. Isto é, se estivessemos considerando um aglomerado de dimensão bem superior, existiriam estados referentes a ligações covalentes entre os átomos mais externos que não seriam perturbados pela presença da vacância. Um aumento na dimensão do aglomerado acarretaria um tempo computacional elevado. Dessa forma procuramos manter a mesma estrutura da faixa de valência e faixa de condução do cristal, fazendo com que a energia dos elétrons pertencentes às ligações covalentes entre os átomos mais externos permaneçam inalterados, desde que estes elétrons não pertençam a orbitais de simetrias a_1 e t_2 .

Para tal consideremos a função orbital ψ_{t_1} associada ao nível de energia $1t_1$. Nas tabelas IV-6 e IV-9 vemos que:

$P_I^{1t_1} = \frac{\delta \epsilon}{\delta V_I} = 0$, sendo V_I o potencial no interior da esfera central. Ou seja, a probabilidade de que o eletrônico no estado ψ_{1t_1} seja encontrado na esfera central é zero. Agora consideremos a hamiltoniana tal que

$\epsilon'_{1t_1} = \langle \psi_{1t_1} | \hat{H} | \psi_{1t_1} \rangle$, onde ϵ_{1t_1} é a energia orbital do estado $1t_1$ do aglomerado sem defeito. Se introduzirmos uma perturbação (um defeito) no sistema (H), a nova hamiltoniana será $\hat{H}_0 + \hat{H}$ e teremos:

$$\begin{aligned}\epsilon'_{1t_1} &= \langle \psi_{1t_1} | \hat{H}_0 + \hat{H} | \psi_{1t_1} \rangle \\ &= \langle \psi_{1t_1} | \hat{H}_0 | \psi_{1t_1} \rangle + \langle \psi_{1t_1} | \hat{H} | \psi_{1t_1} \rangle \\ &= \epsilon_{1t_1} + \Delta \epsilon,\end{aligned}$$

onde em um aglomerado de dimensão bastante superior ao estudo neste trabalho, existiriam orbitais ψ_{1t_1} para os quais $\Delta \epsilon = 0$, para ψ_{1t_1} localizado em regiões distantes do defeito. Neste caso teríamos com certeza um número de estados elevado próximo ao topo da faixa de valência. Portanto, para uma simulação realística do defeito no cristal adotaremos o seguinte procedimento:

- 1) Deslocaremos de $\Delta \epsilon$ todo o espectro de energia do aglomerado com defeito.
- 2) Projetaremos os níveis $3a_1$ $3t_2$ do aglomerado de GaAs sobre o espectro de energia do aglomerado com defeito.

Efetuamos o cálculo autoconsistente para os aglomerados com vacância de gálio e arsênio. A convergência foi obtida sem nenhuma dificuldade de ordem computacional, com o mesmo critério utilizado anteriormente, 10^{-4} Ry.

Na tabela V-1 apresentamos a concentração de carga em cada uma das regiões. Observa-se que na vacância de gálio há maior concentração de carga que na vacância de arsênio.

Nas figuras V-1 e V-2 apresentamos os espectros de energia para os aglomerados com vacâncias de As e Ga respectivamente, comparados com os espectros dos aglomerados sem defeitos; as linhas mistas indicam o topo da faixa de valência e o fundo da faixa de condução, e a linha tracejada indica o limite dos orbitais populados. As ampliações das figuras V-1 e V-2 na região do "gap" são apresentadas nas figuras V-3 e V-4 respectivamente, onde a linha tracejada indica o meio do "gap".

No espectro de energia da vacância de gálio aparece um nível de energia de simetria " t_2 " na região do "gap", populado com 3 elétrons, a uma energia de 1.19 eV, abaixo do fundo da faixa de condução. Como o nível t_2 comporta 6 elétrons temos 3 buracos próximos à faixa de valência, que implica que a vacância de gálio comporta-se como aceitadora. Este resultado está em ótima concordância com os dados

TABELA V-1 - DISTRIBUIÇÃO TOTAL DE CARGA
EM TODAS AS REGIÕES

Região	[4Ga 12As + V]	[4As 12Ga + V]
Vacância	0.23	0.94
1 ^a camada	29.71	31.42
2 ^a camada	29.22	28.55
Região II	4.64	6.85
Região III	0.03	0.02

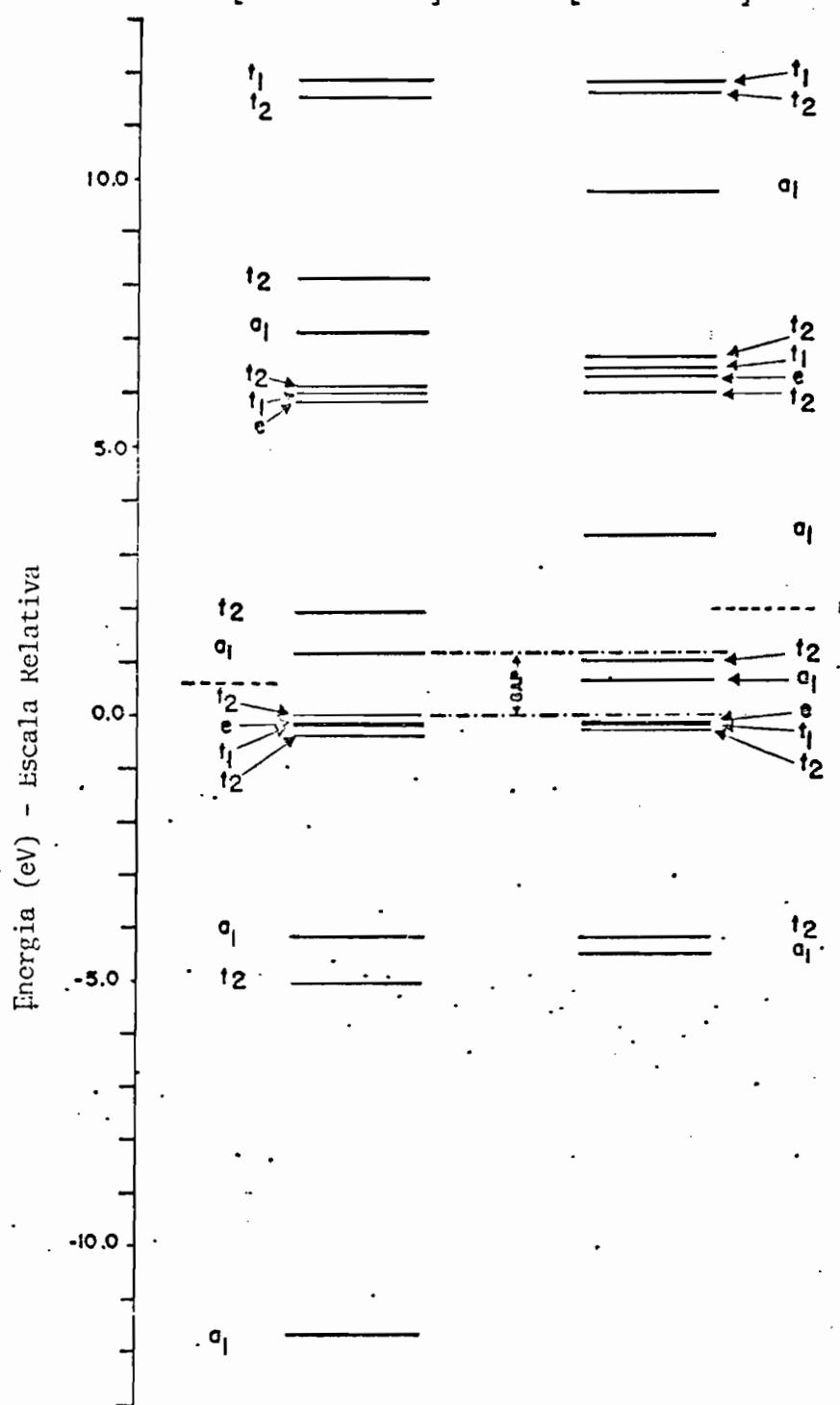


FIGURA V-1 - NÍVEIS DE ENERGIA DOS ELETRONS PARA OS AGLOMERADOS [1As4Ga12As] E [4Ga12As + V]. Acima da linha tracejada os níveis de energia correspondem a orbitais desocupados

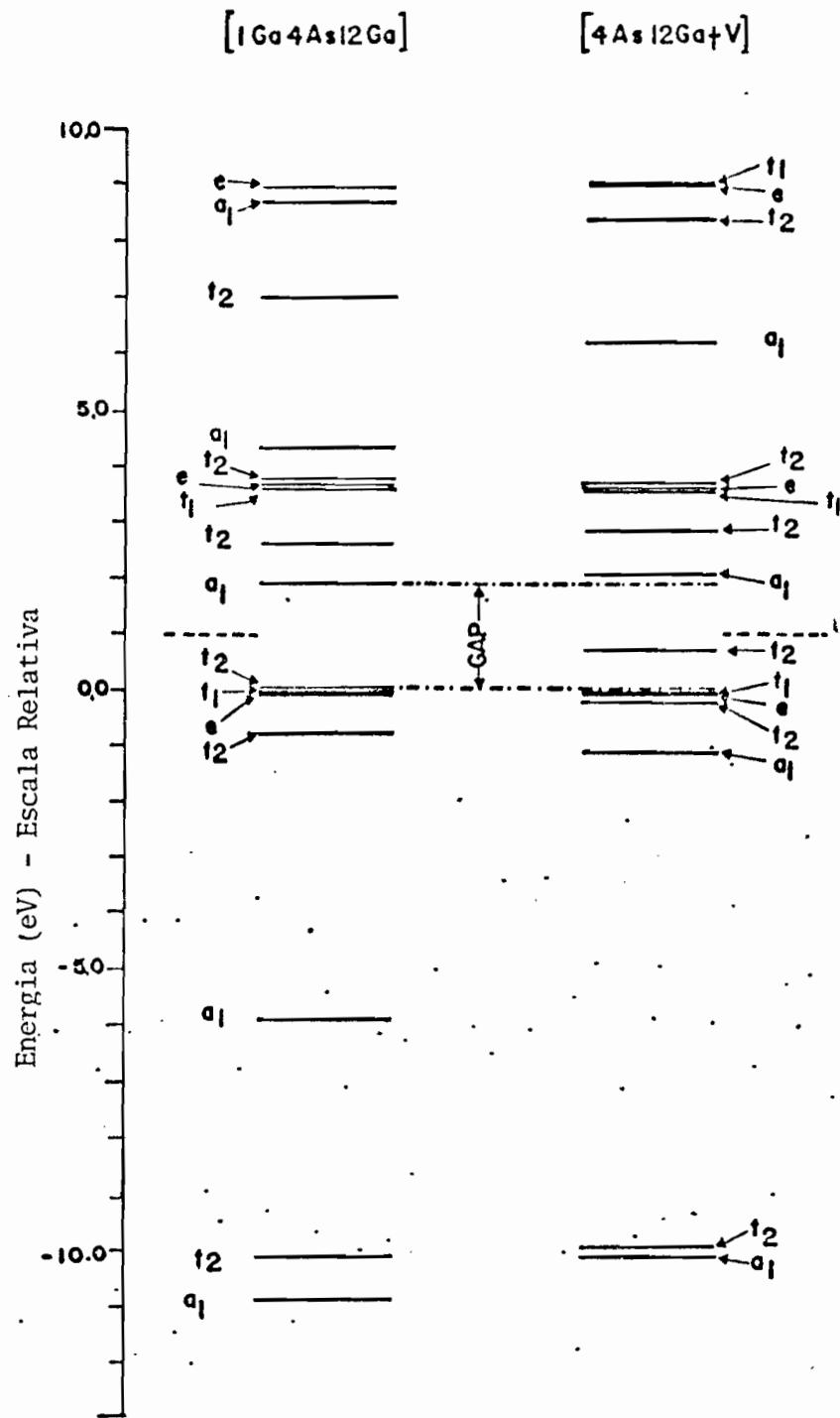


FIGURA V-2 - NÍVEIS DE ENERGIA DOS ELÉTRONS PARA OS AGLOMERADOS [1Ga4As12Ga] E [4As12Ga+V]. Acima da linha tracejada os níveis de energia correspondem a orbitais desocupados

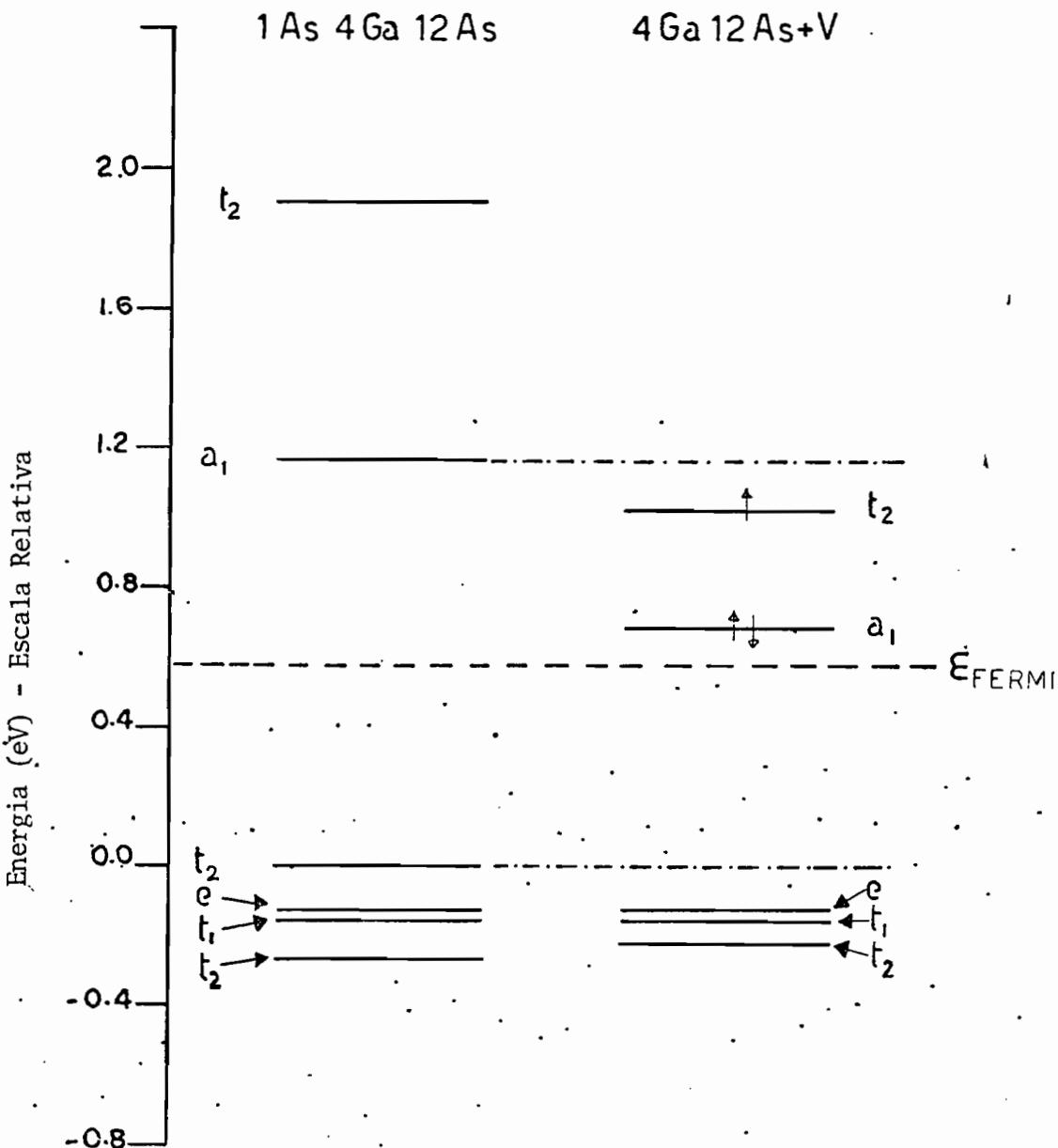


FIGURA V-3 - NÍVEIS DE ENERGIA DOS ELETRONS PARA OS AGLOMERADOS [$1\text{As}4\text{Ga}12\text{As}$] E [$4\text{Ga}12\text{As} + \text{V}$] , NA REGIÃO DO "GAP". A linha tracejada indica o meio do "gap", e as linhas mistas indicam o topo da faixa de valência e o fundo da faixa de condução

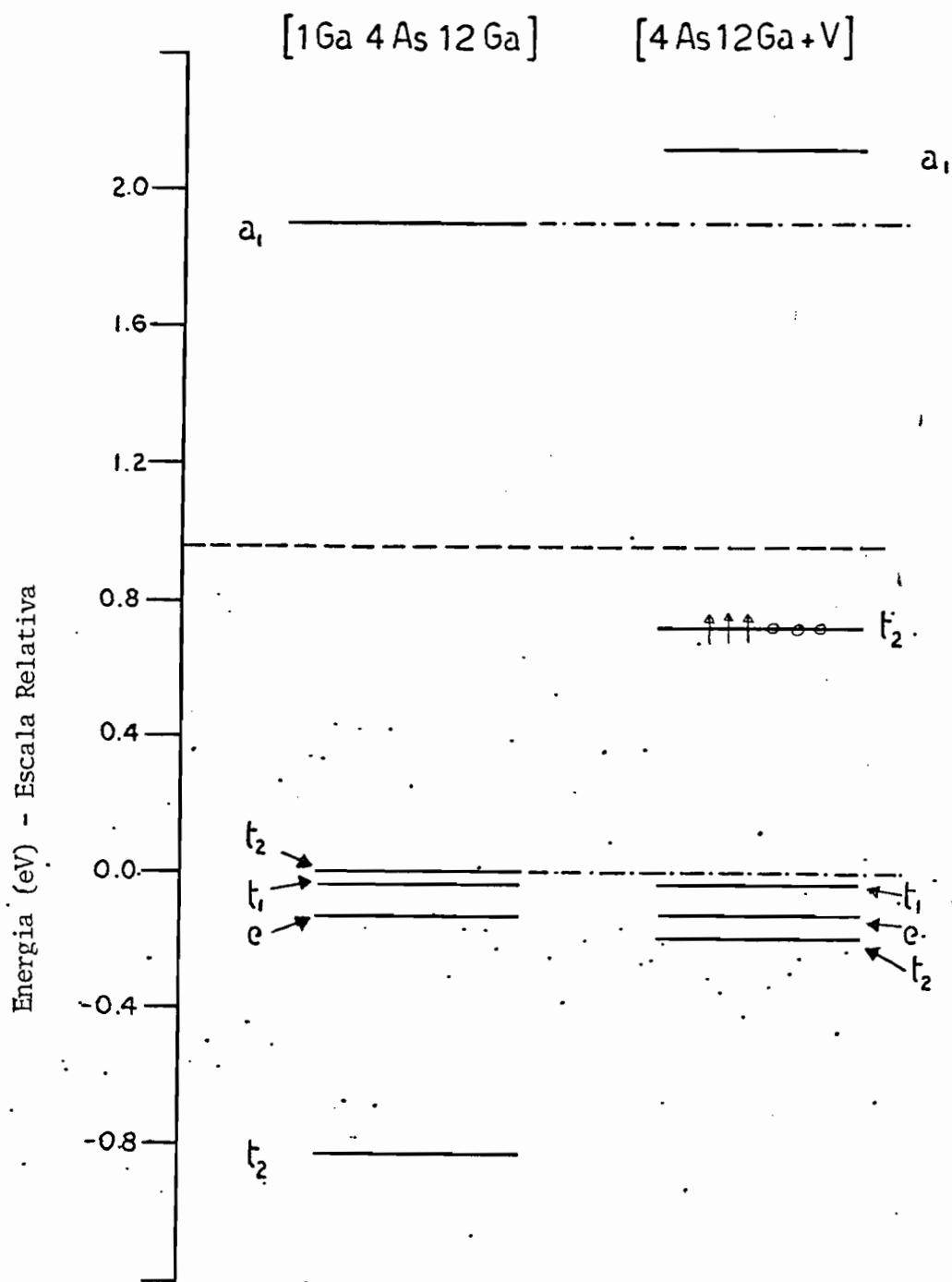


FIGURA V-4 - NIVEIS DE ENERGIA DOS ELÉTRONS PARA OS AGLOMERADOS [1Ga4As12Ga] E [4As12Ga+V], NA REGIÃO DO "GAP". A linha tracejada indica o meio do "gap", e as linhas mistas indicam o topo da faixa de valência e o fundo da faixa de condução

obtidos da experiência: dois níveis aceitadores com energias de ionização de 1.0 e 1.15 eV⁽⁵⁸⁾.

Já no espectro de energia do aglomerado com vacância de arsênio aparecem dois níveis de energia de simetrias "a₁" e "t₂" na região do "gap", estando os orbitais "a₁" e "t₂" a uma energia de 0.50 eV e 0.13 eV abaixo do fundo da faixa de condução respectivamente. Com o orbital "a₁" totalmente preenchido e orbital "t₂" com um elétron, estes estados vão se comportar como estados doadores. Não há dados experimentais relacionados a energias de ionização de estados associados à vacância de arsênio no GaAs.

Chiang e Pearson⁽⁵⁴⁾ utilizam o valor de aproximadamente 0.2 eV acima do meio do "gap" para o cálculo da concentração de vacância de arsênio. Esta escolha para o nível doador da vacância de arsênio dá uma concordância com as medidas de efeito Hall. Nossos resultados justificam razoavelmente esta escolha empírica feita por Chiang e Pearson.

Há muito pouco estudo a respeito da distribuição de cargas dos níveis associados aos estados de vacância em sólidos covalentes. Apresentamos nas tabelas V-2 e V-3, a distribuição normalizada de carga em elétrons para os dois aglomerados com vacâncias. Dessas tabelas podemos inferir que o orbital aceitador 3t₂ da vacância de gálio é mais localizado em torno do defeito que os orbitais doadores 2a₁ e 3t₂ associados à vacância de arsênio.

Orbital	ϵ_i (eV)	Ocupação	Q(VAC)	Q(Ga)	Q(As ^e)	Q _{II}	Q(ext.)
1a ₁	-4.4304	2.0	0.0271	0.1752	0.0089	0.1652	0.0001
1t ₂	-4.1474	6.0	0.0054	0.1798	0.0100	0.1552	0.0002
2t ₂	-0.2286	6.0	0.0001	0.0159	0.0628	0.1807	0.0024
1t ₁	-0.1619	6.0	0.0	0.0151	0.0631	0.1821	0.0
1e	-0.1259	4.0	0.0001	0.0160	0.0630	0.1788	0.0013
2a ₁	0.6607	2.0	0.0697	0.0305	0.0529	0.1706	0.0027
3t ₂	1.0382	1.0	0.0046	0.0351	0.0587	0.1483	0.0029
3a ₁	3.3710	0.0	0.3440	0.0824	0.0106	0.1980	0.0007
4t ₂	6.0012	0.0	0.0405	0.1557	0.0087	0.2321	0.0004
2e	6.3055	0.0	0.0013	0.1381	0.0182	0.2273	0.0007
2t ₁	6.4375	0.0	0.0	0.1404	0.0184	0.2174	0.0
5t ₂	6.6639	0.0	0.0049	0.1517	0.0148	0.2092	0.0018
4a ₁	9.7780	0.0	0.3609	0.0791	0.0106	0.1951	0.0000
6t ₂	11.6167	0.0	0.0002	0.0004	0.0510	0.3852	0.0006
3t ₁	11.8422	0.0	0.0	0.0001	0.0533	0.3604	0.0
7t ₂	11.9116	0.0	0.0002	0.0006	0.0534	0.3561	0.0003

TABELA V-2 - AGLOMERADO: $[4\text{Ga} \ 12\text{As} + \text{V}]$ - DISTRIBUIÇÃO NORMALIZADA DE CARGA EM ELETRONS
 EM CADA UMA DAS REGIÕES PARA CADA ORBITAL, ENERGIA ORBITAL (ϵ_i) E OCUPAÇÃO
 ORBITAL

Orbital	ϵ_i (ev)	Ocupação	$Q(VAC)$	$Q(AS)$	$Q(Ga^{\oplus})$	Q_{II}	$Q(ext.)$
1a ₁	-10.1440	2.0	0.0238	0.1910	0.0027	0.1799	0.0
1t ₂	-9.9494	6.0	0.0094	0.1968	0.0026	0.1717	0.0
2a ₁	-1.1117	2.0	0.3267	0.0886	0.0056	0.2512	0.0003
2t ₂	-0.1973	6.0	0.0053	0.0844	0.0319	0.2724	0.0016
1e	-0.1197	4.0	0.0015	0.0889	0.0316	0.2623	0.0009
1t ₁	-0.0231	6.0	0.0	0.0847	0.0341	0.2521	0.0
3t ₂	0.7293	3.0	0.0477	0.1132	0.0206	0.2545	0.0021
3a ₁	2.1227	0.0	0.0386	0.0122	0.0545	0.2515	0.0072
4t ₂	2.8697	0.0	0.0174	0.0490	0.0456	0.2340	0.0050
2t ₁	3.6331	0.0	0.0	0.0751	0.0361	0.2663	0.0
2e	3.6753	0.0	0.0019	0.0670	0.0396	0.2519	0.0031
5t ₂	3.7147	0.0	0.0025	0.0972	0.0350	0.2534	0.0071
4a ₁	6.2307	0.0	0.4306	0.0735	0.0052	0.2132	0.0
6t ₂	8.4663	0.0	0.0030	0.0009	0.0317	0.6115	0.0012
3e	8.9684	0.0	0.0	0.0054	0.0330	0.5749	0.0073
3t ₁	8.9711	0.0	0.0	0.0007	0.0350	0.5777	0.0

TABELA V-3 - AGLOMERADO: $[4s \ 12Ga \ + \ V]$ - DISTRIBUIÇÃO NORMALIZADA DE CARGA EM ELÉTRONS EM CADA UMA DAS REGIÕES PARA CADA ORBITAL, ENERGIA ORBITAL (ϵ_i) E OCUPAÇÃO ORBITAL

Considerando, como nos aglomerados de GaAs, que os elétrons promovidos para a esfera externa pertenciam aos átomos da última camada, podemos verificar na tabela V-1 que a quase totalidade da carga presente na região interatômica é proveniente dos átomos mais internos. Também observamos que 70% da carga do estado $3t_2$ da vacância de gálio está localizada na região até a primeira camada, enquanto a concentração de carga, para a mesma região, para os orbitais $3a_1$ e $3t_2$ da vacância de arsênio é 36% e 30% respectivamente.

V-3) IMPUREZA SUBSTITUCIONAL: COBRE NO GaAs

Nesta secção estudaremos o efeito de impureza de cobre no GaAs. Devido à dificuldade de aplicação / do método de Koster-Slater, e à inadequação da teoria de Kohn-Luttinger para este problema, não existem trabalhos dedicados ao estudo de impurezas de cobre no GaAs, do ponto de vista teórico.

Por outro lado esse estudo tem merecido muita atenção por parte dos físicos experimentais⁽⁵⁴⁾⁽⁵⁹⁾⁻⁽⁶¹⁾, pois o cobre é uma impureza que difunde-se rapidamente através da rede de arseneto de gálio. Essa difusão é verificada mesmo a temperaturas ambientes⁽⁶²⁾, como consequência o material é contaminado facilmente.

Utilizando o aglomerado $[1\text{Ga}4\text{As}12\text{Ga}]$ substituimos o átomo de gálio central por um átomo de cobre, sendo o novo aglomerado designado por $[4\text{As}12\text{Ga} + \text{Cu}]$. A configuração eletrônica do cobre é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3d^{10} 4s^1$. Como os níveis de energia associados ao estado $3d$ do cobre são muito próximos ao nível $4s$, consideramos além do elétron de valência $4s^1$, todos os elétrons das camadas internas sem fixar a densidade eletrônica do "caroço".

O raio da esfera atômica, o parâmetro / de "exchange" α e as componentes do momento angular (ℓ) para o átomo de cobre são idênticos aos utilizados anteriormente, quando a esfera central era ocupada pelo átomo de gálio.

Na tabela V-4 apresentamos a distribuição de carga para cada uma das regiões, comparada aos resultados obtidos para o aglomerado $[1\text{Ga}4\text{As}12\text{Ga}]$.

Apresentamos na figura V-5 os espectros de energia dos aglomerados de $[1\text{Ga}4\text{As}12\text{Ga}]$ e $[4\text{As}12\text{Ga}+\text{Cu}]$ e destacamos o aparecimento de um nível t_2 na região do "gap", 1.34 eV abaixo do fundo da faixa de condução. Como a população desse orbital é 4 tem-se portanto dois buracos, e estando o nível próximo da faixa de valência o material, comporta-se como aceitador. Sabemos da experiência que o cobre intersticial incorpora-se na rede substitucionalmente, provavelmente no lugar do gálio, que é maior que o arsênio.

Energia (eV) - Escala Relativa

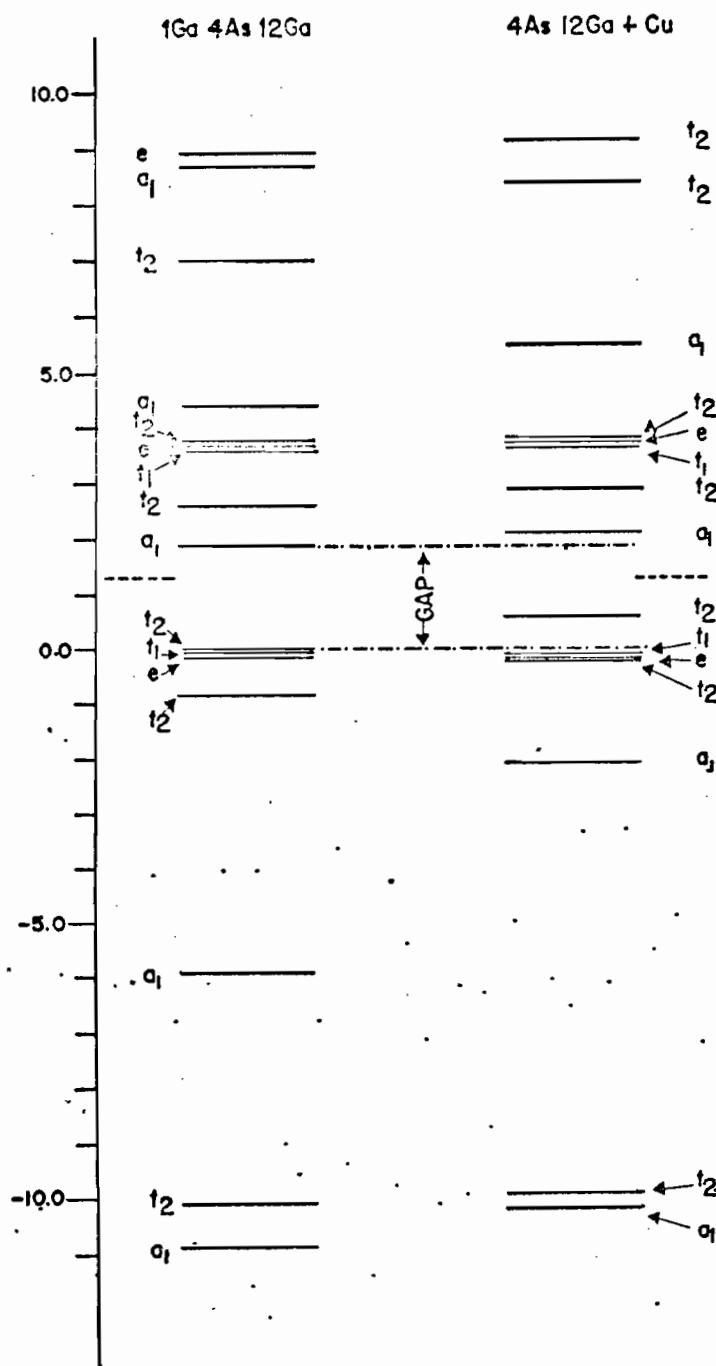


FIGURA V-5 - NÍVEIS DE ENERGIA DOS ELÉTRONS PARA OS AGLOMERADOS [$1\text{Ga}4\text{As}12\text{Ga}$] E [$4\text{As}12\text{Ga} + \text{Cu}$]. Acima da linha tracejada, os níveis de energia correspondem a orbitais desocupados

Segundo Fuller e Whelan⁽⁶³⁾, depois da difusão de cobre em arseneto de gálio o acréscimo da concentração de buracos é 2(ou 3) vezes a concentração de cobre, e é criado um nível aceitador em torno de 1.35 eV⁽⁶¹⁾ abaixo do fundo da faixa de condução. Comparando esses resultados com os obtidos através do modelo proposto vemos que a concordância entre eles é excelente.

É um fato conhecido experimentalmente que o arseneto de gálio quando levado à altas temperaturas torna-se mais tipo-p. Esse efeito pode vir da formação de vacâncias de gálio, ou da introdução da impureza de cobre provenientes do recipiente usado para aquecer a amostra. A identificação experimental do causador dos níveis aceitadores envolve certas dificuldades, derivadas da proximidades dos níveis produzidos pelo cobre e pela vacância, na região do "gap"^(54,61), conforme vemos pelos resultados obtidos.

A análise conjunta dos dois tipos de defeitos através do modelo proposto pode ser feita examinando a figura V-6, que mostra os espectros de energia para os aglomerados $[4\text{As}12\text{Ga} + \text{V}]$ e $[4\text{As}12\text{Ga} + \text{Cu}]$. Notamos que os níveis de energia aceitadores (t_2) produzidos pela vacância de gálio e impureza substitucional de cobre encontram-se bastante próximos, de acordo com a evidência experimental, o que explica a dificuldade de identificação do defeito. Na tabela V-5 apresentamos as distribuições de carga normalizadas,

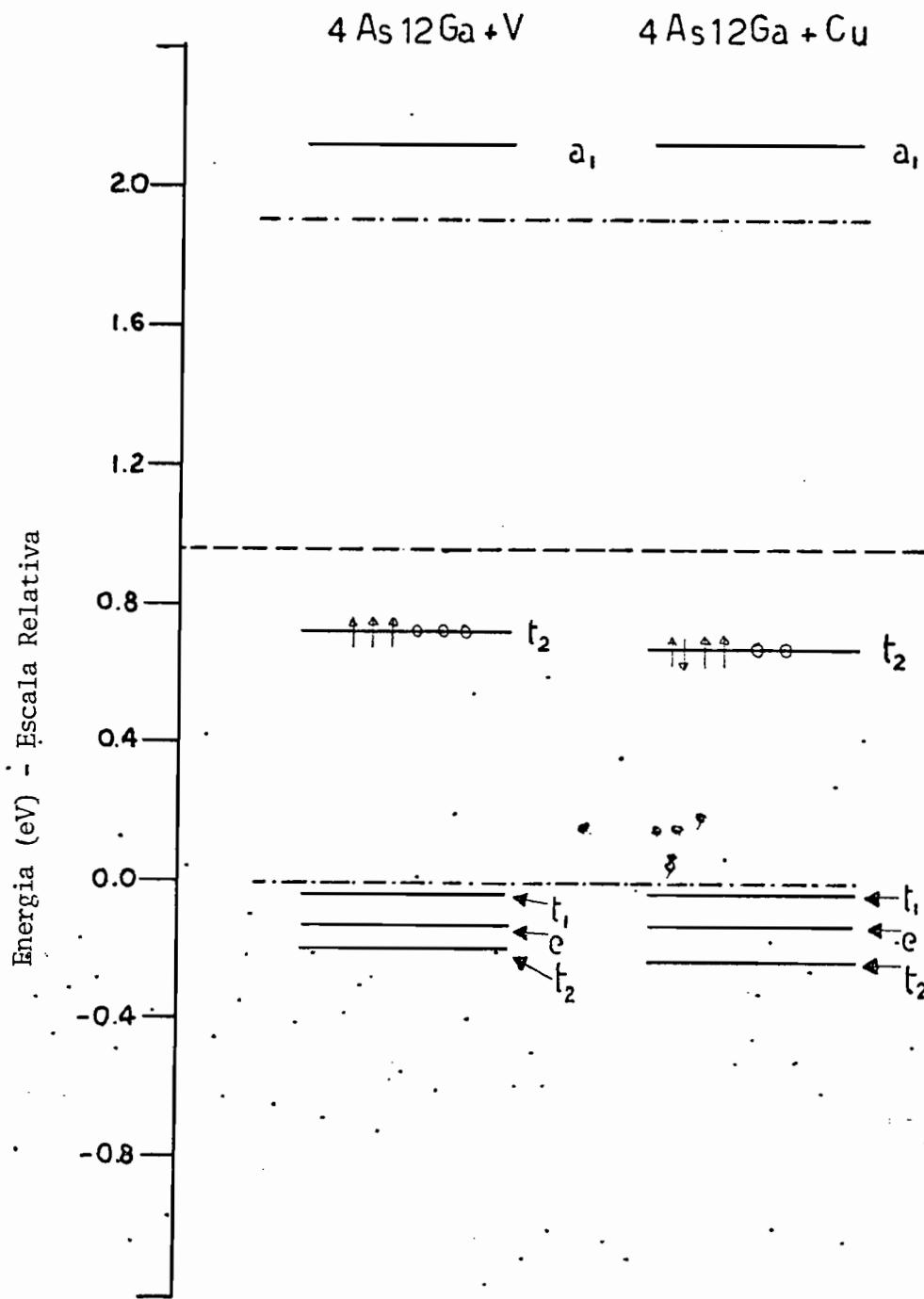


FIGURA V-6 - NÍVEIS DE ENERGIA DOS ELETRONS PARA OS AGLOMERADOS [4As12Ga+V] E [4As12Ga + Cu], NA REGIÃO DO "GAP". A linha trapejada indica o meio do "gap", e as linhas mistas indicam o topo da faixa de valência e o fundo da faixa de condução

TABELA V-4 - DISTRIBUIÇÃO TOTAL DE CARGA
EM TODAS AS REGIÕES E PORCEN
TAGEM DE CARGA NA REGIÃO-II

Carga total em eletrons	[1Ga4As12Ga]	[4As12Ga+Cu]
Átomo Central . .	30.92	28.97
Átomo de arsênio	31.60	31.57
Átomo de Gálio externo	28.52	28.53
Região - II	7.53	7.49
Região - III	0.02	0.02
% de carga na região-II	23.53	

Orbital	ϵ_i (eV)	Ocupação	$Q(C_u)$	$Q(AS)$	$Q(G_a^e)$	Q_{II}	$Q(\text{ext.})$
1t ₂ (3d)	-18.2986	6.0	0.9877	0.0006	0.0	0.01	0.0
1e(3d)	-18.2755	4.0	0.9910	0.0	0.0	0.0091	0.0
1a ₁	-10.2460	2.0	0.0250	0.1885	0.0026	0.1897	0.0
2t ₂	-9.9712	6.0	0.0082	0.1962	0.0026	0.1757	0.0
2a ₁	-2.0601	2.0	0.3665	0.0723	0.0035	0.3020	0.0
3t ₂	-0.2163	6.0	0.0076	0.0888	0.0297	0.2787	0.0014
2e	-0.1183	4.0	0.0010	0.0924	0.0303	0.2649	0.0008
1t ₁	-0.0231	6.0	0.0	0.0887	0.0325	0.2543	0.0
4t ₂	0.6790	4.0	0.0492	0.1140	0.0182	0.2742	0.0018
3a ₁	2.1241	0.0	0.0304	0.0106	0.0554	0.2546	0.0072
5t ₂	2.8956	0.0	0.0174	0.0401	0.0481	0.2395	0.0053
2t ₁	3.6481	0.0	0.0	0.0714	0.0371	0.2689	0.0
3e	3.7134	0.0	0.0010	0.0641	0.0405	0.2531	0.0032
6t ₂	3.7352	0.0	0.0019	0.0703	0.0358	0.2558	0.0071
4a ₁	5.5395	0.0	0.2914	0.0976	0.0052	0.2555	0.0001
7t ₂	8.4500	0.0	0.0068	0.0012	0.0315	0.6093	0.0011
8t ₂	9.1208	0.0	0.0044	0.0024	0.0443	0.4522	0.0016

TABELA V-5 - AGLOMERADO: $[4\text{As} \quad 12\text{Ga} + \text{Cu}]$ - DISTRIBUIÇÃO NORMALIZADA DE CARGA EM CADA ORBITAL,
ENERGIA ORBITAL (ϵ_i) E OCUPAÇÃO ORBITAL

em elétrons, para cada orbital. Os orbitais $1t_2$ e $1e$ têm caráter essencialmente $3d$ do cobre, com toda a carga sobre o átomo central. Analisando a distribuição de carga do nível de impureza $4t_2$, e supondo como anteriormente que os átomos mais internos é que contribuem com cargas para região-II, verificamos que este orbital está concentrado 80% na vizinhança da 1^a camada.

V-4) IMPUREZA SUBSTITUCIONAL: Se NO GaAs

O átomo de selênio quando substitui um átomo de arsênio no cristal de GaAs produz um nível doador bem próximo à faixa de condução, ocupado por um elétron. Como mencionamos na secção V-1, o modelo tipo-hidrogênio⁽⁵³⁾ é o mais utilizado para descrever estados de energia próximos à faixa de condução ou próximo à faixa de valência, para estados doadores e aceitadores respectivamente. Embora esta teoria seja de fácil utilização não descreve adequadamente estados em semicondutores de alta massa efetiva e constante dielétrica pequena.

Ao contrário dos estados associados a níveis profundos, os estados rasos apresentam uma distribuição de carga mais espalhada, a órbita média do elétron de impureza alcançando um raio de aproximadamente 85 Å, segundo o

modelo tipo-hidrogênio⁽⁶²⁾.

Em vista do resultado acima, a aplicação do modelo de aglomerado molecular parece difícil pois este deveria envolver um número razoavelmente grande de átomos do cristal. Por outro lado os ótimos resultados obtidos para a estrutura eletrônica do GaAs e de efeitos localizados, levam-nos a crer que modelo proposto, se mais elaborado, poderá tratar com sucesso os níveis rasos de grande importância na física dos semicondutores.

Embora tenhamos em mente a limitada dimensão de nosso aglomerado $[1\text{As}4\text{Ga}12\text{As}]$, substituimos o átomo de arsênio central por um átomo de selênio, mantendo o mesmo raio, parâmetro α e componentes do momento angular utilizados para o As central; designamos este aglomerado por $[4\text{Ga}12\text{As} + \text{Se}]$. A distribuição de carga em cada um dos centros é apresentada na tabela V-6 comparada à do aglomerado / sem defeito. Convém aqui mencionar que as variações de carga nas esferas de gálio e arsênio externo foram muito pequenas.

Na tabela V-7 apresentamos a distribuição orbital de carga normalizada, em elétron, para cada uma das regiões. O elétron adicional proveniente da inclusão do selênio ocupa o orbital $3a_1$, a uma energia de 0.03 eV abaixo do fundo da faixa de condução, nível este mais profundo que o obtido pelo modelo tipo-hidrogênio, (0.008 eV). É impor-

TABELA V-6 - DISTRIBUIÇÃO TOTAL DE CARGA
EM TODAS AS REGIÕES E PORCEN-
TAGEM DE CARGA NA REGIÃO-II

	[1As4Ga12As]	[4Ga12As+Se]
Carga total em elétrons	Átomo Central	31.90
	Átomo de Gálio	29.90
	Átomo de Arsênio externo	29.19
	Região II	5.63
	Região III	17.59
	% de carga na Região III	17.59
		16.63

Orbital	ϵ_i (eV)	Ocupação	Q(Se)	Q(Ga)	Q(As ^e)	Q _{II}	Q(ext.)
1a ₁	-14.0669	2.0	0.8435	0.0106	0.0001	0.1137	0.0
1t ₂	-4.8808	6.0	0.1138	0.1637	0.0061	0.1580	0.0001
2a ₁	-4.0140	2.0	0.0255	0.1721	0.113	0.1498	0.0002
2t ₂	-1.0356	6.0	0.4675	0.0381	0.0168	0.1768	0.0006
1t ₁	-0.1619	6.0	0.0	0.0162	0.0631	0.1779	0.0
1e	-0.1292	4.0	0.0002	0.0173	0.0728	0.1752	0.0012
3t ₂	-0.1143	6.0	0.0101	0.0163	0.0623	0.1752	0.0022
3a ₁	1.1376	1.0	0.0065	0.0353	0.0589	0.1417	0.0030
4t ₂	1.5363	0.0	0.1147	0.0408	0.0488	0.1342	0.0023
2e	6.0508	0.0	0.0047	0.1406	0.0176	0.2202	0.0007
2t ₁	6.2252	0.0	0.0	0.1438	0.0179	0.2095	0.0
4a ₁	7.0797	0.0	0.0374	0.1683	0.0062.	0.2147	0.0001

TABELA V-7 - AGLOMERADO: $[4\text{Ga} \ 12\text{As} + \text{Se}]$ - DISTRIBUIÇÃO NORMALIZADA DE CARGA EM ELÉTRONS
 EM CADA UMA DAS REGIÕES PARA CADA ORBITAL, ENERGIA ORBITAL (ϵ_i) E OCUPAÇÃO ORBITAL

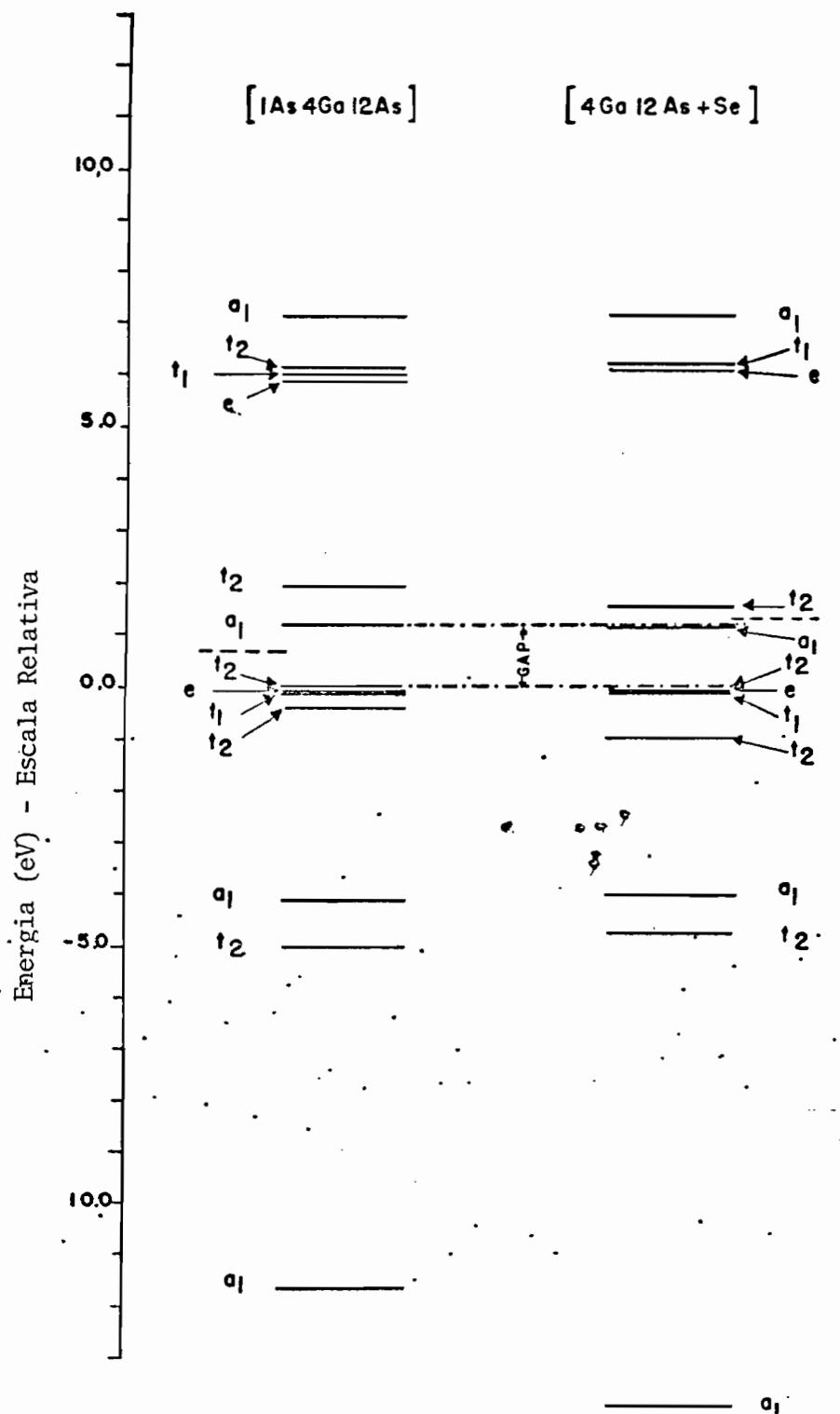


FIGURA V-7 - NÍVEIS DE ENERGIA DOS ELÉTRONS PARA OS AGLOMERADOS [1As4Ga12As] E [4Ga12As+Se]. Acima da linha tracejada os níveis de energia correspondem a orbitais desocupados

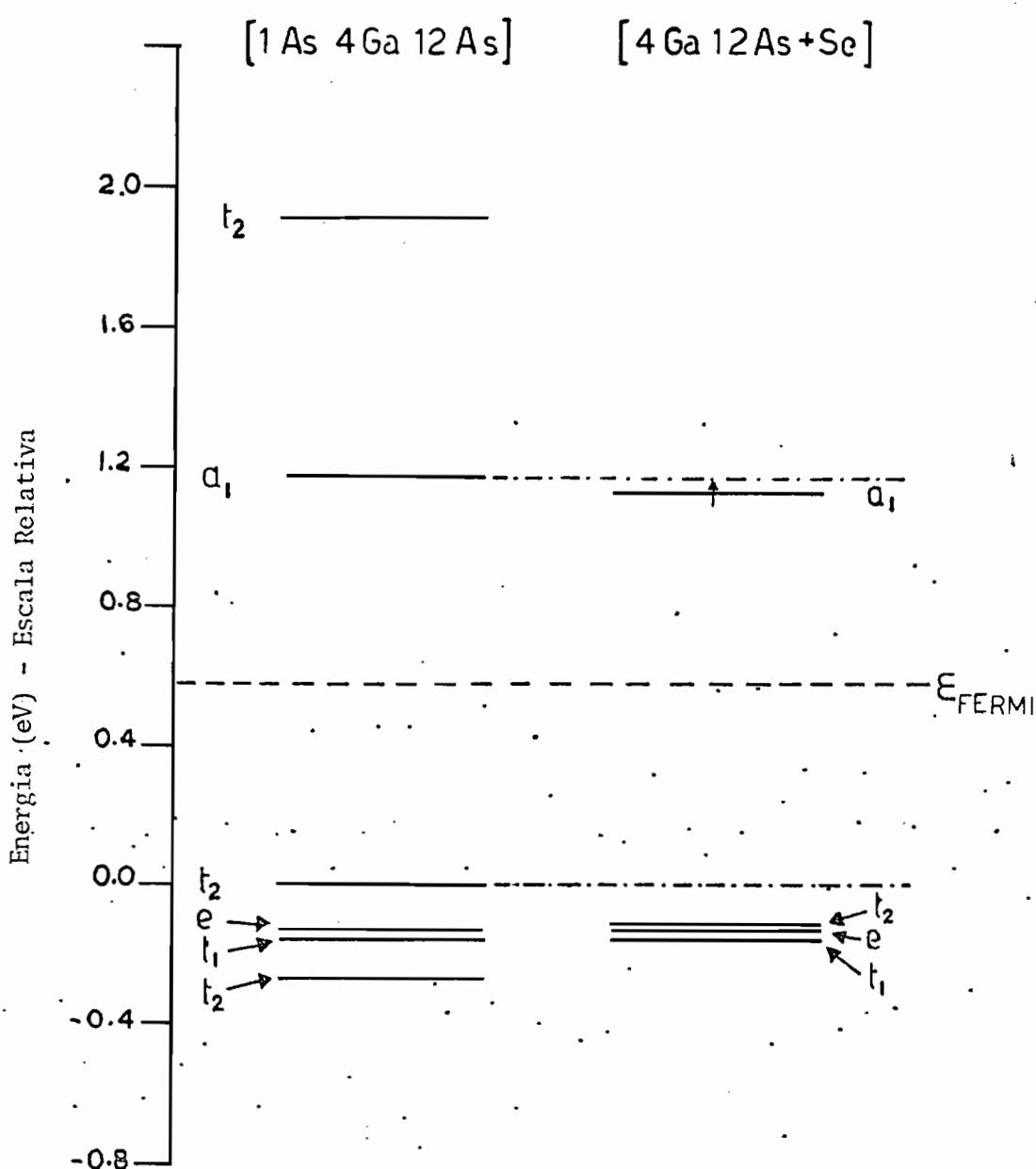


FIGURA V-8 - NÍVEIS DE ENERGIA DOS ELÉTRONS PARA OS AGLOMERADOS $[1\text{As}4\text{Ga}12\text{As}]$ E $[4\text{Ga}12\text{As}+\text{Se}]$, NA REGIÃO DO "GAP". A linha tracejada indica o meio do "gap", e as linhas mistas indicam o topo da faixa de valência e o fundo da faixa de condução

tante salientarmos que mesmo utilizando um aglomerado de pequena dimensão, pudemos detetar um nível raso doador (figuras V-7 e V-8), demonstrando que o modelo por nós utilizado pode dar uma boa visão do fenômeno. Consequentemente se utilizassemos um aglomerado maior, onde a função de onda associada / ao nível $3a_1$ pudesse ficar localizada mais distante da impureza, obteríamos melhores resultados.

Um outro efeito a ser considerado em nosso modelo, além do tamanho do aglomerado, é o de blindagem eletrônica que tem um papel importante no estudo de níveis rasos⁽⁵³⁾. Isto será discutido no próximo capítulo..

V-5) CONCLUSÃO DO CAPÍTULO

Este capítulo foi dedicado ao estudo de defeitos pontuais em cristais de arseneto de gálio, incluindo vacâncias na rede e impurezas substitucionais de cobre e selênio.

Em todos esses estudos, o procedimento seguido foi o de utilizar inicialmente, na autoconsistência, o potencial final obtido para o aglomerado sem imperfeição, e introduzir o defeito pela remoção ou substituição do átomo central. As características da esfera central como raio, pa

parâmetro de "exchange" e momento angular foram sempre mantidas iguais à do aglomerado original e ainda, não foi modificado o parâmetro da rede. Assim, não foram levados em conta efeitos de distorção da rede cristalina. Todos os cálculos foram efetuados autoconsistentemente, utilizando um critério de convergência para o potencial de 10^{-4} Ry.

No estudo de vacâncias, duas situações possíveis foram analisadas: vacância de arsênio e vacância de gálio.

A remoção do átomo de gálio provocou o aparecimento de um nível aceitador de simetria t_2 na região do "gap" a 1.19 eV abaixo da faixa de condução, produzindo 3 "buracos" próximos à faixa de valência. Por sua vez a remoção do átomo de arsênio provocou o surgimento de dois níveis doadores: um de simetria a_1 preenchido por 2 elétrons, e outro de simetria t_2 ocupado por 1 elétron, ambos próximos à faixa de condução (0.5 eV e 0.13 eV). Esses resultados estão em perfeita concordância com os resultados experimentais⁽⁵⁸⁾⁽⁵⁴⁾.

O cobre foi introduzido como impureza / substituindo um átomo de gálio, sendo esta a localização / mais provável. Com a inclusão do cobre na rede cristalina o material comportou-se como um semicondutor tipo-p., com a presença de dois buracos próximos à faixa de valência, em um nível de simetria t_2 com energia de 1.35 eV abaixo da faixa

de condução. Esse resultado também é plenamente corroborado pela evidência experimental⁽⁶¹⁾.

Podemos observar que o nível de energia aceitador produzido pela impureza de cobre é energeticamente próximo ao produzido pela vacância de gálio. Essa similaridade fornece uma explicação para a dificuldade, verificada experimentalmente, de diferenciação entre as duas imperfeições.

Tendo em vista os resultados obtidos observa-se que o modelo proposto tem grandes potencialidades / de aplicação a um estudo mais geral de impurezas em semicondutores.

Finalmente, o modelo foi aplicado também a níveis rasos de impureza, através da introdução de um átomo de selênio na rede cristalina em substituição a um átomo de arsênio. A introdução do selênio provocou o aparecimento de um nível de simetria a 0.03 eV abaixo da faixa de condução, ocupado por um elétron. A função de onda associada a esse estado de impureza é mais espalhada, apresentando-se mais localizada sobre os átomos mais externos. Portanto, o modelo proposto demonstrou-se especialmente adequado / ao estudo de situações onde a simetria translacional do cristal é quebrada, como no caso dos defeitos tratados neste capítulo; podemos concluir que conseguimos por meio deste modelo uma boa simulação do ambiente cristalino em torno das impurezas.

C A P I T U L O VI

INCLUSÃO DE EFEITOS DE CORRELAÇÃO NO MÉTODO DE ESPALHA

MÉTODO MÚLTIPLO

VI-1) INTRODUÇÃO

O método do Espalhamento Múltiplo com a aproximação X_α tem sido extensivamente utilizado, com sucesso, em cálculos de estrutura eletrônica. Embora a aproximação estatística de Slater⁽¹¹⁾ seja extremamente simples para cálculos moleculares, esta não considera efeitos de correlação coulombiana, importantes em cálculos de níveis rasos de impureza. Como descrito na seção V-4 quando incluímos impureza de selênio no cristal de GaAs esses efeitos têm extrema relevância.

Com o intuito de melhorar o potencial / de "exchange" incluímos no método do Espalhamento Múltiplo o potencial local do operador de massa, derivado da teoria de muitos corpos⁽⁶⁴⁾ por Ferreira e Leite^{(7) (8)}.

VII- 2) APROXIMAÇÃO PARA O OPERADOR DE MASSA

O procedimento de Ferreira e Leite consiste em resolver a equação da onda efetiva (equação de Dyson⁽⁶⁴⁾) introduzindo aproximações ao termo do operador de massa.

A equação da onda efetiva é dada por:

$$\left[-\nabla^2 + v(\vec{r}) + \Phi(\vec{r}) \right] \psi_n(\vec{r}, \alpha, E) + \sum_{\beta} \int d\vec{r}' M_{\alpha\beta E}(\vec{r}, \vec{r}') \psi_n(\vec{r}', \beta, E) = \epsilon_n(E) \psi_n(\vec{r}, \alpha, E) \quad (VI-1)$$

onde estamos considerando $v(\vec{r})$ e $\Phi(\vec{r})$ como o potencial nuclear e o potencial coulombiano produzido pelos elétrons respectivamente. Em (VI-1) $M_{\alpha\beta E}(\vec{r}, \vec{r}')$ é o operador de massa,

$$M_{\alpha\beta E}(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{\pi^2} \int d\vec{K} \frac{e^{i\vec{K} \cdot (\vec{r}' - \vec{r})}}{K^2} \sum_n \frac{\psi_n(\vec{r}\alpha\epsilon_n) \psi_n^+(\vec{r}'\beta\epsilon_n)}{\epsilon(K, \epsilon_n - E)} \left(\frac{1}{1 - \frac{d\epsilon_n}{dE}} \right) + \frac{1}{\pi} \int dw G_{\alpha\beta\omega}(\vec{r}, \vec{r}') \theta(E - \omega) \text{ Im} \left\{ \int d\vec{K} \frac{e^{i\vec{K} \cdot (\vec{r}' - \vec{r})}}{\pi^2 K^2 \epsilon(K, \omega - E)} \right\}, \quad (VI-2)$$

sendo ϵ a constante dielétrica do meio; os índices α, β indicam

cam estados de spin, e a função de Green $G_{\alpha, \beta, E}$ é dada por:

$$G_{\alpha\beta E}(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_n \frac{\psi_n(\vec{r}, \alpha, E) \psi_n^*(\vec{r}', \beta, E)}{E - \epsilon_n(E)} \quad (\text{VI-3})$$

A derivação de Ferreira-Leite para o potencial de exchange-correlação consiste em:

- 1) Fazer uma aproximação local para o operador de massa em (VI-2), isto é:

$$\int dr' M_{\alpha\beta E}(\vec{r}, \vec{r}') \psi(\vec{r}', \beta, E) = \mathcal{M}(\epsilon, \vec{r}) \psi_n(\vec{r}, \epsilon)$$

sendo $\mathcal{M}(\epsilon, \vec{r})$ o autovalor do operador de massa. Esta aproximação se justifica pelo fato do operador de massa ser de curto alcance. Assim a integral só depende das propriedades do gás eletrônico em \vec{r} .

- 2) Aproximar as funções $\psi_n(\vec{r}, \epsilon)$ por ondas planas $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$, com o vetor de onda calculado semiclassicamente:

$$k^2 = \epsilon - v(\vec{r}) - \Phi(\vec{r})$$

Como $M_{\alpha\beta E}$ não é hermitiano, o autovalor será complexo, e interpreta-se a parte real como sendo a

aproximação para os efeitos de exchange-correlação.

Usando as aproximações (1) e (2) em VI-2 obteremos para o operador de massa:

$$X_M(K) = -\frac{1}{\pi^2} \int \frac{d^3 k}{K^2} \Theta(K_F^2 - |k - K|^2) R_e \left[\frac{1}{\epsilon(\vec{k}, E_{\vec{k}+K} - K^2)} \right] + \\ + \frac{1}{\pi^3} \int d\omega \left[\frac{d^3 k}{K^2} I_m \left[\frac{1}{\epsilon(k, \omega)} \right] P \frac{1}{E_{\vec{k}+K} - K^2 + \omega} \right] \quad (VI-4)$$

onde $E_{\vec{k}} = K^2$, P designa valor principal e K_F está associado ao momento de Fermi.

O primeiro termo em (VI-4) pode ser interpretado como a energia devida à interação coulombiana, blindada por uma constante dielétrica ϵ . Se usarmos $\epsilon = 1$ obtemos exatamente a energia de "exchange" de Hartree-Fock para um gás de elétrons livres.

Para simplificar o cálculo a parte real da constante dielétrica é aproximada pela constante dielétrica na RPA (Random Phase Approximation)⁽⁶⁵⁾; dessa forma temos:

$$R_e \left[\frac{1}{\epsilon(k, E_{\vec{k}+K} - K^2)} \right] = \frac{1}{1 + K_{FT}/k^2} \quad (VI-5)$$

onde $K_{FT} = \left(\frac{4}{\pi} K_F\right)^{1/2}$ é o vetor de onda de Thomas - Fermi, com $K_F = (3\pi^2 \rho)^{1/3}$.

A dependência do segundo termo da equação (VI-4) com o vetor de onda \vec{K} do elétron é muito pequena e foi reduzida a uma dependência em K_F para a faixa de densidades eletrônicas de interesse em cálculos atômicos⁽⁸⁾. Então o segundo termo de (VI-4) é dado por:

$$x_M^{2\text{º termo}} = \left[0.054 K_F \theta(129 - K_F) \ln \left(\frac{K_F}{129} \right) \right] \quad (\text{VI-6})$$

Agora utilizando (VI-5) e (VI-6) em (VI-4) obteremos a expressão final para o operador de massa

$$\begin{aligned} x_M(K) &= -\frac{2}{\pi} \left[\vec{K}_F + \frac{K_F^2 + K_{FT}^2 - K^2}{4K} \ln \frac{(K+K_F)^2 + K_{FT}^2}{(K-K_F)^2 + K_{FT}^2} \right. \\ &\quad \left. + K_{FT} (+g^{-1} \frac{K-K_F}{K_F} - +g^{-1} \frac{K+K_F}{K_{FT}}) \right] + \\ &\quad + 0.05 K_F \theta(129 - K_F) \ln \left(\frac{K_F}{129} \right) \end{aligned} \quad (\text{VI-7})$$

Como vemos a expressão (VI-7) é dependen-

te da energia cinética do elétron, e isto apresenta alguns problemas práticos quando da sua utilização no programa do Espalhamento Múltiplo. A dificuldade é evitada utilizando-se o mesmo procedimento de Slater⁽¹¹⁾, ou seja, efetuando uma média na esfera de Fermi.

$$X_{\bar{M}} = \frac{\int\limits_0^{K_F} X_M(\vec{k}) d\vec{k}}{\int\limits_0^{K_F} d\vec{k}}$$

e obteremos

$$X_{\bar{M}} = - \left\{ 1 - \frac{4}{3} \frac{K_{FT}}{K_F} \operatorname{tg}^{-1} \left(\frac{2K_F}{K_{FT}} \right) + \frac{1}{2} \frac{K_{FT}^2}{K_F^2} \ln \left(1 + \frac{4K_F^2}{K_{FT}^2} \right) - \right. \\ - \frac{1}{6} \frac{K_{FT}^2}{K_F^2} + \frac{1}{24} \frac{K_{FT}^4}{K_F^4} \ln \left(1 + 4 \frac{K_F^2}{K_{FT}^2} \right) + \\ \left. + 0.114 \left(2.309 - \ln \frac{K_F}{K_{FT}} \right) \right\} \times 6 \left(\frac{3}{8\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{1/3} \quad (VI-8)$$

designado por operador de massa-médio.

VI-3) APLICAÇÃO DO POTENCIAL $X_{\bar{M}}$ EM AGLOMERADOS DE GaAs

O potencial de "exchange-correlação" co

mo dado pela equação (VI-8), utilizado com sucesso em cálculos atômicos⁽⁶⁶⁾ e de sólidos⁽⁶⁷⁾ foi introduzido neste trabalho com o objetivo de aprimorar o estudo do níveis rasos de impureza. Para tanto, incluimos as modificações necessárias no método do Espalhamento Múltiplo, restringindo sua aplicação ao tratamento dos aglomerados com átomo de arsênio central, e com impureza de selênio (denotados por $[1\text{As}4\text{Ga}1\text{As}]^M$ e $[4\text{Ga}12\text{As} + \text{Se}]^M$ respectivamente).

Apresentamos na figura (VI-1) a comparação entre o potencial de Slater (X_s) para o aglomerado $[1\text{As}4\text{Ga}12\text{As}]^M$ e o de Ferreira-Leite ($X_{\bar{M}}$) para o aglomerado $[1\text{As}4\text{Ga}12\text{As}]^M$, no interior da esfera central; na figura (VI-2) apresentamos a mesma comparação para os aglomerados com selênio. Podemos notar que o potencial X_s "superestima" os efeitos de "exchange-correlação", superando em valor absoluto o potencial $X_{\bar{M}}$.

Examinando a figura (VI-3), onde apresentamos o espectro de energia para os aglomerados $[1\text{As}4\text{Ga}12\text{As}]^M$ e $[4\text{Ga}12\text{As} + \text{Se}]^M$, vemos que houve uma melhora para o valor do "gap" (1.245 eV) em relação aos cálculos em que utilizamos o potencial X_{α} , e para a largura da faixa de valência obtivemos 11.35 eV.

O nível de impureza não mudou significativamente em relação ao obtido com X_{α} , quando introduzimos /

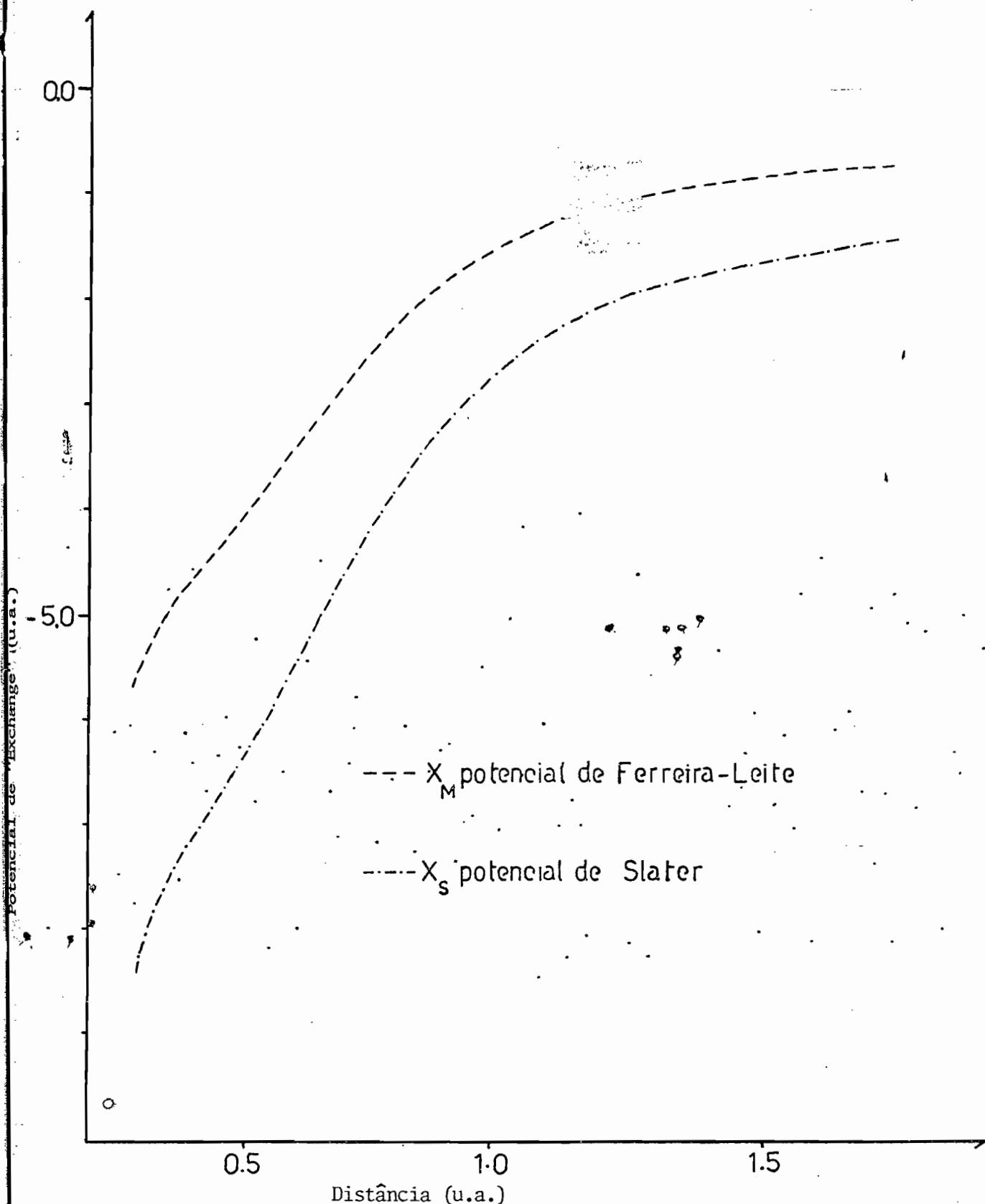


FIGURA VI-1 - COMPARAÇÃO ENTRE OS TERMOS DE "EXCHANGE"-CORRELAÇÃO X_M E X_S , NA ESFERA DO ÁTOMO DE ARSENIO CENTRAL PARA OS AGLOMERADOS $[1\text{As}4\text{Ga}12\text{As}]^M$ E $[1\text{As}4\text{Ga}12\text{As}]^-$ RESPECTIVAMENTE

Potencial de "Exchange" (u.a.)

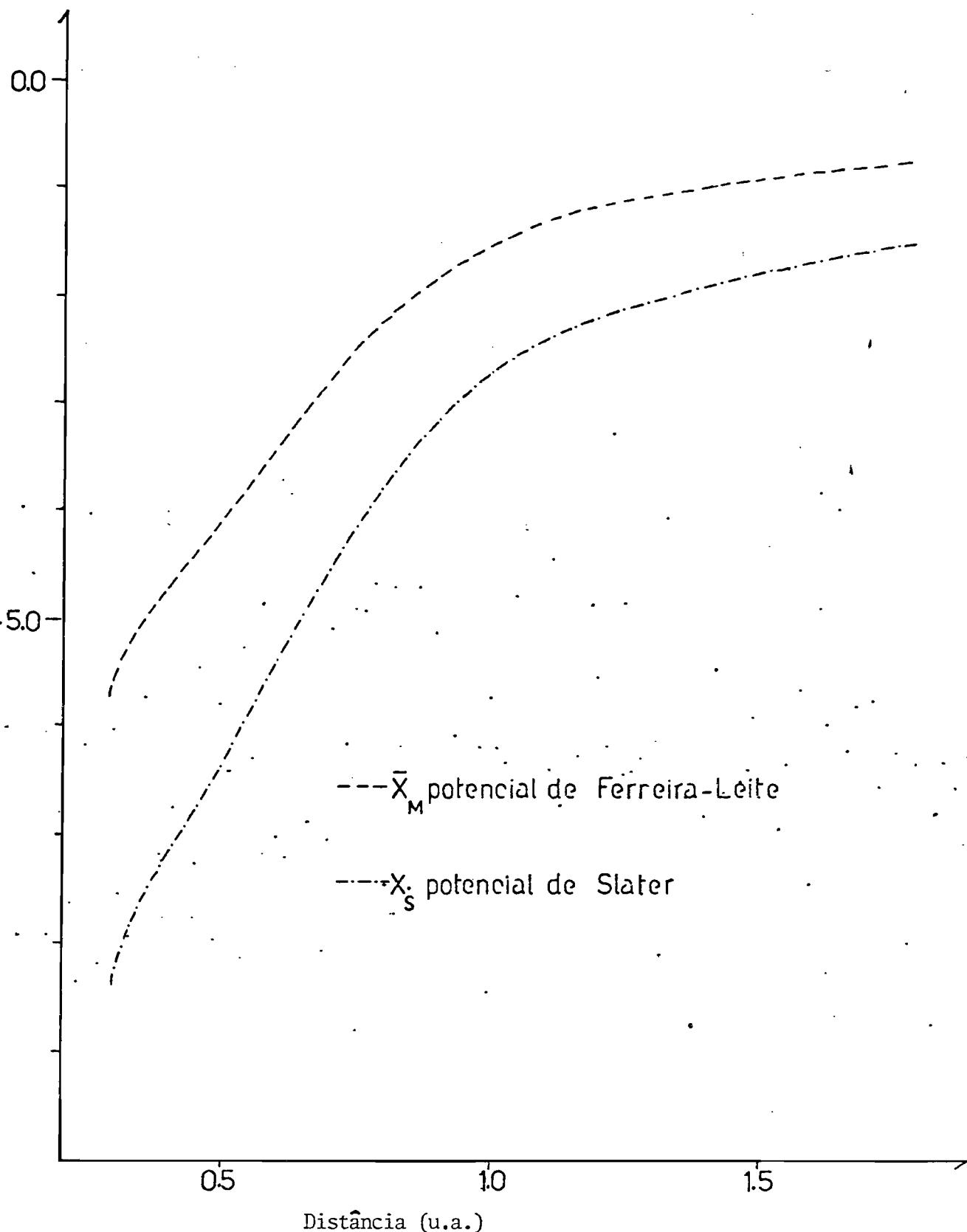


FIGURA VI-2 - COMPARAÇÃO ENTRE OS TERMOS DE "EXCHANGE"-CORRELAÇÃO \bar{X}_M E \bar{X}_S , NA ESFERA DO ÁTOMO DE SELÊNIO, PARA OS AGLOMERADOS $[4\text{Ga}_{12}\text{As}+\text{Se}]^M$ E $[4\text{Ga}_{12}\text{As}+\text{Se}]$, RESPECTIVAMENTE

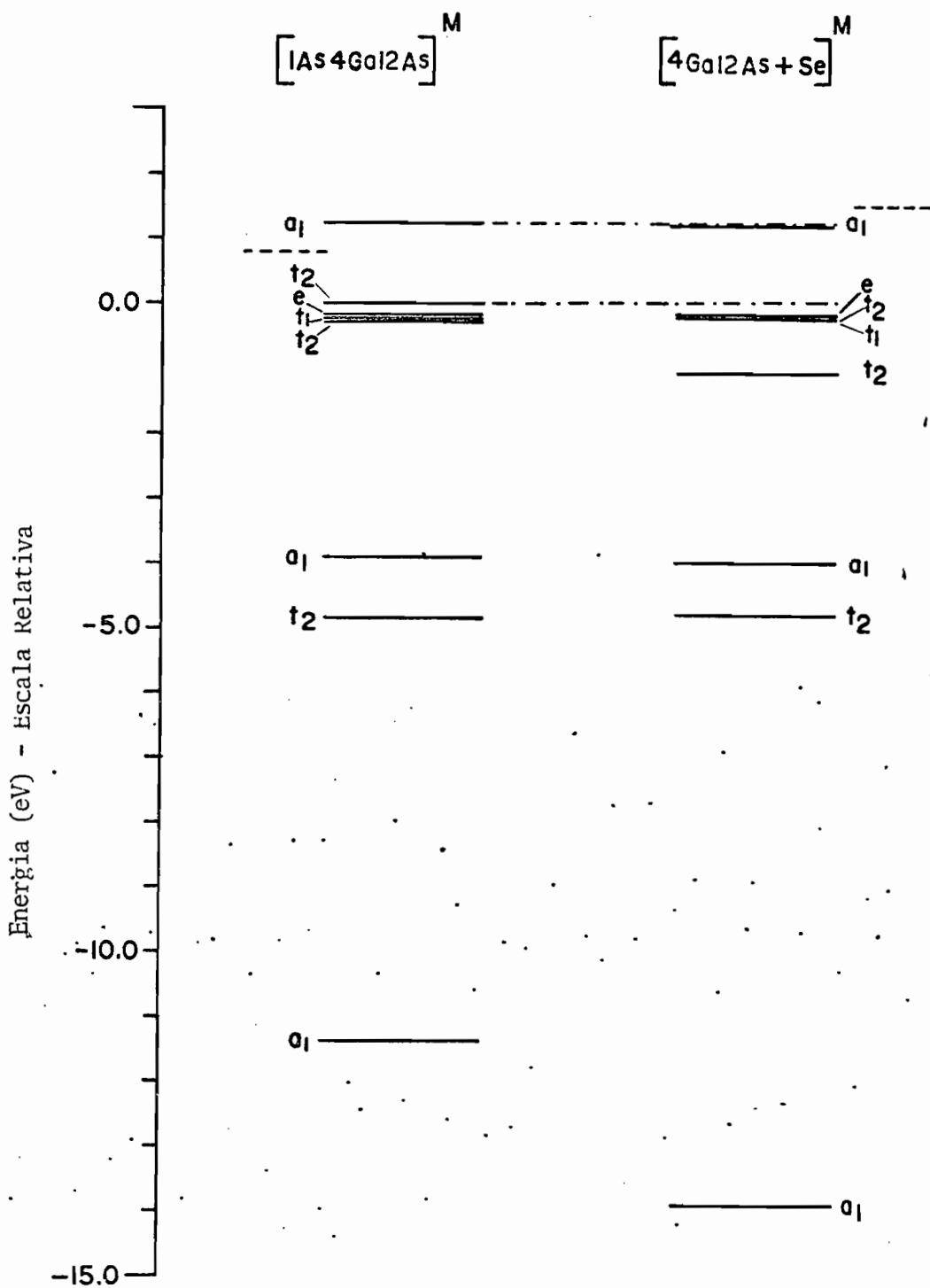


FIGURA VI-3 - NÍVEIS DE ENERGIA DOS ELETRONS PARA OS AGLOMERADOS $[1\text{As}4\text{Ga}12\text{As}]^M$ E $[4\text{Ga}12\text{As}+\text{Se}]^M$. Acima da linha tracejada, os níveis de energia correspondem a orbitais desocupados

$X_{\overline{M}}$

Podemos notar examinando a tabela (VI-1) que a distribuição de carga nas diferentes regiões não sofre alterações sensíveis com o uso do potencial $X_{\overline{M}}$, embora seja verificada uma evasão de cargas para a região II. Esse efeito pode ser visto também por uma comparação das distribuições orbitais de carga obtidas com o potencial $X_{\overline{M}}$, apresentadas nas tabelas (VI-2) e (VI-3), com as obtidas pelo uso do potencial X_{α} ; tabelas (IV-6) e (V-7), inclusive da distribuição de carga do orbital $3a_1$, ocupado pelo elétron extra da impureza de selênio. Esse fato é certamente consequência do aumento do valor do potencial no interior das esferas atômicas, que é acompanhado por um abaixamento do potencial na região II. Por outro lado isso leva a uma situação física mais realística, dominando a descontinuidade do potencial nas fronteiras entre as regiões.

O comportamento dos níveis $2t_2$ e $3t_2$ permanece praticamente o mesmo quando incluímos o potencial $X_{\overline{M}}$.

O nível de energia $2t_2$ para o aglomerado com átomo de arsênio central apresenta uma porcentagem de 17.8% de carga sobre a esfera central, e quando introduzimos a impureza de selênio essa porcentagem aumenta sensivelmente para 45.4%, mostrando o forte caráter $4p$ do átomo de selênio. O orbital $3t_2$, que no aglomerado $[1As\ 4Ga\ 12As]^M$ representa o topo da faixa de valência, apresenta uma porcentagem de

	$[1\text{As}4\text{Ga}12\text{As}]$	$[1\text{As}4\text{Ga}12\text{As}]^M$	$[4\text{Ga}12\text{As}+\text{Se}]$	$[4\text{Ga}12\text{As}+\text{Se}]^M$
Carga Total (em elétrons)	Átomo central	31.90	31.92	33.27
	Átomo de Gálio	29.90	29.90	29.81
	Átomo de arsênio externo	29.19	29.12	29.15
	Região II	5.63	5.96	5.49
	Região III	0.03	0.03	0.03
	% de carga na Região II	17.59	18.62	16.63
Potencial na Região II(ua)		-2.0160	-2.0558	-21390
				-2.0504

TABELA VI-1 - DISTRIBUIÇÃO TOTAL DE CARGAS
EM TODAS AS REGIÕES, PORCENTAGEM DE CARGA E POTENCIAL
NA REGIÃO-II.

Orbital	ϵ_i (eV)	Ocupação	$Q(As^C)$	$Q(Ga)$	$Q(As^E)$	Q_{II}	$Q(\text{ext.})$
1a ₁	-11.3498	2.0	0.7674	0.0202	0.0001	0.1513	0.0
1t ₂	-4.8603	6.0	0.0654	0.1709	0.0068	0.1686	0.0001
2a ₁	-3.9572	2.0	0.0489	0.1625	0.0117	0.1601	0.0002
2t ₂	-0.2780	6.0	0.1781	0.0337	0.0399	0.2061	0.0017
1t ₁	-0.2056	6.0	0.0	0.0186	0.0609	0.1946	0.0
1e	-0.1728	4.0	0.0002	0.0201	0.0605	0.1917	0.0013
3t ₂	0.0	6.0	0.1427	0.0248	0.0469	0.1930	0.0021
3a ₁	1.2454	0.0	0.0103	0.0356	0.0574	0.1543	0.0036

TABELA VI-2 - AGLOMERADO: $[1As^4Ga^4 12As^M]$ - DISTRIBUIÇÃO NORMALIZADA DE CARGA EM ELETRONS
EM CADA UMA DAS REGIÕES PARA CADA ORBITAL, ENERGIA ORBITAL (ϵ_i) E OCUPAÇÃO
ORBITAL

Orbital	ϵ_i (eV)	Ocupação	$Q(Se)$	$Q(Ga)$	$Q(As)$	Q_{II}	$Q(\text{ext.})$
1a ₁	-13.9356	2.0	0.8353	0.0112	0.0001	0.1197	0.0
1t ₂	-4.9861	6.0	0.1184	0.1592	0.0062	0.1694	0.0001
2o ₁	-4.0028	2.0	0.0265	0.1670	0.0119	0.1626	0.0002
2t ₂	-1.0918	6.0	0.4542	0.0396	0.0165	0.1885	0.0007
1t ₁	-0.2056	6.0	0.0	0.0173	0.0615	0.1929	0.0
3t ₂	-0.1960	6.0	0.0111	0.0175	0.0604	0.1903	0.0075
1e	-0.1719	4.0	0.0002	0.0188	0.0611	0.1899	0.0013
3a ₁	1.2003	1.0	0.0073	0.0369	0.0573	0.1538	0.0035
4t ₂	1.5850	0.0	0.1077	0.0416	0.0481	0.1456	0.0027

TABELA VI-3 - AGLOMERADO: $[4\text{Ga} \ 12\text{As} + \text{Se}]^M$. - DISTRIBUIÇÃO NORMALIZADA DE CARGA EM ELETRONS EM CADA UMA DAS REGIÕES PARA CADA ORBITAL, ENERGIA ORBITAL (ϵ_i) E OCUPAÇÃO ORBITAL

carga de 14.27% sobre a esfera central do átomo de arsênio. Quando da substituição pelo átomo de selênio, este orbital / tem sua distribuição de carga fortemente alterada, apresentando somente 1.1% da carga sobre a esfera central do átomo de selênio.

Como salientamos no capítulo anterior o estudo de níveis rasos de impureza até o momento não foi adequadamente realizado.

Temos confiança que através do modelo proposto que tratou com sucesso estados localizados de defeitos, possamos com um aglomerado de dimensões maiores e com a utilização de um potencial de "exchange" mais realístico / ($X_{\bar{M}}$) tratar satisfatoriamente níveis de impureza rasos em GaAs.

Assim, com o objetivo de conseguir uma melhor visão dos aspectos físicos do problema, introduzimos no modelo proposto o potencial de "exchange-correlação" de Ferreira-Leite, modificação que pode vir a ser de vital importância no tratamento adequado de níveis rasos de impureza em semicondutores. Do ponto de vista de ciência básica, o parâmetro α da aproximação X_{α} não tem uma justificativa teórica convincente. Isto não ocorre com a aproximação $X_{\bar{M}}$ que é rigorosamente uma aplicação de teoria de muitos corpos.

Usando $X_{\bar{M}}$, eliminamos os problemas de α depender do número atômico, e ser suposto na molécula com o mesmo valor obtido no átomo (transferibilidade de α).

C A P I T U L O VII

CONCLUSÕES GERAIS

O trabalho apresentado teve como objeto principal desenvolver um modelo geral, de aglomerado molecular, para o tratamento de sólidos covalentes coordenados / tetraedricamente, utilizando o método do Espalhamento Múltiplo.

O modelo foi aplicado ao estudo de propriedades eletrônicas do cristal de arseneto de gálio (GaAs), com aglomerados moleculares de 17 átomos. Tendo em conta o caráter binário desse semicondutor consideramos dois aglomerados: um onde o gálio ocupa a posição central e outro onde o arsênio ocupa essa posição.

Com o intuito de analisar os efeitos dos orbitais flutuantes, estudamos também dois aglomerados como acima, mas agora sem retirarmos os elétrons pertencentes aos orbitais de superfície. Verificamos que a presença desses elétrons no aglomerado exerce forte influência, levando a resultados muito distantes dos conhecidos para a estrutura / eletrônica do cristal.

Utilizando o modelo proposto, embora sem considerar nenhuma correção ao potencial "muffin-tin", e tam pouco correções relativísticas, obtivemos resultados que concordam muito bem com a experiência, quanto ao valor do "gap" de energia, da largura da faixa de valência e à curva da densidade de estados para a faixa de valência.

O sucesso alcançado pelo modelo, na descrição das características essenciais da estrutura eletrônica do cristal perfeito, forneceu subsídios para sua aplicação a estudos de defeitos pontuais no arseneto de gálio.

De fato, estudamos defeitos no cristal / de GaAs, como vacância de ársênio, vacância de gálio e impurezas substitucionais de cobre e de selênio, com resultados plenamente satisfatórios.

A simulação de vacâncias de ársênio e de gálio provocou o aparecimento de níveis doadores e aceitadores respectivamente, concordando com resultados experimentais mais recentes. A presença de impureza de cobre no GaAs foi introduzida por substituição do átomo de gálio. Obtivemos um nível de energia aceitador próximo ao obtido para a vacância de gálio como verificado nas experiências de Fuller et al., no estudo de difusão de cobre no arseneto de gálio.

Conscientes das limitações do modelo, de

rivadas da dimensão do aglomerado utilizado, procuramos ainda estudar impurezas de níveis rasos no GaAs, substituindo o átomo de arsênio por um átomo de selênio. A energia do nível ocupado pelo elétron adicional localiza-se bem próxima ao fundo da faixa de condução, comportando-se como um nível doador; analisando a distribuição de carga do estado de impureza verificamos que a maior concentração desta é registrada na região da última camada de átomos do aglomerado.

A introdução do potencial de "exchange-correlação" de Ferreira-Leite para o estudo dos níveis rasos de impureza de selênio produziu algumas melhorias. O valor obtido para o "gap" de energia se aproximou do valor experimental, e a descontinuidade do potencial nas fronteiras das esferas atômicas foi diminuída. Essas mudanças podem ter importância fundamental no estudo geral de níveis de impureza rasos.

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, podemos concluir que o modelo proposto simulou com sucesso o cristal de GaAs inclusive quanto ao estudo de defeitos na rede cristalina. Como consequência da generalidade do modelo abre-se um vasto campo de estudos em semicondutores coordenados tetraédricamente.

A P E N D I C EPROGRAMA COMPUTACIONAL PARA O MS-X_a

O programa que resolve as equações de um elétron baseado no Método do Espalhamento Múltiplo (descrito no capítulo II), foi escrito primeiramente por F.C. Smith e K.H.Johnson⁽²³⁾. Neste apêndice descrevemos brevemente a estrutura do programa MUSCATEL (Multiple Scattered / Electron), utilizado neste trabalho; esta é uma versão modificada do programa original, e foi escrita por J.W.D. Connolly⁽²⁸⁾. Para o nosso trabalho modificamos o programa no sentido de incluir o potencial de exchange-correlação $X_M^{(68)}$.

A geração dos dados de entrada para o MUSCATEL é feita em etapas, por meio de três programas auxiliares (SHS, MOLEPOT e HARMONY) como exposto no diagrama A-1.

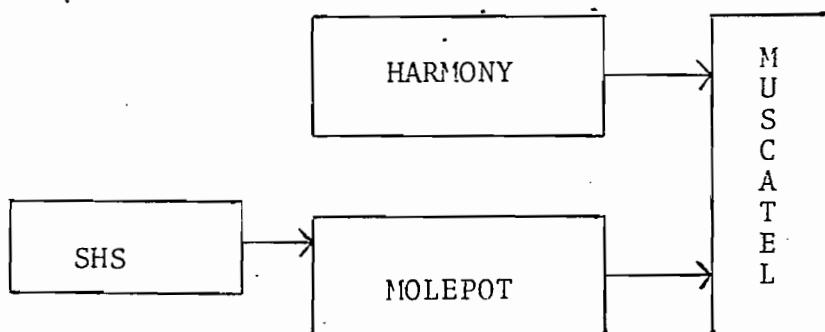


DIAGRAMA A-1 - AS FLEXAS INDICAM FLUXO DE DADOS

O programa Short Herman-Skilman (SHS) resolve as equações de Hartree-Fock autoconsistentemente para o átomo, utilizando o potencial de "exchange" X_α . Este programa, escrito por F.Herman e S.Skillman⁽²⁷⁾, fornece a densidade de carga atômica em função da distância; deve ser executado então para cada átomo distinto presente no aglomerado, e sua saída alimenta o programa molecular MOLEPOT.

O programa MOLEPOT constrói o potencial para o aglomerado molecular à partir de uma superposição das densidades de carga auto-consistentes para os átomos, fornecidas pelo SHS. O potencial é feito esféricamente simétrico em torno de cada centro atômico e na região extramolecular; o termo coulombiano é obtido pela resolução da equação de Poisson, e o termo de "exchange" através da aproximação X_α . Este potencial servirá como ponto de partida para o cálculo autoconsistente no MUSCATEL.

As características do grupo de simetria a que pertence o aglomerado molecular são levadas em conta pelo programa HARMONY. Com a utilização do operador projeção este efetua combinações lineares de harmônicas esféricas que se transformam como base de uma determinada representação irreduzível do grupo. Em geral, a projeção de uma harmônica esférica centrada sobre um átomo irá ser uma combinação linear de harmônicos esféricos, de mesmo momento angular (λ) centradas sobre todos átomos equivalentes a este átomo.

No diagrama A-2 mostramos a estrutura básica do programa MUSCATEL, com suas principais subrotinas. As linhas pontilhadas indicam o processo não autoconsistente, que tem a função de gerar os auto-valores de energia de partida para o cálculo autoconsistente, coordenado pela subrotina MSSCF. As subrotinas INPUT e SETUP formam a parte de inicialização do programa, e o ciclo de autoconsistência é composto pelas subrotinas EIGEN, NRMLIZ e VGEN, nessa ordem, com suas ramificações. O teste de convergência é feito dentro da subrotina MSSCF, da seguinte maneira: Seja V^i o potencial na i -ésima iteração, e $V^{1,i}$ o potencial de "saída" da mesma iteração, o potencial de entrada para a próxima iteração V^{i+1} será escolhido

$$V^{i+1} = \alpha V^i + (1-\alpha) V^{1,i}, \quad 0 < \alpha < 1$$

O coeficiente de mistura α em nossos cálculos é escolhido como 10% para as primeiras iterações, e é posteriormente aumentado 20% (ou 30%), de forma a evitar a divergência do ciclo.

O critério de convergência é aplicado a cada ponto e o ciclo só é concluído quando

$$\text{MÁXIMO } \frac{|V^{i+1} - V^i|}{V^i} < \text{EPS}, \text{ onde EPS é previamente es}$$

colhido. Neste trabalho usamos $\text{EPS} \sim 10^{-4}$ Ry.

A subrotina OUTPUT pode ser chamada ao término de cada iteração, para a impressão dos resultados / parciais. Entre os resultados finais fornecidos pelo programa MUSCATEL estão:

- 1) auto valores de energia (ϵ_i)
- 2) carga total contida em cada esfera atômica, na região-II e na região-III.
- 3) distribuição de carga por orbital em cada esfera atômica, na região-II e na região-III.

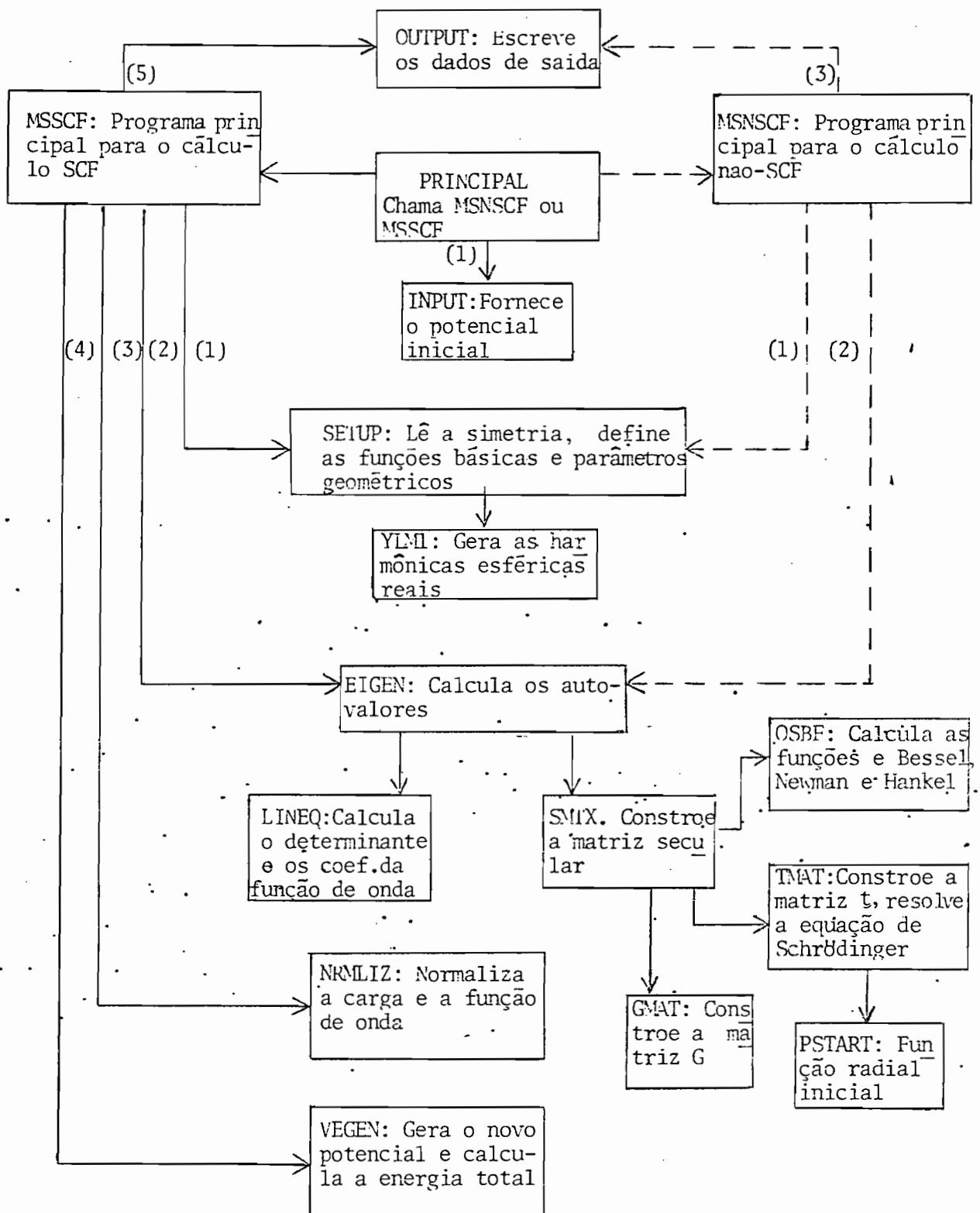


DIAGRAMA A-2 - PROGRAMA MUSCATEL

As flexas indicam chamada de subrotina,
e os números indicam a ordem de chamada

REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA

- 1) W.A.Harrison - "Solid State Theory". McGraw-Hill Book Company; New York (1970).
- 2) G.D.Watkins e R.P.Messmer - "Computational Methods for Large Molecules and Localized State in Solids" - Ed. por F. Herman e R.K.Nesbet; Plenum Press, New York (1973).
- 3) K.H.Johnson - J.Chem.Phys. 45, 3085 (1966).
- 4) G.F.Koster e J.C.Slater - Phys.Rev. 95, 1167 (1954).
- 5) F.P.Larkins - J.Phys.C 4, 3065 (1971).
- 6) A.Fazzio, J.R.Leite, A.C.Pavão e M.L.de Siqueira - J.Phys. C, 11, L175 (1978).
- 7) L.G.Ferreira - J.Phys.Chem.Solids 30, 1113 (1969); 30, 2797 (E) (1969).
- 8) J.R.Leite e L.G.Ferreira - Phys.Rev. A3 1224 (1971).
- 9) D.R.Hartree - "The Calculation of Atomic Structures". John Wiley & Sons; Inc., London (1957).
- 10) M.J.S. Dewar - "The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry". McGraw-Hill Book Company, New York (1969).
- 11) J.C.Slater - Phys.Rev. 81, 385 (1951).
- 12) J.C.Slater e J.H.Wood - Int.J.Quant.Chem., 4S, 3 (1971).

- 13) K.Schwarz - Phys.Rev. B5, 2466 (1972).
- 14) E.A.Kmetko - Phys.Rev. A1, 37 (1970).
- 15) M.Berrondo e O.Goscinski - Phys.Rev. 184, 10 (1969).
- 16) F.Herman, J.P.VanDyke e I.B.Ortenburger - Phys.Rev.Lett. 22, 807 (1969).
- 17) J.E.Robinson, F.Bassani, R.S.Knox e J.R.Schrieffer - Phys. Rev.Lett. 9, 215 (1962).
- 18) W.Kohn e L.J.Sham - Phys.Rev. 140, A1133 (1965).
- 19) C.C.J.Roothaan - J.Chem.Phys. 19, 1445 (1951).
- 20) J.A.Pople - "Structure Determination by Molecular Orbital Theory", Proc of the Robert A.Welch Found. Conf. on Chem., XVI - Theor.Chem. (1972).
- 21) J.C.Slater - J.Chem.Phys. 43, S228 (1965).
- 22) J.C.Slater - Phys.Rev. 51, 846 (1937).
- 23) F.C.Smith, Jr e K.H.Johnson - Phys.Rev.Lett. 22, 1168 (1969).
- 24) W.D.Jackson - "Classical Electrodynamics". John Wiley & Sons, Inc., New York (1962).
- 25) K.Watari - Tese de Mestrado apresentada ao Instituto de Física - U.S.P. (1975).
- 26) M.Tinkham - "Group Theory and Quantum Mechanics". McGraw-Hill Book Company; New York (1964).

- 27) F.Herman and S.Skillman - "Atomic Structure Calculations".
Prentice Hall; New Jersey (1962).
- 28) J.W.D.Connolly - Quant.Theor.Proj. for Res. in Atom.,
Molec. and Solid-State Chem. and Phys., Dept. of Phys.
and Astron., Univ. of Florida. Rep. nº 282 (1972).
- 29) R.P.Messmer e G.D.Watkins - Phys.Lett. 25, 656 (1970).
- 30) L.A.Hemstreet - Phys.Rev. B11, 2260 (1975).
- 31) L.A.Hemstreet - Phys.Rev: B12, 1212 (1975).
- 32) H.L.Yu, M.L. de Siqueira e J.W.D.Connolly - Phys.Rev:
B14, 772 (1976).
- 33) B.G.Cartling - J.Phys. C 8, 3183 (1975).
- 34) J.C.Slater - Phys.Rev. 42, 333 (1932).
- 35) J.R.Leite, B.I.Bennet e F.Herman - Phys.Rev. B12, 1466
(1975).
- 36) G.S.Buberman - Sov.Phys.Usp 14, 180 (1971).
- 37) J.A.Pople, D.P.Santry e G.A.Segal - J.Chem.Phys. 43,
S129 (1965).
- 38) B.G.Cartling - J.Phys. C 8, 3171 (1975).
- 39) B.G.Cartling, B.Roos e U.Wahlgren - Chem.Phys.Lett. 21,
380 (1973).
- 40) J.R.Chelikowsky e M.L.Cohen - Phys.Rev. B14, 556 (1976).

- 41) V.A.Gubanov e J.W.D.Connolly - Chem.Phys.Lett. 44, 139 (1976).
- 42) R.E.Watson - Phys.Rev. 111, 1108 (1958).
- 43) L.Ley, R.A.Pollak, F.R.McFeely, S.P.Kowalezyk e D.A. Shirley - Phys.Rev. B9, 600 (1974).
- 44) J.C.Slater - "Quantum Theory of Molecules and Solids", vol.2, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York (1965).
- 45) U.Mitzdorf - Theoret.Chim.Acta (Berl) 37, 129 (1975).
- 46) I.P.Grant e M.A.Whitehead - Molec:Phys. 32, 1181 (1976).
- 47) J.Keller - J.Phys. C 4, L85 (1971)e A.R.William e J. Van W.Morgan - J.Phys. C 5, 1293 (1972).
- 48) F.Herman, R.L.Kortum, C.D.Kuglin, J.P.Van.Dyke e S. Skillman - Methods in Comp. Phys. 8, 193 (1968) - Academic Press Inc., New York.
- 49) J.C.Slater - Advan. Quantum Chemistry 6, 1 (1972).
- 50) D.J.Chadi - Phys.Rev. B16, 790 (1977).
- 51) O.Madelung - "Physics of III-V Compounds". John Wiley & Sons, Inc., New York (1964).
- 52) R.P.Messmer e G.D.Watkins - Phys.Rev. B7, 2568 (1973).
- 53) W.Kohn e J.M.Luttinger - Phys.Rev. 98, 915 (1955)
- 54) S.Y.Chiang e G.L.Pearson - J.Appl.Phys. 46, 2986 (1975).
- 55) G.D.Watkins e R.P.Messmer - Phys.Rev.Lett. 32, 1244 (1974)

- 56) J.E.Lowther - J.Phys. C 9, 2519 (1976).
- 57) N.P.Il'in e V.F.Masterov - Sov.Phys.Semicond. 10, 496 (1976).
- 58) D.Bois - J.Phys. (Paris) 35, C3-241 (1974).
- 59) F.D.Rosi, D.Meyerhofer e R.V.Jensen - J.Appl.Phys. 31, 1105 (1960).
- 60) J.T.Edmond - J.Appl.Phys. 31, 1428 (1960).
- 61) C.S.Fuller, K.B.Wolfstirn e H.W.Allison - J.Appl.Phys. 38, 4339 (1967).
- 62) C.Hilsum e A.C.Rose-Inenes - "Semiconducting III-V Compound". Pergamon Press; Oxford (1961).
- 63) C.S.Fuller e J.M.Whelan - J.Phys.Chem.Solids 6, 173 (1958).
- 64) A.L.Fetter e J.D.Walecka - "Quantum Theory of Many-Particle Systems". McGraw-Hill Company; New York (1971).
- 65) J.M.Ziman - "Elements of Advanced Quantum Theory". Cambridge University Press, London (1969).
- 66) J.R.Leite, J.C.Rodrigues, A.C.Ferraz e A.C.Pavão - Phys. Rev. B16, 978 (1977).
- 67) J.R.Leite, J.R.Pereira e L.G.Ferreira - J.Phys.C, 5 L188 (1972).
- 68) A.C.Pavão, A.Fazzio, J.R.Leite e M.L. de Siqueira - Comunicação apresentada na Reunião da S.B.P.C., São Paulo (1977).