Universidade de São Paulo
Instituto de Física

Propriedades Físicas de Impurezas Profundas em Silício

Lucy Vitória Credidio Assali

Tese apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Livre-Docente

São Paulo

1999

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
3251
INSTITUTO DE FÍSICA

SBI-IFUSP
305M810T3251

Aos meus queridos
Rana,
Tatiana,
Paula e
Renata,
com muito amor e carinho.

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

Desejo expressar meus sinceros agradecimentos:

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

À Profa. Wanda V. M. Machado, pelas valiosas discussões e sugestões, e pela amizade, incentivo e carinho.

Ao Prof. L. C. Kimerling, que me apoiou em um período de mudanças e difíceis adaptações, dando-me a oportunidade de trabalhar junto à um grupo experimental muito especial e amigo.

Aos amigos Justo. Silvia, Rodrigo, Karina, Song e Gan pela compreensão e carinho.

À FAPESP e ao CNPq. pelo apoio financeiro.

À minha família pela compreensão, suporte, carinho e apoio.

A todos aqueles que. de um modo ou de outro. me apoiaram, tornando gratificante a realização deste trabalho.

Resumo

Neste trabalho apresentamos importantes estudos teóricos sobre as propriedades físicas de impurezas profundas em silício.

Utilizando o modelo de aglomerado molecular dentro do formalismo do método do espalhamento múltiplo obtivemos as estruturas eletrônicas dos pares de impurezas de ouro-metal de transição 3d. Efetuamos um estudo das tendências químicas ao longo da série 3d da tabela periódica e obtivemos os campos hiperfinos de contacto de Fermi nos núcleos das impurezas. Este estudo sistemático nos permitiu propor um modelo microscópico covalente para explicar a interação das impurezas nos pares estabilizados.

Utilizando ainda o modelo de aglomerado molecular dentro do formalismo do método do espalhamento múltiplo obtivemos as estruturas eletrônicas de impurezas relacionadas com Er. Da análise de nossos resultados propomos duas configurações estruturais microscópicas diferentes par explicar as linhas pouco intensas de fotoluminescência encontradas experimentalmente em amostras de Si dopadas com Er e as linhas bastante intensas de fotoluminescência encontradas em amostras de Si contendo Er e O, sugerindo mecanismos de ionização diferentes para explicar as diferentes intensidades observadas.

Simulações estáticas foram efetuadas utilizando o modelo de aglomerado, dentro de uma aproximação totalmente clássica, para estudar a estrutura e formação dos pares ferro-aceitador raso em Si. Nosso modelo explica qualitativamente as tendências de aprofundamento dos níveis de energia doadores dos pares com o aumento do número atômico do aceitador, suas simetrias configuracionais e a biestabilidade estrutural.

Finalmente, estudamos o mecanismo de difusão da impureza de oxigênio auxiliada pelo hidrogênio em Si tipo-p. Utilizamos cálculos de energia total e simulações de dinâmica molecular com o modelo da super-célula dentro do formalismo de pseudopotencial. Um novo mecanismo é proposto e o papel do hidrogênio na difusão do oxigênio é explicada em um processo que compreende duas etapas: ele não somente serve para *abrir* uma ligação Si-Si a ser ocupada pelo átomo de O como, também, ajuda a reduzir a energia de um importante estado intermediário no caminho de difusão

Abstract

In this work we present important theoretical studies related to physical properties of deep impurities in silicon.

We report calculations of the electronic properties of the gold-3d interstitial transition-metal pairs, using the molecular cluster model and the multiple-scattering method. The chemical trends in the electronic properties of the pairs are obtained and we conclude that the pairs are described by a covalent microscopic mechanism, instead of by an ionic model.

We carried out a self-consistent-field electronic state calculations for Er-related impurities in silicon. The electronic structures are performed by using the multiple- scattering method within the framework of the molecular cluster model. From the results, we propose different microscopic models which provide a consistent interpretation for the photoluminescence lines in Si:Er and Si:Er:O samples, explaning the diferent intensities by different ionization mechanisms.

We have, also, simulated the pairing process of iron-acceptor pairs in silicon proposing a classical approach. Our model explains qualitatively the trends on the gap energy deep levels of the pairs with increasing of the acceptor atomic number, the configurational symmetries of the pairs, and the bistability.

Finally, we investigated the mechanism for H-enhanced oxygen diffusion in p-type Si. We performed *ab initio* total-energy calculations based on the pseudopotential, local-density functional, and supercell approximations. A novel microscopic mechanism is proposed and the fundamental role played by the hydrogen atom during the diffusion is explained by a two-step process: it not only serves to *"open up"* a Si-Si bond to be attacked by the oxygen, but it also helps in reducing the energy of an important intermediate state in the diffusion pathway.

Índice

1 Introdução **8**

2 Propriedades Eletrônicas e Parâmetros Hiperfinos dos Pares de Impurezas Ouro-Metal de Transição 3d em Silício **12**

2.1 Introdução 12

2.2 Modelo Teórico 15

2.3 Resultados e Discussões 17

2.3.1 Estrutura Eletrônica Sem Polarização de Spin dos Sistemas Neutros de Si:Au_sMT_i, com MT=Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co e Ni 17

2.3.2 Estrutura Eletrônica com Polarização de Spin para os Sistemas Si:Au_sMT_i, com MT = Ti, V, Cr, Mn e Fe . . 29

2.3.3 Parâmetros Hiperfinos e Energias de Transição 33

2.4 Conclusões 36

3 Emissão de Luz em Silício Dopado com Érbio **39**

3.1 Introdução 39

3.2 Revisão Experimental e Teórica 41

3.3 Modelo Teórico 47

3.4 Estrutura Eletrônica de Impurezas Isoladas de Érbio em Silício 50

3.4.1 Érbio Intersticial Tetraédrico em Silício 50

3.4.2 Érbio Substitucional em Silício 57

3.5 Impurezas Complexas de Érbio-Oxigênio em Silício 62

3.5.1 Estrutura Eletrônica do Aglomerado $Er_i(4O)_iSi_{14}H_{24}$ 62

3.5.2 Estrutura Eletrônica do Aglomerado $Er_s(4O)_iSi_{34}H_{36}$ 67

3.5.3 Estrutura Eletrônica do Aglomerado $Er_s(6O)_iSi_{34}H_{36}$ 70

3.6 Conclusões 74

4 Estrutura e Formação dos Pares Ferro-Aceitador em Silício 77
4.1 Introdução 77
4.2 Revisão Experimental 80
4.3 Simulação Estática dos Pares Ferro-Aceitador em Si 85
4.3.1 Energia Elástica 86
4.3.2 Interação Eletrostática 87
4.3.3 Relaxação da Rede 89
4.3.4 Posição dos Níveis de Energia Profundos 89
4.3.5 População Relativa dos Sítios 91
4.3.6 Estabilidade, Metaestabilidade e Biestabilidade 91
4.4 Resultados e Discussões 97
4.5 Conclusões 113

5 Mecanismo de Difusão de Oxigênio Intensificada por Hidrogênio em Si 115
5.1 Introdução 115
5.2 Modelo Teórico 118
5.3 Resultados e Discussões 118
5.4 Conclusões 123

A Pares Doador-Aceitador em Silício 125

B Duas Esferas Condutoras Carregadas 127

Capítulo 1

Introdução

A elucidação das propriedades físicas de cristais semicondutores tem sido sujeita a um grande número de investigações teóricas e experimentais, as quais têm crescido exponencialmente desde a invenção do transistor. Isto porque estes materiais apresentam a importante propriedade de poderem ser manufaturados, para os mais diversos propósitos, essencialmente com a incorporação de pequenas quantidades de impurezas em regiões selecionadas do material. A grande complexidade atingida, atualmente, na engenharia de fabricação de dispositivos, as quais incluem mais de 500 passos no processamento, têm levado a uma grande demanda no entendimento do papel desempenhado pelas impurezas e defeitos profundos que podem ser incorporados propositalmente ou podem aparecer inesperadamente durante o processo de fabricação. A caracterização destes centros torna-se ainda mais importante nos dias de hoje devido à tendência de maior miniaturização e maior integração dos dispositivos eletrônicos.

A identificação de um defeito significa diferentes coisas para diferentes propósitos, dependendo essencialmente dos interesses particulares de cada pessoa. Algumas das questões a serem respondidas, neste campo, são fundamentais enquanto que outras questões são levantadas por problemas na tecnologia da microeletrônica e são diretamente relacionadas a aplicações tecnológicas. Entretanto, na maioria dos casos, não é fácil separar o que é um estudo fundamental do que é um propósito tecnológico. Alguns problemas relacionados com defeitos profundos, classificados como fundamentais, os quais foram estudados e entendidos (ou parcialmente entendidos) vários anos atrás, acabaram fornecendo importantes fundamentações para problemas tecnológicos que surgiram anos depois. Como exemplo, podemos citar os estudos da impureza de oxigênio em Si, que começaram na década de 50, e acabaram resultando no uso generalizado, na década de 70, de precipitados de oxigênio como aglutinador intrínseco no processamento tecnológico de semi-

condutores. Outro exemplo recente é a utilização dos resultados de vários anos de estudos de defeitos intersticiais e de reações de defeitos em Si para controlar os efeitos da implantação iônica na difusão dos dopantes durante os processamentos de fabricação dos dispositivos. Neste caso, a implantação iônica introduz defeitos intersticiais que auxiliam a difusão do dopante.

Dentre os materiais semicondutores, o mais estudado e entendido é o silício, pois ele é bastante abundante na natureza e representa, hoje em dia, uma indústria. Desde carros até brinquedos, quase todos os bens de consumo contêm microprocessadores de silício, representando o material dominante na microeletrônica.

Os defeitos e as impurezas em semicondutores causam alterações nas propriedades elétricas, magnéticas e ópticas dos materiais, resultando em revolucionárias aplicações tecnológicas e em fenômenos de grande interesse do ponto de vista da ciência básica. Por outro lado, estas imperfeições podem ser indesejadas. O papel desempenhado pelas impurezas depende dos estados eletrônicos a ela associados, de sua concentração e da natureza de outras impurezas e/ou defeitos presentes na amostra.

Os centros de impurezas chamados rasos influem diretamente na condutividade do material, podem ser introduzidos em concentrações adequadamente altas e são, em geral, impurezas substitucionais que possuem um elétron de valência a mais ou a menos do que o átomo hospedeiro substituído. Estes centros apresentam uma função de onda bastante delocalizada e introduzem níveis de energia na faixa proibida do material, os quais se situam próximos (alguns meV) dos extremos das faixas de condução e de valência, sendo razoavelmente bem descritos pela teoria da massa efetiva.

Os centros de impurezas chamados profundos envolvem os defeitos pontuais, impurezas substitucionais e intersticiais e os complexos formados pela combinação destes. Alguns tipos de centros profundos são benéficos e outros não. Eles possuem uma função de onda localizada e introduzem, em geral, níveis de energia na faixa proibida, distantes de suas fronteiras. Estes centros podem ser introduzidos, no material, acidentalmente ou não, durante a fabricação dos dispositivos nos processos de tratamentos térmicos e ataques químicos, assim como por implantação iônica, difusão de impurezas, bombardeamento com partículas altamente energéticas, etc. Tais centros apresentam baixa concentração e influem diretamente no tempo de vida médio dos portadores de corrente do semicondutor, atuando como centros de recombinação ou como armadilhas, tendo, portanto, que ser judiciosamente incorporados ou evitados (neutralizados).

Teoricamente, as propriedades físicas de impurezas profundas em semicondutores devem ser descritas e determinadas pela natureza da interação entre a impureza e sua cercania. Quando uma impureza é introduzida em

um cristal sua simetria translacional não pode mais ser evocada para que o problema possa ser solucionado utilizando-se cálculos de estrutura de faixas. Como o problema a ser solucionado está relacionado com a impureza em um cristal infinito, ele é muito complexo para ser tratado exatamente. Em geral, a simulação computacional de impurezas profundas em semicondutores é efetuada utilizando-se aproximações para descrever a cercania da impureza, as quais podem ser classificadas, atualmente, em duas classes distintas: aglomerado molecular e supercélula.

Em um cálculo de aglomerado molecular a impureza e o ambiente cristalino são simulados por uma porção finita do cristal, onde os efeitos indesejáveis dos orbitais flutuantes da superfície do aglomerado devem ser evitados adotando-se condições de contorno apropriadas.

Cálculos utilizando o tratamento de super-células permitem tratar as configurações não periódicas do arranjo cristalino dentro de um esquema com condições periódicas, permitindo o uso de métodos de cálculos de estrutura de faixas. Isso significa que uma grande célula unitária, contendo a configuração, é construída e é periodicamente repetida. Com o propósito de evitar que a simulação resulte em uma dispersão nos níveis de energia da impureza, indicando interação entre impurezas em células vizinhas, é essencial a inclusão de um número grande de átomos do cristal (hospedeiro) nesta célula artificialmente aumentada.

A utilização de uma dessas duas aproximações depende da complexidade do sistema que se quer estudar, do método teórico a ser utilizado para obter as propridades físicas que se quer investigar e dos recursos computacionais disponíveis. Nesta tese apresentamos vários cálculos teóricos de várias propridades físicas de alguns tipos de impurezas profundas em Si. A escolha do modelo utilizado nas simulações computacionais foi feita de modo criterioso tal que pudéssemos obter a melhor descrição possível dos sistemas. Por exemplo, em nosso estudo da estrutura eletrônica de impurezas relacionadas com Er em Si usamos um modelo de aglomerado molecular, dentro do formalismo do espalhamento múltiplo, pois queríamos tratar os orbitais 4f da impureza como orbitais de valência, e cálculos utilizando o modelo de supercélula ainda são, hoje em dia, proibitivos para este tipo de estudo. Todavia, na análise dos resultados de qualquer cálculo, é importante lembrarmos sempre a origem das aproximações envolvidas na solução do problema e o que se pode, então, extrair dos resultados, conhecendo-se as limitações, as vantagens e as desvantagens de cada tipo de modelo.

No campo dos estudos teóricos de centros profundos em semicondutores podemos obter informações que servem para complementar ou guiar os correspondentes estudos experimentais, para melhor caracterizá-los. Esse tipo de compromisso entre estudos teóricos e observações experimentais tem se

mostrado, ao longo dos anos, ser essencial para entender as impurezas profundas em semicondutores, com especial ênfase em silício.

Capítulo 2

Propriedades Eletrônicas e Parâmetros Hiperfinos dos Pares de Impurezas Ouro-Metal de Transição 3d em Silício

2.1 Introdução

Complexos formados por defeitos e/ou impurezas em semicondutores têm sido estudados, por muitos anos, utilizando-se várias técnicas experimentais. Tem sido observado que estes complexos, formados pela interação entre impurezas, introduzem níveis profundos de energia na faixa proibida, assim como ressonâncias e níveis hiperprofundos. Sabe-se muito bem que os átomos de metal de transição 3d são bastante móveis, mesmo à temperatura ambiente, formando pares com impurezas rasas e profundas em silício [1]. Uma classe de complexos que tem despertado muita atenção do ponto de vista experimental é aquela que envolve átomos de metais de transição 3d, principalmente o átomo de Fe, e impurezas aceitadoras rasas do grupo IIIA da tabela periódica. O motivo desta atenção está exposto no Capítulo 4 desta monografia, onde apresentamos estudos da estrutura e formação dos pares Fe-aceitador em Si. Outra classe de complexos que tem despertado bastante interesse são os pares envolvendo as impurezas de ouro e de metais de transição 3d em Si. A principal motivação deste interesse está no fato de a impureza profunda de ouro em Si ser uma das mais extensivamente investigadas, pois ela é um centro controlador do tempo de vida dos portadores minoritários, via processo de recombinação, assim como é usada em

contactos ohmicos [2-7]. Experiências de EPR têm sido elaboradas na tentativa de estabelecer um modelo microscópico para a impureza isolada de ouro. Entretanto, os dados experimentais têm mostrado somente a existência de complexos relacionados com ouro [1,8-14]. Recentemente, estudos dos espectros Zeeman das excitações doadora e aceitadora da impureza isolada de ouro em silício provém informações bastante detalhadas [15, 16]. O centro é paramagnético (S = 1/2) com $g_{\parallel} \approx 2.8$ e $g_{\perp} \approx 0$, apresentando uma distorção estática ⟨100⟩ tetragonal (D_{2d}). Estas observações, as quais atribuem o valor $g_{\perp} \approx 0$ para este centro, corroboram recentes explicações de porque o sinal de EPR associado à impureza isolada de ouro nunca foi observado [17]. Além disso, as excitações Zeeman mostram também que as transições doadora ($E_v + 0.35$ eV) e aceitadora ($E_c - 0.55$ eV) têm a mesma estrutura, confirmando sugestões anteriores de que o centro isolado de ouro em silício tem um caráter anfótero [18-20].

Em adição ao fascinante quebra-cabeça que tem sido o entendimento da impureza isolada de ouro em silício, durante tantos anos, várias investigações experimentais levaram à uma quantidade enorme de informações sobre a natureza de vários centros associados a impureza de ouro em silício, especialmente os pares formados pela impureza de ouro e metais de transição 3d (MT) em Si [1,8-13]. Os estados de carga dos pares têm sido controlados pela concentração de aceitadores ou doadores rasos presentes na amostra. A técnica de EPR (*Electron Paramagnetic Resonance*) foi utilizada para determinar o spin efetivo e a estrutura dos centros paramagnéticos de Au-MT [8-11]. Alguns pares têm sido caracterizados por medidas de capacitância, incluindo DLTS (*Deep Level Transient Spectroscopy*) [12, 13]. Os resultados dos experimentos de EPR mostram que os pares são alinhados ao longo da direção ⟨111⟩ do cristal, tendo, portanto, uma simetria trigonal, indicando que eles devem ser constituídos de um átomo de ouro substitucional com uma impureza de metal de transição 3d ocupando um dos sítios intersticiais tetraédricos mais próximo, como mostrado na Figura 2.1. Desde que a simetria observada para os pares é trigonal, parece que quando as duas espécies (impurezas de Au e de MT) estão presentes na amostra, a impureza antes isolada de ouro se move de sua configuração tetragonal para um sítio substitucional para formar par com a impureza intersticial tetraédrica primeira vizinha de MT.

Para explicar os parâmetros de EPR do par, positivamente ionizado, de ouro-manganês em Si ($(Au_s^-\text{-}Mn_i^{2+})^+$), um modelo iônico foi sugerido [1] e tem sido aplicado para descrever algumas propriedades dos centros de Au-MT [8-12]. De acordo com essa descrição, os sinais de EPR observados viriam de um acoplamento magnético entre os momentos angulares dos dois íons isolados, um centrado na impureza de Au_s e o outro centrado na impureza

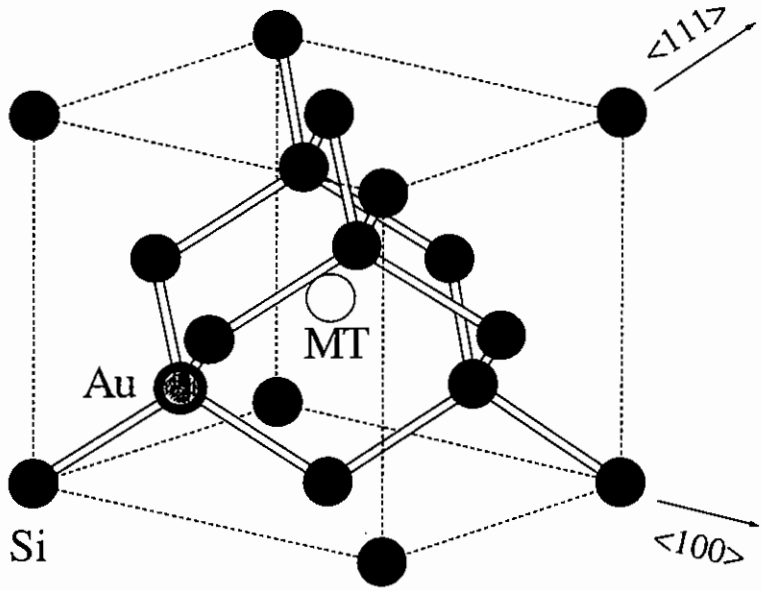

Figura 2.1: Simetria trigonal (direção $\langle 111 \rangle$) dos pares Au_sMT_i em Si.

de MT_i. Portanto, a notação $Au_s^- MT_i^+$ tem sido corriqueiramente utilizada para denotar os pares neutros.

A presente investigação, cujos resultados foram publicados recentemente [21, 22], tem como interesse estudar a estrutura eletrônica dos centros trigonais de $Si{:}Au_sMT_i$, com MT = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co e Ni, utilizando o método do espalhamento múltiplo, no formalismo com polarização de spin e com correções relativísticas. Este trabalho é uma extensão de uma investigação anterior da estrutura eletrônica dos pares Au_sFe_i e Au_sMn_i, o qual utilizava também o método do espalhamento múltiplo, mas sem o tratamento de polarização de spin e sem correções relativísticas [23, 24]. Desse modo, este estudo nos permite obter a tendência química nas propriedades eletrônicas dos pares ao longo da série 3d e obter, além de uma confirmação para o modelo microscópico proposto anteriormente para descrever os dois pares, fornece também o spin total do centro, as energias de transição (potenciais de Mott-Hubbard) e os valores dos campos hiperfinos de contacto nos núcleos das impurezas, permitindo comparação com valores experimentais de resultados de EPR e DLTS, quando existentes.

2.2 Modelo Teórico

Como estamos utilizando o modelo do aglomerado molecular, adotamos inicialmente um aglomerado de 26 átomos de Si, centrado em um interstício tetraédrico, para definirmos a estrutura eletrônica do aglomerado perfeito, que simula o cristal, definindo, portanto, os orbitais moleculares associados aos níveis de energia ocupados e desocupados. Com isso definimos a faixa de valência do aglomerado, assim como sua faixa proibida, que é adotada como sendo a região de energia entre o orbital molecular mais alto ocupado e o orbital molecular mais baixo desocupado. Os valores de 1,4 eV e 10,2 eV foram obtidos para as larguras das faixas proibida e de valência, respectivamente. As simetrias dos níveis de energia dos orbitais moleculares ocupados, no resultado autoconsistente da estrutura eletrônica do aglomerado perfeito, estão de acordo com a previsão de teoria de grupos. Os valores obtidos para as larguras das faixas certamente são afetados pelo tamanho do aglomerado escolhido. O valor obtido para a largura da faixa proibida (faixa de valência) descrece (cresce) quando aglomerados maiores são considerados, como pode ser observado em discussões prévias [25]. Entretanto, estudos das propriedades químicas e físicas de impurezas em semicondutores, utilizando o modelo de aglomerados moleculares, não devem ser afetadas com mudanças no tamanho do aglomerado. Deste modo, o aglomerado que definimos para

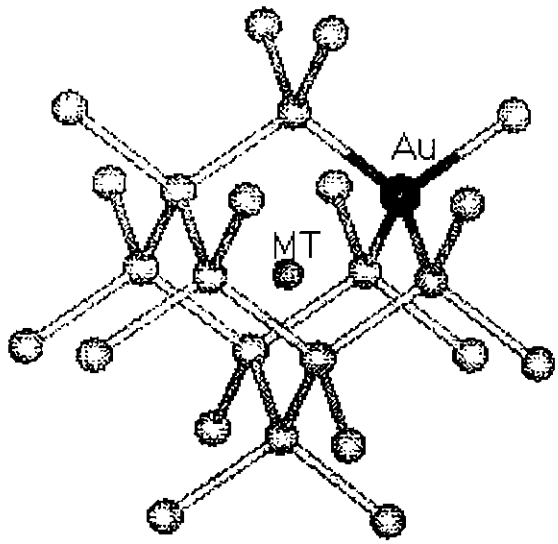

Figura 2.2: Representação esquemática do aglomerado de 27 átomos utilizado na simulação dos pares de impurezas Au_sMT_i, em simetria C_{3v}, centrado em um sítio intersticial tetraédrico. onde é colocada a impureza de MT.

nosso estudo de propriedades eletrônicas de impurezas pode ser considerado um bom sistema de referência.

Todos os pares simulados foram considerados em uma configuração tal que uma impureza substitui um átomo de Si (Au_s) e a outra é introduzida em um sítio primeiro vizinho intersticial tetraétrico (MT_i). O par de impurezas é rodeado por 25 átomos de Si tal que o aglomerado tem uma simetria pontual trigonal C_{3v}, como mostrado esquematicamente na Figura 2.2

As equações de Schrödinger de uma partícula foram resolvidas. para o aglomerado molecular, usando-se a teoria do método do espalhamento múltiplo desenvolvida por Johnson e Slater [26. 27] com o potencial de exchange $X\alpha$ [27].

As esferas atômicas *muffin-tin* foram escolhidas de tal maneira que não houvesse superposição entre elas e tendo os mesmo raios, consistente com a separação inter-atômica do cristal de Si (2,352 Å) [28]. Utilizamos, nas regiões atômicas, os parâmetros de exchange α de Schwarz [29]. Entretanto, gostaríamos de mencionar que foram feitas simulações usando tanto as aproximações de Hedin-Lundqvist [30] como as de Ceperly-Alder [31] para o termo de exchange. Comparações entre os resuldados obtidos mostraram que eles são qualitativamente independentes da aproximação utilizada. mesmo nos

cálculos com polarização de spin. A esfera externa que rodeia o aglomerado como um todo é feita tangente à sua superfície e é coincidente com a esfera de Watson, a qual é utilizada para neutralizar os efeitos dos estados da superfície, como proposto por Fazzio *et al.* [32]. Este método, chamado de saturação por esfera de Watson, tem sido utilizado com sucesso para estudar a estrutura eletrônica de impurezas complexas em semicondutores [23, 24, 33, 34].

Todos os elétrons foram considerados nas simulações computacionas, isto é, não existem caroços congelados no processo autoconsistente. O conjunto de base para a expansão das funções de onda inclui valores até $\ell = 2$ para a região externa do aglomerado e para os átomos de Au e de MT, e de valores até $\ell = 1$ para os átomos hospedeiros de Si. Uma vez que o método utilizado, associado ao modelo *muffin-tin* de potencial, não permite a inclusão de relaxações e distorções da rede, estas não foram consideradas. Utilizamos a aproximação escalar-relativística para obter a estrutura eletrônica dos aglomerados, pois ela é importante para descrever o caroço do átomo de Au, como veremos mais adiante em nossos resultados. Neste tipo de aproximação as funções radiais dentro de cada esfera atômica satisfaz uma equação de Dirac média que inclui correções de Darwin e de massa-velocidade [35, 36]. Tais correções afetam todos os níveis de energia, desde que os cálculos são autoconsistentes, incluindo importantes deslocamentos, de maneira direta ou indireta, nos níveis de energia.

Os diferentes estados de carga dos centros foram simulados transferindo-se elétrons entre os estados mais alto ocupados dos espectros de energia e a esfera de Watson, assegurando assim a neutralidade de carga do aglomerado.

2.3 Resultados e Discussões

2.3.1 Estrutura Eletrônica Sem Polarização de Spin dos Sistemas Neutros de Si:Au_sMT_i, com MT=Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co e Ni

Para entender a tendência química nas propriedades eletrônicas dos pares Au_sMT_i em Si, ao longo da série 3d, começaremos analisando os resultados obtidos para a estrutura eletrônica dos aglomerados dentro do formalismo sem polarização de spin.

A Figura 2.3 mostra os resultados autoconsistentes para os aglomerados 25Si+Au_sMT_i simulando a estrutura eletrônica dos pares Au_sTi_i, Au_sV_i,

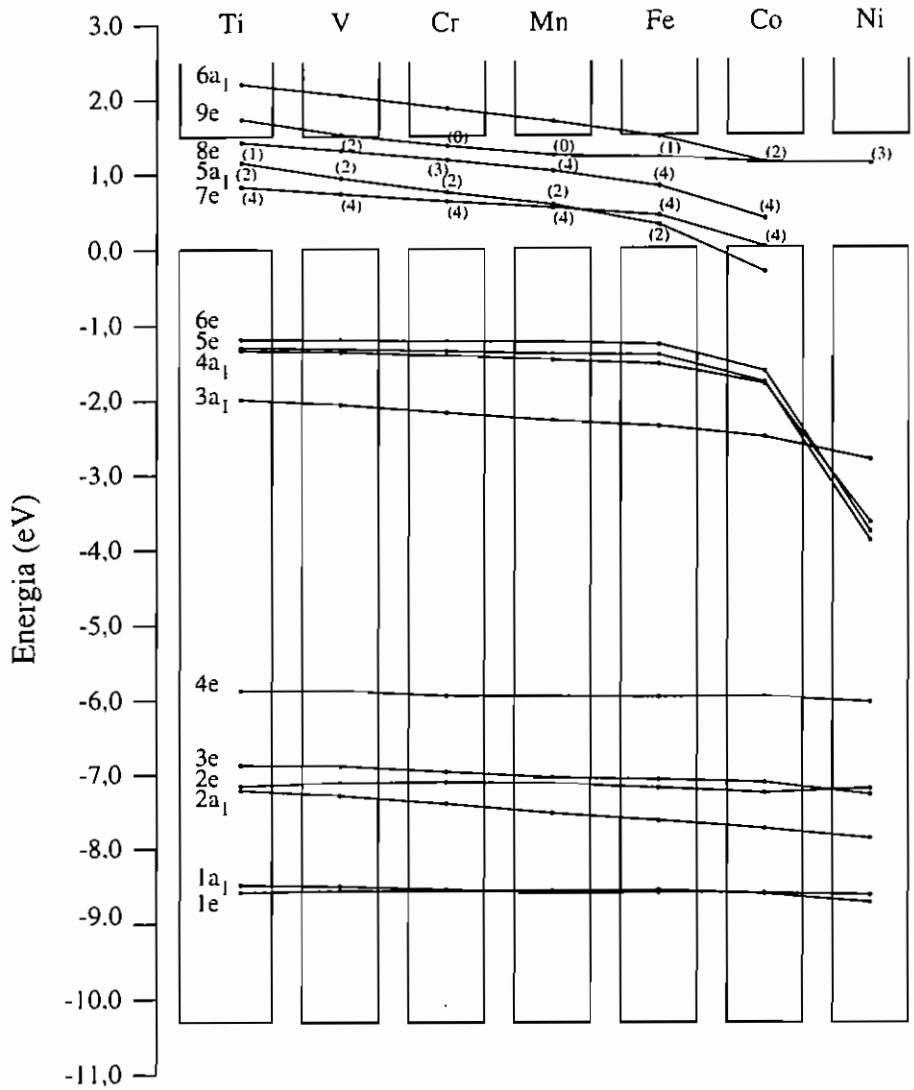

Figura 2.3: Espectros de energia autoconsistentes para os aglomerados 25Si+Au_sMT_i (MT = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co e Ni), os quais simulam a estrutura eletrônica dos complexos neutros de Au_sMT_i em Si cristalino, em simetria trigonal. A figura mostra somente os níveis de energia situados na faixa proibida do material, assim como aqueles relacionados com os orbitais 5d do Au e 3d do MT. A ocupação dos níveis de energia situados na faixa proibida são indicados por números entre parênteses. Ressonâncias na faixa de valência e condução estão totalmente ocupadas ou vazias, respectivamente.

Au_sCr_i, Au_sMn_i, Au_sFe_i, Au_sCo_i e Au_sNi_i em Si, em simetria trigonal. A figura somente mostra os níveis de energia que desempenham um papel fundamental na determinação das propriedades físicas dos complexos e são importantes para entendermos as tendências químicas ao longo da série 3d. Os extremos das faixas foram definidos de acordo com o espectro de energias do aglomerado perfeito 26Si e o zero de energia foi definido como a energia do topo da faixa de valência. Os cálculos foram efetuados tal que a ocupação dos níveis de energia foi feita em ordem crescente da energia. A ocupação dos níveis de energia situados na faixa proibida estão indicados entre parênteses e assumimos que as ressonâncias nas faixas de valência e condução estão totalmente ocupadas ou vazias, respectivamente. Vale a pena ressaltar que também efetuamos cálculos da estrutura eletrônica para o par Au_sCu_i. Entretanto, o espectro eletrônico mostra comportamentos peculiares com respeito à interações entre os orbitais moleculares relacionados ao orbital tipo 3d do Cu_i e 5d do Au_s, como ressonâncias na faixa de valência, diferentemente dos resultados que apresentamos aqui. Desse modo, resolvemos omití-lo, para maior clareza das interpretações e análises das tendências ao longo da série 3d.

As análises dos resultados mostrados na Figura 2.3 levam-nos à conclusão que as propriedades eletrônicas dos complexos estão diretamente relacionadas com níveis de energia formados pela interação covalente entre os orbitais moleculares das impurezas isoladas, os quais são desdobrados pelo campo cristalino trigonal, para toda a série 3d, consistente com os cálculos prévios para os pares de impurezas Au_sFe_i e Au_sMn_i [23, 24]. Para entendermos esta análise, precisamos saber, primeiramente, quais são os resultados para a estrutura elêtronica das impurezas isoladas.

O centro neutro de Au_s em Si apresenta um nível de energia triplamente degenerado de simetria t_2 na faixa proibida, ocupado com três elétrons, e dois orbitais totalmente ocupados, derivados dos orbitais 5d do ouro [37, 38]. De acordo com os resultados dos cálculos da estrutura eletrônica do centro de Au_s, utilizando o modelo de aglomerado molecular e o método do espalhamento múltiplo, sem correções relativísticas, os estados 5d do Au_s dão origem à dois níveis de energia hiperprofundos, $e(d)$ e $t_2(d)$, próximos do fundo da faixa de valência [37], enquanto que de acordo com os resultados dos cálculos da estrutura eletrônica, utilizando o método *Quasiband Crystal Field* (QBCF) [38], os estados derivados dos orbitais 5d do centro de Au_s são ressonantes na faixa de valência, estão situados na parte inferior desta faixa e o nível de energia $t_2(d)$ (rotulado como t_2^{CFR}) apresenta uma dispersão cuja largura é da ordem de 1,5 eV. Além disso, existe um orbital ressonante na faixa de valência, próximo de seu topo, com caráter 6s do ouro, rotulado por a_1^R, o qual não aparece no cálculo do aglomerado molecular. O nível de

energia t_2, situado na faixa proibida do Si, é chamado de um estado do tipo *dangling-bond* ou do tipo vacância no caso das simulações computacionais usando o modelo de aglomerado molecular, e é chamado de *dangling-bond hybrid* no caso dos resultados utilizando o método QBCF. Estes dois resultados estão mostrados nas Figura 2.4(a) e Figura 2.4(c).

Como, para explicar as propridades eletrônicas dos pares, na configuração trigonal, estamos propondo um modelo que é derivado da interação dos orbitais moleculares das impurezas isoladas, resolvemos, primeiramente, simular a estrutura eletrônica da impureza substitucional isolada de ouro em Si, utilizando o mesmo modelo teórico descrito na seção anterior, usando correções relativísticas para obter uma base melhor para analisar os resultados dos complexos apresentados aqui.

Os resultados dos nossos cálculos, utilizando o mesmo aglomerado molecular descrito na referência [37], estão mostrados na Fig 2.4(b), os quais apresentam um orbital t_2 do tipo *dangling-bond* na faixa proibida, ocupado com três elétrons, como previamente [37], com um caráter híbrido p-d (5% de carga na esfera de Au), mas de modo diferente, os orbitais derivados do estado 5d dão origem à um nível de energia $e(d)$ bastante compacto ($E_v - 6,15$ eV; configuração eletrônica efetiva $5d^{3,7}$) e dois níveis de energia t_2 ($E_v - 8,80$ eV e $E_v - 6,15$ eV; configuração eletrônica efetiva $5d^{5,4}$), mostrando a existência de uma certa dispersão. Além disso, existe um nível de energia a_1 ressonante ($E_v - 1,53$ eV; configuração electrônica efetiva $6s^{0,5}$), o qual pode ser comparado com o nível de energia a_1^R encontrado na estrutura eletrônica do centro de Au_s obtida pelo método QBCF [38]. Portanto, parece que as diferenças encontradas nas simulações mencionadas anteriormente eram devidas à falta de aproximações relativísticas para descrever o átomo de Au, e não devidas às condições de contorno do aglomerado, como foi concluído no trabalho de Fazzio *et al.*[38]. Desse modo, os resultados de nosso modelo teórico para a estrutura eletrônica da impureza isolada de Au_s em Si apresentam uma descrição confiável e servem como suporte para continuarmos com nossas análises dos complexos.

A primeira tendência química interessante que emerge da estrutura eletrônica dos pares é o posicionamento das ressonâncias derivadas do orbital 5d do ouro ao longo da série, rotuladas como $1e$, $1a_1$, $2a_1$, $2e$, $3e$ e $4e$ na Figura 2.3. Esses níveis de energia, totalmente ocupados, vêm do desdobramento devido ao campo cristalino C_{3v}, nos níveis ressonantes $e(d)$ e t_2 induzidos na faixa de valência do Si pela impureza substitucional de ouro, como discutida anteriormente. A perturbação causada pela impureza vizinha de MT_i nas ressonâncias t_2 e $e(d)$ do Au_s é pequena, fazendo com que os orbitais relacionados com os estados 5d permaneçam regularmente como ressonâncias na faixa de valência, ao longo da série. A ressonância a_1 do

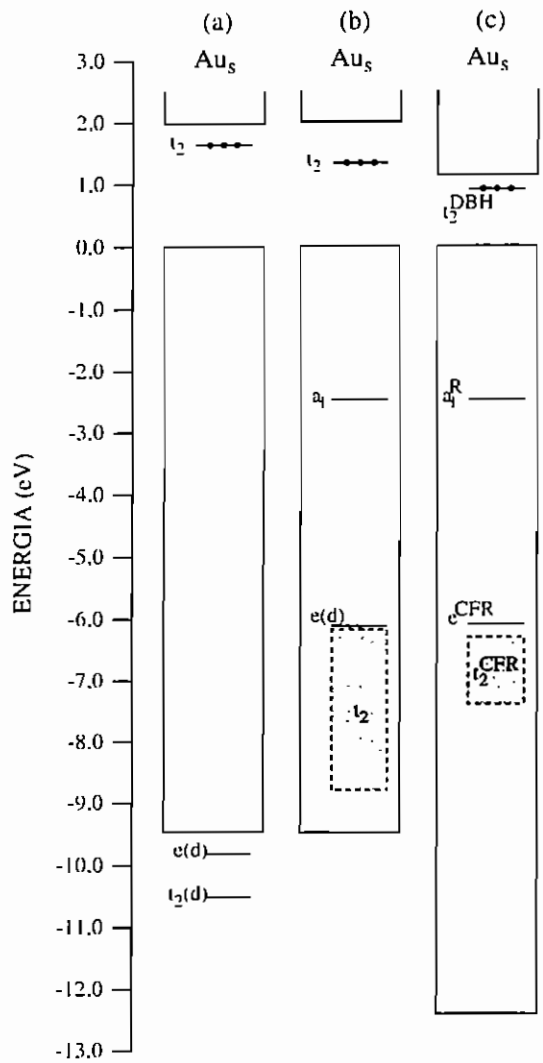

Figura 2.4: Resultados autoconsistentes para a estrutura eletrônica da impureza substitucional isolada de Au em Si. A figura mostra somente os níveis de energia situados na faixa proibida do material, assim como aqueles relacionados com os orbitais 5d e 6s do Au. A ocupação dos níveis de energia situados na faixa proibida é indicada por pontos. Ressonâncias na faixa de valência e níveis hiperprofundos estão totalmente ocupados. (a) Resultados extraídos da ref. [37] : (b) Resultados deste trabalho: (c) Resultados extraídos da ref. [38].

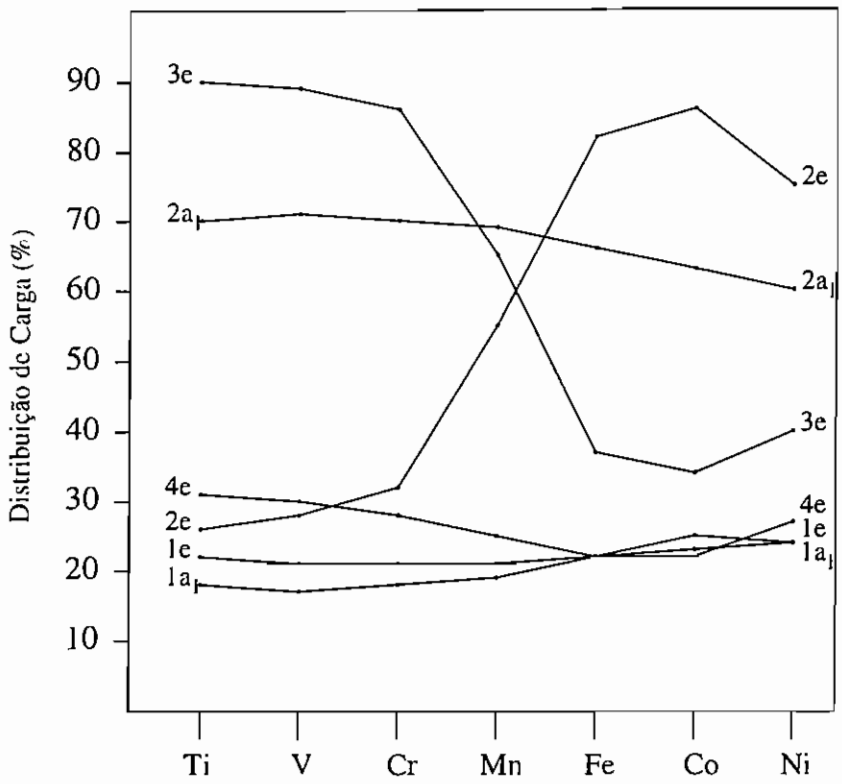

Figura 2.5: Porcentagem de carga (normalizada a um elétron) dentro da esfera de Au_s para os níveis de energia relacionados com os orbitais 5d do átomo de Au, para os pares trigonais neutros de Au_sMT_i em Si. Estes níveis de energia estão rotulados de acordo com a Figura 2.3.

Au_s também aparece nos complexos e está rotulada como $3a_1$ na Figura 2.3. Ela tem um caráter de estado de valência do Si. mostrando uma pequena interação entre os orbitais 6s do Au e 4s do MT.

A carga eletrônica. na esfera da impureza de Au_s, para os níveis de energia relacionados com os estados 5d do ouro estão mostrados na Figura 2.5. Para todos os complexos a configuração eletrônica efetiva destes orbitais é aproximadamente dada por $5d^{9,1}6s^{0,4}$. Podemos concluir que os estados associados aos orbitais 5d e 6s do ouro desempenham um papel pequeno na determinação das propriedades eletrônicas dos pares.

Os níveis de energia $9e$ e $6a_1$. mostrados na Figura 2.3. têm uma distribuição de carga que está praticamente localizada nos átomos de Si primeiros e segundos vizinhos da impureza de Au_s e são resultado do desdobramento do nível de energia t_2. do tipo *dangling-bond*, situado na faixa proibida, do

Au substitucional isolado, quando a simetria é abaixada de T_d, para o Au_s, para C_{3v}, para os pares Au_sMT_i. Eles serão analisados mais adiante.

Agora, analisaremos a tendência dos níveis de energia induzidos pelos átomos de MT_i, os quais são originados dos estados atômicos 3d, e aparecem como ressonâncias na faixa de valência e como níveis de energia de impureza na faixa proibida. Uma impureza isolada, intersticial tetraédrica, de metal de transição 3d em Si introduz, de modo geral, dois níveis de energia na faixa proibida, com representações irredutíveis t_2 e e, assim como ressonâncias na faixa de valência com estas mesmas representações [39-41]. No campo cristalino C_{3v} dos pares, os estados derivados dos orbitais 3d se desdobram em um estado não degenerado com representação irredutível a_1 e dois estados duplamente degenerados com representação irredutível e. As ressonâncias relacionadas com os orbitais 3d das impurezas de MT_i estão descritas pela configuração eletrônica $6e$, $5e$ e $4a_1$ e os estados, na faixa proibida, relacionados com estes orbitais, estão rotulados por $7e$, $8e$ e $5a_1$ na Figura 2.3. A probabilidade de se encontrar um elétron nas esferas de MT_i, para cada um destes estados, está mostrada nas Figura 2.6(a) e Figura 2.6(b).

Do mesmo modo que para a impureza isolada intersticial tetraédrica de Ni [39], o par Au_sNi_i não apresenta nenhum nível de energia na faixa proibida com caráter 3d. Os estados $7e$, $8e$ e $5a_1$ para este complexo têm caráter de estados cristalinos e não estão mostrados na Figura 2.3, enquanto que os estados ressonantes $6e$, $5e$ e $4a_1$, na faixa de valência, são altamente localizados no átomo de Ni, como podemos verificar na Figura 2.6(b). Os níveis de energia $9e$ e $6a_1$, na faixa proibida, são degenerados e são típicos estados do tipo *dangling-band*, como podemos averiguar pelas suas distribuições de carga mostradas na Figura 2.6(a). Iniciando pela estrutura eletrônica do complexo Au_sNi_i, quando procedemos na direção das impurezas mais leves da série, verificamos que os estados relacionados com o orbital 3d dos átomos de MT_i interagem mais com os estados do cristal, empurando os níveis a_1 e e na direção da faixa proibida do Si.

Analisando os resultados mostrados nas Figura 2.3 e Figura 2.6, encontramos que quando o átomo de Ni é trocado pelo de Co, os elétrons dos estados ressonantes começam a se delocalizar enquanto os orbitais $7e$, $8e$ e $5a_1$ mostram certo caráter 3d. Quando o átomo de Co é trocado pelo átomo de Fe, a interação covalente entre as impurezas do par cresce. O campo cristalino desdobra a degenerescência dos níveis $9e$ e $6a_1$ do tipo *dangling-bond*, derivados do orbital t_2 do ouro substitucional, os quais passam a apresentar um certo caráter 3d em suas distribuições de carga, caráter este que cresce com a diminuição do número atômico da impureza de MT. Por outro lado, as ressonâncias começam a se delocalizar. Essa tendência continua através da série tal que indo-se do Ni para o Ti os estados ressonantes 3d das im-

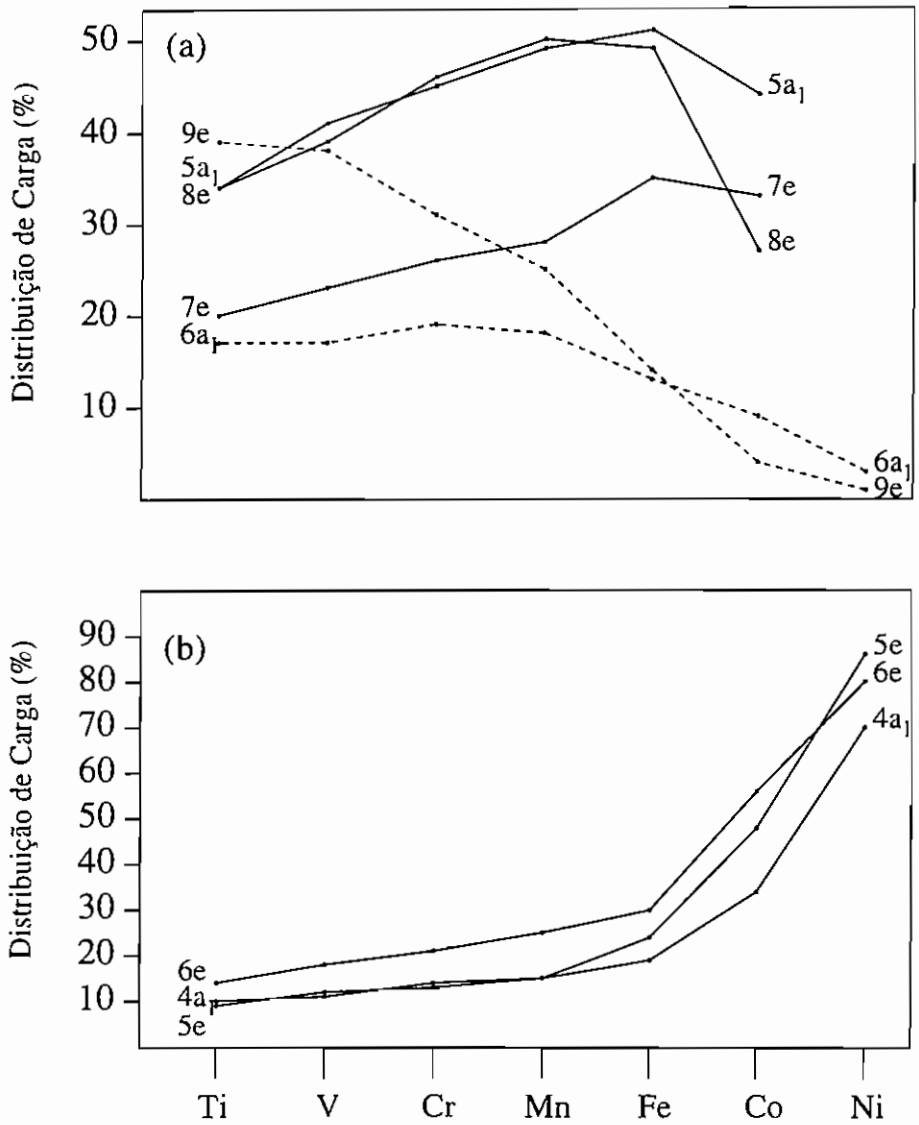

Figura 2.6: Porcentagem de carga (normalizada a um elétron) dentro das esferas de MT_i dos pares trigonais neutros de Au_sMT_i em Si: (a) níveis de energia na faixa proibida relacionados com os orbitais 3d do MT_i (linhas cheias) e com os orbitais derivados do nível do tipo *dangling-bond* t_2 do Au_s (linhas tracejadas); (b) ressonâncias relacionadas com os orbitais 3d do MT_i. Todos os níveis estão rotulados de acordo com a Figura 2.3.

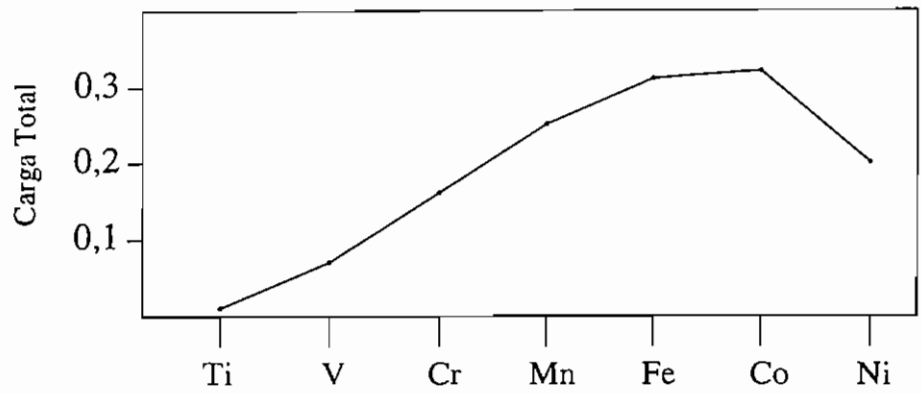

Figura 2.7: Carga eletrônica dentro da esfera de MT_i para os complexos trigonais neutros de Au_sMT_i em Si.

purezas de MT interagem com os estados do cristal e movem-se na direção do topo da faixa de valência, tornando-se progressivamente mais delocalizados, mostrando uma similaridade marcante com as tendências químicas das impurezas isoladas de MT_i em Si [39-41].

Desta análise podemos ver que as características marcantes das tendências químicas dos pares de Au_sMT_i em Si formam uma imagem para a proposição de uma estrutura microscópica a qual não fornece nenhum suporte para o modelo iônico. Esta conclusão, a qual já havia sido obtida para os complexos de Au_sFe_i e Au_sMn_i [23, 24], é aqui estendida para todos os elementos da série 3d. Os valores das cargas eletrônicas líquidas, dentro das esferas dos MT_i, mostrados na Figura 2.7, demonstram claramente que não existe transferência de carga da impureza de metal de transição 3d para a impureza de ouro. Realmente, estes valores são sistematicamente maiores do que o correspondente número atômico da impureza de MT. Tal carga em excesso poderia ser atribuída ao tamanho da esfera *muffin-tin* adotada. Entretanto, esta explicação não se aplica já que os raios das esferas são iguais a 1,18 Å, sendo, portanto, menores do que os raios atômicos dos átomos de metal de transição 3d e da mesma ordem de seus raios covalentes. Podemos dizer que o mecanismo de Haldane e Anderson [42], o qual é inerente em nosso modelo covalente para os complexos, mantém a carga líquida praticamente constante dentro das esferas de MT_i. Além disso, podemos concluir que a diferença entre os valores das eletronegatividades dos elementos que formam o par não é um critério seguro para analisar os efeitos de transferência de carga no estudo de impurezas em semicondutores [8].

O modelo iônico é baseado na idéia de que os átomos de MT_i, atuando

como impurezas doadoras, estão carregados positivamente em amostras compensadas enquanto que existe ao mesmo tempo um certo número de impurezas aceitadoras carregadas negativamente. Desse modo, o emparelhamento das impurezas é controlada pelo estado de carga de seus constituintes, dependendo, portanto da posição do nível de Fermi da amostra. Assim, o emparelamento das impurezas seria devido à interação coulombiana entre os dois íons. A estabilidade do par, nessa configuração trigonal, poderia ser explicada por um forte acoplamento entre os spins dos dois centros ionizados. Esta hipótese poderia ser válida para o caso das impurezas intersticiais de Ti, V, Cr e Mn pois suas transições doadoras [43] estão situadas acima da transição aceitadora da impureza substitucional de ouro [18-20]. Entretanto, este modelo não explicaria a existência do par Au_sFe_i estável em simetria trigonal, uma vez que a impureza intersticial isolada de Fe tem somente um nível doador em $E_v + 0,385$ eV [43], o qual está abaixo do nível aceitador do ouro ($E_c - 0,55$ eV), não permitindo uma configuração do tipo $Au_s^-Fe_i^+$ para o par.

A análise total que fizemos até este ponto, utilizando as informações das distribuições de carga mostradas nas Figura 2.5 e Figura 2.6, associadas aos espectros de energia apresentados na Figura 2.3 e complementadas pela Figura 2.7, que mostra a carga total dentro das esferas de MT, permite-nos concluir que os pares, depois de formados, são descritos por um mecanismo covalente que inclui não só as impurezas de Au_s e MT_i mas também os átomos vizinhos de Si. Deste modo, os parâmetros de EPR dos pares devem estar relacionados com orbitais moleculares que se estendem por todo o aglomerado ao invés de serem derivados de interações iônicas entre dois centros magnéticos, como tem sido assumido na literatura [8-12], e que a notação iônica $Au_s^-TM_i^+$, a qual tem sido rotineiramente adotada para estes pares em configuração estável, é enganosa.

Da Figura 2.3 podemos verificar que para o complexo Au_sNi_i os únicos níveis de energia que aparecem na faixa proibida são os orbitais $9e$ e $6a_1$. Quando seguimos para as impurezas mais leves, ao longo da série 3d, podemos observar que dois efeitos ocorrem simultaneamente. O estado $8e$ se desloca para cima, ficando mais próximo do estado $9e$ e a composição 3d do nível $9e$ cresce. Da Figura 2.6(a) podemos verificar que o nível de energia $9e$ se comporta como um típico estado do tipo *dangling-bond* para os pares de Au_sNi_i e Au_sCo_i e como um típico estado relacionado aos orbitais 3d do MT para os pares Au_sMn_i, Au_sCr_i, Au_sV_i e Au_sTi_i. Portanto, esperamos que os dois primeiros sistemas se comportem como uma impureza isolada de Au_s, enquanto que os outros sistemas se comportem como uma impureza isolada de MT_i, todos em um campo cristalino trigonal. Apesar de o nível de energia $9e$, para o par Au_sFe_i, apresentar uma contribuição 3d não negligenciável,

a diferença de energia entre este estado, (quase) do tipo *dangling-bond*, e o estado $8e$ (relacionado ao orbital 3d do MT_i) é uma quantidade importante para avaliar se o desdobramento de exchange entre estados com spins opostos é maior que o desdobramento devido ao campo cristalino (configuração de alto spin) ou menor (configuração de baixo spin). Para obtermos uma resposta, efetuamos cálculos com polarização de spin. Entretanto, antes de expormos estes resultados, gostaríamos de fazer alguns comentários e algumas análises.

Comparando os resultados apresentados na Figura 2.3 para a estrutura eletrônica dos complexos neutros de Au_sFe_i e Au_sMn_i com aqueles obtidos anteriormente [23, 24], podemos notar que as ressonâncias relacionados aos orbitais 5d do Au_s são mais rasas no presente caso. Além disso, observamos, também, que o desdobramento, devido ao campo cristalino, no nível de energia t_2, do tipo *dangling-bond*, na faixa proibida, do Au_s, o qual dá origem aos orbitais $9e$ e $6a_1$ nos complexos, é menor nos resultados apresentados aqui. Estas diferenças são atribuídas ao uso das correções relativísticas e à não existência de caroços congelados nas simulações aqui apresentadas.

Os resultados da estrutura eletrônica, sem polarização de spin, para os pares de Au_sCo_i e Au_sNi_i, apresentados na Figura 2.3, mostram que suas propriedades eletrônicas são definidas pelos estados $9e$ e $6a_1$ situados na faixa proibida do Si. Analisamos e interpretamos estes resultados propondo que devam apresentar propriedades muito similares àquelas do centro isolado de Au_s. Esta interpretação é suportada pelos resultados apresentados na Figura 2.6(a), os quais mostram que estes dois níveis de energia e o estado t_2 da impureza isolada de Au_s têm natureza análoga, ou seja, são do tipo *dangling-bond*. Tendo como base esta semelhança, podemos dizer que o principal papel desempenhado pela impureza vizinha de Ni_i, no par, é abaixar o campo cristalino *"sentido"* pelo Au_s. Para o caso do complexo Au_sCo_i, a impureza de Co_i também faz com que haja um *"decréscimo"*, de uma carga eletrônica, na ocupação dos níveis da faixa proibida, originados do Au_s. Entretanto, esse *"decréscimo"* não implica necessariamente que exista transferência de carga entre as impurezas de Au_s e Co_i no par, pois como podemos ver na Figura 2.7, existe um rearranjo de cargas que previne esta transferência.

Devemos mencionar que durante os ciclos autoconsistentes dos cálculos das estruturas eletrônicas dos complexos Au_sCo_i e Au_sNi_i não foi possível utilizar o processo usual de ocupação dos níveis de energia por números inteiros, em ordem crescente de energia, deixando todos os níveis mais baixos ocupados e todos os mais altos desocupados. Quando três (dois) elétrons eram acomodados no nível $9e$, para o complexo Au_sNi_i (Au_sCo_i), este se deslocava situando-se acima do nível $6a_1$, durante os ciclos autoconsistentes. Por outro

lado, quando dois elétrons eram acomodados no nível $6a_1$ e um (zero) no nível $9e$, o primeiro apresentava uma energia maior do que a do nível $9e$, impedindo a convergência dos resultados. Portanto, nós resolvemos ocupar estes dois níveis com números fracionários de elétrons, escolhendo aquela ocupação para a qual os dois autovalores de energia fossem degenerados, cujo resultado é aquele mostrado na Figura 2.3. Esta degenerescência permaneceu inalterada mesmo quando simulamos distâncias maiores e menores, na direção $\langle 111 \rangle$, entre os átmos de MT_i e de Au_s. Esse resultado da natureza degenerada dos níveis $9e$ e $6a_1$ mostra que existe uma interação muito pequena entre as impurezas e nos fornece uma forte evidência de que os centros de Au_sCo_i e Au_sNi_i apresentam características muito semelhantes ao centro isolado de Au_s em Si. Desde que estes dois níveis de energia degenerados são estados delocalizados, espera-se que o momento angular seja *apagado* (*quenched*) e que os estados fundamentais dos complexos de Au_sCo_i e Au_sNi_i em Si sejam descritos por uma configuração de baixo spin, tornando-se inútil efetuarmos simulações com polarização de spin. Desse modo, estamos propondo que o spin total efetivo do centro de Au_sCo_i seja S=0 e do centro de Au_sNi_i seja S=1/2. Além disso, podemos sugerir que estes dois complexos não sejam centros Jahn-Teller (JT) ativos uma vez que os estados $9e$ e $6a_1$ têm caráter delocalizado. Deste modo, acreditamos que distorções devem ser inexistentes ou muito pequenas.

Utilizamos o processo de Slater, de meia ocupação [27], para calcular as diferenças entre as energias totais das configurações eletrônicas não relaxadas e de baixo spin dos centros de Au_sNi_i e Au_sCo_i para obter as energias de transição doadora (0/+) e aceitadora (-/0) destes pares. A diferença entre estas energias é definida como potencial de Mott-Hubbard (U). Os estados finais de um elétron dos estados de transição doadores (0/+) e aceitadores (-/0), como para o caso do centro isolado de Au_s em Si, estão relacionados à orbitais totalmente delocalizados, como mencionamos anteriormente. Obtivemos para ambos centros uma energia de Mott-Hubbard de aproximadamente 0,4 eV, valor este maior do que aquele encontrado experimentalmente para o centro isolado de Au_s em Si (0,22 eV). Esta diferença entre os valores de U, apesar das similaridades nas estruturas eletrônicas dos pares e do centro isolado de Au_s, poderia ser atribuída à distorção estrutural observada experimentalmente para o centro de Au_s [15, 16].

O par Au_sCo_i não foi ainda identificado experimentalmente. Entretanto, existem indicações que o Co poderia estar envolvido na formação de complexos por ser um difusor rápido em Si [43].

Espectros de DLTS apresentando dois picos, ambos correspondendo à níveis de energia de transição com caráter doador, um em $E_v+0.35$ eV e outro em $E_v+0.48$ eV, foram atribuídos ao par Au-Ni em Si [13]. Estes resultados

levaram á formulação de uma teoria que atribui um caráter biestável a estes complexos tal que as duas transições doadoras estariam relacionadas à dois pares de Au_sNi_i, um em simetria trigonal (primeiros vizinhos na rede) e outro em simetria ortorrômbica (segundos vizinhos na rede). A estabilização destes pares não pôde ser explicada por uma interação iônica (este modelo leva à conclusões contraditórias quando o nível de Fermi, em Si tipo-p, é considerado) [13]. Nossos resultados mostram que é possível a existência do par Au_sNi_i sem que haja a necessidade de uma interação iônica entre as impurezas para manter os pares estabilizados. Desse modo, mesmo que a força que direciona a formação dos pares, durante a difusão de um dos elementos, seja a força coulombiana, mostramos que não é necessário que a interação entre uma impureza de MT e uma impureza substitucional, no par estabilizado, seja iônica para que ele exista.

Os pares formados pelos outros elementos da série (Ti, V, Cr, Mn e Fe) apresentam níveis de energia na faixa proibida os quais estão relacionados com os orbitais 3d do MT e, por isso, simulações com polarização de spin são importantes para caracterizar suas estruturas eletrônicas. Estes resultados serão apresentados nas próximas seções.

2.3.2 Estrutura Eletrônica com Polarização de Spin para os Sistemas Si:Au_sMT_i, com MT = Ti, V, Cr, Mn e Fe

A Tabela 2.1 mostra as configurações de uma partícula dos resultados autoconsistentes da estrutura eletrônica, com polarização de spin, para os níveis de energia situados na região da faixa proibida do Si, para os complexos trigonais Au_sMT_i em Si, com MT = Ti, V, Cr, Mn e Fe, para os estados de carga negativo, neutro e positivo. Os spins *"up"* e *"down"* estão representados por setas $\uparrow$ e $\downarrow$, respectivamente, e a ocupação dos níveis é feita em ordem crescente de energia. Não estão mostrados na Tabela 2.1 os parceiros daqueles estados os quais são desocupados e estão situados na faixa de condução do Si. A tabela também mostra o número total de elétrons (N) que ocupam estes níveis, o spin do centro (S) e a configuração de multipleto obtida dos cálculos de partícula única.

Como podemos verificar da Tabela 2.1, a maioria dos complexos em estados de carga positivo, neutro e negativo, têm um estado fundamental de multipleto não degenerado, com momento angular L=0. Portanto, estes pares são esperados ser estáveis na configuração trigonal assumida. Alguns dos pares, entretanto, para algum estado de carga, apresentam um estado or-

bital de multipleto fundamental degenerado, e, portanto, serão analisados um por um.

Para o par $(Au_sTi_i)^+$ encontramos para o estado fundamental a configuração ^3E, ou seja, é um estado degenerado. O orbital mais alto ocupado é o nível de energia $8e^1_\uparrow$, o qual apresenta caráter 3d, indicando que distorções JT são esperadas ocorrer. Neste caso, estas distorções deveriam ser consideradas para a obtenção de uma descrição mais realística deste estado de carga do complexo. Deste modo, nosso resultado prevê que o par $(Au_sTi_i)^+$ deve apresentar uma simetria configuracional mais baixa do que trigonal.

Para o complexo $(Au_sTi_i)^-$, duas configurações eletrônicas foram encontradas, com diferença nas energias totais menor do que 0,1 eV, valor este que está dentro do erro do modelo teórico. Desse modo, não existe um modo de escolhermos qual das duas configurações é a mais estável. Entretanto, só uma delas seria estável na configuração estrutural trigonal. Esta conclusão baseia-se no fato que a configuração eletrônica que apresenta estado fundamental ^5E tem como estado mais alto ocupado o orbital $9e^1_\uparrow$, o qual apresenta caráter 3d do Ti, sendo portanto um orbital localizado, levando o centro a ser possivelmente JT ativo. A outra configuração eletrônica, com o mesmo spin S=2, tem como estado fundamental uma configuração não degenerada $^5A_1$, sendo estável com respeito á distorções JT e o centro, então, apresenta simetria trigonal.

O par $(Au_sV_i)^-$ (N=9) apresenta um estado fundamental degenerado ^4E, como podemos ver na Tabela 2.1. Entretanto, o estado mais alto ocupado é o orbital $(9e^1_\uparrow)$, o qual apresenta um caráter delocalizado, possivelmente inibindo distorções JT. Neste caso, as distorções são esperadas serem pequenas ou ausentes devido a delocalização do orbital envolvido. O momento angular é esperado ser *apagado* (*quenched*) e o centro pode ser estável em simetria trigonal.

Para os pares $(Au_sCr_i)^0$ e $(Au_sMn_i)^+$ (N=9, S=3/2) as análises de estabilidade são as mesmas que aquela feita anteriormente para o complexo $(Au_sV_i)^-$. Nossas análises, nestes casos, estão totalmente consistentes com as medidas de EPR [1], as quais assinalam simetria trigonal e momento angular total J=3/2 para ambos centros.

Encontramos, para o par $(Au_sMn_i)^-$, duas configurações eletrônicas, degeneradas em energia total, cada uma fornecendo um valor diferente para o spin do centro: S=3/2 ou S=5/2, como podemos averiguar na Tabela 2.1. A configuração que apresenta estado fundamental ^4E tem o nível de energia mais alto ocupado $(8e^1_\downarrow)$ com um forte caráter 3d do Mn_i, sendo, portanto, um centro JT ativo. Por outro lado, a outra configuração apresenta um estado fundamental orbital singleto $^6A_1$, indicando que não devem acontecer distorções JT para este sistema. Assim, em simetria trigonal, o centro estável é

Tabela 2.1: Configurações eletrônicas, com polarização de spin, para os estados fundamentais dos complexos trigonais de Au_sMT_i em Si, nos estados de carga positivo, neutro e negativo. Os spins *"up"* e *"down"* estão representados por setas ↑ e ↓, respectivamente. N é o número total de elétrons os quais ocupam os cinco níveis de energia mais altos: $7e$, $5a_1$, $8e$, $9e$ e $6a_1$. As configurações de multipleto foram obtidas dos resultados de partícula única.

Complexo	N	Configuração Electrônica	Spin	Multipleto
$(Au_sTi_i)^+$	6	$5a_{1\uparrow}^1\,7e_\uparrow^2\,7e_\downarrow^2\,8e_\uparrow^1\,6a_{1\uparrow}^0\,9e_\uparrow^0$	1	^3E
$(Au_sTi_i)^0$	7	$5a_{1\uparrow}^1\,7e_\uparrow^2\,7e_\downarrow^2\,8e_\uparrow^2\,6a_{1\uparrow}^0\,9e_\uparrow^0$	3/2	^4A
$(Au_sTi_i)^-$	8	$5a_{1\uparrow}^1\,7e_\uparrow^2\,7e_\downarrow^2\,8e_\uparrow^2\,6a_{1\uparrow}^1\,9e_\uparrow^0$	2	$^5A_1$
$(Au_sTi_i)^-$	8	$5a_{1\uparrow}^1\,7e_\uparrow^2\,7e_\downarrow^2\,8e_\uparrow^2\,9e_\uparrow^1\,6a_{1\uparrow}^0$	2	^5E
$(Au_sV_i)^+$	7	$5a_{1\uparrow}^1\,7e_\uparrow^2\,7e_\downarrow^2\,8e_\uparrow^2\,6a_{1\uparrow}^0\,9e_\uparrow^0$	3/2	^4A
$(Au_sV_i)^0$	8	$7e_\uparrow^2\,5a_{1\uparrow}^1\,8e_\uparrow^2\,7e_\downarrow^2\,5a_{1\downarrow}^1\,9e_\uparrow^0$	1	$^3A_1$
$(Au_sV_i)^-$	9	$7e_\uparrow^2\,5a_{1\uparrow}^1\,8e_\uparrow^2\,7e_\downarrow^2\,5a_{1\downarrow}^1\,9e_\uparrow^1\,6a_{1\uparrow}^0$	3/2	^4E
$(Au_sCr_i)^+$	8	$5a_{1\uparrow}^1\,7e_\uparrow^2\,8e_\uparrow^2\,7e_\downarrow^2\,5a_{1\downarrow}^1\,9e_\uparrow^0\,8e_\downarrow^0$	1	$^3A_1$
$(Au_sCr_i)^0$	9	$5a_{1\uparrow}^1\,7e_\uparrow^2\,8e_\uparrow^2\,5a_{1\downarrow}^1\,7e_\downarrow^2\,9e_\uparrow^1\,8e_\downarrow^0$	3/2	^4E
$(Au_sCr_i)^-$	10	$7e_\uparrow^2\,5a_{1\uparrow}^1\,8e_\uparrow^2\,5a_{1\downarrow}^1\,7e_\downarrow^2\,9e_\uparrow^2\,8e_\downarrow^0$	2	^5A
$(Au_sMn_i)^+$	9	$5a_{1\uparrow}^1\,7e_\uparrow^2\,8e_\uparrow^2\,5a_{1\downarrow}^1\,7e_\downarrow^2\,9e_\uparrow^1\,8e_\downarrow^0$	3/2	^4E
$(Au_sMn_i)^0$	10	$5a_{1\uparrow}^1\,7e_\uparrow^2\,8e_\uparrow^2\,5a_{1\downarrow}^1\,7e_\downarrow^2\,9e_\uparrow^2\,8e_\downarrow^0$	2	^5A
$(Au_sMn_i)^-$	11	$5a_{1\uparrow}^1\,7e_\uparrow^2\,8e_\uparrow^2\,5a_{1\downarrow}^1\,7e_\downarrow^2\,9e_\uparrow^2\,8e_\downarrow^1\,6a_{1\downarrow}^0$	3/2	^4E
$(Au_sMn_i)^-$	11	$5a_{1\uparrow}^1\,7e_\uparrow^2\,8e_\uparrow^2\,5a_{1\downarrow}^1\,7e_\downarrow^2\,9e_\uparrow^2\,6a_{1\downarrow}^1\,8e_\downarrow^0$	5/2	$^6A_1$
$(Au_sFe_i)^+$	10	$5a_{1\uparrow}^1\,5a_{1\downarrow}^1\,7e_\uparrow^2\,7e_\downarrow^2\,8e_\uparrow^2\,8e_\downarrow^2\,9e_\uparrow^0\,9e_\downarrow^0$	0	$^1A_1$
$(Au_sFe_i)^0$	11	$5a_{1\uparrow}^1\,5a_{1\downarrow}^1\,7e_\uparrow^2\,7e_\downarrow^2\,8e_\uparrow^2\,8e_\downarrow^2\,9e_\uparrow^1\,6a_{1\uparrow}^0$	1/2	^2E
$(Au_sFe_i)^-$	12	$7e_\uparrow^2\,5a_{1\uparrow}^1\,5a_{1\downarrow}^1\,8e_\uparrow^2\,7e_\downarrow^2\,9e_\uparrow^2\,8e_\downarrow^2\,6a_{1\uparrow}^0$	1	^3A

aquele que apresenta configuração de alto spin, concordando totalmente com as análises de EPR [1].

Para o par $(Au_sFe_i)^0$, encontramos que o estado fundamental de multipleto é um estado degenerado ^2E. O desdobramento de exchange do nível de energia $9e$ é tal que o nível $9e_\uparrow$ tem energia mais alta do que o nível $8e_\downarrow$, levando o complexo a apresentar uma configuração com spin S=1/2. Apesar de estes resultados indicarem que este centro deveria apresentar distorções JT, nós estamos propondo que elas devam ser pequenas ou ausentes uma vez que o elétron desemparelhado ocupa um orbital totalmente delocalizado $(9e^1_\uparrow)$. Assim, esperamos que o momento angular seja *apagado* (*quenched*) e o spin total efetivo do centro seja S=1/2, de acordo com os resultados de EPR que atribuem um spin total efetivo J=1/2 para este centro em simetria trigonal [1].

O primeiro resultado importante que podemos extrair da Tabela 2.1 é que as diferentes configurações de spin dos complexos não advêm de um acoplamento magnético entre duas impurezas independentes, mas têm origem em diferentes populações eletrônicas dos orbitais moleculares eletrônicos dos pares.

Outra observação importante que podemos obter dos resultados mostrados na Tabela 2.1, relacionada com os pares que apresentam N=10, ou seja, os complexos, $(Au_sCr_i)^-$, $(Au_sMn_i)^0$ e $(Au_sFe_i)^+$, é que o desdobramento de exchange é tal que leva os pares $(Au_sCr_i)^-$ e $(Au_sMn_i)^0$ a apresentarem configuração de alto spin, enquanto que para o centro $(Au_sFe_i)^+$ ele leva à uma configuração de baixo spin. Neste ponto devemos salientar que realizamos algumas simulações computacionais assumindo uma configuração de baixo spin para os pares $(Au_sCr_i)^-$ e $(Au_sMn_i)^0$ e uma configuração de alto spin para o par $(Au_sFe_i)^+$. Nossos resultados indicam que os complexos $(Au_sCr_i)^-$ (S=0), $(Au_sFe_i)^+$ (S=2 ou S=1) e $(Au_sMn_i)^0$ (S=0), são estados excitados, isto é, todos eles apresentam níveis de energia desocupados abaixo de outros ocupados e energias totais da ordem de pelo menos 0,5 eV mais altas do que aquelas obtidas para as configurações mostradas na Tabela 2.1.

Nós também simulamos a estrutura eletrônica do par $(Au_sFe_i)^0$ para obter o estado singleto $^2A_1$, em simetria C_{3v}. Para isso transferimos o elétron com spin *"up"* que ocupava o nível de energia mais alto $(9e_\uparrow)$ para o nível de energia *"up"* mais baixo desocupado $(6a_{1\uparrow})$. Os resultados do cálculo indicaram que esta configuração correponde a um estado excitado, pois apresenta uma energia total 0,3 eV mais alta do que a configuração eletrônica mostrada na Tabela 2.1, em desacordo com os resultados teóricos utilizando o método LMTO-ASA (Linear Muffin-Tin Orbitals method in the Atomic Spheres Approximation) [44].

Podemos também concluir que os complexos Au_sMT_i, ao longo da série

3d da tabela periódica, com MT = Mn, Cr, V e Ti, apresentam configuração eletrônica de alto spin, enquanto que para MT = Fe, Co e Ni os pares apresentam configuração eletrônica de baixo spin. Desse modo, quando passamos do Mn para o Fe o desdobramento de exchange apresenta como que uma transição, mostrando que as configurações eletrônicas, associadas as propriedades magnéticas, óticas e elétricas dos estados fundamentais destes centros, são definidas por um spin efetivo alto para os metais 3d do Ti até o Mn e por um spin efetivo baixo do Fe até o Ni, corroborando as análises feitas anteriormente para o spin efetivo dos pares Au_sCo_i e Au_sNi_i.

2.3.3 Parâmetros Hiperfinos e Energias de Transição

Os resultados dos cálculos com polarização de spin nos permitem obter os valores dos termos de contacto de Fermi nos núcleos das impurezas e dos átomos de Si hospedeiros. Nesta seção apresentamos os resultados dos parâmetros hiperfinos e as energias de transição para os pares de Au_sMT_i em Si, com MT = Ti, V, Cr, Mn e Fe. Consideramos somente as configurações eletrônicas as quais concluímos ser estáveis em simetria trigonal na seção precedente.

Na Tabela 2.2 apresentamos os resultados das análises dos espectros de EPR para os valores existentes do spin efetivo total dos centros e os termos de contacto de Fermi nos núcleos do Au e do MT para os complexos de Au_sMT_i em Si em simetria C_{3v} [1, 8]. Na Tabela 2.3 apresentamos os valores teóricos para os termos de contacto de Fermi nos núcleos das impurezas de Au_s e MT_i e nos núcleos dos átomos de Si primeiros vizinhos do MT, para os estados de carga negativo, positivo e neutro dos pares Au_sMT_i em Si. Os resultados experimentais para os termos de contacto de Fermi estão apresentados entre parênteses considerando-se os vários valores possíveis ao levar-se em conta certas incertezas nos sinais de algumas medidas.

Podemos observar que para os pares $(Au_sCr_i)^0$ e $(Au_sMn_i)^+$ os resultados teóricos apresentados na Tabela 2.3 estão em excelente acordo com os dados experimentais [1]. Por outro lado, uma simples comparação de nossos resultados, para os pares $(Au_sMn_i)^-$ e $(Au_sFe_i)^0$, com os dados esperimentais poderia ser enganosa, apesar de os resultados obtidos concordarem razoavelmente bem com alguns dos possíveis valores experimentais. Os valores dos spins efetivos dos centros estão em excelente acordo com os valores experimentais assinalados para os momentos angulares efetivos totais (J) mostrados na Tabela 2.2.

Apesar de não existirem muitos resultados experimentais para os termos

Tabela 2.2: Valor experimental do termo de contacto de Fermi nos núcleos de Au_s e MT_i para os complexos trigonais de Au_sMT_i em Si, em unidades de $10^{-4}cm^{-1}$. J é o valor observado para o spin total efetivo dos centros.

		Au		MT	
Complexo	J	$A_{\parallel}$	$A_{\perp}$	$A_{\parallel}$	$A_{\perp}$
$^a(Au_sCr_i)^0$	3/2	+4,5	+2,6	+10,9	+9,1
$^a(Au_sMn_i)^+$	3/2	+3,9	+2,0	-60,4	-48,1
$^a(Au_sMn_i)^-$	5/2	± 1,1	[-4,0,4,0]	± 41,0	± 38,4
$^b(Au_sFe_i)^0$	1/2	± 15,1	± 9,2	± 3,3	± 5,6

[a] Ref. [1]
[b] Ref. [8]

de contacto de Fermi, nossos valores teóricos podem servir de guia para futuras investigações destes complexos.

Apresentamos na Tabela 2.4 as energias de transição doadoras (0/+) e aceitadoras (-/0) e os potenciais de Mott-Hubbard (U_{exp} e U_{teor}) para os pares Au_sMT_i em Si, com MT=Ti, V, Cr, Mn e Fe. Este potencial foi calculado assumindo-se o valor $E_g = 1,12$ eV para a largura da faixa proibida do Si. Como dissemos anteriormente, utilizamos o processo de Slater de meia ocupação [27] para obtermos as energias de transição doadora (0/+) e aceitadora (-/0) destes pares. O potencial de Mott-Hubbard (U) é definido como a diferença entre estas energias.

Devemos observar que o valor do potencial de Mott-Hubbard, apresentado na Tabela 2.4, para o complexo Au_sTi_i é uma super-estimativa, uma vez que o cálculo da transição doadora envolve como estado final uma configuração eletrônica associada a um orbital com forte caráter 3d do Ti, requerendo, portanto, a inclusão de distorções estruturais para descrever o estado final. Entretanto, para todos os outros complexos os valores obtidos estão em bom acordo com os valores do potencial de Mott-Hubbard experimentais. Além disso, com o valor de U_{teor} para o par Au_sCr_i e a energia de transição doadora medida [12], podemos prever que sua energia de transição aceitadora deverá estar situada ao redor de $E_c - 0,33$ eV.

Esperamos que as predições teóricas apresentadas nas Tabela 2.3 e Tabela 2.4 possam motivar trabalhos futuros para a caracterização destes centros,

Tabela 2.3: Termos de contacto de Fermi nos núcleos de Au^{197}, MT* e Si^{29} para os complexos trigonais de Au_sMT_i em Si, nos estados de carga positivo, neutro e negativo, em unidades de $10^{-4}cm^{-1}$. Os números entre parênteses foram encontrados usando-se os resultados experimentais mostrados na Tabela 2.2, onde $a = 1/3\ A_{\|} + 2/3\ A_{\perp}$. Como alguns resultados experimentais não apresentam os sinais dos valores de $A_{\|}$ ou $A_{\perp}$, calculamos os valores de a assumindo que (sinal $A_{\|}$) = (sinal $A_{\perp}$) e (sinal $A_{\|}$) = -(sinal $A_{\perp}$). (* Ti^{49}, V^{51}, Cr^{53}. Mn^{55}, Fe^{57})

Complexo	Spin	Multipleto	a(Au)	a(MT)	a(Si)
$(Au_sTi_i)^0$	3/2	^4A	+1,7	+21,3	+25,3
$(Au_sTi_i)^-$	2	$^5A_1$	+0,4	+8,1	+36,6
$(Au_sV_i)^+$	3/2	^4A	+4,1	+242,4	+17,4
$(Au_sV_i)^0$	1	$^3A_1$	+2,5	-141,9	+24,4
$(Au_sV_i)^-$	3/2	^4E	+0,8	-149,5	+29,1
$(Au_sCr_i)^+$	1	$^3A_1$	+2,9	+25,8	+22,4
$(Au_sCr_i)^0$	3/2	^4E	+1.3 (+3.2)	+10,8 (+9,7)	+25,1
$(Au_sCr_i)^-$	2	^5A	+2,5	-31,2	-24,2
$(Au_sMn_i)^+$	3/2	^4E	+0,9 (+2,6)	-81.2 (-52,2)	+17,7
$(Au_sMn_i)^0$	2	^5A	+4,2	+101,4	-20,0
$(Au_sMn_i)^-$	5/2	$^6A_1$	-4.2 ([-3,0,3,0])	-62,1 (± 11,9.± 39,3)	+6,4
$(Au_sFe_i)^0$	1/2	^2E	-2,5 (± 1,1.± 11,1)	-5,3 (± 2.6,± 4,8)	+7.7
$(Au_sFe_i)^-$	1	^3A	-3.2	+11,2	+8,2

Tabela 2.4: Valores experimentais das energias de transição doadoras (+/0) e aceitadoras (-/0) e potenciais de Mott-Hubbard (U_{exp} e U_{teor}) para os complexos trigonais de Au_sMT_i em Si. Todos os valores estão dados em unidades de eV e o valor da largura da faixa proibida do Si foi assumido ser $E_g = 1.12$ eV.

	Valores Experimentais			Valores Teóricos
Complexo	Aceitador	Doador	U_{exp}	U_{teor}
Au_sTi_i	-	-	-	< 0,75
Au_sV_i	$E_c - 0.20^a$	$E_v + 0,42^a$	0,50	0,56
Au_sCr_i	-	$E_v + 0,35^a$	-	0,44
Au_sMn_i	$E_c - 0.24^a$	$E_v + 0,57^a$	0,31	0,45
Au_sFe_i	$E_c - 0.354^b$	$E_v + 0,434^b$	0,332	0,42

[a] Ref. [12]
[b] Ref. [11]

premitindo uma descrição mais conclusiva de suas estruturas microscópicas e eletrônicas.

2.4 Conclusões

Os resultados das propriedades eletrônicas dos pares trigonais de Au_sTi_i, Au_sV_i, Au_sCr_i, Au_sMn_i, Au_sFe_i, Au_sCo_i e Au_sNi_i mostram que o modelo iônico usado para descrever a interação entre as duas impurezas do complexo estabilizado não é válida. Contrariamente, encontramos que o modelo microscópico é essencialmente covalente e está associado aos orbitais moleculares das impurezas de Au_s e MT_i e dos átomos de Si do material hospedeiro.

Observamos uma tendência química nas propriedades eletrônicas dos complexos a medida que o átomo de MT é trocado. Como primeira tendência observamos que os orbitais relacionados com os estados 5d do Au são bastante localizados, permanecendo como ressonâncias na metade inferior da faixa de valência, desempenhando um papel indireto na determinação das propriedades elétricas, magnéticas e óticas dos centros. Além disso, ini-

ciando, na série 3d, pelo átomo de Ni intersticial, no par, verificamos que os níveis de energia do tipo *dangling-bond* na faixa proibida, os quais são degenerados neste complexo, desdobram-se, devido ao campo cristalino, ao procedermos na direção de impurezas mais leves, e as distribuições de carga destes níveis de energia começam a apresentar certo caráter 3d do MT. Por outro lado, os estados ressonantes que apresentam forte caráter 3d para o Ni_i, começam a se delocalizar, passando a apresentar uma distribuição de carga mais espalhada nos átomos vizinhos de Si, ao procedermos para as impurezas mais leves na série 3d. Essa tendência é consequência direta do aumento da interação covalente entre os elementos do par, quando procedemos do Ni para o Ti.

Os resultados que mostram o caráter delocalizado dos orbitais mais alto ocupados (do tipo *dangling-bond*) para os pares Au_sCo_i e Au_sNi_i fornecem uma forte evidência de que os centros de Au_sCo_i e Au_sNi_i apresentam características muito semelhantes às do centro isolado de Au_s em Si.

Os cálculos com polarização de spin fornecem uma análise compreensiva da estabilidade dos pares em simetria trigonal. Além do mais, eles mostram que o desdobramento de exchange leva os pares de Au_sTi_i, Au_sV_i, Au_sCr_i e Au_sMn_i para uma configuração de alto spin enquanto que o par de Au_sFe_i para uma configuração de baixo spin. Essas configurações eletrônicas não são resultado de um acoplamento magnético entre os spins das impurezas independentes, mas da população eletrônica dos orbitais moleculares.

Os resultados dos termos hiperfinos de contacto de Fermi, dos spins dos centros e dos potenciais de Mott-Hubbard estão em bom acordo com os resultados existentes de dados experimentais de EPR e DLTS, fornecendo um forte suporte para a análise de estabilidade estrutural e para o modelo covalente sugerido. Apesar de distorções não haverem sido consideradas, podemos dizer que não esperamos que isto afete as características gerais dos resultados, tais como, o modelo covalente e as energias de transição dos sistemas. Esta afirmativa é baseada nas análises de estabilidade estrutural com respeito à distorções do tipo JT e nas concordâncias com as observações experimentais de EPR e DLTS para os pares Au_sV_i, Au_sCr_i, Au_sMn_i, Au_sFe_i e Au_sNi_i, as quais estabelecem uma simetria pontual C_{3v} para estes pares. Podemos acrescentar, também, que os valores encontrados para os termos de contacto de Fermi, os quais deveriam ser os parâmetros mais sensíveis com relação à distorções, estão em bom acordo com os valores experimentais existentes, corroborando nossa afirmativa de que estas distorções devem ser muito pequenas ou ausentes.

Encontramos que as atividades doadoras e aceitadoras dos complexos envolvem estados de impureza delocalizados, com exceção da transição doadora do complexo Au_sTi_i. Estas similaridades entre os complexos e a impureza

isolada de Au nos leva a concluir que o modelo de estado de multicarga é aplicável a quase totalidade dos complexos estudados neste trabalho.

O entendimento do comportamento dos pares relacionados com metais de transição em Si tem progredido rapidamente nos últimos anos e esperamos que nossos resultados possam fornecer suporte para futuras investigações teóricas e experimentais sobre complexos envolvendo metais de transição em Si.

Capítulo 3

Emissão de Luz em Silício Dopado com Érbio

3.1 Introdução

O cristal de silício é o material dominante na tecnologia de dispositivos baseados em materiais semicondutores. Apesar de tecnologimante o cristal de Si ser ótimo para aplicações na área de dispositivos eletrônicos em termos de integração, controle e custo, ele não é utilizado na tecnologia emergente de dispositivos optoeletrônicos. Isso porque o cristal de Si apresenta uma faixa de energia proibida indireta, onde o mínima da faixa de condução (FC) está situado na direção ΓX. A largura de sua faixa proibida é de 1,17 eV à 0K e decresce para 1,125 eV à 300K. Assim, como $\vec{k}(\mathrm{FV}_{max}) \neq \vec{k}(\mathrm{FC}_{min})$, transições entre os extremos das faixas de condução e valência podem ocorrer somente com a mudança simultânea do momento linear do cristal, por absorção ou emissão de um fônon. Este requerimento reduz a razão intrínseca de transições em silício para $\approx 10^2$ s^{-1}, a qual é lenta o suficiente para nunca ser observada. O fato de o cristal de Si apresentar faixa proibida indireta faz com que o tempo de vida de seus portadores seja muito longo quando comparado com os semicondutores de faixa de energia proibida direta. Desse modo, a recombinação dos portadores se dá de modo não radiativo, ou seja, sem emissão de luz. Entretanto, sua faixa de energia proibida indireta apresenta um valor ideal para a operação de dispositivos eletrônicos à temperatura ambiente. Além disso, a existência do SiO_2 torna o processamento dos dispositivos bastante flexível de maneira que se pode alocar 10^8 dispositivos em um único *chip*. Os altos graus de integração alcançados levam à um desempenho de altíssima velocidade para os dispositivos, o qual só é limitado pelo atraso da

propagação de informações na interconexão entre dispositivos. Uma maneira de se abrandar esse *gargalo* na interconexão seria através de uma integração monolítica da microeletrônica de Si com a microfotônica também de Si, ou seja, a construção de circuitos integrados optoeletrônicos baseados somente em Si, aproveitando a extensiva experiência que já se tem sobre fabricação e processamento utilizando-se este material. O sucesso desse empreendimento seria uma grande revolução, abrindo uma porta para transferência de dados de modo muito mais rápido e densidades de integração muito mais altas à baixo custo.

Outra aplicação da microfotônica de Si seriam fontes de luz para a criação de eficientes diodos emissores de luz, lasers e amplificadores óticos para utilização na tecnologia de comunicação ótica, tais como fibras óticas, telas coloridas de monitores e gravação e leitura de discos compactos.

Várias maneiras diferentes têm sido propostas para ultrapassar esta deficiência de emissão de luz em Si. O sonho de se construir dispositivos optoeletrônicos inteiramente baseados em Si, ou de se obter luz de Si, passou a se concretizar com o desenvolvimento da engenharia de materiais, a qual tem sido ativamente aplicada ao Si na tentativa de ultrapassar as limitações de sua faixa proibida indireta. Nessas várias tentativas, o objetivo a ser alcançado baseia-se em diferentes conceitos, a saber: *(1)* aumento da superposição das funções de onda do elétron e do buraco. A obtenção deste requerimento pode ser através de confinamento quântico, onde a emissão de radiação pode ser obtida através do aumento da força de oscilador da transição radiativa criando-se nano-estruturas de Si em laboratório: Si poroso (π-Si), nanocristais de Si, polímeros de Si e poços, fios e pontos quânticos, ou através da engenharia da estrutura de faixas, transformando a faixa proibida do sistema de indireta para direta através do dobramento das faixas de energia (*band folding*): super-redes de SiGe e de Si/Ge_xSi_{1-x} e *(2)* centros de impurezas judiciosamente incorporados no cristal de Si, as quais aumentam a eficiência ótica através do acoplamento em série dos caminhos não radiativos e radiativos: impurezas isoeletrônicas ou transições intra-centro. Tais tentativas podem envolver uma combinação de vários dos conceitos expostos. Uma revisão sobre este assunto pode ser encontrada na referência [45].

Dentre todas as maneiras estudadas de se superar o fato do Si ter faixa proibida indireta, a mais promissora para aplicação em dispositivos é a incorporação de impurezas de Er [46]. As propriedades óticas dos íons de terras raras em sólidos têm sido investigadas em grande detalhe, sendo, geralmente, muito bem entendidas [47, 48]. A emissão ótica do íon de Er^{3+} é de particular interesse para aplicações em dispositivos semicondutores porque ela ocorre em 1,54 μm, região esta de mínima perda na transmissão através de fibras óticas.

3.2 Revisão Experimental e Teórica

Os átomos de terras raras exibem uma grande variedade de propriedades interessantes, sendo uma delas o fato de terem uma camada incompleta de elétrons (4f) embebida no interior do átomo. Por causa deste efeito de blindagem, é esperado. e deveras é realmente observado, que estes elétrons não são muito afetados pela cercania externa do íon. Muitos dos átomos livres de terras raras apresentam uma configuração do tipo $4f^{n+1}6s^2$. Quando eles fazem parte de um material metálico, os três elétrons de valência do átomo livre formam a faixa de condução do material, enquanto nos sais, os mesmo três elétrons de valência são transferidos para os outros í ons do criatal. Em ambos os casos, uma razoável aproximação para descrevê-los é considerar os elementos de terra rara podendo ser descritos como íons trivalentes e apresentando, portanto, uma configuração iônica da forma $4f^n$ (n = 1 até 13. do Ce^{3+} ao Yb^{3+}).

Em materiais iônicos têm sido observados espectros de absorção e fluorescência, com linhas finas e intensas nas regiões da luz visível e do infravermelho, as quais podem ser interpretadas, geralmente, como devidas aos íons de terras raras em seu estado de carga 3+ [47]. Isto porque sabe-se que. para os íons livres. transições de dipolo elétrico intra-4f são estritamente proibidas pela regra de paridade. Portanto, é razoável imaginar que estas transições possam ocorrer quando um íon de terra rara está em um cristal, devido ao fato de estar. neste caso, sujeito à forças as quais eram ausentes quando livres. forças estas advindas das interações com os átomos da vizinhança cristalina. A influência do campo cristalino nos níveis de energia e nas funções de onda reduz a degenerescência dos níveis e modifica as regras de seleção para transições de dipolo elétrico. Portanto, para que apareçam desdobramentos nos níveis de energia devido ao campo cristalino, os estados 4f devem ter algum grau de interação com os átomos vizinhos do cristal.

Os elétrons 4f dos elementos de terra rara exibem um tipo de acoplamento spin-órbita que segue, em geral, a regra de Russell-Saunders (RS). A posição dos sub-níveis eletrônicos dos estados de multipleto fundamentais são conhecidos dos resultados experimentais com sais de terras raras. As estruturas de multipletos podem ser convenientemente comparados com aquelas calculadas com base no acoplamento de RS, arranjando estes para que tenham as mesmas características de desdobramento que aquelas apresentadas pelos dados experimentais. Seguindo o esquema de acoplamento de RS, o íon de Er^{3+} (configuração $4f^{11}$) é representado pelo estado fundamental de multipleto ^4I e pelo primeiro estado excitado ^4F, onde a diferença

em energia entre estes dois estados é da ordem de 2,0 eV. Desde que a configuração do estado fundamental tem L=6 e S=3/2, a interação spin-órbita leva aos possíveis valores de J: 15/2, 13/2, 11/2 e 9/2. Como este íon tem sua camada 4f com mais da metade preenchida, o valor de J=15/2 é o estado spin-orbital mais baixo. Em um campo cristalino tetraédrico fraco, estes estados se desdobram em níveis Stark dados pelas representações irredutíveis não degeneradas (Γ_6 e Γ_7) e duplamente degeneradas (Γ_8) do grupo duplo T_d. O ordenamento destes níveis Stark depende da magnitude do campo cristalino, como mostrado esquematicamente na Figura 3.1.

A representação dos níveis de energia do Er^{3+} na aproximação de campo fraco, na qual J é um bom número quântico, como mostrada na Figura 3.1, é em geral aplicada com sucesso para descrever os níveis de energia das terras raras em materiais iônicos. Esta tem sido a aproximação natural porque o campo cristalino à que o íon está sujeito é normalmente pequeno quando comparado com o acoplamento spin-órbita, e as diferenças nas energias relacionadas com as componentes dos níveis Stark devido ao potencial cristalino eletrostático podem ser tratadas como uma perturbação nos níveis de energia do íon livre [47, 48].

A idéia básica para estudar e entender as propriedades dos elementos de terra rara em semicondutores tais como GaAs, InP e Si passou, realmente, a despertar interesse na década de 80 devido ao seu potencial na área da optoeletrônica para diodos emissores de luz (LEDs - *light-emitting diodes*) e lasers, quando descobriu-se que os espectros de luminescência do Er nesses materiais são estreitos e quase independentes da temperatura e do cristal hospedeiro [49]. Com isso, a expectativa de superar as limitações das propriedades óticas do cristal de Si têm crescido substancialmente.

A impureza de Er em Si tem a importante propriedade tecnológica de exibir luminescência estreita em 1,54 μm ($\approx$ 0,80 eV), a qual está muito próxima do valor onde existem perdas mínimas nas transmissões em cabos de fibras óticas. Ela pode ser excitada oticamente e eletronicamente [50-52]. A luminescência em 1,54 μm é interpretada como o resultado de transições 4f internas e tem sido assinalada como transições do primeiro estado spin-orbital excitado $^4\mathbf{I}_{13/2}$ para o estado spin-orbital fundamental $^4\mathbf{I}_{15/2}$ do Er^{3+} ($4f^{11}$), os quais são fracamente desdobrados pelo campo cristalino ($\approx$ 0,1 eV).

Esta tendência de a impureza de Er se comportar como se fosse um íon livre tem simplificado enormemente interpretações teóricas. Entretanto, é fato que as experiências podem "*ver*" os efeitos da vizinhança. Estas observações sugerem que cálculos mais precisos são necessários para interpretar os espectros óticos e os desdobramentos do campo cristalino, os quais dependem de uma forma precisa de descrever o comportamento dos orbitais 4f.

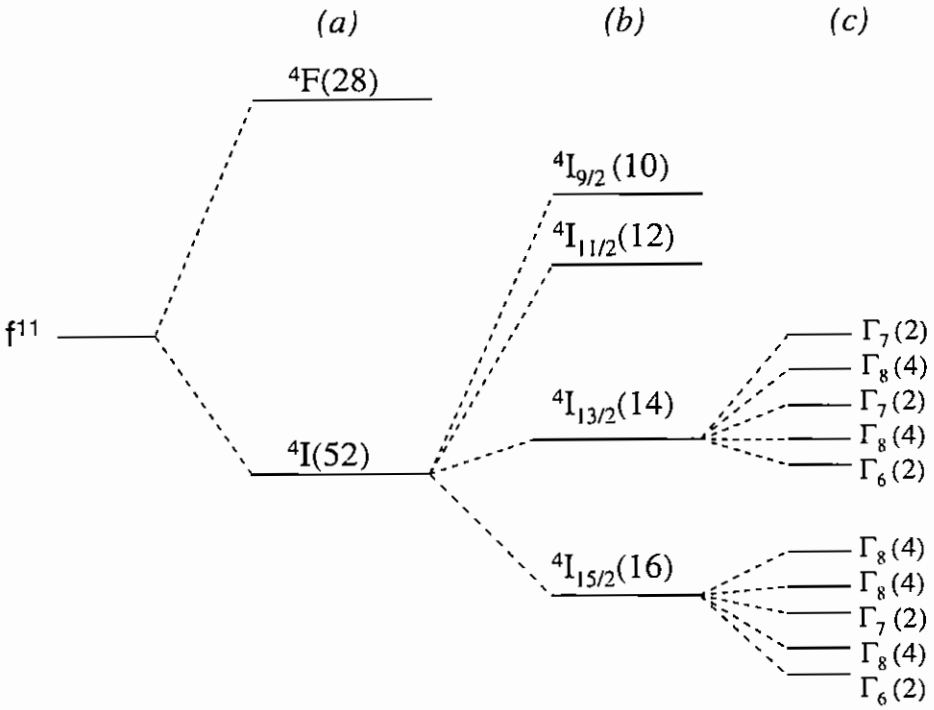

Figura 3.1: Desdobramento da configuração eletrônica f^{11} devido à: (a) interação elétron- elétron; (b) interação spin-órbita; (c) campo cristalino T_d. A magnitude das interações são supostas decrescer de (a) para (c). Os números entre parênteses indicam as degenerescências dos níveis de energia. O ordenamento dos níveis Stark em (c) depende da magnitude do campo cristalino, mas as classificações das simetrias permanecem inalteradas já que estão relacionadas ao grupo T_d.

A natureza química das impurezas de Er em Si permanece controversa. De fato, não se sabe ainda, com certeza, seus posicionamentos na rede cristalina e nem seus estados de oxidação. Além disso, não está ainda muito claro se o Er existe como uma impureza isolada ou se forma complexos com outras impurezas e/ou defeitos. A co-implantação de O, C, N e F aumenta a eficiência da luminescência em 1.54 μm do Er em Si [52-55]. A origen deste aumento da intensidade da luminescência pela co-implantação de ligantes, os quais são átomos que apresentam valores altos de eletronegatividade, não está muito clara, mas parece que sua presença aumenta a concentração dos centros de Er óticamente ativos. Sabe-se que amostras de Si crescidas pelo método float-zoned (FZ) apresentam uma concentração de oxigênio que é duas ordens de grandeza menor do que em amostras crescidas pelo método Czochralski (Cz). Comparando amostras de Si dopadas com Er crescidas pelos dois métodos e recozidas em condições equivalentes, foi demonstrado que as intensidades das linhas de luminescência, para temperaturas de recozimento altas, no material FZ é da ordem de 100 vezes menor que no material Cz. A diferença nas intensidades foi explicada pela grande concentração de oxigênio nas amostras Cz. Além disso, foi verificado que em amostras de Si crescidas pelo método Cz e recozidas de modo a fornecer a maior intensidade, a co-implantação com O, N, F, ou C aumenta a intensidade da luminescência, em 1.54 μm do Er, por um fator de até 10 vezes [52-56]. Tem sido proposto que o papel destes ligantes poderia ser a captura de elétrons do centro de Er, ajudando a aumentar a concentração de centros no estado de oxidação 3+, que são os centros oticamente ativos. Outra possibilidade é que os ligantes seriam necessários para modificar a estrutura configuracional ao redor do Er, modificando deste modo as regras de seleção de dipolo elétrico. Ou ainda, modificariam os estados eletrônicos do centro, situados na faixa proibida do Si, fornecendo novos mecanismos para transferência de energia. Recentemente, foi proposto que o papel dos co-dopantes na luminescência do Er em Si não estaria relacionado com as mudanças nas probabilidades de transição, mas blindar o Er do resto do cristal e aumentar, deste modo, a avaliabilidade de caminhos radiativos para a relaxação da camada f [57].

Em amostras de Si-Cz e Si-FZ, medidas de *extended x-ray absorption fine structure* (EXAFS) indicaram que existem duas possíveis estruturas para os centros relacionados com o Er [58]. Por comparação da estrutura local ao redor da impureza de Er com os cristais de $ErSi_2$ e Er_2O_3 foi proposto que os centros oticamente ativos, em Si-Cz, estariam relacionados com o Er rodeado por 6 primeiros vizinhos de oxigênio em uma simetria quase octaédrica, e em Si-Fz, a estrutura local do centro estaria associada com o Er rodeado por 12 átomos de Si primeiros vizinhos, sendo oticamente inativo. Experiências de PL [59] e de EPR [60, 61] efetuadas em amostras de Si-Cz, Si-FZ e SiO_2,

dopadas com Er, parecem concordar com a idéia de que em material crescido pelo método Cz a impureza de Er está rodeada por átomos de oxigênio como primeiros vizinhos.

De observações experimentais de PL e DLTS tem sido proposto que os centros oticamente ativos em materiais crescidos pelos métodos Cz e FZ apresentam diferentes estruturas microscópicas [62, 63]. Centros isolados de Er intersticiais tetraédricos dominariam a emissão de luz em materiais crescidos pelo método FZ, enquanto complexos envolvendo Er e O, com simetrias axiais, aparecem em Si-Cz e são responsáveis pelos espectros de PL mais intensos. Foi proposto, também, que centros de Er associados a defeitos induzidos pelo processo de implantação devem estar relacionados com os espectros na região da luz visível em ambos materiais.

Recentemente, o posicionamento das impurezas de Er em Si-Fz foram investigadas através da técnica de *emission channeling*, fornecendo evidências diretas de que a impureza isolada de Er é estável em sítios intersticiais tetraédricos, apesar de não ter sido demonstrado que estes centros estão relacionados com aqueles oticamente ativos [64]. Estas conclusões estão em contraste com resultados de *Rutherford backscattering channeling* (RBS) os quais sugerem os sítios substitucional ou intersticial hexagonal para a impureza de Er em Si [65, 66].

Apesar de uma enorme variedade de trabalhos experimentais que têm sido elaborados para entender as propriedades físicas dos centros de Er em Si, tais como os processos de tranferência de energia (excitação e desexcitação radiativa e não radiativa), o processamento na fabricação de dispositivos, a alta qualidade de crescimento de filmes, o aumento da eficiência da luz emitida devido aos ligantes, nos vários processos e nas propriedades elétricas [59-79], um grande número de respostas chave ainda necessitam ser obtidas através de mais estudos das propriedades destes centros. Uma das principais questões a ser respondida é o sítio da rede onde o Er se posiciona depois de ter sido incorporado em Si e a outra é o papel dos ligantes na atividade ótica dos centros. O entendimento destas duas questões pode ser utilizada para reduzir a densidade de defeitos nos processos de implante e crescimento das amostras de Si dopadas com Er, as quais teriam uma alta qualidade para a fabricação de dispositivos optoeletrônicos.

Teoricamente, a tendência de a impureza de Er se comportar como se fosse um íon livre tem simplificado enormemente as interpretações. Entretanto, é fato que as experiências podem "*ver*" os efeitos da vizinhança. Estas observações sugerem que cálculos mais precisos são necessários para interpretar os espectros óticos e os desdobramentos do campo cristalino, os quais dependem de uma forma precisa de descrever o comportamento dos orbitais 4f.

O tratamento teórico da interação da impureza de Er com a cercania covalente do Si parece ser mais complicado do que o de impurezas tipo d. Um importante ponto nestas simulações é entender o estado de oxidação +3 do Er: porque quando o Er é incorporado em um material semicondutor, com características covalentes, ele *"prefere"* se estabilizar na configuração iônica $4f^{11}$? Além disso, como a largura da linha de luminescência do Er é dependente da natureza do material hospedeiro, parece que a vizinhança covalente tem um papel efetivo na determinação das propriedades óticas dos centros. Uma descrição compreensível de impurezas de terras raras em semicondutores é ainda um desafio.

Apesar de existirem muitos trabalhos experimentais sobre centros relacionados com Er em Si, existem muito poucos trabalhos teóricos sobre a estrutura eletrônica destes centros. Isto se deve, em parte, devido à complexidade do problema em se saber como tratar os orbitais 4f do Er, já que não existe uma maneira simples de se descrever o potencial cristalino de um material covalente e utilizá-lo como uma perturbação nos níveis atômicos do Er, e, em parte, devido à falta de observações experimentais diretas definitivas da estrutura microscópica dos centros.

Como as propriedades físicas de impurezas em materiais covalentes são determinadas pela natureza da interação entre esta e a sua vizinhança, estudos teóricos deste porte são muito complexos para serem tratados exatamente. Como, em geral, o problema é solucionado transformando-se as equações eletrônicas de muitos corpos em equações acopladas de partícula única, o estudo dos orbitais 4f da impureza de Er, dentro deste formalismo, não é capaz de descrever os níveis eletrônicos dentro do esquema do acoplamento spin-orbita de RS.

O primeiro estudo da estrutura eletrônica da impureza isolada substitucional de Er em Si foi efetuado usando-se um esquema autoconsistente dentro da formulação de função de Green *tight-binding* [80]. Para se solucionar o problema, assumiu-se que a camada 4f do Er poderia ser mantida como um caroço congelado, ignorando-se, portanto, a superposição entre as funções de onda dos orbitais 4f do Er e dos orbitais s e p dos átomos do cristal. Desse modo, os desdobramentos nos níveis de energia 4f da impureza, devido ao campo cristalino, não são descritos, apesar de serem observados experimentalmente. Esta hipótese foi a maneira mais simples encontrada para a simulação de uma impureza com caráter atômico bastante localizado. Utilizando-se a aproximação de manter os orbitais 4f no caroço congelado, os únicos orbitais considerados como orbitais de valência foram os orbitais 5d, os quais são os responsáveis pelo acoplamento entre a impureza e o cristal. Portanto, a única diferença entre a descrição de uma impureza de terra rara e um metal de transição 3d é que a população eletrônica, no

caso das impurezas de terra rara, é determinada pela população eletrônica dos orbitais 4f mantidos no caroço congelado. Descartando os orbitais 4f e 6s da matriz *tight-binding*, o problema a ser resolvido ficou muito parecido com aquele de impurezas de metais de transição 3d, os quais não necessitam de correções relativísticas para ser resolvido. Os resultados da estrutura eletrônica da impureza substitucional de Er em Si não apresenta nenhum nível de energia na faixa proibida do material e apresenta estados derivados dos orbitais 5d na faixa de condução. Encontrou-se também que a energia de transição eletrônica (+3/+4) dos estados 4f do caroço se posicionam na faixa de condução enquanto que a transição (+2/+3) é ressonante na faixa de valência, implicando que a impureza substitucional de Er em Si deva apresentar estado de oxidação +3.

Outra simulação teórica, usando uma super-célula de 32 átomos de Si e o formalismo do pseudopotencial, foi elaborada para calcular a energia total da impureza isolada de Er em vários sítios da rede para encontrar entre eles a configuração de mais baixa energia [81]. Neste caso, os eleétrons 4f foram tratados, também, como pertencentes a um caroço congelado. Foi encontrado que a impureza isolada de Er apresenta a menor energia na configuração intersticial tetraédrica e no estado de carga 3+. Utilizando as densidades de carga de valência, os estados derivados do Er foram identificados. Nesta simulação, encontrou-se um orbital de simetria t_2, relacionado com o orbital 5d do Er, na faixa proibida, em $E_c - 0.2$ eV. A principal conclusão destes cálculos é que a impureza isolada de Er em Si é mais estável no sítio intersticial tetraédrico no estado de carga +3 e, nesta configuração, introduz um nível de energia na faixa proibida que está relacionado com o estado 5d do Er. Este comportamento foi também observado em cálculos *tight-binding* para a impureza isolada de Er intersticial tetraédrico [82]. Entretanto, estas simulações não podem explicar o desdobramento devido ao campo cristalino nos orbitais 4f, observado experimentalmente, uma vez que foi assumido que os estados 4f poderiam ser tratados como congelados dentro do caroço atômico, não podendo, portanto, ser influenciados pelo campo cristalino.

Neste trabalho apresentamos resultados da estrutura eletrônica de impurezas relacionadas com Er em Si tratanto os orbitais 4f fora do caroço congelado.

3.3 Modelo Teórico

Neste capítulo apresentamos, pela primeira vez, simulações computacionais de impurezas relacionadas com o Er em Si assumindo os estados 4f

como orbitais de valência, os quais complementam estudos feitos previamente [46, 83, 84]. Com esta aproximação somos capazes de discutir os efeitos covalentes do campo cristalino nos orbitais da impureza de Er, diferentemente dos cálculos anteriores os quais assumiram, *a priori*, os orbitais 4f congelados. A avaliação da magnitude dos efeitos covalentes do campo cristalino são importantes para entender as transições intra-f, ou seja, os desdobramentos do campo cristalino nas terras raras [47, 48]. Além disso, nesta aproximação a direcionalidade e a hibridização dos orbitais responsáveis pela ligação com os átomos vizinhos do cristal hospedeiro ficam evidentes, nos dando uma indicação do papel desempenhado pela superposição das funções de onda da impureza e de seus vizinhos na rede cristalina, mostrando porque as regras de seleção por dipolo são quebradas, permitindo as transições intra-f.

Os cálculos que serão apresentados nas próximas seções foram efetuados dentro do formalismo de aglomerado molecular usando o método do espalhamento múltiplo [26, 27], o qual tem sido utilizado com sucesso para descrever impurezas em semicondutores [21-24,33,34] como mostramos no Capítulo 2 desta monografia. O potencial autoconsistente é obtido utilizando-se a teoria do funcional da densidade local de acordo com a aproximação de Hedin-Lundqvist para a energia de exchange [30]. As ligações flutuantes situadas na superfície do aglomerado foram saturados por átomos de hidrogênio. Adotamos o critério não empírico de Norman para escolher o valor dos raios das esferas atômicas [85]. Todos os elétrons são incluídos nos ciclos de autoconsistência. Os espectros de energia dos aglomerados foram obtidos ocupando os níveis em ordem crescente de energia.

O conjunto de base para a expansão das funções de onda inclui valores até $\ell = 5$ para a região externa do aglomerado, até $\ell = 3$ para o átomo de Er, até $\ell = 1$ para os átomos hospedeiros de Si e até $\ell = 0$ para os átomos de hidrogênio saturadores. Uma vez que o método utilizado, associado ao modelo *muffin-tin* de potencial, não permite a inclusão de relaxações e distorções da rede, estas não foram consideradas. Utilizamos a aproximação escalar-relativística para obter a estrutura eletrônica dos aglomerados, pois ela é importante para descrever o caroço do Er. Como dissemos anteriormente, neste tipo de aproximação as funções radiais dentro de cada esfera atômica satisfaz uma equação de Dirac média que inclui correções de Darwin e de massa-velocidade [35, 36]. Os diferentes estados de carga dos centros foram simulados transferindo-se elétrons entre os estados mais alto ocupados dos espectros de energia e a esfera de Watson, assegurando assim a neutralidade de carga do aglomerado. A esfera de Watson é feita coincidente com a esfera externa do aglomerado molecular, a qual é uma esfera que rodeia o aglomerado e toca a superfície das esferas atômicas mais externas.

Estudamos os centros isolados de Er substitucional e intersticial em Si.

assim como alguns centros complexos envolvendo Er e O, assumindo algumas configurações estruturais, para tentarmos entender o papel desempenhado por estes ligantes. Todos os centros apresentam simetria pontual tetraédrica. De acordo com esta simetria, os estados f do grupo da esfera, na região central do aglomerado, são reduzidos em $t_1 + t_2 + a_1$.

Como a teoria utilizada não inclui acoplameto spin-órbita, não podemos obter as energias de transição entre os níveis Stark para compará-las com as observações experimentais. Na verdade, a análise dos resultados experimentais é feita dentro da hipótese de que o campo cristalino é fraco e o que se está medindo são os estados spin-orbitais atômicos do Er, descritos dentro do esquema de RS, perturbados pelo campo cristalino. Por outro lado, nossas simulações, de modo totalmente contrário, assumem que o campo cristalino é mais forte que o acoplamento spin-órbita e é o responsável pela quebra de paridade nas regras de seleção. Desse modo, antes de analisarmos e discutirmos nossos resultados, devemos nos basear nas fortes evidências experimentais sobre o caráter altamente atômico da impureza de Er em Si e no estado de carga assumido nas análises destes dados, para obtermos respostas satisfatórias. Assim, antes de apresentarmos os resultados, gostaríamos de estabelecer quais serão as hipóteses que estamos assumindo para obter conclusões realistas de nossos resultados. As discussões que seguem assumem que:

i) Os orbitais derivados dos estados 4f do Er devem apresentar caráter do tipo atômico, ou seja, devem ser bastante localizados, e apresentar uma configuração eletrônica efetiva $4f^{11}$, onde o desdobramento do campo cristalino por eles apresentado (Δ_{CF}) deve ser da ordem de 0.1-0.2 eV, portanto um pouco maior que o valor obtido quando só são consideradas interações entre cargas pontuais, já que no presente trabalho as dispersões nos níveis de energia levam em conta a repulsão entre os estados de mesma representação irredutível, originados dos átomos de Si do cristal hospedeiro e das impurezas;

ii) Na análise da estabilidade dos centros, tomaremos como base a localização dos níveis de energia. Se os níveis de energia associados à orbitais derivados dos estados 4f têm um caráter localizado, o centro é considerado estável, não interessando a posição deste em relação aos extremos das faixas de energia do Si. Por outro lado, se estes estados são delocalizados, o centro é considerado instável, consistentemente com a hipótese *i)* e também com o teorema Jahn-Teller;

iii) Nossas análises não devem mudar, qualitativamente, em relação à cálculos totalmente relativísticos. Esta suposição é perfeitamente razoável desde que os orbitais 4f do Er são tratados como orbitais de valência e foi demonstrado que correções escalar-relativísticas levam à resultados equiva-

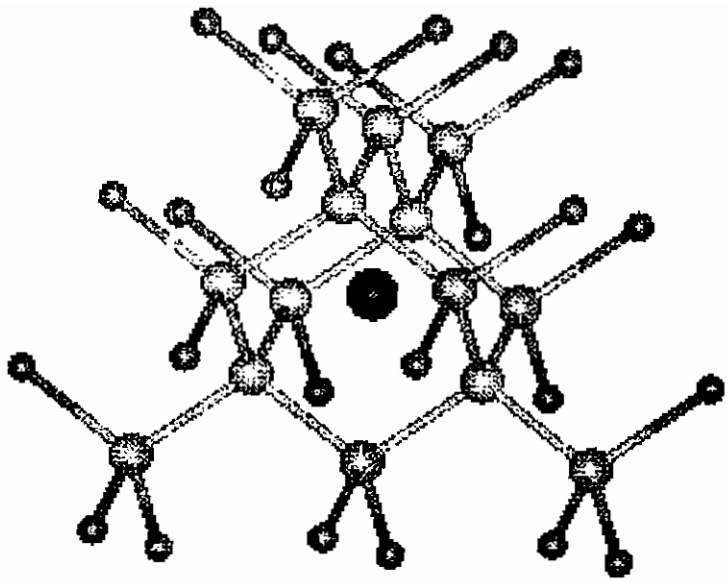

Figura 3.2: Representação esquemática do aglomerado $Er_iSi_{14}H_{24}$ utilizado na simulação da estrutura eletrônica da impureza isolada intersticial tetraédrica de Er em Si, centrado em um sítio intersticial tetraédrico, onde é colocada a impureza.

lentes quando comparados com esquemas totalmente relativísticos para estados de valência [86, 87].

3.4 Estrutura Eletrônica de Impurezas Isoladas de Érbio em Silício

3.4.1 Érbio Intersticial Tetraédrico em Silício

A impureza isolada intersticial tetraédrica de Er em Si (Er_i) foi simulada por um aglomerado molecular de 39 átomos, denominado $Er_iSi_{14}H_{24}$, o qual compreende 3 camadas de átomos de Si vizinhos ao Er_i central e 24 átomos de hidrogênio saturadores, mostrado esquematicamente na Figura 3.2.

Como estamos utilizando o modelo do aglomerado molecular, adotamos inicialmente um aglomerado de 38 átomos, centrado em um interstício tetraédrico, rotulado por $Si_{14}H_{24}$ para definirmos a estrutura eletrônica do

aglomerado perfeito, que simula o cristal, definindo, portanto, os orbitais moleculares associados aos níveis de energia ocupados e desocupados. Com isso definimos a faixa de valência do aglomerado, assim como sua faixa proibida, que é adotada como sendo a região de energia entre o orbital molecular mais alto ocupado e o orbital molecular mais baixo desocupado. Os valores de 1.6 eV e 10.7 eV foram obtidos para as larguras das faixas proibida e de valência, respectivamente, os quais estão em bom acordo com valores experimentais. As simetrias dos níveis de energia dos orbitais moleculares ocupados, no resultado autoconsistente da estrutura eletrônica do aglomerado perfeito, estão de acordo com a previsão de teoria de grupos.

O espectro de energias autoconsistente da estrutura eletrônica do aglomerado $Er_iSi_{14}H_{24}$ está mostrado na Figura 3.3. De modo a caracterizar melhor os níveis da impureza, selecionamos, do espectro completo, alguns níveis de energia ressonantes e os relacionados com os orbitais 4f do Er. Os orbitais moleculares estão classificados de acordo com as representações irredutíveis do grupo T_d. As ocupações dos níveis estão apresentadas entre colchetes e a configuração eletrônica efetiva, dentro da esfera de Er, para cada nível de energia está mostrada entre parênteses.

A primeira característica importante que emerge dos resultados é que os estados derivados dos orbitais 4f do Er se posicionam ao redor do fundo da faixa de condução e são níveis bastante localizados, apresentando uma configuração eletrônica efetiva dada por $4f^{12,08}$ e um desdobramento devido ao campo cristalino (Δ_{CF}) de 0.43 eV. Desse modo, mostramos que o tratamento dos orbitais 4f como estados de valência podem manter suas características atômicas.

O posicionamento energético dos estados relacionados com os orbitais 4f do Er pode ser entendido pela análise das ressonâncias mostradas na Figura 3.3. Estes níveis de energia descrevem uma fraca interação covalente entre os estados de valência do Si e a impureza. Por exemplo, o nível de energia $3t_2$ tem contribuições na esfera de Er_i as quais estão relacionadas com seus orbitais 4f, 5d e 6p. Estas contribuições estão relacionadas com os orbitais 5d e 6p para o nível de energia $2t_2$, com os orbitais 4f e 6s para o nível de energia $3a_1$ e com o orbital 5d para o nível de energia $1e$. Adicionando-se todas essas contribuições dentro da esfera de Er_i, para todos os estados de valência, obtemos a configuração eletrônica efetiva $4f^{0,31}6s^{0,19}5d^{1.09}6p^{0.68}$, a qual representa um número total de 2,27 elétrons, na faixa de valência do cristal, dentro da esfera de Er_i. Deste resultado fica claro que além dos orbitais de valência 4f e 6s do átomo de Er, os orbitais atômicos excitados 5d e 6p desempenham um papel importante na descrição das interações da impureza de Er_i e os átomos de Si do cristal. Isto porque a mistura dos estados 6s, 6p, 5d e 4f do Er, nos orbitais moleculares ressonantes na faixa

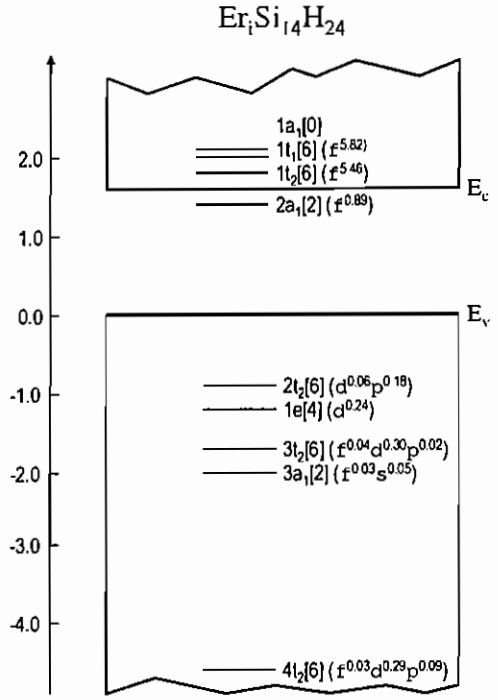

Figura 3.3: Espectro de energia autoconsistente para o aglomerado $Er_iSi_{14}H_{24}$ o qual simula a estrutura eletrônica da impureza isolada intersticial tetraédrica de Er em Si. Os extremos das faixas estão definidos de acordo com o espectro de energia do aglomerado $Si_{14}H_{24}$ o qual simula o cristal perfeito de Si. A figura mostra somente os níveis de energia relacionados com os orbitais 4f do Er situados nas faixas proibida e de condução do material, assim como algumas ressonâncias na faixa de valência que estão associadas à hibridização dos orbitais atômicos do átomo de Er. Os números entre parênteses indicam a configuração atômica efetiva destes orbitais, dentro da esfera atômica de Er. Os números entre colchetes indicam as ocupações dos níveis de energia. E_v representa a energia do topo da faixa de valência e E_c representa a energia do fundo da faixa de condução.

de valência, podem ser descritas como um processo de hibridização nos estados atômicos para efetuar algum tipo de ligação covalente com os átomos hospedeiros.

Apesar de os resultados da estrutura eletrônica para o aglomerado neutro apresentar configuração de camada fechada, nós sugerimos que este centro não é estável. Isto porque ele não apresenta a configuração $4f^{11}$ desejada e o valor do Δ_{CF} é maior do que esperado, em oposição à hipótese *i*) apresentada na seção anterior. Resolvemos, então simular estados de carga positivos para os centros. Isto foi efetuado removendo-se elétrons do nível de energia mais alto ocupado, neste caso o orbital $1t_1$. Os resultados da estrutura eletrônica dos três estados de carga simulados, assim como para o aglomerado neutro, estão apresentados na Figura 3.4.

Para os três estados de carga positivos simulados, os orbitais que se posicionavam ao redor do fundo da faixa de condução, para o centro neutro, se deslocam na diração de energias mais baixas e, em nenhum caso, aparecem níveis de energia ocupados na faixa de condução. Quando um elétron é retirado do nível $1t_1$, simulando o centro positivo, o orbital $1a_1$ passa a apresentar caráter delocalizado. Desse modo, o valor do Δ_{CF} nos orbitais 4f pode ser obtido considerando-se somente os outros três estados na faixa proibida ($1t_1$, $1t_2$ e $2a_1$) para o estado de carga +, e os quatro estados ($1t_1$, $1t_2$, $2a_1$ e $2t_1$) para os estados de carga +2 e +3. Podemos notar que existe uma maior interação entre o Er_i e os átomos hospedeiros de Si a medida que elétrons são removidos do aglomerado, sendo mais acentuada para os estados de carga +2 e +3, onde mais um orbital com simetria t_1 aparece na faixa proibida. Além disso, podemos notar que a medida que o estado de carga dos aglomerados aumenta, o número total de elétrons na faixa de valência do cristal, dentro da esfera de Er_i, cresce e o número total de elétrons nos orbitais 4f da faixa proibida decresce, assim como o valor do Δ_{CF}, o qual mantém-se praticamente constante quando passamos do estado de carga +2 para o +3. A Tabela 3.1 resume os resultados destas tendências, onde apresentamos a configuração eletrônica efetiva (CEE) total e a CEE dos estados ressonantes na faixa de valência, na impureza de Er_i, para o aglomerado $Er_iSi_{14}H_{24}$ em diferentes estados de carga, assim como o número de elétrons 4f (N) nos níveis de energia posicionados na faixa proibida e os valores do Δ_{CF}. Apesar de os resultados mostrarem que N decresce quando elétrons são removidos do orbital mais alto populado ($1t_1$), o qual é um estado com caráter puramente 4f, a carga total dentro da esfera de Er_i não decresce na mesma razão, mostrando que o papel dos efeitos covalentes devem ser importantes na descrição deste centro.

Dentre os resultados obtidos para a estrutura eletrônica do centro isolado de E_i apresentados na Figura 3.4 e Tabela 3.1, o aglomerado $(Er_iSi_{14}H_{24})^{3+}$ a-

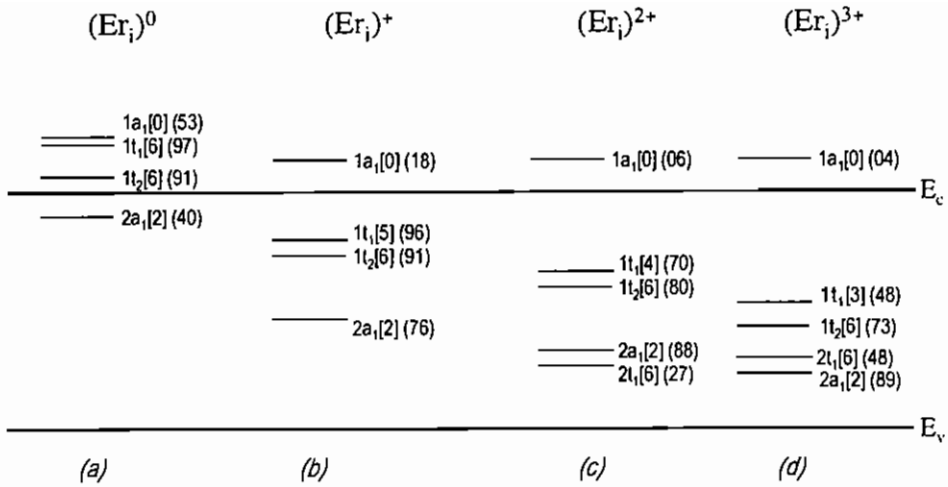

Figura 3.4: Níveis de energia localizados nas faixas proibida e de condução para os diferentes estados de carga do aglomerado $Er_iSi_{14}H_{24}$: (*a*) estado de carga neutro, como mostrado na Figura 3.3; (*b*) estado de carga positivo; (*c*) estado de carga duplamente positivo; (*d*) estado de carga triplamente positivo. Os números entre parênteses indicam a porcentagem de carga (normalizada à um elétron) do orbital 4f, dentro da esfera de Er_i. A ocupação dos níveis de energia está indicada entre colchetes. Os níveis de energia estão rotulados de acordo com a Figura 3.3. E_v representa a energia do topo da faixa de valência e E_c representa a energia do fundo da faixa de condução.

Tabela 3.1: Configuração eletrônica efetiva (CEE) total e dos estados ressonantes na faixa de valência (FV), na impureza de Er_i, para o aglomerado $Er_iSi_{14}H_{24}$ em diferentes estados de carga. N é o número de elétrons nos níveis de energia derivados puramente dos estados atômicos 4f do Er e Δ_{CF} é o desdobramento devido ao campo cristalino nestes orbitais, em unidades de eV.

Aglomerado	CEE total do Er_i	CEE na FV do Er_i	N	Δ_{CF}
$Er_iSi_{14}H_{24}$	$4f^{12,39}6s^{0,19}5d^{1,09}6p^{0,68}$	$4f^{0,31}6s^{0,19}5d^{1,09}6p^{0,68}$	12,08	0,43
$(Er_iSi_{14}H_{24})^{+}$	$4f^{12,39}6s^{0,24}5d^{1,15}6p^{0,71}$	$4f^{0,61}6s^{0,24}5d^{1,15}6p^{0,71}$	11,78	0,23
$(Er_iSi_{14}H_{24})^{2+}$	$4f^{12,32}6s^{0.16}5d^{1,15}6p^{0,64}$	$4f^{0,86}6s^{0,16}5d^{1,15}6p^{0,64}$	11,46	0,17
$(Er_iSi_{14}H_{24})^{3+}$	$4f^{12,15}6s^{0,18}5d^{1.42}6p^{0,65}$	$4f^{1,02}6s^{0,18}5d^{1,42}6p^{0,65}$	11,13	0,18

presenta uma configuração eletrônica efetiva para os estados situados na faixa proibida muito próxima da configuração eletrônica $4f^{11}$ e o valor do $\Delta_{CF} = 0{,}18\ eV$ está dentro do valor esperado, ambas observações compatíveis com a hipótese *i*) assumida na seção 3.3. Este aglomerado apresenta como estado mais alto ocupado o orbital t_1, com 3 elétrons, sendo estável com respeito à distorções JT, compatível com a hipótese *ii*) assumida na seção 3.3. Por outro lado, os aglomerados em estado de carga + e +2 apresentam uma configuração eletrônica de camada aberta e, provavelmente, estes centros devem apresentar distorções JT, as quais não investigamos. Entretanto, é claro que em uma simetria mais baixa do que T_d o estado de carga +2, pelas características gerais apresentadas na Tabela 3.1, poderia ser um modelo microscópico para explicar o centro isolado de Er em Si. Contudo, nessa simetria mais baixa, os níveis de energia posicionados na faixa proibida apresentariam mais desdobramentos devido ao campo cristalino e o espectro de luminescência do sistema Si:Er em amostras FZ, neste caso, apresentaria um número de picos maior do que tem sido observado.

Em conclusão, encontramos que, entre os estados de carga simulados, o centro isolado de $(Er_i)^{+3}$ é o mais estável em simetria T_d, em concordância com os resultados de *emission channeling* [64] e com os cálculos de Neddles *et al.* utilizando o formalismo de super-célula e pseudopotencial [81]. Entretanto, como tratamos os elétrons da camada 4f da impureza isolada de Er_i

como elétrons de valência, em oposição à idéia de mantê-los no caroço congelado, estes se posicionam na faixa proibida do Si, em discordância com os resultados utilizando pseudopotenciais, os quais apresentam que o estado de energia situado na faixa proibida do material está relacionado com os estados 5d do Er.

Simulamos a estrutura eletrônica do aglomerado $Er_iSi_{14}H_{24}$ mantendo a camada $4f^{11}$ como caroço. Os resultados mostram que os orbitais 4f aparecem como estados ressonantes na metade inferior da faixa de valência do material, naturalmente com o Δ_{CF} identicamente nulo. A interação covalente entre a impureza de Er_i e o cristal aparece em orbitais ressonantes na faixa de valência com caráter dos orbitais atômicos 5d, 6p e 6s da impureza. A diferença, no caso de mantermos os estados 4f no caroço, é que não permitimos que eles participem da hibridização. Portanto, o processo de hibridização é também observado nesta simulação, indicando que as interações entre impureza e material hospedeiro levam à uma hibridização dos estados ocupados e vazios da impureza, não importando se os estados 4f são tratados como valência ou caroço. Esta verificação mostra que não se podem descartar os estados 6s e 6p do Er, mantendo somente o orbital 5d como valência, como feito nas outras simulações teóricas [80, 81, 82], para descrever a estrutura eletrônica de impurezas de terras raras em materiais semicondutores. Na região da faixa proibida, encontramos um nível de energia a_1 totalmente ocupado, com caráter delocalizado, e o nível mais alto se posiciona no fundo da faixa de condução, ocupado com um elétron, e tem representação irredutível t_2. Este orbital não tem caráter de impureza e indica que o centro é um doador, podendo ser estável em simetria T_d no estado de carga positivo. Este resultado esá em contradição com aqueles descritos anteriormente para a impureza isolada de Er intersticial tetraédrico em Si, os quais obtiveram um estado t_2, na faixa proibida do cristal, relacionado com os orbitais 5d do Er [81, 82].

Como dissemos, o espectro de PL para o sistema Si:Er em material crescido pelo método FZ tem uma eficiência baixa e é geralmente associado a um centro isolado de Er. Estamos propondo, baseados em nossos resultados, com o tratamento dos orbitais 4f da impureza como orbitais de valência, e nas análises de estabilidade, que a estrutura microscópica deste centro poderia ser a impureza isolada de Er posicionada em um sítio intersticial tetraédrico da rede, em estado de carga +3, pois de acordo com nossos resultados da estrutura eletrônica deste centro, simulada pelo aglomerado $(Er_iSi_{14}H_{24})^{+3}$, ele apresenta configuração eletrônica efetiva $4f^{11}$ na faixa proibida do cristal, um valor para o Δ_{CF} muito próximo do esperado para um centro atomicamente localizado (0.1-0.2 eV) e é estável em simetria T_d. Entretanto, para que ele seja estável nessa simetria, é necessário que exista um certo mecanismo de

ionização para que elétrons sejam removidos dos estados relacionados ao orbital 4f da impureza, que estão situados na faixa proibida do Si. Como estes elétrons estão fortemente ligados à impureza, este mecanismo não acontece facilmente, explicando a razão da baixa eficiência dos espectros de PL nos sistemas Si:Er. Desse modo, o centro $(Er_i)^{+3}$ é um forte candidato a ser a estrutura configuracional microscópica dos centros óticamente ativos observados experimentalmente por PL e PLE em Si crescido pelo método FZ.

3.4.2 Érbio Substitucional em Silício

A impureza substitucional isolada de Er em Si foi simulada por um aglomerado contendo 71 átomos, rotulado por $Er_sSi_{34}H_{36}$. O átomo central de Si do aglomerado perfeito foi substituído pelo átomo de Er, o qual está rodeado por 34 átomos de Si (quatro primeiras camadas de vizinhos) e por 36 átomos de hidrogênio saturadores. Apresentamos na Figura 3.5 uma representação esquemática deste aglomerado.

A estrutura eletrônica do aglomerado perfeito $Si_{35}H_{36}$, o qual simula o cristal de silício, apresenta o valor de 1,2 eV para a largura da faixa proibida e o valor 13,5 eV para a largura da faixa de valência, valores estes que estão em bom acordo com valores experimentais. As simetrias dos níveis de energia dos orbitais moleculares ocupados, no resultado autoconsistente da estrutura eletrônica do aglomerado perfeito, estão de acordo com a previsão de teoria de grupos.

Os resultados para o espectro de energias autoconsistente da estrutura eletrônica do aglomerado $Er_sSi_{34}H_{36}$ está mostrado na Figura 3.6. De modo a caracterizar melhor os níveis da impureza, selecionamos, do espectro completo, alguns níveis de energia ressonantes e os relacionados com os orbitais 4f do Er. Os orbitais moleculares estão classificados de acordo com as representações irredutíveis do grupo T_d. As ocupações dos níveis estão apresentadas entre colchetes e a porcentagem de carga, normalizada à um elétron, dentro da esfera de Er_s, para cada nível de energia, está mostrada entre parênteses. Mostramos também nesta figura o espectro de energias autoconsistente da estrutura eletrônica do aglomerado $V_{Si}Si_{34}H_{36}$, o qual simula a vacância ideal de Si.

Os níveis de energia do aglomerado $Er_sSi_{34}H_{36}$, do orbital $2a_1$ até o orbital $4a_1$, são níveis de energia relacionados com o estado 4f do Er e estão descritos pela configuração eletrônica efetiva $4f^{12.08}$, dentro da esfera de Er. Exceto pelo nível $2a_1$, todos os outros níveis de energia são bastante localizados e estão situados na faixa de condução do cristal de Si, apresentando um valor

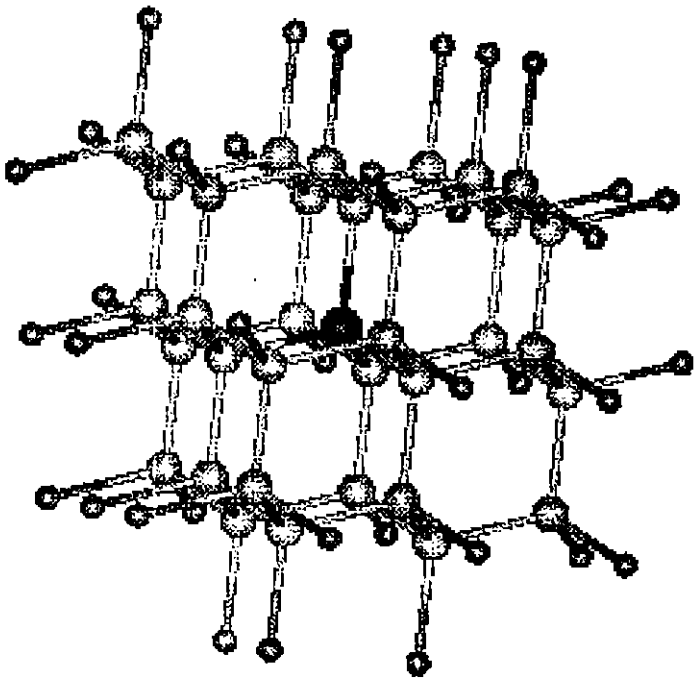

Figura 3.5: Representação esquemática do aglomerado $Er_sSi_{34}H_{36}$ utilizado na simulação da estrutura eletrônica da impureza isolada substitucional de Er em Si, centrado no sítio onde é colocada a impureza.

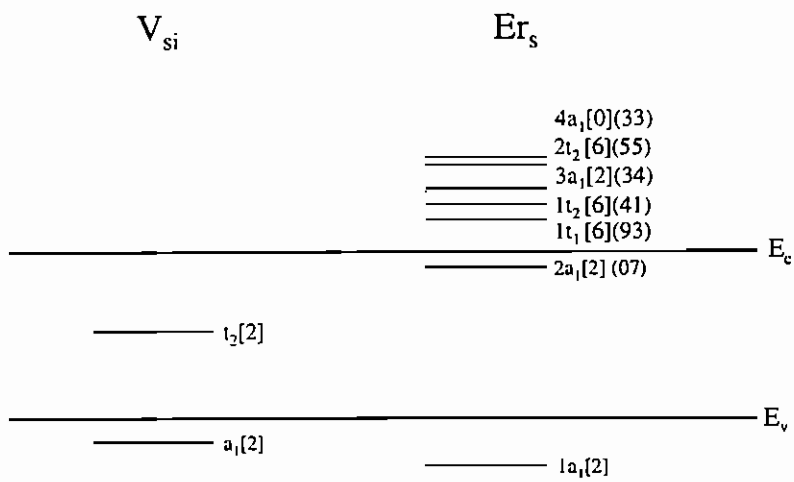

Figura 3.6: Níveis de energia autoconsistentes para os aglomerados $V_{Si}Si_{34}H_{36}$ e $Er_sSi_{34}H_{36}$, os quais simulam a estrutura eletrônica da vacância ideal de silício e a impureza substitucional neutra de Er em Si, respectivamente. A figura mostra somente os níveis de energia situados nas faixas proibida e de condução para os orbitais relacionados com os estados 4f do Er_s. O nível de energia $1a_1$ ressonante na faixa de valência está mostrado para ser comparado com o nível de energia a_1 da vacância ideal de Si (V_{Si}). Os números entre parênteses indicam a porcentagem de carga (normalizada à um elétron) do orbital 4f, dentro da esfera de Er_s. A ocupação dos níveis de energia está indicada entre colchetes. E_v representa a energia do topo da faixa de valência e E_c representa a energia do fundo da faixa de condução.

para o Δ_{CF} de 0,43 eV. Como no caso da impureza de Er_i, o espectro de energias da impureza de Er_s também apresenta níveis de energia ressonantes na faixa de valência os quais estão relacionados com os orbitais atômicos 4f, 6s, 5d e 6p do Er. Estes níveis de energia não estão mostrados na Figura 3.6, mas apresentam uma configuração eletrônica efetiva $4f^{0,39}6s^{0,51}5d^{1,24}6p^{0,53}$, dentro da esfera de Er_s. Comparando os resultdos obtidos para a estrutura eletrônica do Er_s com os resultados da vacância ideal de Si, podemos concluir que os estados hibridizados do Er (4f, 6s, 5d e 6p) se ligam aos orbitais flutuantes deixados pela vacância, reconstruindo os orbitais com representação irredutível t_2 desta, empurrando para a faixa de condução os níveis ocupados derivados dos orbitais 4f do Er e deixando praticamente inalterado o orbital a_1 da vacância, na faixa de valência. Apesar de a estrutura eletrônica do aglomerado $Er_sSi_{34}H_{36}$ em estado de carga neutro apresentar configuração de camada fechada, podemos dizer que este centro não é estável, baseados nos critérios de estabilidade mencinados na seção 3.3, pois a configuração eletrônica efetiva é bastante diferente de $4f^{11}$ e o valor do Δ_{CF} é, pelo menos, três vezes maior do que o valor supostamente aceitável. Entretanto, de modo análogo ao caso da impureza de Er_i, um mecanismo de ionização poderia ser responsável pela estabilidade deste sistema. Para verificarmos essa hipótese, simulamos a estrutura eletrônica do aglomerado $Er_sSi_{34}H_{36}$ nos estados de carga +, +2 e +3. Os espectros eletrônicos destes aglomerados apresentam características muito semelhantes àquelas apresentadas pelo aglomerado neutro. Os três estados de carga simulados apresentam os níveis de energia derivados do orbital atômico 4f do Er ressonantes na faixa de condução, os quais não são descritos pela configuração eletrônica $4f^{11}$ e apresentam valores para o Δ_{CF} muito maiores do que o valor supostamente aceitável. Estes resultados estão sintetizados na tabela 3.2. Podemos verificar pelos dados da tabela que ao removermos elétrons do nível mais alto ocupado do espectro de energias do aglomerado neutro, $2t_2$, o número de elétrons na configuração eletrônica efetiva dos níveis puramente derivados do orbital 4f, dado pela coluna rotulada por N na tabela 3.2, aumenta ao invés de diminuir, e o valor do Δ_{CF} também aumenta. Desse modo, verificamos que o centro isolado de Er substitucional em Si em todos os estados de carga estudados, contrariamente ao que foi verificado para a impureza Er_i, não pode ser a configuração estrutural microscópica para descrever as evidências experimentais de PL e PLE.

Comparando nossos resultados para a estrutura eletrônica do centro de Er_s em Si com aqueles obtidos utilizando o formalismo *tight-binding* [80], podemos observar que eles são totalmente diferentes. Concluímos que este centro não é eletronicamente estável e não pode ser associado às evidências experimentais enquanto que DeLerue e Lannoo mostraram que este centro

Tabela 3.2: Configuração eletrônica efetiva (CEE) total e dos estados ressonantes na faixa de valência (FV), na impureza de Er_s para o aglomerado $Er_sSi_{34}H_{36}$ em diferentes estados de carga. N é o número de elétrons nos níveis de energia derivados puramente dos estados atômicos 4f do Er. Δ_{CF} é o desdobramento devido ao campo cristalino nestes níveis, em unidades de eV.

Aglomerado	CEE total do Er_s	CEE na FV do Er_s	N	Δ_{CF}
$Er_sSi_{34}H_{36}$	$4f^{12,48}6s^{0,51}5d^{1,24}6p^{0,53}$	$4f^{0,39}6s^{0,51}5d^{1,24}6p^{0,53}$	12,09	0,43
$(Er_sSi_{34}H_{36})^{+}$	$4f^{12,62}6s^{0,44}5d^{1,22}6p^{0,56}$	$4f^{0,46}6s^{0,44}5d^{1,22}6p^{0,56}$	12,16	0,66
$(Er_sSi_{34}H_{36})^{2+}$	$4f^{12,53}6s^{0,44}5d^{1.26}6p^{0,60}$	$4f^{0,41}6s^{0,44}5d^{1,26}6p^{0,60}$	12,12	0,67
$(Er_sSi_{34}H_{36})^{3+}$	$4f^{12,62}6s^{0,44}5d^{1.30}6p^{0,61}$	$4f^{1,02}6s^{0,44}5d^{1,30}6p^{0,61}$	12,11	0,69

é estável em estado de carga 3+ e não apresenta nemhum nível de energia na faixa proibida do Si [80]. Entretanto, para melhor comparar estes dois resultados, simulamos a estrutura eletrônica do aglomerado $Er_sSi_{34}H_{36}$ mantendo os estados $4f^{11}$ do Er no caroço atômico. Neste caso, nossos resultados mostram que os orbitais 4f aparecem como estados ressonantes na metade inferior da faixa de valência do material, naturalmente com o Δ_{CF} identicamente nulo. A interação covalente entre a impureza de Er_s e o cristal é evidenciada pelos orbitais ressonantes na faixa de valência com caráter de orbitais atômicos 5d, 6p e 6s da impureza, como o foi para o caso da impureza de Er_i. Não existem níveis de energia relacionados com o Er na faixa proibida. mas, diferentemente dos resultados *tight-binding* [80], o topo da faixa de valência do Si apresenta um buraco, caracterizando o centro como aceitador. Estas diferenças entre nossos resultados e aqueles obtidos nos cálculos *tight-binding* podem estar associadas ao fato de que tratamos os orbitais 6s. 5d e 6p. da impureza de Er. como orbitais de valência, levando à hibridizações. enquanto que nas simulações *tight-binding* só os orbitais 5d são tratados como valência e como responsáveis pela interação entre a impureza de Er_s e o cristal.

Concluindo. nossos resultados mostram que o centro de Er_s em Si não pode ser a configuração estrutural microscópica para descrever as evidências experimentais de PL e PLE. pois os centros simulados não apresentam os

critérios de estabilidade mencinados na seção 3.3, não apresentando uma configuração eletrônica efetiva $4f^{11}$ e apresentando valores para o Δ_{CF} bem maiores do que o valor supostamente aceitável.

3.5 Impurezas Complexas de Érbio-Oxigênio em Silício

Para entender o papel dos átomos de oxigênio na estrutura eletrônica dos centros de Er_i e Er_s em Si, algumas configurações estruturais simples são propostas para verificar as modificações causadas pela introdução de átomos de oxigênio nos aglomerados. Este entendimento, apesar de as estruturas propostas serem as mais simples possíveis, podem ajudar a elucidar qual seria o papel desempenhado pelos ligantes em estruturas mais complicadas. A maioria dos modelos propostos preservam a simetria tetraédrica dos centros.

O primeiro aglomerado estudado, para entender as modificações causadas por átomos de O no centro de Er_i, é composto pela impureza de Er intersticial tetraédrica rodeada por quatro átomos intersticiais tetraédricos de O (primeiros vizinhos do Er_i), 14 átomos de Si e 24 átomos de hidrogênio saturadores, designado por $Er_i(4O)_iSi_{14}H_{24}$. Para estudar as modificações causadas pela presença dos átomos de oxigênio na impureza substitucional de Er, construímos dois aglomerados em simetria T_d, onde 4 ou 6 átomos de O são introduzidos em posições intersticiais ao redor da impureza de Er_s, rotulados por $Er_s(4O)_iSi_{34}H_{36}$ e $Er_s(6O)_iSi_{34}H_{36}$, respectivamente.

3.5.1 Estrutura Eletrônica do Aglomerado $Er_i(4O)_iSi_{14}H_{24}$

O aglomerado $Er_i(4O)_iSi_{14}H_{24}$, o qual simula o sistema $Si{:}Er_i4O_i$, está mostrado esquematicamente na Figura 3.7, onde acrescentamos ao aglomerado $Er_iSi_{14}H_{24}$ quatro átomos de oxigênio nos sítios primeiros vizinhos intersticiais tetraédricos da impureza de Er_i.

A estrutura eletrônica do complexo $Er_i(4O)_i$ quando comparada com a estrutura eletrônica da impureza isolada de Er_i mostra que a introdução destes quatro átomos intersticiais de O, ao redor da impureza de Er_i, delocaliza os níveis de energia existentes na faixa proibida do cristal derivados dos orbitais 4f do Er. Esta conclusão é obtida quando comparamos os espectros de energias autoconsistentes da estrutura eletrônica do aglomerado

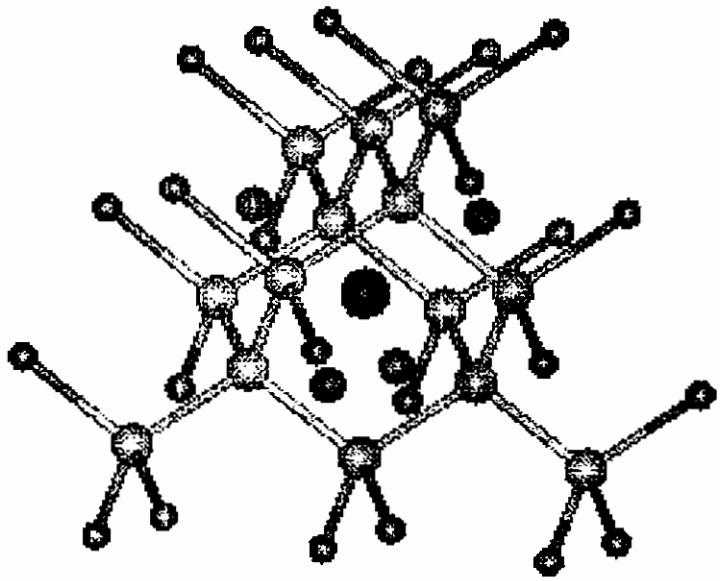

Figura 3.7: Representação esquemática do aglomerado $Er_i(4O)_iSi_{14}H_{24}$ utilizado na simulação da estrutura eletrônica do defeito complexo de Er intersticial tetraédrico rodeado por quatro átomos de O primeiros vizinhos intersticiais tetraédricos em Si, centrado em um sítio intersticial tetraédrico, onde é colocada a impureza de Er.

$Er_iSi_{14}H_{24}$, o qual simula a impureza isolada de Er_i, mostrado na Figura 3.3, e do aglomerado $Er_i(4O)_iSi_{14}H_{24}$, o qual simula o complexo $Er_i(4O)_i$, mostrado na Figura 3.8. Apresentamos nesta figura alguns níveis de energia, selecionados do espectro completo da estrutura eletrônica do complexo, onde os números entre parênteses indicam a porcentagem de carga, normalizada à um elétron, dos orbitais atômicos 4f, dentro da esfera de Er_i, e dos dos orbitais 2p dentro das esferas de O_i. A ocupação dos níveis de energia está indicada entre colchetes. De acordo com os resultados mostrados na Figura 3.8, os níveis de energia derivados do orbital 4f do Er e situados na faixa proibida do cristal ($1t_1$, $2t_2$ e $2a_1$) apresentam uma configuração eletrônica efetiva $4f^{8,58}$ e o valor do Δ_{CF} é 0,57 eV, mostrando uma grande delocalização dos níveis 4f.

Quase todos os estados relacionados com os orbitais 4f interagem, de algum modo, com os estados s e p do Si e/ou p dos átomos de O, mostrando que não existem estados 4f praticamente puros, ou atomicamente localizados. As ressonâncias, rotuladas por $1a_1$ e $1t_2$, na Figura 3.8, estão associadas à interações entre os orbitais 4f do Er_i e 2p dos átomos de O_i. Se considerarmos estes níveis de energia para obter o valor do Δ_{CF}, então seu valor passa a ser 2,23 eV. Desse modo, as interações entre a impureza de Er_i e os átomos de O_i, na configuração estrutural proposta, quando comparadas com a impureza isolada de Er_i, aumentam o desdobramento devido ao campo cristalino e delocalizam os estados derivados dos orbitais 4f situados na faixa proibida. A configuração eletrônica efetiva na esfera de Er_i, no complexo, é $4f^{11,90}6s^{0,24}5d^{1,32}6p^{0,61}$, mostrando que a presença dos átomos de oxigênio, nesta configuração, não enibem os processos de hibridização dos orbitais atômicos do Er. Do espectro da estrutura eletrônica nós estimamos que a configuração efetiva eletrônica dos orbitais derivados das impurezas de O os quais estão associados também aos orbitais 4f do Er é $2p^{6,8}$ e daqueles associados com os orbitais do cristal de Si na faixa de valência é $2p^{18,4}$. Os estados 2s dos átomos de O foram considerados como estados de valência, mas se comportam como estados de caroço, pois introduzem dois níveis abaixo do fundo da faixa de valência com representações irredutíveis a_1 e t_2, com caráter puramente atômico. Estes dois estados mostram uma pequena interação com os átomos de Si segundos vizinhos do Er, coordenados octaedricamente. A carga total na esfera de Er_i é de 67.4 elétrons e em cada uma das esferas de O_i é de 8.3 elétrons, evidenciando que não existe interação iônica entre as impurezas do complexo.

Apesar deste complexo apresentar uma configuração de camada fechada, como ele não apresenta as características necessárias para preencher os critérios de estabilidade mencionados na seção 3.3, não apresentando uma configuração eletrônica efetiva $4f^{11}$ e apresentando um valor para o Δ_{CF} bem

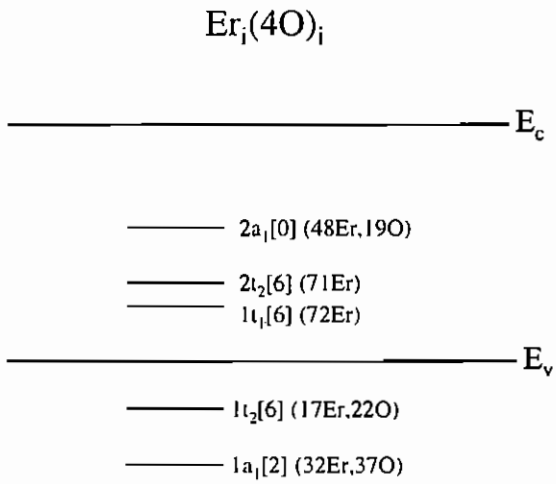

Figura 3.8: Níveis de energia autoconsistentes para o aglomerado $Er_i(4O)_iSi_{14}H_{24}$, o qual simula a estrutura eletrônica do complexo de impurezas de Er intersticial rodeado de 4 átomos primeiros vizinhos de O intersticiais em Si. A figura mostra somente os níveis de energia situados na faixa proibida e algumas ressonaâncias na faixa de valência. Os números entre parênteses indicam a porcentagem de carga (normalizada à um elétron) dentro das esferas de Er_i e O_i. A ocupação dos níveis de energia está indicada entre colchetes. E_v representa a energia do topo da faixa de valência e E_c representa a energia do fundo da faixa de condução.

maior do que o valor supostamente aceitável, resolvemos simular alguns estados de carga deste sistema antes de descartarmos esta estrutura configuracional para descrever os sistemas Si:Er:O.

Simulamos quatro estados de carga para o aglomerado $Er_i(4O)_iSi_{14}H_{24}$: negativo, positivo, duplamente positivo e triplamente positivo. O aglomerado $(Er_i(4O)_iSi_{14}H_{24})^-$ foi simulado acrescentando-se um elétron no auto-valor de energia $2a_1$, o qual era o nível de energia mais baixo desocupado. Os resultados autoconsistentes mostraram que, neste caso, um outro nível de energia com representação irredutível t_1 é introduzido no espectro de energias, abaixo do nível de energia $2a_1$, passando, portanto a ser o estado mais alto ocupado. Deste modo, no estado de carga negativo, o aglomerado não é JT estável em simetria T_d. Além disso, não obedece os critérios de estabilidade estabelecidos. A estrutura eletrônica dos aglomerados $(Er_i(4O)_iSi_{14}H_{24})^{3+,2+,+}$ foi simulada removendo-se elétrons do orbital $2t_2$, o qual estava totalmente ocupado e era o orbital mais alto ocupado no espectro de energias do aglomerado neutro. Para todos estes estados de carga, os resultados da estrutura eletrônica mostraram orbitais derivados dos níveis 4f do Er muito delocalizados e valores para o Δ_{CF} bem maiores do que o valor encontrado para o aglomerado neutro, mostrando uma interação mais forte entre o Er e os átomos de O. Mesmo não tendo levado em consideração as possíveis distorções da rede para os estados de carga + e 2+, levando os centros para uma simetria mais baixa do que T_d, não acreditamos que estas poderiam modificar de tal modo as interações Er-O para levar o centro a apresentar uma configuração eletrônica efetiva $4f^{11}$.

Portanto, os resultados da estrutura eletrônica, nos vários estados de carga estudados, do aglomerado $Er_i(4O)_iSi_{14}H_{24}$, indicam uma grande delocalização dos orbitais 4f do Er e interações covalentes entre Er, Si e O. Nossas simulações mostram que a adição de quatro impurezas de O intersticiais tetraédricas ao redor da impureza de Er_i não é capaz de aumentar a eficiência da PL do centro óticamente ativo de Er_i isolado, uma vez que elas interagem covalentemente com o cristal e com os orbitais provenientes do Er, não blindando a interação deste com o cristal, não interagindo ionicamente com este (reduzindo o número de elétrons 4f) e nem reduzindo o valor do Δ_{CF}. Desse modo, o complexo $Er_i(4O)_i$ não pode ser a configuração estrutural microscópica para descrever as evidências experimentais de PL e PLE, as quais apresentam linhas estreitas e grandes intensidades quando comparadas com os centros que supostamente estão associados a impurezas isoladas de Er. Mesmo que tal tipo de complexo possa existir nas amostras, eles apresentariam linhas bastante largas, devido a delocalização dos orbitais relacionados com os estados 4f, e estariam posicionadas em outras regiões de comprimento de onda do espectro, já que apresentam uma configuração

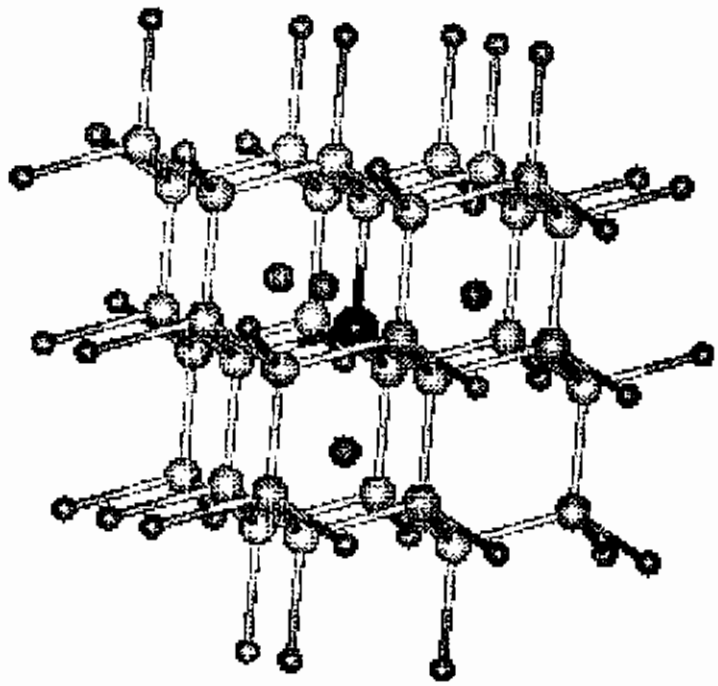

Figura 3.9: Representação esquemática do aglomerado $Er_s(4O)_iSi_{34}H_{36}$ utilizado na simulação da estrutura eletrônica do complexo de defeito de Er substitucional rodeado por quatro átomos de O primeiros vizinhos intersticiais tetraédricos em Si, centrado no um sítio do Er.

eletrônica efetiva bem diferente de $4f^{11}$

3.5.2 Estrutura Eletrônica do Aglomerado $Er_s(4O)_iSi_{34}H_{36}$

O aglomerado $Er_s(4O)_iSi_{34}H_{36}$, o qual simula o sistema $Si{:}Er_s4O_i$, está mostrado esquematicamente na Figura 3.9, onde acrescentamos ao aglomerado $Er_sSi_{34}H_{36}$ quatro átomos de oxigênio nos sítios primeiros vizinhos intersticiais tetraédricos da impureza de Er_s.

A estrutura eletrônica do complexo $Er_s(4O)_i$ quando comparada com a estrutura eletrônica da impureza isolada de Er_s mostra resultados bastante interessantes e surpreendentes. Mostramos que quando substituímos um átomo de Si por um átomo de Er, sem os ligantes, simulando o centro de Er_s, a estrutura eletrônica do aglomerado não é estável e os orbitais relacionados com os

estados 4f do Er são delocalizados e situados na faixa de condução. Quando são introduzidos quatro átomos intersticiais de O, ao redor da impureza de Er_s, a estrutura eletrônica autoconsistente do aglomerado mostra que o centro $Er_s(4O)_i$ passa a ser estável, apresentando uma configuração eletrônica de camada fechada. O orbital mais alto ocupado se situa na faixa proibida do material e tem contribuições dos orbitais 4f do Er_s e 2p dos átomos de O_i. A maioria dos níveis de energia relacionados com os orbitais atômicos 4f do Er são descritos por ressonâncias na faixa de valência do Si, delocalizadas, interagindo bastante com os orbitais derivados do orbital 2p dos átomos de O, com alguma contribuição dos átomos hospedeiros de Si, apresentando um valor grande para o Δ_{CF}. Alguns desses níveis de energia estão mostrados na Figura 3.10, onde suas distribuições de carga, normalizadas à um elétron, dentro das esferas de Er e O, estão dadas entre parênteses e a ocupação dos níveis de energia está mostrada entre colchetes.

Os orbitais moleculares ressonantes na faixa de valência, rotulados por $2a_1$, $2t_2$, $1t_1$ e $2t_1$ na Figura 3.10, têm uma configuração eletrônica efetiva dada por $4f^{7,94}$, na esfera de Er_s e um valor para o $\Delta_{CF} = 0{,}37$ eV. Os níveis de energia ressonantes na faixa de valência, rotulados por $1a_1$ e $1t_2$, assim como o orbital $3a_1$, situado na faixa proibida de energia do Si, descrevem interações covalentes entre o os orbitais 4f da impureza de Er_s e 2p dos átomos ligantes de O. Se levarmos em consideração o orbital $3a_1$ para calcular o Δ_{CF} encontramos o valor 1,46 eV e a configuração eletrônica efetiva passa a ser dada por $4f^{8,72}$. A carga total dentro da esfera de Er_s é de 67,6 elétrons e dentro de cada esfera de O é de 8,4 elétrons, mostrando que não há evidência de transferência de carga entre as impurezas que compõem o complexo. Comparando os resultados da estrutura eletrônica do complexo e da impureza isolada de Er_s, podemos perceber que a introdução dos átomos de O ao redor do Er_s faz com que existam mais estados com caráter 4f interagindo com os orbitais do hospedeiro, portanto uma delocalização destes, e mais elétrons participando dos orbitais híbridos, provenientes dos estados 4f, 6s, 5d e 6p do Er. A introdução dos ligantes de O, apesar de estabilizar o centro, no sentido de este não apresentar nenhum orbital delocalizado ocupado na faixa de condução, não reduz as interações entre o Er_s e os átomos de Si, aumenta o valor do Δ_{CF} em relação à impureza isolada e diminue o número de elétrons na configuração eletrônica efetiva 4f. Estes resultados são devidos á interação covalente entre a impureza de Er_s e os quatro átomos de O_i.

Desse modo, apesar de o centro $Er_s(4O)_i$ apresentar uma configuração de camada fechada, concluímos que ele não pode ser considerado estável dentro dos critérios estabelecidos na seção 3.3, não podendo ser associado à qualquer espectro de PL ou PLE, os quais são interpretados como relacionados à configuração atômica $4f^{11}$ do Er. As razões para nossa conclusão são as

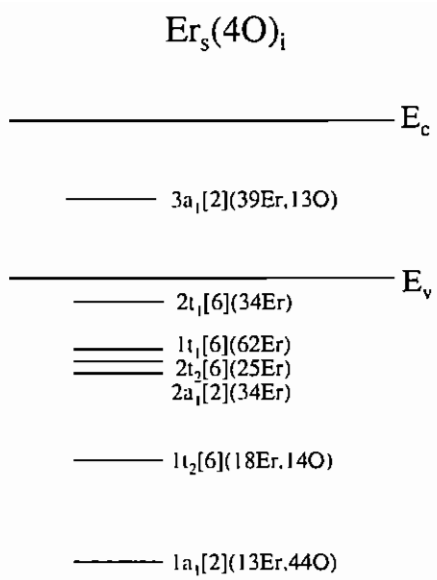

Figura 3.10: Níveis de energia autoconsistentes para o aglomerado $Er_s(4O)_iSi_{34}H_{36}$, o qual simula a estrutura eletrônica do complexo de impurezas de Er substitucional rodeado de 4 átomos primeiros vizinhos de O intersticiais em Si. A figura mostra somente os níveis de energia situados na faixa proibida e algumas ressonaâncias na faixa de valência. Os números entre parênteses indicam a porcentagem de carga (normalizada à um elétron) dentro das esferas de Er_s e O_i. A ocupação dos níveis de energia está indicada entre colchetes. E_v representa a energia do topo da faixa de valência e E_c representa a energia do fundo da faixa de condução.

mesmas sitadas na seção anterior: grande delocalização dos estados derivados do orbital 4f do Er, grande valor encontrado para o Δ_{CF} e configuração eletrônica efetiva diferente de $4f^{11}$.

3.5.3 Estrutura Eletrônica do Aglomerado $Er_s(6O)_iSi_{34}H_{36}$

O aglomerado $Er_s(6O)_iSi_{34}H_{36}$, o qual simula o sistema $Si{:}Er_s6O_i$, está mostrado esquematicamente na Figura 3.11, onde acrescentamos ao aglomerado $Er_sSi_{34}H_{36}$ seis átomos de oxigênio em sítios vizinhos intersticiais da impureza de Er_s, tal que estes seis átomos estão a uma distância do centro do aglomerado igual à distância dos quatro átomos de Si primeiros vizinhos do Er_s, formando um octaedro. Esta configuração estrutural está sendo proposta tendo como base as interpretações dos resultados experimentais de EXAFS e EPR, as quais propõem um modelo onde a impureza de Er está rodeada por seis átomos de O, não propondo, entretanto, qual é o sítio ocupado pelo Er na rede e o que acontece com os átomos de Si próximos à ele [58, 61].

Os resultados da estrutura eletrônica do complexo $Er_s(6O)_i$ mostram três estados posicionados ao redor do topo da faixa de valência do Si, com caráter 4f bastante localizado. O nível de energia mais alto ocupado no espectro de energias, situa-se na faixa proibida, tem representação irredutível t_2, está ocupado com quatro elétrons, e mostra uma pequena interação entre entre os orbitais derivados dos estados atômicos 4f do Er_s e 2p dos átomos de O_i. Como este centro não seria estável com respeito à distorções JT, efetuamos simulações para o estado de carga positivo. Apresentamos na Figura 3.12 alguns níveis de energia, selecionados do espectro completo, obtidos dos resultados da estrutura eletrônica do aglomerado $(Er_s(6O)_iSi_{34}H_{36})^+$. Os números entre parênteses indicam a porcentagem de carga (normalizada à um elétron) dentro das esferas de Er_s e O_i. A ocupação dos níveis de energia está indicada entre colchetes. A carga total dentro da esfera de Er_s é 67,6 elétrons e de cada esfera de O é de 8.3 elétrons, mostrando que as interações entre os átomos do complexo não é iônica.

A primeira observação importante que podemos extrair deste resultado é que a introdução dos seis átomos de O, em uma configuração octaédrica ao redor do Er_s, estabiliza o centro isolado de Er_s, pois como vimos, a impureza isolada de Er_s apresenta níveis de energia populados na faixa de condução do cristal enquanto que o complexo $Er_s(6O)_i$ não apresenta nenhum estado ocupado nesta faixa.

Os orbitais moleculares derivados dos orbitais 4f do Er estão posicionados

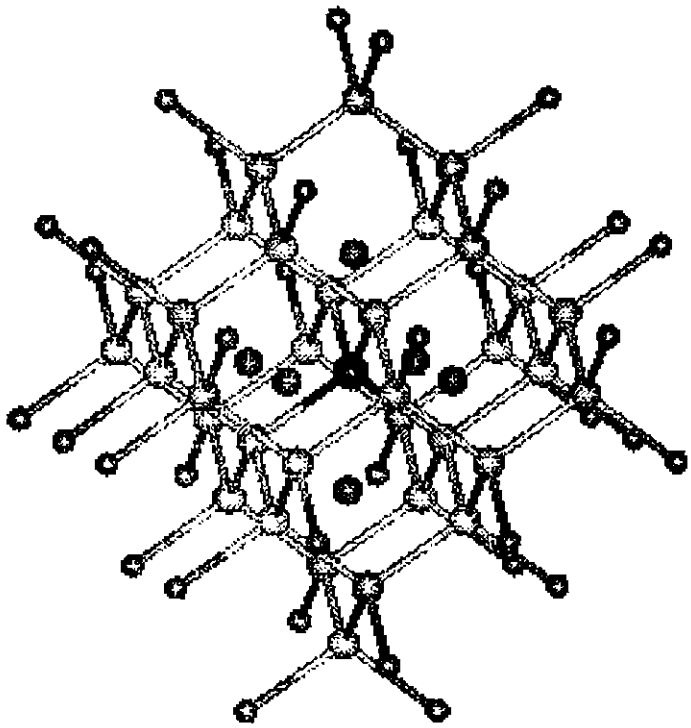

Figura 3.11: Representação esquemática do aglomerado $Er_s(6O)_iSi_{34}H_{36}$ utilizado na simulação da estrutura eletrônica do complexo de impurezas, em Si, de Er substitucional rodeado por seis átomos intersticiais de O colocados à uma distância do centro igual a dos átomos de Si primeiros vizinhos, formando um octaedro, centrado no Er.

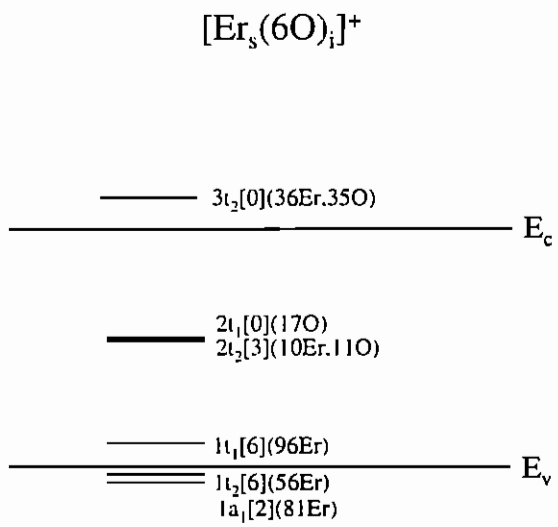

Figura 3.12: Níveis de energia autoconsistentes para o aglomerado $(Er_s(6O)_iSi_{34}H_{36})^+$, o qual simula a estrutura eletrônica do complexo de impurezas de Er substitucional rodeado de 6 átomos primeiros vizinhos de O intersticiais em Si. A figura mostra somente os níveis de energia situado na faixa proibida e algumas ressonaâncias nas faixas de valência e condução. Os números entre parênteses indicam a porcentagem de carga (normalizada à um elétron) dentro das esferas de Er_s e O_i. A ocupação dos níveis de energia está indicada entre colchetes. E_v representa a energia do topo da faixa de valência e E_c representa a energia do fundo da faixa de condução.

ao redor do topo da faixa de valênvia do material, estão designados por $1a_1$, $1t_2$ e $1t_1$ na Figura 3.12, apresentando uma configuração eletrônica efetiva $4f^{10,74}$ e um valor para o $\Delta_{CF} = 0{,}21$ eV. Para o aglomerado neutro os valores encontrados foram $4f^{9,57}$ e $\Delta_{CF} = 0{,}37$ eV, mostrando que além de JT instável em simetria tetraédrica, o estado de carga neutro não apresenta os valores desejados para estas grandezas, enquanto que o aglomerado em estado de carga positivo os apresenta.

O nível de energia rotulado por $3t_2$ na Figura 3.12 está situado na faixa de condução do Si e está desocupado, mas foi colocado na figura para mostrar que a maior interação covalente entre os estados hibridizados 4f e 5d do Er com os estados 2p dos átomos de O_i são descritos por um estado com caráter anti-ligante. O nível de energia rotulado por $2t_1$ na Figura 3.12 está associado com interações entre os estados 2p dos átomos de O_i e os átomos hospedeiros e é praticamente degenerado com o nível de energia $2t_2$, na faixa proibida do Si.

Desse modo, podemos dizer que o papel dos átomos de O, dispostos octaedricamente ao redor da impureza de Er_s, é estabilizar a impureza substitucional de Er, interagindo covalentemente com esta, empurrando para a faixa de valência os estados derivados dos orbitais 4f do Er, localizando-os bastante, e introduzindo um nível de energia na faixa proibida com caráter dos orbitais 5d e 4f do Er e 2p dos átomos de O_i. Como a estabilidade do tipo JT requer que o centro seja positivo para manter a simetria tetraédrica do centro, e como o nível de energia situado na faixa proibida, para o complexo, é delocalizado, o estado de carga do centro é controlado pelo nível de Fermi. Desse modo, podemos dizer que para complexo, quando um elétron é removido do estado da faixa proibida, caracterizando-o como um nível de caráter doador, o complexo alcança a configuração atômica $4f^{11}$ e a atividade ótica do centro é observada na região pesquisada. Além disso, este nível de energia situado na faixa proibida, o qual controla a atividade ótica do centro, por apresentar um pequeno caráter 4f do Er, pode desempenhar o papel de um canal para transferir energia para os estados 4f atomicamente localizados, situados na faixa de valência do Si, aumentando a probabilidade de caminhos radiativos no processo de excitação dos estados 4f, como tem sido proposto [78].

Comparando os resultados das estruturas eletrônicas dos aglomerados $(Er_iSi_{14}H_{24})^{3+}$ e $(Er_s(6O)_iSi_{34}H_{36})^{1+}$, podemos dizer que a atividade ótica da impureza intersticial isolada de Er é controlada por um mecanismo de ionização e que a atividade ótica do complexo $Er_s(6O)_i$ é controlada pelo nível de Fermi. No caso do centro isolado, a configuração $4f^{11}$ só é alcançada quando elétrons são removidos de níveis de energia altamente localizados, com caráter 4f da impureza, e situados na faixa proibida, enquanto que no

caso do complexo ela é alcançada removendo-se um elétron do nível de energia delocalizado, com caráter 4f e 5d do Er, 2p dos átomos de O_i e 2s,2p dos átomos de Si. Como um mecanismo de transferêndia de carga de orbitais localizados é muito mais difícil de acontecer, como seria o caso dos resultados obtidos para a impureza isolada de Er intersticial, do que um mecanismo de ionização de orbitais delocalizados, como seria o caso dos resultados obtidos para o complexo $Er_s(6O)_i$), estamos propondo que este último seria uma possível configuração microscópica para explicar os espectros de PL e PLE em amostras de Si contendo Er e O (crescidas pelo método Cz ou implantadas com ambas impurezas), os quais são muito mais intensos do que aqueles obtidos em amostras de Si contendo somente Er (crescidas pelo método FZ e implantadas com Er).

3.6 Conclusões

Tratando os estados 4f do Er como orbitais de valência, simulamos a estrutura eletrônica de vários centros isolados de Er e complexos relacionados com Er e O em Si.

As análises dos nossos resultados das estruturas eletrônicas dos centros isolados e complexos estudados neste trabalho levam à conclusão de que os processos de hibridização dos orbitais de valência do Er (4f, 6s, 5d e 6p), quando este passa a ser uma impureza em um material covalente, é o mecanismo fundamental para a descrição das interações da impureza com sua cercania, o cristal e os ligantes, ou seja, ele é crucial para se obter as características de localização ou delocalização dos estados 4f e na determinação da posição destes em relação aos extremos das faixas do cristal. Neste ponto devemos ressaltar que o processo de hibridização dos orbitais do Er, quando introduzido em um material covalente, mesmo no caso onde consideramos, como teste, o orbital $4f^{11}$ como caroço, é importante para obtermos a estrutura eletrônica da impureza. Esta conclusão baseia-se nas diferenças que encontramos quando comparamos nossos resultados, deste teste, da estrutura eletrônica das impurezas isoladas de Er, com resultados existentes na literatura, onde só foram considerados como orbitais de valência os estados 5d, ou 5d e 6s, do Er [80, 82].

Dentre todas as configurações estudadas para a impureza isolada de Er em Si, concluímos que o centro Er_i^{3+} é a estrutura mais estável, concordando com os resultados de *emission channeling* [64]. Para este centro, as simulações da estrutura eletrônica mostram que os níveis de energia relacionados com os orbitais 4f do Er, situados na faixa proibida do cristal, apresentam uma con-

configuração eletrônica efetiva $4f^{11}$ e um valor para o Δ_{CF} dentro do esperado. Comparando este resultado com os resultados dos espectros de PL, sugerimos que este centro pode ser uma estrutura configuracional microscópica relacionada com o espectro observado em silício crescido pelo método FZ e implantado com Er, o qual apresenta uma eficiência baixa, mas é oticamente ativo, o qual está de acordo com interpretações experimantais recentes [62, 63, 60, 61]. Por outro lado, concluímos que o centro isolado de Er_s não é estável, pois nossos resultados apresentam níveis de energia delocalizados na faixa de condução do Si, não podendo, portanto, ser uma configuração estrutural microscópica associada a qualquer centro de Er oticamente ativo.

Outra conclusão que podemos tirar de nossos resultados é que a presença dos átomos de oxigênio não é necessária para explicar a quebra na degenerescência dos níveis 4f do Er uma vez que o tratamento destes orbitais como estados de valência já mostra interações emtre a impureza e o cristal, ou seja, os orbitais 4f *sentem* a presença do campo cristalino, desdobrando-se.

No caso do estudo da estrutura eletrônica dos complexos, as análises dos resultados das simulações computacionais mostram que as interações entre a impureza de Er e os átomos de O que compõem os complexos dependem fortemente da posição do Er na rede, se intersticial ou substitucional, uma vez que os complexos $Er_i(4O)_i$ e $Er_s(4O)_i$ apresentam uma simetria local, até primeiros vizinhos, exatamente igual. Nossos resultados mostram que a interação dos quatro átomos de O_i com o Er_i leva à uma delocalização dos estados moleculares derivados dos orbitais 4f do Er, enquanto que a interação dos quatro átomos de O_i com o Er_s leva à uma localização dos estados moleculares derivados dos orbitais 4f do Er. Estas observações mostram que não só o conhecimento do número de átomos de O envolvidos no complexo com o Er é relevante, mas também o sítio onde o Er se posiciona é de máxima importância para entendermos o papel desempenhado pelos ligantes nos centros oticamente ativos relacionados com o Er em Si. Analisando nossos resultados concluímos que nenhum dos arranjos estruturais estudados, $Er_i(4O)_i$ e $Er_s(4O)_i$, pôde ser identificado como um possível modelo microscópico associado com os centros oticamente ativos pesquisados experimentalmente.

O outro arranjo estrutural proposto foi o complexo, em simetria tetraétrica, rotulado por $Er_s(6O)_i$, onde a impureza de Er_s está rodeada por seis átomos de O_i, dispostos em uma configuração octraétrica e à uma distância igual à dos quatro primeiros vizinhos de Si da rede. As análises dos resultados da estrutura eletrônica deste centro, em estado de carga positivo, levaram à proposição de que ele poderia ser um dos centros oticamente ativos, relacionados com o Er em Si, pesquisados experimentalmente. Neste arranjo, o papel dos átomos de O é estabilizar o centro de Er_s. Portanto, um possível mecanismo é que quando a amostra pesquisada têm uma concentração suficiente

de átomos de O, eles se aglomeram ao redor do centro de Er_s, anteriormente inativo oticamente, localizando os estados derivados dos orbitais 4f, estabilizando o centro na configuração oticamente ativa $4f^{11}$, através de interações covalentes entre as impurezas de O e Er e destas com os átomos de Si. Nesta configuração microscópica ainda há o aparecimento de um nível de energia posicionado na faixa proibida do material, com pequeno caráter 4f do Er, 2p dos átomos de O e sp dos Si hospedeiros, fornecendo uma característica especial ao centro, pois este estado seria o canal responsável pela transferência de energia para os orbitais 4f atomicamente localizados e situados na faixa de valência do Si, aumentando a eficiência da excitação destes estados.

Como as análises das observações experimentais sugerem que deve exister vários centros estruturais estáveis oticamente ativos, estamos propondo, baseados em nossos resultados, que pelo menos um dos centros deve estar associado à impureza isolada de Er intersticial tetraédrico, em estado de carga 3+, $(Er_i)^{3+}$, e outro deve estar associado ao complexo $(Er_s(6O)_i)^+$. Assim, diferentes arranjos microscópicos para a impureza de Er e para os complexos Er-O devem ser responsáveis pelas diferentes características encontradoas nos espectros de PL.

Propomos que o centro isolado de $(Er_i)^{3+}$ deva estar relacionado com as linhas pouco intensas de PL encontradas em amostras de Si:Er e que o centro complexo de $(Er_s(6O)_i)^+$, com caráter doador, deva estar relacionado com as linhas bastante intensas de PL encontradas em amostras de Si:Er:O. As diferentes intensidades poderiam ser explicadas pelos diferentes mecanismos de ionização dos centros. Para o centro isolado a intensidade seria controlada por transferência de carga, enquanto que para o complexo a intensidade seria controlada pelo nível de Fermi.

Capítulo 4

Estrutura e Formação dos Pares Ferro-Aceitador em Silício

4.1 Introdução

A contaminação em silício por impurezas de metais de transição 3d é um dos maiores problemas na tecnologia de fabricação de dispositivos. Em particular, a impureza de ferro é facilmente introduzida de maneira não controlada devido a sua considerável solubilidade e rápida difusão à altas temperaturas. Depois de resfriamentos rápidos de altas temperaturas, as espécies contaminadas com ferro formam um nível doador profundo em aproximadamente E_v+0,40 eV, o qual é paramagnético e detectável por EPR. O estado de carga deste centro é neutro e o posicionamento da impureza na rede é em um sítio intersticial tetraédrico. À temperatura ambiente, este ferro intersticial reage com aceitadores rasos (B, Al, Ga, In) em materiais do tipo-p, formando pares. Estes pares formam centros eletricamente ativos os quais têm um efeito deteriorativo no dispositivo de silício. O posicionamento do nível de energia da impureza isolada de ferro, na faixa proibida do material, assim como dos pares ferro-aceitador, são utilizadas para o exame das impurezas em cristais de silício, especialmente depois dos processos tecnológicos para produção de dispositivos. Os pares ferro-aceitador em silício têm sido extensivamente estudados por EPR [1,88-100], *deep level transient spectroscopy* (DLTS) [101-113] e *Fourier transform infrared spectroscopy* (FTIR) [94]. Desse modo, a configuração estrutural dos pares, assim como a posição dos níveis de energia de transição na faixa proibida, estão muito bem estabelecidos.

Tem sido sugerido que estes pares consistem de um aceitador raso (A_s) com um átomo de ferro situado ou no sítio primeiro vizinho intersticial

tetraédrico (T1, simetria trigonal, direção ⟨111⟩) ou no sítio segundo vizinho intersticial tetraédrico (T2, simetria ortorrômbica, direção ⟨100⟩). Figura 4.1 mostra algumas posições vizinhas próximas do Fe_i relativas à posição do A_s. Os sítios rotulados por T1 e T4 designam o par em simetria trigonal (Fe_i como primeiro ou quarto vizinho do A_s na rede cristalina), o sítio rotulado por T2 designa o par em simetria ortorrômbica (Fe_i como segundo vizinho do A_s na rede cristalina) e o sítio rotulado por T3 está associado ao Fe_i como terceiro vizinho do A_s na rede cristalina e o par apresenta simetria mais baixa que a simetria ortorrômbica.

Análises dos dados experimentais de EPR e DLTS mostram que os pares Fe_iA_s apresentam ambas simetrias configuracionais: trigonal, direção ⟨111⟩, e ortorrômbica, direção ⟨100⟩, com diferentes níveis de energia profundos na faixa proibida. Estudos da biestabilidade destes pares encontraram que a configuração estável dos pares Fe_iB_s, Fe_iAl_s e Fe_iGa_s é na simetria trigonal, enquanto que do par Fe_iIn_s é na simetria ortorrômbica. Recentemente, foram observadas evidências experimentais de que o par Fe_iB_s, em simetria ortorrômbica, é metaestável [99, 100, 113]. Um modelo microscópico iônico têm sido utilizado para explicar com razoável sucesso as experiências de EPR e DLTS [1,88-113]. De acordo com o modelo iônico, os pares de Fe_iA_s são formados por uma impureza intersticial de Fe carregada positivamente (Fe_i^+ ou Fe_i^{++}) e uma impureza aceitadora substitucional carregada negativamente (A_s^-). As observações experimentais sobre associação e dissociação dos pares sugerem que a interação eletrostática coulombiana desempenha papel fundamental no processo de emparelhamento do Fe_i com o A_s [105-109,112,114]. Entretanto, o mecanismo de ligação entre o Fe_i e o A_s no par estabilizado ainda não está bem entendido. Cálculos de estrutura eletrônica destes pares em certas configurações estruturais mostram que existe covalência na ligação do par [115-117]. Investigações da tendência da variação da posição dos níveis de emissão de buraco, ao longo da coluna IIIA da tabela periódica, para os pares Fe_iA_s, indicam um aprofundamento destes na faixa proibida com o aumento do número atômico e, portanto, com o tamanho do dopante de A_s [106, 107].

Dando prosseguimento a um trabalho anterior [118, 119, 120], reportamos estudamos a estrutura e a formação dos pares de Fe_iA_s para tentar entender as observações experimentais sobre as simetrias configuracionais, posições dos níveis de energia na faixa proibida e a biestabilidade [121]. De modo diferente do modelo iônico de carga puntiforme, uma componente atrativa de curto alcance é adicionada à interação coulombiana de carga puntiforme na tentativa de levar em conta a polarização da nuvem eletrônica de valência. Levamos também em consideração efeitos de relaxação da rede ao redor do aceitador pelo tamanho deste, pois estes efeitos têm sido considerados importantes para

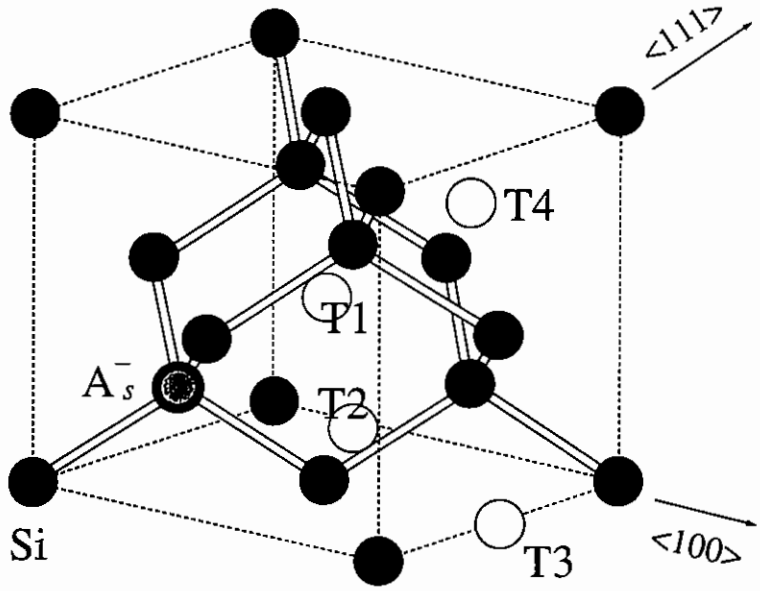

Figura 4.1: A simetria configuracional dos pares Fe_iA_s é determinada pela posição da impureza de Fe_i relativa ao dopante A_s. Se a impureza de Fe_i está nos sítios **T1** ou **T4**, o par Fe_iA_s exibe simetria trigonal (direção $\langle 111 \rangle$), se a impureza de Fe_i está no sítio **T2** o par Fe_iA_s apresenta simetria ortorrômbica (direção $\langle 100 \rangle$). Se a impureza de Fe_i está no sítio **T3** o par apresenta simetria mais baixa que a simetria ortorrômbica. Posições: $\mathbf{A}_s$: $(1/4, 1/4, 1/4)\,a$; **T1**: $(1/2, 1/2, 1/2)\,a$; **T2**: $(3/4, 1/4, 1/4)\,a$; **T3**: $(1, 1/2, 0)\,a$; **T4**: $(3/4, 3/4, 3/4)\,a$, onde $a = 5.43$ Å é o parâmetro de rede do Si.

descrever os processos energéticos locais dos sistemas. A interação repulsiva entre o Fe_i e o A_s ou os átomos de Si é aproximada por um potencial do tipo Lennard-Jones suavizado [118] e o cristal de Si é tratado como um meio dielétrico.

4.2 Revisão Experimental

O alto valor do coefiente de difusão (4×10^{-6} cm^2s^{-1} à temperatura de 1100°C) e a pequena energia de migração (0,68 eV) sugerem um mecanismo predominantemente intersticial para a migração da impureza de Fe em Si [114]. Medidas de DLTS da impureza de Fe_i apresentam uma energia de transição característica denominada H(0,43), a qual representa a posição de um nível doador a $E_v+0,38$ eV [102-104,111]. A notação H(*) ou E(*) se refere a energia de ativação "*" medida por DLTS para emissão, de um estado de defeito, de *buracos* (H) ou *elétrons* (E). Foi demonstrado experimentalmente que o par Fe_iB_s só é formado quando existe atração coulombiana entre seus elementos. Quando o nível de Fermi está acima de $E_v+0,38$ eV a impureza de Fe_i é neutra e a reação é *apagada*. A impureza neutra de Fe (Fe_i^0) é observada em Si tipo-n [102-104] e em junções n^+-p quando uma diferença de potencial reversa é aplicada (*reverse bias*) [105], pois nesta situação o nível de Fermi pode ser efetivamente mantido fixo no meio da faixa proibida, na região de depleção da junção. Em amostras dopadas com P e B, mas ainda mantendo o cristal de Si do tipo-n, não é observada, por EPR, a formação do par Fe_iB_s. Como neste caso a impureza de Fe_i está em seu estado de carga neutro, é suposto que o par não se forma porque a impureza de Fe_i^0 não é atraída pelo B_s^- [114]. Estas observações sugerem que a reação de emparelhamento do Fe_i com o B_s é controlada pelo estado de carga das impurezas, sendo, portanto a atração coulombiana a força direcional para a formação do par. Acredita-se, também, que o mecanismo de emparelhamento controlado pelo estado de carga seja responsável pela formação dos pares de Fe_i com outros aceitadores (Fe_iAl_s, -Ga_s, -In_s). Em Si tipo-p, a associação do par Fe_iB_s, à temperaturas de até 150°C, assim como sua dissociação à temperaturas altas ou sob iluminação, têm sido investigadas [101, 102, 104, 105, 111, 112]. Como em Si tipo-p o nível de Fermi fica abaixo do nível doador do Fe_i, este está em seu estado de carga positivo (Fe_i^+), levando à conclusão de que é necessário que isto ocorra para que a reação de emparelhamento aconteça. A formação do par Fe_iB_s tem, então, sido descrita dentro do formalismo desenvolvido por Reiss *et al.* [122], o qual é um modelo de carga puntiforme e foi aplicado para explicar o emparelhamento do Li_i^+ com o B_s^- em Si. Dentro desse enfoque, o

processo de emparelhamento pode ser descrito pela reação [101, 104, 105]:

$$Fe_i^+ + B_s^- \rightleftharpoons (Fe_i^+B_s^-)^0. \tag{4.1}$$

Se a concentração de B ($[B_s]$) excede a quantidade de impurezas de Fe_i na rede, então todas as impurezas de Fe_i reagem com os os átomos de B_s numa taxa a qual é limitada pelo coeficiente de difusão do Fe_i e da $[B_s]$, denominada taxa limitada por difusão (*diffusion-limited rate*) [104, 105]. Medindo-se essa taxa limitada por difusão, na cinética de emparelhamento, à T< 100°C, a energia de migração do Fe_i foi deduzida ser 0,85 eV [105] e 0,81 eV [110]. À temperaturas altas (T> 150°C), o processo de dissociação do par predomina devido à alta mobilidade térmica do Fe_i e do aumento do valor da energia de Fermi. Para certos valores de temperatura, as taxas de formação e dissociação do par são comparáveis. A constante de equilíbrio da reação de emparelhamento do Fe_i com o B_s e a energia de ligação do par foram medidas por Kimerling *et al.*[105], obtendo para o par $Fe_i^+B_s^-$ uma energia de ligação de $0,65 \pm 0,02$ eV. Análises similares da cinética de reação efetuadas por Wijaranakula [123], baseadas nos dados experimentais de Nakashima *et al.* [110], levaram ao valor 0,58 eV para essa energia de ligação. Além disso, tem-se observado que a injeção de portadores minoritários retarda a associação do par Fe_iB_s, aumentando simultaneamente a dissociação, mesmo em baixas temperaturas [105], mostrando que a interação coulombiana e o longo alcance da migração são cruciais para o processo de emparelhamento. Não existem, ainda, experiências detalhadas, como as citadas acima, sobre a cinética de formação e dissociação para os outros pares de Fe_iA_s. Desde que os dopantes da coluna IIIA da tabela periódica (A_s) são considerados imóveis na rede cristalina de Si, as reações de emparelamento são esperadas ocorrerem através da migração do Fe_i e, portanto, esperam-se certas similaridades nas reações cinéticas. Ilustramos na Figura 4.2 a cinética de formação dos pares Fe_iA_s, assim como seus relativos conceitos energéticos.

O par Fe_iB_s introduz dois níveis na faixa proibida do silício, um em $E_v + 0,10$ eV e o outro em $E_c - 0,29$ eV com os rótulos de DLTS dados por H(0.10) and E(0.29) [102, 103]. Para a emissão de buracos, não foi observada grande dependência da posição do nível H(0.10) com o campo elétrico aplicado, levando à identificação de que ele é um nível doador, sendo designado por $(Fe_i^{+/++}B_s^-)^{0/+}$. O posicionamento deste nível de energia doador, na faixa proibida do Si, foi interpretado como um deslocamento, devido ao campo coulombiano, do nível duplo doador atribuído à impureza isolada de $Fe_i^{+/++}$ [108]. O nível de energia do par Fe_iB_s designado por E(0,29) foi identificado como um aceitador, isto é, $(Fe_i^{0/+}B_s^-)^{-/0}$, através da contagem

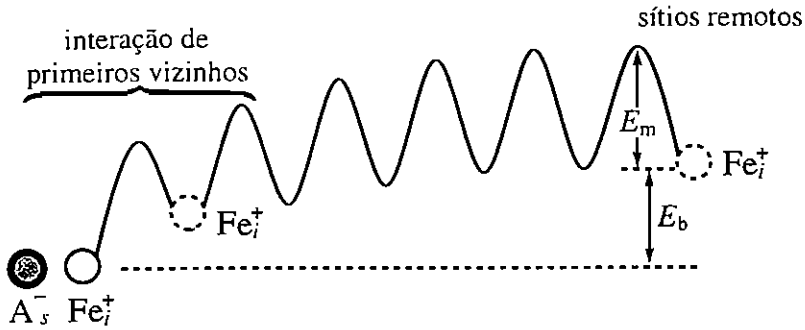

Figura 4.2: Proposta da formação do par $Fe_i^+A_s^-$ devido à atração coulombiana entre as impurezas de Fe_i^+ e A_s^-. E_m é a barreira de migração do Fe_i^+ e E_b é a energia de ligação do par.

de carga durante formação e cozimento [103]. Este nível foi interpretado como a nova posição do nível doador do centro $Fe_i^{0/+}$, H(0,43) em $E_v + 0,38$ eV, o qual foi deslocado (Eq.(A.3) do Apêndice A) pela presença do primeiro vizinho de B_s^-. O valor deste deslocamento (ΔE_T) é estimado por

$$\Delta E_T = E_g - [E_T^{(i)} + E_T^{(p)}], \tag{4.2}$$

onde E_g é a largura da faixa proibida do Si à 0 K (1,17 eV) e $E_T^{(i)}$ (0,38 eV) e $E_T^{(p)}$ (0.29 eV) são as posições das energias de transição dos níveis doador e duplo doador do Fe_i nas configurações isolada e formando par com o B_s, respectivamente.

Da Eq. (4.2) temos que $\Delta E_T \approx 0,50$ eV, valor este que é quase precisamente o valor de 0,52 eV predito pela Eq. (A.3) do Apêndice A para o Fe_i^+ no sítio T1 relativo ao B_s^-.

A energia ou potencial de Mott-Hubbard do centro $(Fe_i^+B_s^-)^0$, a qual é a diferença entre as energias de transição doadora $(Fe_i^{+/++}B_s^-)^{0/+}$ e aceitadora $(Fe_i^{0/+}B_s^-)^{-/0}$, é estimada ser de 0.78 eV. As simetrias das configurações estruturais destes níveis têm sido caracterizadas por EPR [1, 89, 93, 94]. Os pares $Fe_i^+B_s^-$ e $Fe_i^0B_s^-$ exibem simetria trigonal [1, 89, 93]. Recentemente, experimentos combinados de EPR e FTIR confirmaram de maneira não ambígua que os níveis de transição doadora e aceitadora medidos por DLTS estavam ambos relacionados com a configuração trigonal do par [94]. Utilizando as técnicas de *high resolution Laplace* DLTS e injeção de portadores minoritários, Dobaczewski *et. al.* [113] encontraram um estado metaestável em $E_v + 0,07$ eV, sugerindo que este poderia corresponder ao par Fe_iB_s em

configuração estrutural ortorrômbica. Este espectro do estado metaestável do par Fe_iB_s na direção $\langle 100 \rangle$ foi também observado em amostras iluminadas por luz em experimentos de EPR [99, 100].

Medidas similares de DLTS e EPR têm sido aplicadas aos outros pares de Fe_iA_s. Nenhum nível aceitador foi ainda detectado, somente níveis doadores têm sido associados aos pares: $(Fe_i^{+/++}Al_s^-)^{0/+}$ ($E_v + 0,20$ eV, $E_v + 0,13$ eV) [96, 106, 107], $(Fe_i^{+/++}Ga_s^-)^{0/+}$ ($E_v + 0.23$ eV, $E_v + 0,14$ eV) [107] e $(Fe_i^{+/++}In_s^-)^{0/+}$ ($E_v + 0,27$ eV, $E_v + 0,15$ eV) [107]. As posições, na faixa proibida, das transições doadoras dos pares, rotuladas por $(Fe_i^{+/++}A_s^-)^{0/+}$, são interpretadas, como já dissemos anteriormente, como se a energia de transição do $Fe_i^{+/++}$ fosse deslocado, da faixa de valência para a faixa proibida, devido à interação coulombiana deste com o aceitador raso de A_s. Experiências de EPR [88] observaram duas simetrias configuracionais para o par Fe_iAl_s, uma na direção $\langle 111 \rangle$ (simetria trigonal) e uma na direção $\langle 100 \rangle$ (simetria ortorrômbica), as quais foram interpretadas pelo modelo iônico proposto por Ludwig e Woodbury [1]. Além disso, Chantre and Bois mediram dois níveis de energia de transição doadores para o par Fe_iAl_s, em Si tipo-p [106]. Aplicando procedimentos experimentais sistemáticos [125], eles observaram a existência de um sítio estável e um metaestável para o Fe_i^+, estimulando essa transformação estrutural pela modificação do estado de carga do Fe_i através de mudanças da posição do nível de Fermi na região de depleção. Estudando seus resultados, eles aplicaram o modelo de interação coulombiana de carga puntiforme entre as impurezas de Fe_i^+ e Al_s^- e construíram um diagrama de coordenada configuracinal (CC) do defeito, sugerindo que o par deveria apresentar biestabilidade estrutural, onde o Fe_i^+ se posicionaria ou como primeiro vizinho do aceitador de Al, sítio T1 mostrado na Figura 4.1, configuração estável ($E_v + 0.20$ eV), ou como segundo vizinho do aceitador de Al, sítio T2 mostrado na Figura 4.1, configuração metaestável ($E_v + 0.13$ eV), consistente com as observações anteriores de EPR [88]. As observações citadas acima, nas investigações do par Fe_iAl_s, foram confirmadas por experimentos combinados de EPR e DLTS [96]. Estes resultados mostram claramente a correlação entre o nível doador em $E_v + 0.13$ eV com o par $Fe_i^+Al_s^-$ na na configuração estrutural ortorrômbica (direção $\langle 100 \rangle$ de alinhamento das impurezas). Entretanto, devido a sensibilidade do espectrômetro utilizado, eles somente puderam assumir que o nível doador em $E_v + 0,20$ eV fosse originado do par $Fe_i^+Al_s^-$ na configuração estrutural trigonal (direção $\langle 111 \rangle$ de alinhamento das impurezas). Porém, é necessário ressaltar que, nestas experiências, foram notados grandes desvios no diagrama CC para a interação coulombiana entre cargas puntiformes, como havia sido sugerido por Chantre e Bois [106]. Outras experiências de EPR assinalaram aos pares

Fe_iAl_s uma simetria trigonal. designando-os pela notação iônica $Fe_i^{++}Al_s^-$ e $Fe_i^0Al_s^-$ [97]. Configurações biestáveis e transformações estruturais também foram encontradas para os pares Fe_iGa_s e Fe_iIn_s em Si, utilizando-se métodos de medidas elétricas [107]. Estes resultados indicaram que todos os pares apresentam níveis doadores e que em simetria trigonal (direção $\langle 111 \rangle$) o par $Fe_i^+Ga_s^-$ ($E_v + 0,23$ eV) é estável enquanto que o par $Fe_i^+In_s^-$ ($E_v + 0,27$ eV) é metaestável. Por outro lado, em simetria ortorrômbica (direção $\langle 100 \rangle$) o par $Fe_i^+Ga_s^-$ ($E_v + 0,14$ eV) é metaestável e o par $Fe_i^+In_s^-$ ($E_v + 0,15$ eV) é estável. Identificação de espectros de EPR para os pares Fe_iGa_s e Fe_iIn_s [1, 90, 91, 92, 95], e especialmente o trabalho recente para o par $Fe_i^+In_s^-$ [92], confirmaram a existência destes pares em ambas simetrias. Um estudo utilizando a técnica de EPR combinada com tratamentos térmicos exploraram a ligação entre as simetrias configuracionais dos pares e estados estáveis e metaestáveis [98]. Assumindo que as simetrias observadas correponderiam às configurações estável e metaestável, a análise da cinética de formação dos pares $Fe_i^+Al_s^-$, $Fe_i^+Ga_s^-$ e $Fe_i^+In_s^-$ forneceram dados sobre os processos energéticos os quais estão em bom acordo com aqueles obtidos por Chantre e Kimerling [107].

Até o presente momento. somente um nível com caráter aceitador foi identificado, por diferentes métodos experimentais, para estes pares. Ele está associado ao par Fe_iB_s em simetria trigonal, situado em $E_c - 0.29$ eV [94, 102, 103]. Uma outra característica particular do par Fe_iB_s é o fato de que não foram encontradas evidências de biestabilidade em testes de metaestabilidade em medidas de DLTS. Os argumentos para a não deteção da biestabilidade são que ou o nível doador do par, para o Fe_i posicionado no sítio T2, é muito raso para ser detectado. caindo abaixo do limite de deteção de DLTS. que é de aproximadamente 0.06 eV [105], ou a diferença entre as energias totais do Fe_i^+ nos sítios T1 e T2 adjacentes ao B_s^- é tão grande que a razão da população $N(2)/N(1)$ entre os sítios T2 e T1 é aproximadamente zero [109]. Exceto para o caso do sítio T1. os outros sítios T para o Fe_i no par Fe_iB_s foram observados em experimentos, mas somente quando injeção de portadores minoritários (corrente de injeção $I_F < 0.5$ A/cm^2) ou iluminação com luz à baixas temperaturas (T< 150 K) foram utilizados [99. 100. 105. 109. 113].

Na Tabela 4.1 apresentamos um resumo dos resultados experimentais. As tendências dos pares Fe_iA_s em Si, ao longo da coluna IIIA da tabela periódica é clara: para a impureza de Fe_i posicionada no sítio T1 (simetria trigonal. direção $\langle 111 \rangle$) os níveis de energia de transição doadora dos pares ocupam posições mais profundas. na faixa proibida do Si. do que no sítio T2 (simetria ortorrômbica. direção $\langle 100 \rangle$). mas. ao mesmo tempo. para qualquer das duas configurações. os níveis de energia de transição doadora dos pares

Tabela 4.1: Dados experimentais de DLTS, FTIR e EPR para os pares de Fe_iA_s em Si. ⟨111⟩ representa o par em simetria trigonal, ⟨100⟩ representa o par em simetria ortorrômbica. CE representa "configuração estável" e CME representa "configuração metaestável".

Complexo	Nível Profundo (eV) (DLTS, FTIR)	Simetria Configuracional (EPR)	Estabilidade (DLTS, EPR)
$(Fe_i^{0/+}B_s^-)^{-/0}$	E_c-0,29 [94, 102, 103]	⟨111⟩ [93, 94]	CE [102, 103]
$(Fe_i^{+/++}B_s^-)^{0/+}$	$E_v + 0,10$ [94, 104, 105] $E_v + 0,07$ [113]	⟨111⟩ [1, 89, 93] ⟨100⟩ [99, 100]	CE [104, 105] CME [99, 100, 113]
$(Fe_i^{+/++}Al_s^-)^{0/+}$	$E_v + 0,20$ [96, 106, 107] $E_v + 0,13$ [96, 106, 107]	⟨111⟩ [88, 96, 97, 98] ⟨100⟩ [88, 96, 97, 98]	CE [96, 98, 106, 107] CME [96, 98, 106, 107]
$(Fe_i^{+/++}Ga_s^-)^{0/+}$	$E_v + 0,23$ [107] $E_v + 0,14$ [107]	⟨111⟩ [1, 95, 98] ⟨100⟩ [95, 98]	CE [98, 107] CME [98, 107]
$(Fe_i^{+/++}In_s^-)^{0/+}$	$E_v + 0,27$ [107] $E_v + 0,15$ [107]	⟨111⟩ [90, 92, 98] ⟨100⟩ [1, 91, 92, 98]	CME [98, 107] CE [98, 107]

ocupam posições mais profundas, na faixa proibida do Si, com o aumento do tamanho do aceitador. Parece, também, analisando os dados apresentados na Tabela 4.1, que o tamanho do aceitador está relacionado com a estabilidade do par, pois para os pares Fe_iB_s, Fe_iAl_s e Fe_iGa_s a configuração estável é trigonal e para o par Fe_iIn_s a configuração estável é ortorrômbica.

4.3 Simulação Estática dos Pares Ferro-Aceitador em Si

Os diagramas de coordenadas configuracionais (CC) construídos de dados experimentais sobre os processos energéticos da formação dos pares não pode ser totalmente entendido quando são consideradas somente interações coulombianas entre as cargas puntiformes de A_s^- e Fe_i^+ ou Fe_i^{++} [96, 105, 107, 109]. Chantre and Bois [106] reportaram que ambos os pares $Fe_i^+Al_s^-$ e $Fe_i^{++}Al_s^-$ mostram interação coulombiana puramente de cargas puntiformes desde que a diferença entre os tamanhos covalentes dos átomos de Al_s e de Si é praticamente nula ($R_{cov}(Al)/R_{cov}(Si)$=1.01). Para os casos extremos dos

pares Fe_iB_s e Fe_iIn_s, acredita-se que as contribuições da energia elástica, devidas às forças de tensão originadas das distâncias de ligação B_s-Si e In_s-Si, sejam importantes para descrever os processos energéticos destes pares. Adicionando esta energia elástica ao modelo de carga puntiforme, Kimerling *et al.* [118] conseguiram explicar as estruturas microscópicas observadas experimentalmente. Eles notaram diferenças distintas nos contornos das energias potenciais dos pares em função do tamanho do átomo de A_s, explicando que átomos substitucionais grandes como o In_s ($R_{cov}(In)/R_{cov}(Si)$=1,23) apresentam uma repulsão forte o suficiente para competir com a atração coulombiana tal que a impureza de Fe_i no par Fe_iIn_s fica no sítio T2 e apresenta, portanto, simetria ortorrômbica (direção $\langle 100 \rangle$). Tendo como base este trabalho [118], construímos um modelo para tentar explicar simetrias locais, biestabilidades e tendências, ao longo da coluna IIIA da tabela periódica, para o posicionamento dos níveis doadores dos pares Fe_iA_s. Para isso assumimos que a *"energia principal"* responsável pelas características energéticas dos pares Fe_iA_s é composta de duas partes: energia elástica de repulsão, devida à superposição da camada eletrônica dos átomos, e atração eletrostática entre o A_s^- e o Fe_i^+ ou o Fe_i^{++}. Para descrever a rede de Si como um meio hospedeiro covalente, um potencial repulsivo suavizado do tipo Lennard-Jones foi utilizado para calcular a energia elástica [118]. A componente eletrostática não foi tratada somente como uma atração entre cargas puntiformes, mas acrescentou-se uma componente de curto alcance, a qual fortalece a interação, a qual simula uma polarização induzida na nuvem eletrônica de valência. O cristal hospedeiro de Si é tratado como um meio dielétrico com $\epsilon_r = 11,7$.

4.3.1 Energia Elástica

A interação repulsiva de curto alcance entre o Fe_i e a rede (ou o aceitador) é considerada como sendo a única fonte para descrever a energia elástica. O potencial interatômico é expresso por [118]

$$V_{rep}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] , \tag{4.3}$$

onde r é a distância entre átomos e σ e ϵ são parâmetros empíricos. Para determinarmos σ e ϵ assumimos que a entalpia de migração ΔH_m do Fe_i origina-se somente da energia elástica e que seu caminho de migração é T $\rightarrow$ H $\rightarrow$ T, onde o sítio hexagonal intersticial H tem energia maior que o sítio tetraédrico intersticial T [114]. Esta hipótese está fundamentalmente consistente com o

trabalho de Utzig que utilizou o modelo de esferas rígidas para calcular a energia elástica de processos de difusão de átomos de metais de transição 3d em Si [126]. Com este modelo, ele não só obteve um formidável acordo com valores experimentais na tendência da barreira de energia elástica entre dois sítios T (ΔU_{el}) e nos valores da entalpia de migração (ΔH_m) ao longo da série 3d, como também com o valor determinado para o fator pré-exponencial do coeficiente de difusão das impurezas de Fe, Co e Ni ($D_0(\Delta U_{el})$). Além disso, o modelo de esfera rígida prediz que as barreiras de migração dependem do estado de carga do elemento que migra intersticialmente, quando a contribuição dominante é a energia elástica. Este comportamento de dependência com o estado de carga tem sido observado experimentalmente, mostrando que $\Delta H_m(\mathrm{Fe}_i^0) = 0.74$ - 0.94 eV e $\Delta H_m(\mathrm{Fe}_i^+) = 0,67$ - 0.70 eV [127, 128]. Assumindo que $\Delta H_m(\mathrm{Fe}_i^0) = 0,78$ eV com $r_{ion}(\mathrm{Fe}_i^0) = 1,27$ Å, $\Delta H_m(\mathrm{Fe}_i^+) = 0,68$ eV com $r_{ion}(\mathrm{Fe}_i^+) = 0,95$ Å e que $\Delta H_m(\mathrm{Fe}_i^{++}) = \Delta H_m(\mathrm{Fe}_i^+) = 0,68$ eV com $r_{ion}(\mathrm{Fe}_i^{++})= r_{ion}(\mathrm{Fe}_i^+)= 0.95$ Å, simulamos a migração de uma impureza intersticial de Fe_i em Si e obtivemos que $4\epsilon[\sigma(\mathrm{Fe}^0, \mathrm{Si})/a]^6 = 2,80 \times 10^{-3}$ eV e $4\epsilon[\sigma(\mathrm{Fe}^+, Si)/a]^6 = 4\epsilon[\sigma(\mathrm{Fe}^{++}, \mathrm{Si})/a]^6 = 2,44 \times 10^{-3}$ eV, onde $a = 5,43$ Å é a constante de rede do Si. Quando o aceitador A_s está presente, σ depende do tamanho do átomo pela relação:

$$\frac{\sigma(\mathrm{Fe}^{ec}, \mathrm{Si})}{\sigma(\mathrm{Fe}^{ec}, \mathrm{A})} = \frac{r_{ion}(\mathrm{Fe}^{ec}) + r_{cov}(\mathrm{Si})}{r_{ion}(\mathrm{Fe}^{ec}) + r_{\mathrm{cov}}(\mathrm{A})} \tag{4.4}$$

onde *ec* significa o estado de carga do Fe_i: 0, + ou ++. A Eq. (4.4) implica que a repulsão entre o Fe_i e o A_s cresce com o crescimento do tamanho do A_s.

4.3.2 Interação Eletrostática

· Diferentemente do modelo iônico de carga puntiforme, adicionamos uma componente atrativa de curto alcance, na interação coulombiana, para simularmos a polarização da nuvem eletrônica de valência. Desse modo, quando a distância de separação entre o Fe_i e o A_s, $r_{\mathrm{Fe-A}}$, é comparável ao tamanho dos íons ($r_{ion}(\mathrm{Fe}_i)$ e $r_{ion}(\mathrm{A}_s)$), o modelo de carga puntiforme não é mais válido e a indução se torna importante, tendo que ser incluída na interação eletrostática.

A idéia de nuvem eletrônica, neste caso, é bastante justificável para descrever os processos de emparelhamento do Fe_i com os aceitadores A_s, uma vez que o movimento dos elétrons ao redor do núcleo é muito mais rápido

do que a migração do Fe_i. Sabemos que podemos considerar, aproximadamente, que um átomo ou íon seja composto por um caroço iônico e uma nuvem eletrônica de valência. Esta nuvem eletrônica de valência está localizada ao redor do caroço iônico da impureza doadora profunda de Fe_i e do aceitador raso de A_s^-. À medida que o Fe_i se aproxima do A_s, a nuvem eletrônica de um deles é perturbada pelo campo da outra nuvem, causando uma polarização induzida mútua nas nuvens eletrônicas, a qual se torna mais pronunciada à medida que as impurezas se aproximam mais. Na escala de tempo de migração do Fe_i, a nuvem eletrônica de valência do A_s^- tende a se acumalar mais na região voltada para o íon de Fe_i^+ ou Fe_i^{++}, fazendo com que esta região fique mais negativa. Simultaneamente, a nuvem eletrônica da impureza de Fe_i tende a acumular mais carga positiva na região voltada para o íon de A_s^-. Estas polarizações mútuas aumentam a atração entre as duas impurezas. A resposta da nuvem eletrônica de valência devido à variações em r_{Fe-A}, durante a migração do Fe_i, é um processo transiente. Desse modo, a distribuição de carga na nuvem eletrônica de valência varia com a mudança de r_{Fe-A}. Para podermos levar em conta esta polarização induzida, na nuvem eletrônica de valência das impurezas, negligenciamos as características direcionais das ligações covalentes e tomamos, simplesmente, esta nuvem como uma superfície esférica carregada de raio igual ao valor da posição do pico da densidade de carga da nuvem eletrônica. Mais ainda, assumimos que a carga líquida média no tempo está efetivamente distribuída na superfície esférica. Desse modo, similarmente à interação entre duas esferas condutoras (Eq. (B.20) do Apêndice B), a interação eletrostática pode ser escrita como:

$$V_{att}(r) \approx \frac{1}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0}\left[\frac{q_1q_2}{r} - \frac{1}{2}\left(\frac{a_2^3q_1^2}{r^4} + \frac{a_1^3q_2^2}{r^4}\right)\right], \qquad \text{para} \quad r \gg a_1 + a_2, \quad (4.5)$$

onde a_1 e a_2 são os raios das superfícies das nuvens eletrônicas de valência (74% dos raios atômicos), q_1 e q_2 são as cargas líquidas nos íons e $r \equiv r_{Fe-A}$. Claramente, os efeitos da polarização induzida adicionam um termo extra atrativo, de curto alcance (segundo termo da Eq. (4.5)), o qual é proporcional ao tamanho da esfera de A_s. A interação eletrostática entre cargas puntiformes é o limite assintótico da Eq. (4.5), para grandes separações entre o doador e o aceitador. Detalhes do cálculo da interação eletrostática, dentro de nosso modelo, estão apresentados no Apêndice B.

Devemos observar que diferentemente da Eq. (4.5), a interação dipolo-dipolo é proporcional a r^{-3}, quando os dois momentos de dipolo estão fixos. Entretanto, no presente caso, os dipolos induzidos devido à polarização induzida das nuvens eletrônicas, não têm momentos fixos, variando em função

da distância de separação r, isto é, eles diminuem com o aumento de r. Como este efeito foi considerado no tratamento descrito no Apêndice B, o termo de correção que aparece na Eq. (4.5) é proporcional a r^{-4}.

4.3.3 Relaxação da Rede

A relaxação da rede de Si foi introduzida devido aos diferentes tamanhos dos átomos aceitadores. Em relação ao tamanho do átomo de Si, uma esfera maior para o A_s permite que seus Si vizinhos relaxem para fora, enquanto que uma esfera menor para o A_s permite que seus Si vizinhos relaxem para dentro. Como um primeiro passo, relaxações da rede são aproximadas ajustando a posição dos quatro átomos de Si primeiros vizinhos do A_s, resultando em uma distância de ligação Si-A_s igual a $r_{cov}(A) + r_{cov}(Si)$. Como resultado, os átomos de Si primeiros vizinhos do aceitador relaxam para dentro de aproximadamente 13% da distância de ligação normal Si-Si, para o caso do B_s, enquanto os demais átomos de Si permanecem em suas posições originais. Este arranjo para a relaxação da estrutura parece-nos razoável uma vez que cálculos *ab initio*, utilizando pseudopotenciais, mostram que os primeiros e segundos vizinhos relaxam para dentro por aproximadamente 12% e 3% da distância de ligação normal Si-Si, respectivamente, e a ligação B_s-Si apresenta um certo caráter iônico [129]. Relaxações da rede causadas pelo Fe_i passando através de sítios H não foram consideradas desde que estes sítios não são estáveis para o Fe_i. Negligenciamos, também, as relações causadas pelo Fe_i no sítio T, ou seja, estamos assumindo que as relaxações da rede acontecem, neste sentido, de maneira muito mais lenta que a migração do Fe_i [126].

4.3.4 Posição dos Níveis de Energia Profundos

Simulamos o sistema usando um aglomerado de 279 átomos de Si, o átomo aceitador A_s e a impureza de Fe_i, a qual foi colocada aproximadamente no centro do sistema. A distância r_{Fe-A} foi mudada continuamente ao longo da direção $\langle 111 \rangle$, passando através dos sítios T1 e T4, e ao longo da direção $\langle 100 \rangle$, passando através do sítio T2, para encontrarmos os mínimos do potencial, V_{min}, em função desta distância.

Três curvas de potencial foram calculadas para três estados de carga da impureza de Fe_i:++,+ e 0. Os mínimos de cada uma das curvas, $V_{min}(Fe_i^0)$, $V_{min}(Fe_i^+)$ e $V_{min}(Fe_i^{++})$, foram assumidos serem as energias dos estados fundamentais das impurezas de Fe_i^0, Fe_i^+ e Fe_i^{++}, respectivamente. Portanto,

existem as seguintes correspondências:

- nível $Fe_i^{0/+} \Leftrightarrow V_{min}(Fe_i^0)$ para Fe_i^0 em sítios remotos em relação ao A_s;
- nível $(Fe_i^{0/+}A_s^-)^{-/0} \Leftrightarrow V_{min}(Fe_i^0)$ para Fe_i^0 em sítios T próximos ao A_s;
- nível $(Fe_i^{+/++}A_s^-)^{0/+} \Leftrightarrow V_{min}(Fe_i^+)$ para Fe_i^+ em sítios T próximos ao A_s.

Para o Fe_i em sítios T próximos do aceitador, posições T1 e T2, a energia de transição doadora do par $((Fe_i^{+/++}A_s^-)^{0/+})$ é obtida por:

$$E_T(0/+) = E_v + V_{min}(Fe_i^+) - V_{min}(Fe_i^{++}) + E_T^0 , \qquad (4.6)$$

onde E_v é a energia do topo da faixa de valência e E_T^0 é a *profundidade efetiva*. O termo *profundidade efetiva* se refere ao mínimo da curva de potencial para o Fe_i^{++} em sítios próximos do A_s^-. E_T^0 é um valor negativo com respeito a E_v e tem o mesmo valor para todos os pares Fe_iA_s. Para determinarmos E_T^0 assumimos que os dois níveis doadores do par Fe_iAl_s, os quais estão muito bem estabelecidos, correspondem às configurações trigonal e ortorrômbica [88, 96, 106, 107]. Desse modo, o nível em $E_v + 0,13$ eV, correspondente à transição doadora do par em simetria ortorrômbica, é tomado como referência. O valor $E_T^0 = 0,13$ eV adotado é bastante razoável uma vez que não existe diferença de tamanho entre o aceitador de Al_s e o átomo de Si que ele substitui. Deste modo, os efeitos relacionados com o tamanho, os quais assumimos serem responsáveis pelas relaxações da rede e pela polarização da nuvem eletrônica, serão revelados para o par Fe_iAl_s em simetria trigonal e para todos os outros pares nas duas simetrias estudadas. As energias de transição aceitadoras foram obtidas pela adição, na posição dos níveis doadores, da diferença $V_{min}(Fe_i^0) - V_{min}(Fe_i^+)$. Esta sistemática é corroborada pelo fato que encontramos o valor $V_{min}(Fe_i^0) - V_{min}(Fe_i^+) = 0{,}38$ eV quando a impureza de Fe_i foi colocada em sítios remotos em relação ao aceitador A_s, o qual está consistente com medidas experimentais que mostram que existe somente um nível doador na faixa proibida do Si, em $E_v + 0,38$ eV, para a impureza isolada de Fe_i. Além disso, posicionando $V_{min}(Fe_i^0)$ em $E_v + 0,38$ eV, a energia de transição $Fe_i^{+/++}$, correspondente ao valor de $V_{min}(Fe_i^+)$, cai na faixa de valência, o que concorda com predições de cálculos *ab initio*, os quais obtêm a posição do nível de energia E(+/++) do Fe_i em aproximadamente $E_v - 0,05$ eV [130].

Mostramos, esquematicamente, na Figura 4.3 as correspondências entre os mínimos das curvas de potencial e as energias dos estados fundamentais

das impurezas, assim como os conceitos utilizados para a determinação das energias de transição doadoras e aceitadoras. A energia de ligação é a energia necessária para quebrar a ligação do par, a qual pode ser tomada como a variação da energia do Fe_i em sítios remotos do A_s para um sítio T, formando um par estável com o A_s. Essa relação está mostrada, também, na Figura 4.3.

4.3.5 População Relativa dos Sítios

A população relativa dos pares Fe_iA_s, com o Fe_i em diferentes estados de carga, entre os sítios T1 e T2, foi calculada usando-se a distribuição estatística de Boltzman em equilíbrio térmico (Eq. (A.6) do Apêndice A)

$$\frac{N(1)}{N(2)} = \frac{Z_1}{Z_2} \exp\left(\frac{\Delta E_{12}}{kT}\right), \tag{4.7}$$

onde $\Delta E_{12} = E_{\min}(\mathrm{T2}) - E_{\min}(\mathrm{T1})$ é a diferença de energia para o estado fundamental do Fe_i nos sítios T1 e T2. $Z_1 = 4$ e $Z_2 = 6$ são as degenerescências dos sítios T1 e T2, respectivamente.

4.3.6 Estabilidade, Metaestabilidade e Biestabilidade

O diagrama CC dos pares (Energia total × coordenada configuracional do defeito) pode ser aplicado para identificar as estruturas estáveis e metaestáveis do complexo. Figura 4.4 é uma ilustração esquemática das estruturas estáveis e metaestáveis. O termo biestabilidade se refere a um sistema de defeito que apresenta ambas estruturas: estável e metaestável. Na Figura 4.4, a estrutura estável tem coordenada configuracional Q_2 quando a impureza está no estado de carga A, enquanto que estando no estado de carga B, a estrutura estável tem coordenada configuracional Q_1. Quando o estado de carga muda do estado A para o estado B, ou do estado B para o estado A, devido à algum tipo de mecanismo como, por exemplo, a variação da posição do nível de Fermi causada por variação de temperatura ou algum tipo de tendência na diferença de potencial ou na corrente, e se a razão da mudança de carga do processo eletrônico (K_e) é muito maior do que a razão do processo de migração entre sítios intersticiais (K_m), ou seja, se $K_e \gg K_m$, então os estados metaestáveis, Q_1 para o estado de carga A e Q_2 para o estado de carga B, podem ser alcançados. O tempo de vida dos estados metaestáveis é limitado pelo processo lento de migração.

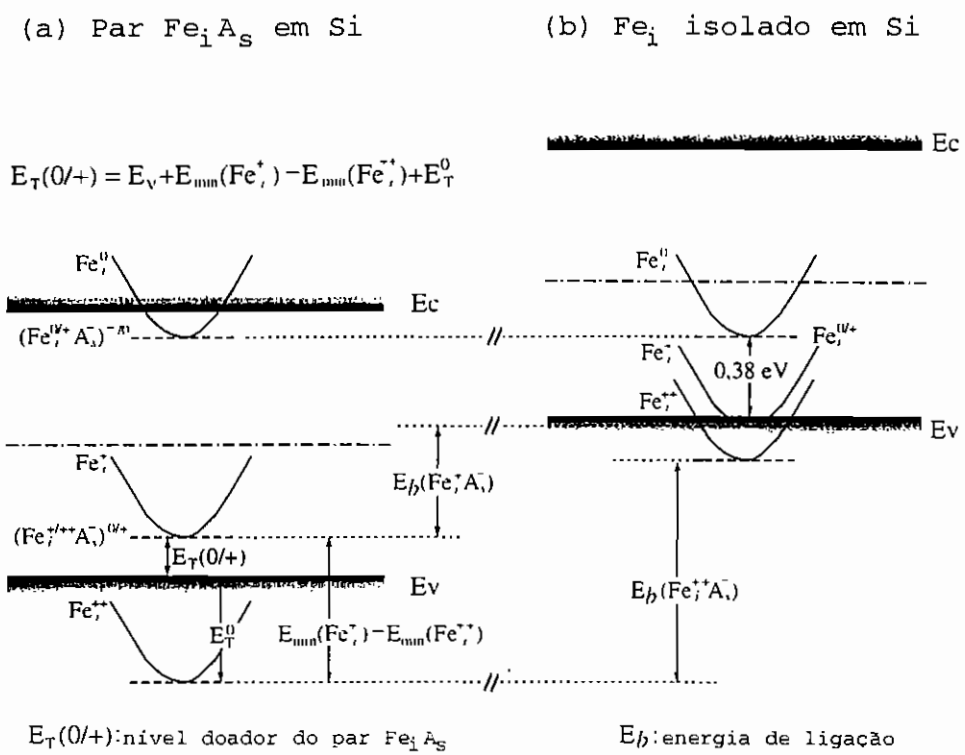

Figura 4.3: Diagrama esquemático de (a) nível profundo de energia de transição doadora ($(Fe_i^{+/++}A_s^-)^{0/+}$) e nível profundo de energia de transição aceitadora ($(Fe_i^{0/+}A_s^-)^{-/0}$) dos pares; (b) nível profundo de energia de transição doadora da impureza intersticial isolada de Fe ($Fe_i^{0/+}$). A energia de ligação E_b do par também está mostrada.

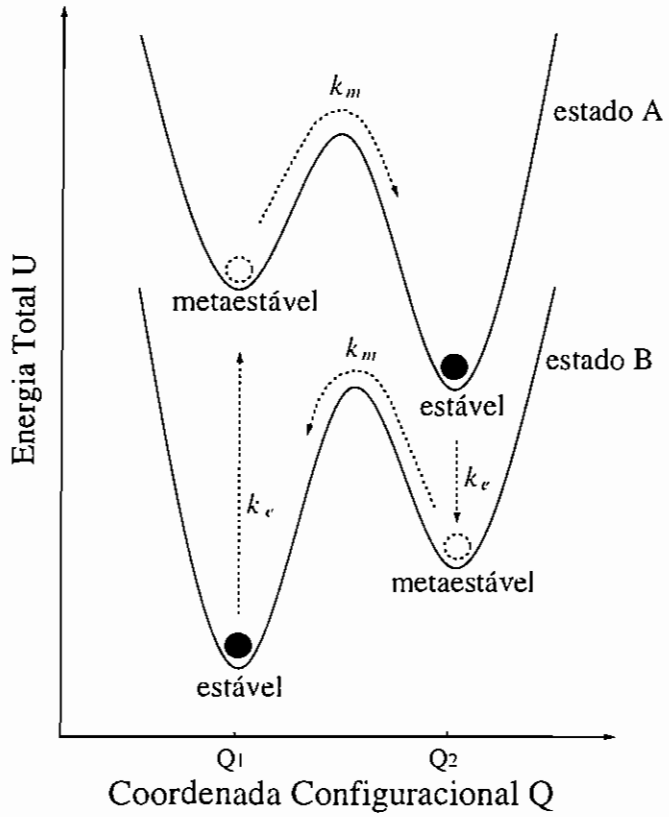

Figura 4.4: Exemplo de uma biestabilidade estrutural de uma impureza ou defeito. A estrutura estável tem coordenada configuracional Q_2 quando a impureza está no estado de carga A. No estado de carga B, a estrutura estável tem coordenada configuracional Q_1. Os estados metaestáveis, Q_1 para o estado de carga A e Q_2 para o estado de carga B, podem ser acessados se $K_e \gg K_m$, pois neste caso o estado de carga é trocado A→B ou B→A. O tempo de vida dos estados metaestáveis é limitado pelo processo lento de migração (K_m).

Ambos, K_m e K_e, são dependentes da temperatura. A razão de migração K_m pode ser obtida de

$$K_m = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_b}{kT}\right) , \tag{4.8}$$

onde ν_0 é a razão de tentativa de movimentos entre sítios intersticiais, sendo que $\nu_0 \approx 1.0 \times 10^{13}$ s^{-1} para a rede de Si e E_b é a barreira de migração. O cálculo de K_e é muito mais complicado do que o cálculo de K_m, pois K_e é determinado pelos processos de captura e emissão de portadores (elétrons ou buracos) do defeito, o qual depende da posição do nível de energia do defeito e do nível de Fermi.

Para um defeito com um nível de energia E_T acima do topo da faixa de valência, no equilíbrio térmico ou perto dele, a razão de captura (c_h) e de emissão (e_h) de um buraco são [131]:

$$c_h = \sigma_h \langle v_h \rangle \, p \, . \tag{4.9}$$

$$e_h = c_h \exp\left(\frac{E_f - E_T}{kT}\right) . \tag{4.10}$$

onde p é a concentração de buracos, σ_h é a seção de choque de captura de buraco, E_f é o nível de Fermi, na faixa proibida, acima do topo da faixa de valência, e $\langle v_h \rangle$ é a velocidade térmica do buraco, expressa como:

$$\langle v_h \rangle = \left(\frac{3kT}{m_h^*}\right)^{1/2} . \tag{4.11}$$

onde m_h^* é a massa efeitva de buraco na rede de Si. As razões de captura eletônica (c_e) e emissão eletônica (e_e) são [131]:

$$c_e = \sigma_e \langle v_e \rangle \, n \, . \tag{4.12}$$

$$e_e = c_e \exp\left(\frac{E_T - E_f}{kT}\right) . \tag{4.13}$$

onde n é a concentração de elétrons, σ_e é a seção de choque de captura eletrônica e $\langle v_e \rangle$ é a velocidade térmica eletrônica, expressa por:

$$\langle v_e \rangle = \left(\frac{3kT}{m_e^*}\right)^{1/2} . \tag{4.14}$$

onde m_e^* é a massa efetiva do elétron na rede de Si.

A seção de choque de captura de portadores depende do estado de carga do defeito e de sua identidade química [131, 132]. Entretanto, existem certos intervalos para os valores de σ_h e σ_e para os quais diferentes mecanismos predominam. Para um defeito positivamente carregado temos que a seção de choque de captura de buracos é $\sigma_h \approx 10^{-17}$ cm^2 (repulsão coulombiana) e a seção de choque de captura de elétrons é $\sigma_e \approx 10^{-13}$ cm^2 (atração coulombiana). Para um defeito negativamente carregado a seção de choque de captura de buracos é $\sigma_h \approx 10^{-13}$ cm^2 (atração coulombiana) e a seção de choque de captura de elétrons é $\sigma_e \approx 10^{-17}$ cm^2 (repulsão coulombiana). Para um defeito neutro, as seções de choque de captura de buracos e de elétrons são da mesma ordem de grandeza e $\sigma_h \approx \sigma_e \approx 10^{-15}$ cm^2 (próximo ao intervalo onde os efeitos de polarização são importantes). Ambos σ_h e σ_e dependem da temperatura. Se a temperatura não é muito alta (abaixo de 1000°C), σ_h e σ_e podem ser tratados como constantes.

As concentrações de portadores, p e n, podem ser calculadas por [133]:

$$p = N_v F_{1/2}(\eta_v) , \tag{4.15}$$

$$n = N_c F_{1/2}(\eta_c) , \tag{4.16}$$

onde os fatores N_v e N_c estão relacionados com a densidade de estados (DOS) e são expressos por:

$$N_v = 2\left(\frac{2\pi m_h^* kT}{h^2}\right)^{3/2} , \tag{4.17}$$

$$N_c = 2\left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2}\right)^{3/2} . \tag{4.18}$$

onde os parâmetros η_v e η_c são definidos como:

$$\eta_v \equiv \frac{E_v - E_f}{kT} , \tag{4.19}$$

$$\eta_c \equiv \frac{E_f - E_c}{kT} . \tag{4.20}$$

onde E_c é o fundo da faixa de condução, E_v é o topo da faixa de valência e $F_{1/2}(\eta)$ é a integral de Fermi-Dirac, definida por:

$$F_{1/2}(\eta) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{\xi^{1/2} d\xi}{1 + \exp(\xi - \eta)} \,. \tag{4.21}$$

Em todos os cálculos das razões, o efeito de estreitamento da faixa proibida com o aumento da temperatura deve ser considerado. Este efeito é causado pelo aumento das vibrações dos átomos de Si, na rede, com o aumento da temperatura, e pode ser descrito pela relação empírica [133]

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{(T + \beta)} \,. \tag{4.22}$$

onde E_g e T estão em unidades de eV e K, respectivamente. Para o cristal de Si $\alpha = 4,730 \times 10^{-4}$ e $\beta = 636$.

A posição do nível de Fermi depende da temperatura e das concentrações do dopante e da impureza. Entretanto, quando a concentração de impurezas é muito menor que a concentração do dopante e, ao mesmo tempo, a concentração do dopante não excede o valor 10^{18} cm^{-3}, então não é necessário considerar-se degenerescências nos níveis de energia e a posição do nível de Fermi pode ser encontrada pela equação da neutralidade [133]

$$p - n + N_D^+ - N_A^- = 0 \,, \tag{4.23}$$

onde N_D^+ e N_A^- são as concentrações de doadores e aceitadores ionizados. Se as impurezas forem rasas, então estes valores podem ser obtidos das equações [133]

$$N_D^+ = \frac{N_D}{1 + g_D \exp[(E_f - E_D)/kT]} \,, \quad g_D = 2, \quad \text{(doador)} \tag{4.24}$$

$$N_A^- = \frac{N_A}{1 + g_A \exp[(E_A - E_f)/kT]} \,, \quad g_A = 4, \quad \text{(aceitador)} \tag{4.25}$$

onde E_D é a energia do nível doador abaixo do fundo da faixa de condução e E_A é a energia do nível aceitador acima do topo da faixa de valência. g_D e g_A são as degenerescências das fronteiras das faixas e N_D e N_A são as concentrações totais de doadores e aceitadores. Na Figura 4.5 mostramos a variação do nível de Fermi com a temperatura e com a concentração de B em Si tipo-p. Nos cálculos utilizados para obtenção desta figura assumiu-se que as concentrações de B são tais que o semicondutor é não degenerado ([B$_s$]<10^{18} cm^{-3})

e que a contaminação de Fe é pequena ([Fe]$\ll$[B_s]). Além disso, supos-se que os níveis de energia de transição dos defeitos ($B_s^{-/0}$, $(Fe_i^{+/++}B_s^-)^{0/+}$ e $Fe_i^{0/+}$) não sofreriam deslocamentos significantes quando T< 700°C [134].

A razão K_e do processo eletrônico de um defeito envolvendo emissão/absorção de portadores pode ser calculada das correspondentes razões c_h, e_h, c_e ou e_e. Por exemplo, na Figura 4.4 é assumido que o defeito muda seu estado de carga de A para B via um processo de captura de buraco (c_h) e emissão de elétron (e_e). Desse modo, $K_e = c_h + e_e$ é a razão do processo eletrônico de mudança de carga. Então, antes de qualquer cálculo de razões, E_f deve ser obtido utilizando-se a Eq. (4.23).

4.4 Resultados e Discussões

O modelo proposto prediz as simetrias configuracionais através da determinação dos sítios energeticamente favoráveis para o Fe_i. Os contornos de potenciais no plano (100) para a impureza de Fe_i^+ estão mostrados na Figura 4.6. Os sítios T1, T2 e T4, assim como suas correspondentes simetrias, estão assinalados na Figura 4.6(a). Figura 4.6(b) e Figura 4.6(c) mostram que os pares $Fe_i^+B_s^-$ e $Fe_i^+In_s^-$ apresentam simetrias trigonal (direção ⟨111⟩) e ortorrômbica (direção ⟨100⟩), respectivamente, em suas configurações estáveis, como observadas por experiências de EPR.

As curvas de potencial, ao longo das direções ⟨111⟩ e ⟨100⟩, para as impurezas de Fe_i^0, Fe_i^+ e Fe_i^{++}, nos pares, estão mostradas na Figura 4.7. De acordo com a Figura 4.7(a) e a Figura 4.7(d), o par estável de Fe_iB_s e o par metaestável de Fe_iIn_s têm estrutura trigonal, enquanto que o par estável de Fe_iIn_s e o par metaestável de Fe_iB_s têm configuração ortorrômbica. Utilizando as Figura 4.7(b) e Figura 4.7(c) podemos associar a simetria trigonal aos pares estáveis de $Fe_i^+Al_s^-$, $Fe_i^{++}Al_s^-$, $Fe_i^+Ga_s^-$ e $Fe_i^{++}Ga_s^-$ enquanto que a simetria ortorrômbica está associada à eles em suas configurações metaestáveis. Os resultados destas figuras também predizem que o par estável de $Fe_i^0Ga_s^-$ exibe configuração ortorrômbica e que o par estável de $Fe_i^0Al_s^-$ tem igual probabilidade de apresentar ambas estruturas, trigonal e ortorrômbica. Nossos resultados das curvas de potencial, para o estudo da estabilidade configuracional dos pares, estão em bom acordo com as observações experimentais de EPR e DLTS, como podemos verificar pelo resumo apresentado na Tabela 4.2. A mudança, na estrutura estável dos pares Fe_iA_s, de trigonal (direção ⟨111⟩) para ortorrômbica (direção ⟨100⟩), indo-se do B_s para o In_s, é atribuída principalmente à grande repulsão entre o In_s e o Fe_i,

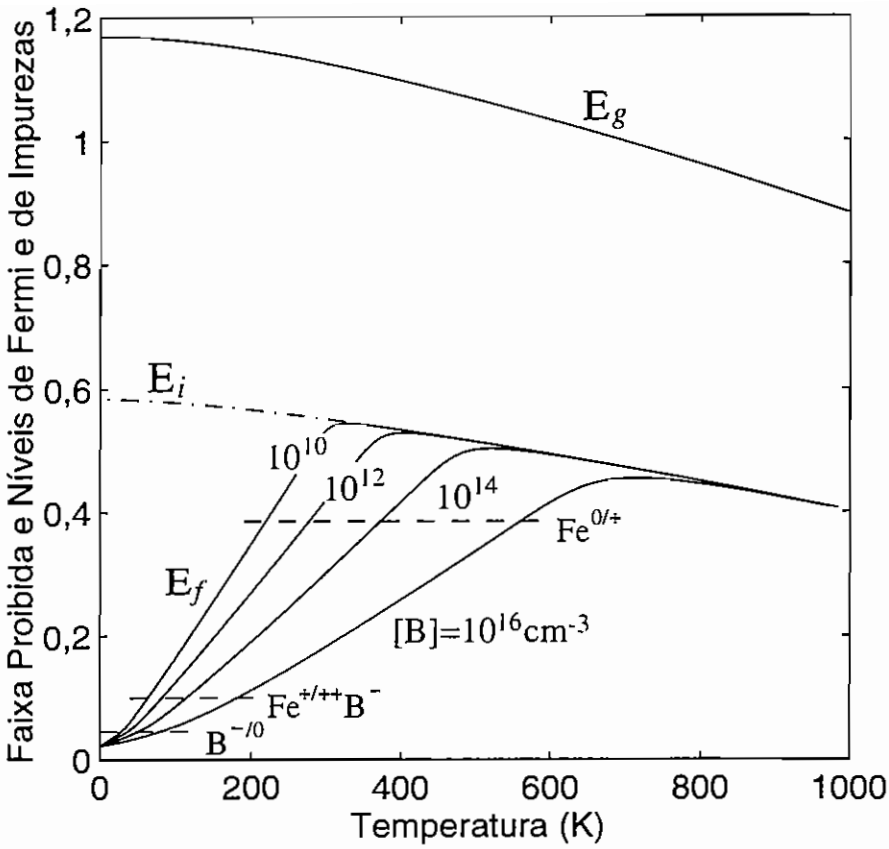

Figura 4.5: Função da variação do nível de Fermi E_f com a concentração da dopagem de boro ([B]) na amostra e da temperatura, em Si tipo-p. E_i é o nível de Fermi intrínseco e E_g é a largura da faixa proibida. As posições dos níveis de impurezas são assumidas serem invariantes com a temperatura [134].

Tabela 4.2: Predições do modelo proposto para a estrutura e estabilidade dos pares Fe_iA_s em Si.

	⟨111⟩-simetria trigonal			⟨100⟩-simetria ortorrômbica		
estável	$Fe_i^0B_s^-$ $\underline{Fe_i^0Al_s^{-(a)}}$	$Fe_i^+B_s^-$ $Fe_i^+Al_s^-$ $Fe_i^+Ga_s^-$	$Fe_i^{++}B_s^-$ $Fe_i^{++}Al_s^-$ $Fe_i^{++}Ga_s^-$	$\underline{Fe_i^0Al_s^{-(a)}}$ $Fe_i^0Ga_s^-$ $Fe_i^0In_s^-$	$Fe_i^+Iu_s^-$	$Fe_i^{++}In_s^-$
meta-estável	$\underline{Fe_i^0Al_s^{-(a)}}$ $Fe_i^0Ga_s^-$ $Fe_i^0In_s^-$	$Fe_i^+In_s^-$	$Fe_i^{++}In_s^-$	$Fe_i^0B_s^-$ $\underline{Fe_i^0Al_s^{-(a)}}$	$Fe_i^+B_s^-$ $Fe_i^+Al_s^-$ $Fe_i^+Ga_s^-$	$Fe_i^{++}B_s^-$ $Fe_i^{++}Al_s^-$ $Fe_i^{++}Ga_s^-$

(*a*) O par $Fe_i^0Al_s^-$ tem igual probabilidade de apresentar ambas configurações estruturais: simetria trigonal (direção ⟨111⟩) ou simetria ortorrômbica (direção ⟨100⟩).

ou seja, a relaxação da rede ao redor do aceitador é suposta ser para dentro no caso do B_s e para fora no caso do In_s.

Os resultados dos cálculos do mínimo de potencial $V_{\min}$ e da barreira de migração ΔV_{mig} para os pares Fe_iA_s estão mostrados nas Tabela 4.3 e Tabela 4.4. Destes dados construímos os diagramas de CC para os pares.

Os valores obtidos para as barreiras de migração concordam muito bem com os resultados disponíveis de medidas de DLTS para as migrações T1→T2 e T2→T1. A dissociação dos pares Fe_iB_s e Fe_iAl_s, estimulada por injeção de portadores minoritários [109, 135] ou por iluminação com luz [99, 100], apresentam um estudo bastante detalhado. Para o par Fe_iAl_s, somente dois níveis doadores são detectados depois da dissociação, isto é, um associado ao par estável de $(Fe_i^{+/++}Al_s^-)^{0/+}$ em $E_v + 0,20$ eV, apresentando simetria trigonal (direção ⟨111⟩), e outro associado ao par metaestável $(Fe_i^{+/++}Al_s^-)^{0/+}$ em $E_v + 0,13$ eV, apresentando simetria ortorrômbica (direção ⟨100⟩) [99, 100, 135]. Entretanto, para o par Fe_iB_s, exceto pela configuração trigonal estável, configurações metaestáveis múltiplas têm sido observadas depois da dissociação [99, 100, 109]. Esta diferença no comportamento destes dois pares, no processo de dissociação, pode ser explicada pelos dados obtidos para as barreiras de migração apresentados na Tabela 4.4. Para o caso do par Fe_iAl_s, a barreira de migração, ΔV_{mig}, no processo T1→T2 (0,65 eV para

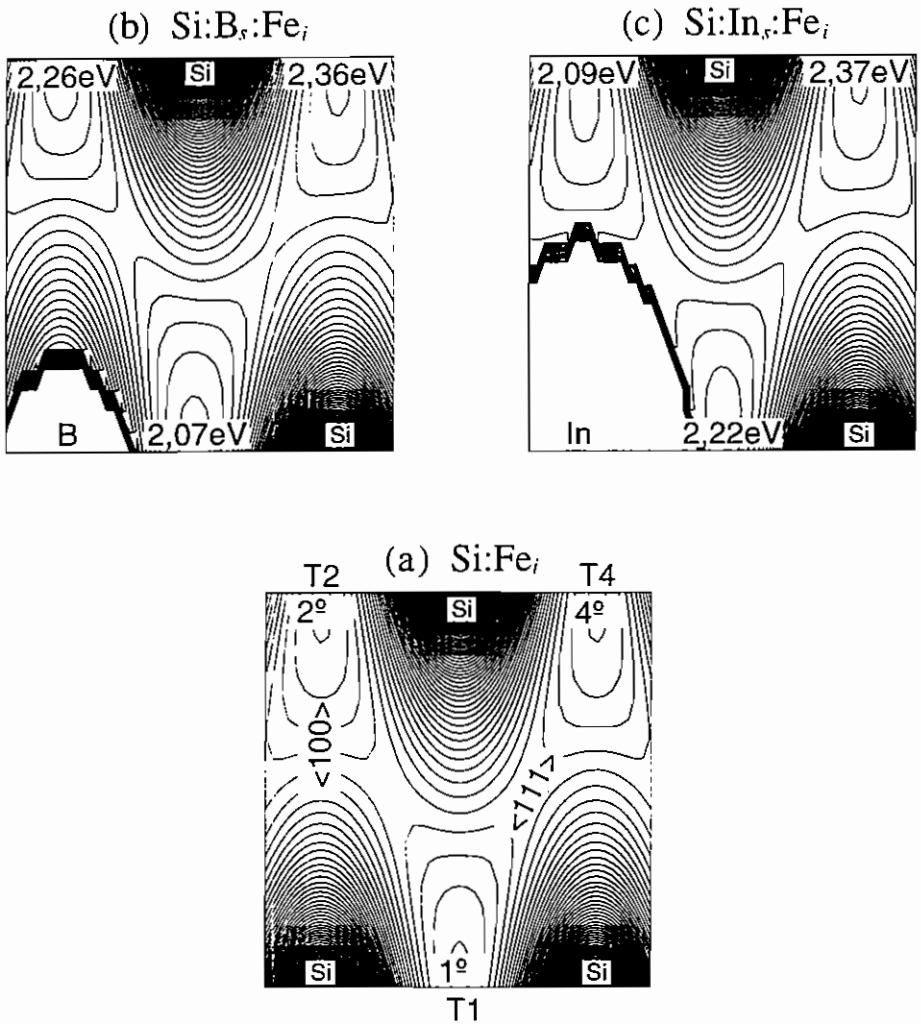

Figura 4.6: Contornos do potencial no plano (100): (a) para a impureza Fe_i^+ em Si: (b) para o par de impurezas $Fe_i^+B_s^-$: (c) para o par de impurezas $Fe_i^+In_s^-$. Os dopantes estão colocados em sítios regulares da rede e as simetrias e correspondentes sítios intersticiais tetraédricos (T1, T2 e T4, como definidos na Figura 4.1), estão mostrados em (a). A impureza isolada de Fe_i^+ tem mesma energia potencial em todos os sítios T. O par $Fe_i^+B_s^-$ tem o menor potencial quando o Fe_i está no sítio T1, mostrando que a simetria mais estável para este complexo é trigonal (direção $\langle 111 \rangle$). O par $Fe_i^+In_s^-$ tem o menor potencial quando o Fe_i está no sítio T2, mostrando que a simetria mais estável para este complexo é ortorrômbica (direção $\langle 100 \rangle$).

INSTITUTO DE FÍSICA
Serviço de Biblioteca e Informação
Tombo: 3351
ex 1

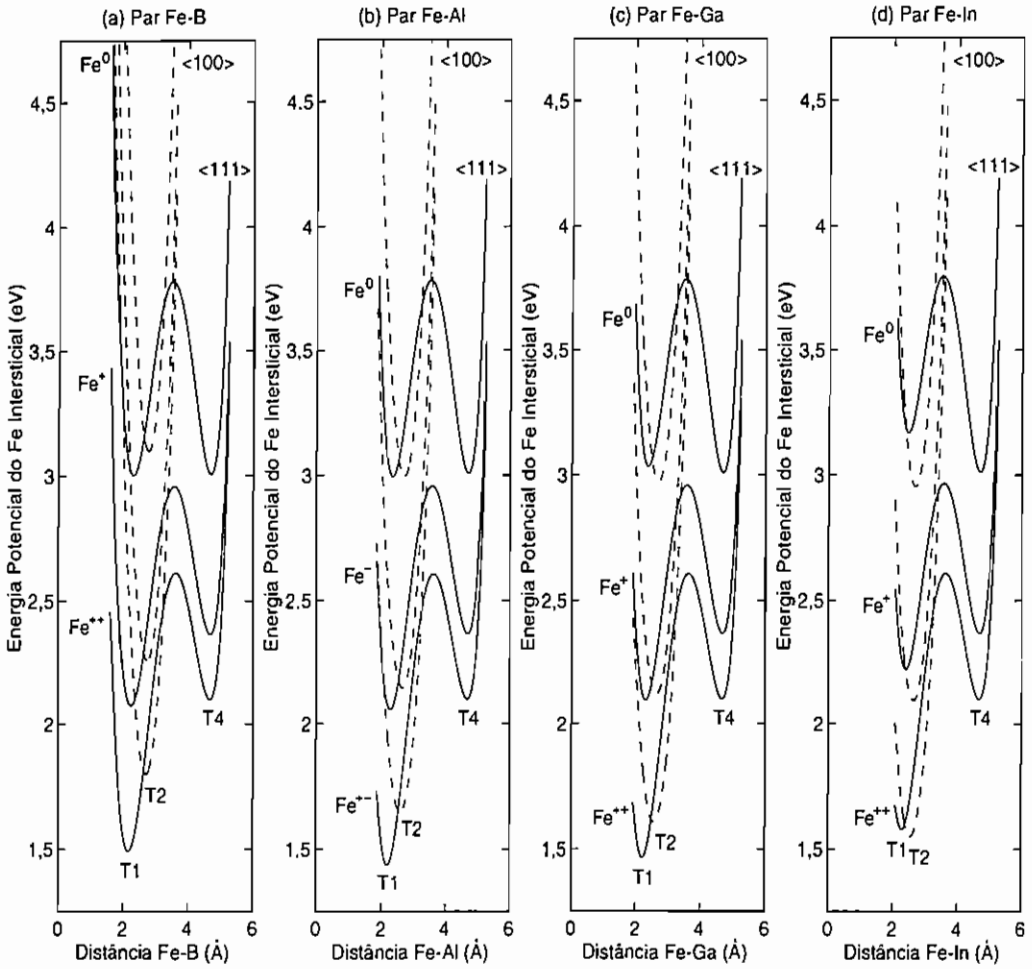

Figura 4.7: Curvas de potencial para os pares Fe_iA_s em Si, mostrando o papel do estado de carga da impureza de Fe_i na estabilidade configuracional e simetria dos pares. As curvas de potencial ao longo das direções $\langle 111 \rangle$ e $\langle 100 \rangle$ estão representadas pelas linhas sólidas e tracejadas, respectivamente.

Tabela 4.3: Energia potencial mínima para os pares Fe_iA_s em Si, assim como para a impureza isolada de Fe_i.

		V_{min} (eV)		
		T1 ⟨111⟩	T2 ⟨100⟩	T4 ⟨111⟩
Si	Fe_i^0	3,01	3,01	3,01
	Fe_i^+	2,63	2,63	2,63
	Fe_i^{++}	2,63	2,63	2,63
B_s^-	Fe_i^0	3,00	3,10	3,00
	Fe_i^+	2,07	2,26	2,36
	Fe_i^{++}	1,49	1,80	2,10
Al_s^-	Fe_i^0	2,99	2,99	3,01
	Fe_i^+	2,06	2,15	2,36
	Fe_i^{++}	1,43	1,64	2,10
Ga_s^-	Fe_i^0	3,03	2,97	3,01
	Fe_i^+	2,09	2,12	2,37
	Fe_i^{++}	1,46	1,61	2,10
In_s^-	Fe_i^0	3,17	2,95	3,01
	Fe_i^+	2,22	2,09	2,37
	Fe_i^{++}	1,58	1,55	2,10

o par com o Fe_i^+ e 0.64 eV para o par com o Fe_i^{++}) é muito menor do que no processo T1→T4 (0.90 eV para o par com o Fe_i^+ e 1.17 eV para o par com o Fe_i^{++}), sugerindo que a migração T1→T4 é bastante difícil. Esta conclusão também se aplica aos pares Fe_iGa_s e Fe_iIn_s, como pode ser averiguado dos dados de ΔV_{mig} para os processos T1→T2 e T1→T4, para os pares com o Fe_i^+ e com o Fe_i^{++}. Para o caso do par Fe_iB_s, o valor da barreira de migração no processo T1→T2 (0.90 eV para o par com o Fe_i^+) é muito próximo do valor da barreira de migração no processo T1→T4 (0,88 eV para o par com o Fe_i^+), sugerindo que o Fe_i^+ pode se mover do sítio T1 não somente para os sítios T2 mas também para os sítios T4.

As energias profundas de transição dos pares são obtidas utilizando-se a Eq. (4.6) e os valores de V_{min} da Tabela 4.3. Estes resultados, assim como os

Tabela 4.4: Barreiras de migração dos pares Fe_iA_s em Si, assim como os valores utilizados para as barreiras de migração para a impureza isolada de Fe_i.

		ΔV_{mig} (eV)			
		T1→T2	T2→T1	T1→T4	T4→T1
Si	Fe_i^0	0.78	0,78	0,78	0,78
	Fe_i^+	0.68	0,68	0,68	0,68
	Fe_i^{++}	0.68	0,68	0.68	0,68
B_s^-	Fe_i^0	1,02(0,9 − 1,0[135])	0,92	0,78	0,78
	Fe_i^+	0,90(< 1.1[109])	0.72(0,75[109];0,65[105])	0,88	0,59
	Fe_i^{++}	0.94	0,63	1,12	0,51
Al_s^-	Fe_i^0	0.77	0,77	0,79	0,78
	Fe_i^+	0,65(0.64[96, 106])	0.56(0,75[98])	0,90	0,59
	Fe_i^{++}	0.64	0.43(0,50[106],0,51[96])	1,17	0,51
Ga_s^-	Fe_i^0	0.73	0,79	0,76	0,78
	Fe_i^+	0,60(∼ 0.6[107])	0,58(0,72[98])	0,86	0,59
	Fe_i^{++}	0.57	0.43(∼ 0,5[107])	1,14	0.51
In_s^-	Fe_i^0	0.71	0,93	0,63	0.79
	Fe_i^+	0.57	0.69(∼ 0,6[107],0.69[98])	0,75	0.60
	Fe_i^{++}	0.49(∼ 0.5[107])	0,51	1,03	0.51

dados experimentais, para os níveis doadores $(Fe_i^{+/++}A_s^-)^{0/+}$ e para os níveis aceitadores $(Fe_i^{0/+}A_s^-)^{-/0}$ estão mostrados nas Tabela 4.5 e Tabela 4.6, onde quatro tipos de resultados das simulações computacionais estão mostrados: modelo de carga puntiforme, com e sem relaxação da rede, e modelo com polarização da nuvem eletrônica, com e sem relaxação da rede. A energia elástica está incluída em todos os cálculos. É importante mencionar que os resultados das posições dos níveis aceitadores mostrados nas Tabela 4.5 e Tabela 4.6 são mais altos do que aqueles obtidos em cálculos anteriores [119], pois neste trabalho incluímos valores diferentes para as barreiras de migração para o Fe_i^0 e o Fe_i^+. Analisando as Tabela 4.5 e Tabela 4.6, verificamos que o modelo com polarização da nuvem eletrônica e com relaxação da rede cristalina é o único que prediz magnitudes e tendências corretas para os níveis de energia doadores dos pares Fe_iA_s em Si, tanto para o Fe_i no sítio T1, $E_T(1)$, quanto para o Fe_i no sítio T2, $E_T(2)$. Neste caso, as transições doadoras ficam mais profundas com o aumento do tamanho do dopante aceitador, como observado experimentalmente. Observando a Tabela 4.6, verificamos que o mecanismo importante para a obtenção desta tendência é a simulação da relaxação da rede (para dentro para o B_s e para fora para os dopantes de Ga_s e In_s, acarretando uma diminuição da distância entre o Fe_i e o B_s e um aumento da distância entre o Fe_i e o Ga_s ou o In_s). Por outro lado, como podemos verificar pelos dados apresentados na Tabela 4.5, o modelo de carga puntiforme, com/sem relaxação da rede, fornece uma tendência oposta com o aumento do tamanho do dopante aceitador. De acordo com nosso modelo, a inclusão da repulão e da polarização afeta, mais sensivelmente, os níveis de energia de transição dos pares onde o Fe_i se posiciona no sítio T1, consistentemente com observações experimentais, as quais mostram que os valores de $E_T(1)$ são sensíveis à identidade do dopante de A_s e que os valores de $E_T(2)$ apresentam relativa uniformidade. Entretanto, o modelo proposto não prediz corretamente a posição dos níveis doadores para os pares com o Fe_i no sítio T1. Nossos resultados sugerem, no modelo com polarização e com relaxação da rede cristalina, que os níveis aceitadores dos pares tendem a ficar mais rasos com o aumento do número atômico do dopante. Para o caso do Fe_i no sítio T1, os níveis aceitadores ou são muito rasos para serem detectados por experimentos de DLTS ou estão na faixa de condução.

Se mantivermos os valores calculados para a energia de Mott-Hubbard e utilizarmos os valores experimentais para as energias de transição doadoras, para o caso do Fe_i no sítio T1, então as energias de transição aceitadoras se deslocam e obtemos os valores $E_c - 0,15$ eV para o nível $(Fe_i^{0/+}B_s^-)^{-/0}$, $E_c - 0,04$ eV para o nível $(Fe_i^{0/+}Al_s^-)^{-/0}$, $E_c - 0.01$ eV para o nível $(Fe_i^{0/+}Ga_s^-)^{-/0}$ e $E_c + 0,04$ eV para o nível $(Fe_i^{0/+}In_s^-)^{-/0}$. Estes valores parecem explicar

Tabela 4.5: Níveis de energia de transição doadoras e aceitadoras, relativos ao topo da faixa de valência, para os pares Fe_iA_s, nas configurações trigonal e ortorrômbica, designados por $E_T(1)$ e $E_T(2)$, respectivamente, no modelo de carga puntiforme, com e sem relaxação da rede cristalina.

Aceitador	$\frac{R_{cov}(A)}{R_{cov}(Si)}$	Nível Doador $(Fe_i^{+/++}A_s^-)^{0/+}$					
		Experimental (eV) [94, 105, 106, 107, 113]		**Modelo de Carga Puntiforme** (eV)			
				sem relaxação		com relaxação	
		$E_T(1)$	$E_T(2)$	$E_T(1)$	$E_T(2)$	$E_T(1)$	$E_T(2)$
B	0,74	**0,10**	**0,07**	0,25	0,14	0,21	0,11
Al	1,01	**0,20**	**0,13**	0,20	0,13	0,20	0,13
Ga	1,08	**0,23**	**0,14**	0,19	0,13	0,20	0,13
In	1,23	**0,27**	**0,15**	0,17	0,12	0,18	0,13

Aceitador	$\frac{R_{cov}(A)}{R_{cov}(Si)}$	Nível Aceitador $(Fe_i^{0/+}A_s^-)^{-/0}$					
		Experimental (eV) [94, 102, 103]		**Modelo de Carga Puntiforme** (eV)			
				sem relaxação		com relaxação	
		$E_T(1)$	$E_T(2)$	$E_T(1)$	$E_T(2)$	$E_T(1)$	$E_T(2)$
B	0,74	**0,88**		1,20	0,99	1,13	0,94
Al	1,01			1,11	0,97	1,11	0,97
Ga	1,08			1,09	0,96	1,10	0,97
In	1,23			1,04	0,94	1,06	0,98

porque experiências de DLTS só conseguiram identificar, até o momento, o nível aceitador do par Fe_iB_s.

Os resultados obtidos para as energia de ligação dos pares estão mostrados na Tabela 4.7. O modelo de carga puntiforme prediz uma tendência monotonicamente decrescente com o aumento do tamanho do dopante de A_s para ambas configurações. Entretanto, o modelo com polarização da nuvem eletrônica fornece energias de ligação praticamente constantes para estes pares. Isto acontece porque o aumento na energia de ligação devido à polarização da nuvem eletrônica de valência compete com a interação repulsiva. Comparando nossos resultados com os dados experimentais disponíveis podemos concluir que a inclusão das relaxações da rede são importantes para a

Tabela 4.6: Níveis de energia de transição doadoras e aceitadoras, relativos ao topo da faixa de valência, para os pares Fe_iA_s, nas configurações trigonal e ortorrômbica, designados por $E_T(1)$ e $E_T(2)$, respectivamente, no modelo com polarização da nuvem eletrônica, com e sem relaxação da rede cristalina.

Aceitador	$\frac{R_{cov}(A)}{R_{cov}(Si)}$	Nível Doador $(Fe_i^{+/++}A_s^-)^{0/+}$					
		Experimental (eV) [94, 105, 106, 107, 113]		**Modelo com Polarização** (eV)			
				sem relaxação		com relaxação	
		$E_T(1)$	$E_T(2)$	$E_T(1)$	$E_T(2)$	$E_T(1)$	$E_T(2)$
B	0,74	**0,10**	**0,07**	0,27	0,12	**0,21**	**0,09**
Al	1,01	**0,20**	**0,13**	0,25	0,13	**0,25**	**0,13**
Ga	1,08	**0,23**	**0,14**	0,25	0,13	**0,26**	**0,14**
In	1,23	**0,27**	**0,15**	0,25	0,14	**0,27**	**0,17**

Aceitador	$\frac{R_{cov}(A)}{R_{cov}(Si)}$	Nível Aceitador $(Fe_i^{0/+}A_s^-)^{-/0}$					
		Experimental (eV) [94, 102, 103]		**Modelo com Polarização** (eV)			
				sem relaxação		com relaxação	
		$E_T(1)$	$E_T(2)$	$E_T(1)$	$E_T(2)$	$E_T(1)$	$E_T(2)$
B	0,74	**0,88**		1,23	0,97	**1,13**	**0,92**
Al	1,01			1,19	0,98	**1,18**	**0,97**
Ga	1,08			1,18	0,98	**1,19**	**0,98**
In	1,23			1,16	0,99	**1,21**	**1,02**

obtenção dos valores das energias de ligação dos pares estáveis, mas não nos permite concluir se a polarização da nuvem eletrônica, no modelo, é importante também, pois os valores obtidos com ambos modelos, são comparáveis com os dados experimentais existentes.

Os valores calculados das populações relativas dos sítios, para os pares Fe_iA_s, utilizando a Eq. (4.7), são comparados com os resultados de experiências de metaestabilidade na Tabela 4.8.

Para os pares Fe_iB_s, Fe_iGa_s e Fe_iIn_s, a diferença de energia entre os sítios T1 e T2, ΔE_{12}, e os valores da razão $N(1)/N(2)$, utilizando o modelo com polarização da nuvem eletrônica e com relaxação da rede, concordam muito bem com os valores experimentais. A razão $N(1)/N(2)$ foi calculada para T=200 K, valor este próximo do valor observado experimentalmente para as temperaturas de transformação estrutural [106, 107]. Para o par Fe_iAl_s, os valores grandes encontrados para ΔE_{12} e $N(1)/N(2)$ devem ser devidos à super-estimativa dos efeitos de polarização em nosso modelo. À medida que o nível de Fermi varia, cruzando o nível doador do par, a razão $N(1)/N(2)$ para o Fe_i^+ e o Fe_i^{++} varia de acordo com a posição deste, de modo que para o par Fe_iB_s o Fe_i^+ e o Fe_i^{++} sempre ocupam o sítio T1, ou seja, as populações de Fe_i^+ e de Fe_i^{++} no sítio T2 são muito pequenas para serem detectadas. Por outro lado, para os pares Fe_iAl_s, Fe_iGa_s e Fe_iIn_s, transição estrutural e metaestabilidade são detectáveis uma vez que a população dos sítios pode ser trocada de $N(1)$ para $N(2)$ (pares Fe_iAl_s e Fe_iGa_s) ou de $N(2)$ para $N(1)$ (par Fe_iIn_s) com a mudanço estado de carga do Fe_i.

No intervalo de temperatura em que os experimentos de metaestabilidade são efetuados [106, 107], a migração térmica do Fe_i é muito mais lenta do que os processos eletrônicos do tipo $Fe_i^+ \rightarrow Fe_i^{++}$ ou $Fe_i^{++} \rightarrow Fe_i^+$, tal que os processos cinéticos de recozimento para o Fe_i em sítios T, ou próximos deles, podem ser explorados. A Figura 4.8 mostra um diagrama CC para o par Fe_iAl_s, o qual foi contruído utilizando-se os dados da Tabela 4.3 e da Tabela 4.4. Por uma questão de consistência, construímos a Figura 4.8 considerando os processos descritos nos experimentos realizados por Chantre e Bois [106].

Logo após ter estabelecido uma diferença de potencial nula (*zero bias*), o processo $Fe_i^+ \rightarrow Fe_i^{++}$, com razão K_e, e a migração T2 $\rightarrow$ T1 para o Fe_i^{++}, com razão K_m, acontece durante o processo de recozimento. A cinética de migração T2$\rightarrow$T1 só pode ser observada quando $K_e \gg K_m$. Mostramos na Figura 4.9 as razões K_m e K_e calculadas em equilíbrio térmico e para diferença de potencial nula. K_m foi calculado utilizando-se a Eq. (4.8): $K_m \approx 1.0 \times 10^{13} \exp(-\Delta V_{\mathrm{mig}}/kT)$ s^{-1}. K_e é a soma das razões relativas de emissão e captura de portadores considerando-se efeitos térmicos nos níveis na faixa proibida e de Fermi [131, 133]. As trocas nos processos de duas cargas, no

Tabela 4.7: Energias de ligação dos pares estáveis de Fe_iA_s em Si, nos modelos de carga puntiforme e com polarização da nuvem eletrônica, com e sem relaxação da rede cristalina.

Complexo	Energia de Ligação do Par (eV)		
	Experimental (eV)	**Modelo de Carga Puntiforme**	
		sem relaxação	com relaxação
$Fe_i^+B_s^-$	0,65 [105]; 0,58 [110, 123]	0,89	0,52
$Fe_i^{++}B_s^-$		1,47	1,07
$Fe_i^+Al_s^-$	0.52 [106]	0,52	0,52
$Fe_i^{++}Al_s^-$	1.04 [106]	1,05	1,07
$Fe_i^+Ga_s^-$		0,41	0,48
$Fe_i^{++}Ga_s^-$		0,93	1,02
$Fe_i^+In_s^-$		0,29	0,50
$Fe_i^{++}In_s^-$		0,74	0,97

Complexo	Energia de Ligação do Par (eV)		
	Experimental (eV)	**Modelo com Polarização**	
		sem relaxação	com relaxação
$Fe_i^+B_s^-$	0,65 [105]; 0.58 [110, 123]	0,93	0,56
$Fe_i^{++}B_s^-$		1,57	1,13
$Fe_i^+Al_s^-$	0.52 [106]	0,57	0,58
$Fe_i^{++}Al_s^-$	1.04 [106]	1,18	1,19
$Fe_i^+Ga_s^-$		0.46	0.53
$Fe_i^{++}Ga_s^-$		1,08	1,16
$Fe_i^+In_s^-$		0,32	0,55
$Fe_i^{++}In_s^-$		0,83	1,09

Tabela 4.8: População relativa dos sítios para os pares Fe_iA_s em Si à 200 K.

Aceitador	Fe_i^+			
	Experimental		**Modelo com polarização** com relaxação da rede	
	$N(1)/N(2)$	ΔE_{12} (eV)	$N(1)/N(2)$	ΔE_{12} (eV)
B_s^-	$\sim\infty$ [118]	$> 0,1$ [118] $0,14$-$0,35$ [109]	4.1×10^4	$0,19$
Al_s^-	$2,2$ [118]	0.02 [96] $0,07$ [98, 106]	$1,2 \times 10^2$	$0,09$
Ga_s^-	7.0 [118]	0.04 [107] 0.03 [98]	$3,8$	$0,03$
In_s^-	0 [118]	$-0,13$ [107] -0.09 [98]	$3,5 \times 10^{-4}$	$-0,13$

Aceitador	Fe_i^{++}			
	Experimental		**Modelo com polarização** com relaxação da rede	
	$N(1)/N(2)$	ΔE_{12} (eV)	$N(1)/N(2)$	ΔE_{12} (eV)
B_s^-	$\sim\infty$ [118]	$> 0,1$ [118]	4.3×10^7	$0,31$
Al_s^-	$\sim\infty$ [118]	0.09 [96] $0,14$ [106]	1.3×10^5	$0,21$
Ga_s^-	$\sim\infty$ [118]	$0,13$ [107]	4.0×10^3	$0,15$
In_s^-	0.42 [118]	-0.01 [107]	$0,12$	-0.03

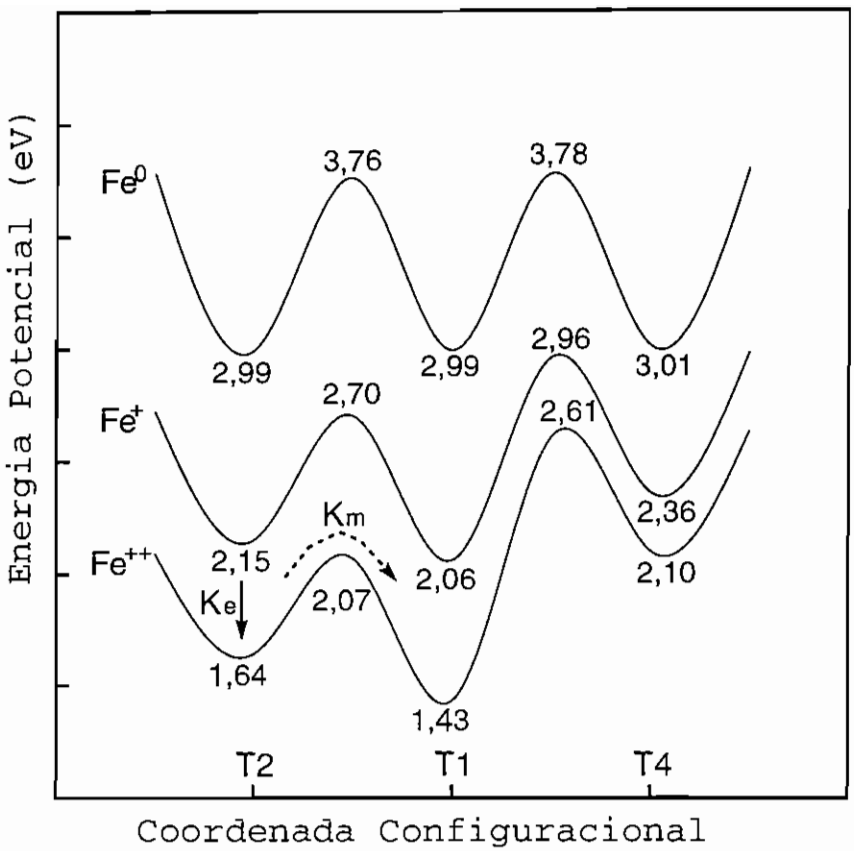

Figura 4.8: Diagrama de coordenada configuracional (CC) calculado para o par Fe_iAl_s em Si, mostrando dois processos: a taxa K_e para o processo eletrônico $Fe_i^+ \rightarrow Fe_i^{++}$ e a taxa K_m para a migração T2→T1 do Fe_i^{++} com barreira de energia de 0.43 eV.

nível de defeito $E_T = E_v + 0.13$ eV, são

$$\mathrm{Fe}_i^- \xrightarrow{K_e} \mathrm{Fe}_i^{++} , \tag{4.26}$$

$$\mathrm{Fe}_i^{--} \xrightarrow{K_e^R} \mathrm{Fe}_i^{+} , \tag{4.27}$$

onde K_e e K_e^R são determinadas pelos processos associados de captura/emissão de portadores.

$$K_e = c_h + e_e , \tag{4.28}$$

$$K_e^R = e_h + c_e . \tag{4.29}$$

As Equações (4.9), (4.10), (4.12) e (4.13) são utilizadas para calcular K_e e K_e^R. Para [Al_s]=10^{16} cm^{-3} e T=225 K, o nível de Fermi cruza o nível doador do par em $E_v + 0.13$ eV. K_e=K_m à T= 327 K. $\mathrm{Fe}_i^+ \rightarrow \mathrm{Fe}_i^{++}$ é o processo eletrônico predominante quando a temperatura está abaixo de 225 K, isto é, $K_e \gg K_e^R$, o que está consistente com $K_e \gg K_m$ e com as observações de transformação estrutural para T≈180 K [106]. Consistência similar também é encontrada para os outros pares.

O modelo com polarização da nuvem eletrônica e com relaxação da rede cristalina prediz com sucesso as tendências nos posicionamentos dos níveis doadores dos pares, na faixa proibida do Si, com a variação do dopante através da coluna IIIA da tabela periódica, assim como a metaestabilidade e as configurações estruturais estáveis. Este sucesso pode ser atribuído à introdução dos efeitos dependentes do tamanho do dopante, isto é, à introdução, no modelo de carga puntiforme, da interação repulsiva de curto alcance entre os átomos, da componente atrativa de curto alcance na interação eletrostática e da relaxação da rede.

Entretanto, desvios entre os valores calculados e medidos para $E_T(1)$, especialmente para o par $\mathrm{Fe}_i\mathrm{B}_s$, implicam na possível existência de outros mecanismos de interação na ligação do par estável, como proposto por cálculos de estrutura eletrônica de alguns destes pares em certas configurações estruturais [115-117]. As razões para estes desvios podem estar diretamente ligadas às limitações do modelo proposto neste trabalho para descrever os pares onde o Fe_i se posiciona no sítio T1 (primeiro vizinho do A_s). Primeiro, porque a idéia de descrever a interação iônica entre os constituintes do par como uma interação blindada pela constante dielétrica do cristal de Si, para o Fe_i no sítio T1 é utilizada sem que se possa provar sua validade, apesar de

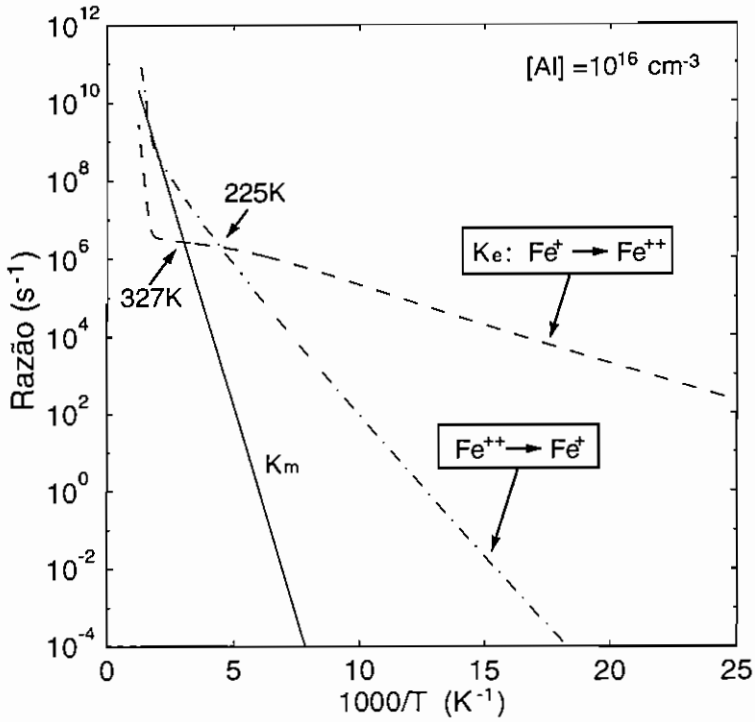

Figura 4.9: Gráfico das razões K_e e K_m na ausência de uma diferença de potencial (*zero bias*). K_e é calculado no nível de defeito em E_T=E_v+0.13 eV, que corresponde ao nível $(Fe_i^{+/++}Al_s^-)^{0/+}$. O nível de Fermi cruza E_T em T=225 K e K_e=K_m em T=327 K. Quando a temperatura está abaixo de 225 K, o processo eletrônico predominante é $Fe_i^+ \rightarrow Fe_i^{++}$. A concentração de Al utilizada foi $[Al_s]=10^{16}cm^{-3}$.

encontrarmos magnitudes corretas para a interação eletrostática reduzida por ϵ_r. A idéia da blindagem das interações, pela constante dielétrica do cristal, pode ser uma aproximação ainda válida para descrever o espaço entre o Fe_i nos sítios T4 e T2 e o A_s, pois o sítio T4 está bloqueado do sítio onde se posiciona o A_s por um anel hexagonal de átomos de Si e o sítio T2 tem quatro primeiros vizinhos de Si os quais não incluem o A_s. Por outro lado, quando o Fe_i está no sítio T1, ou seja, quando ele e o A_s são primeiros vizinhos na rede, a blindagem, se existir, não poderia ser efetivamente descrita pela constante dielétrica do cristal. Segundo, o próprio conceito de transferência de carga é ambígüo para o Fe_i no sítio T1, pois neste caso espera-se que haja um compartilhamento dos elétrons de valência entre os átomos de Si, Fe_i e A_s. Deste modo, mecanismos covalentes devem desempenhar um papel importante na descrição da ligação dos pares estáveis Fe_iA_s, primeiros vizinhos na rede, como sugerido por cálculos de estrutura eletrônica [115, 116, 117]. Além de não incluir estes efeitos de covalência, nosso modelo também não inclui efeitos induzidos de polarização local causados pelas impurezas carregadas de Fe_i^+ e Fe_i^{++}, os quais podem ter influência nas barreiras de migração destas [136].

4.5 Conclusões

A conclusão mais importante deste trabalho é que a interação eletrostática de longo alcance entre as impurezas de Fe_i e A_s é a força que direciona o emparelhamento delas. Além disso, mostramos que dentro do formalismo do modelo iônico, onde o cristal de Si foi assumido ser um meio dielétrico e os efeitos do tamanho do aceitador foram levados em conta (energia elástica, polarização da nuvem eletrônica de valência e relaxação da rede) e tendo como base os mecanismos da cinética de migração, podemos explicar qualitativamente: (i) as tendências de aprofundamento no posicionamento dos níveis doadores dos pares, na faixa proibida do Si, com o aumento do número atômico do dopante, através da coluna IIIA da tabela periódica, e com o decréscimo da distância de separação entre as impurezas de Fe_i e A_s (r_{Fe-A}) para uma mesma estrutura microscópica; (ii) o comportamento metaestável e as simetrias configuracionais dos pares.

Entretanto, o modelo falha na predição dos valores dos níveis de energia profundos dos pares em simetria trigonal, tendo seus elementos como primeiros vizinhos ($E_T(1)$) devido às deficiências inerentes ao formalismo.

Os resultados das análises das predições do modelo nas reações cinéticas de emparelhamento, nos níveis de energia profundos e na biestabilidade estru-

tural, sugerem que os efeitos da dependência dos resultados com o tamanho do átomo são importantes para descrever as estruturas e os mecanismos energéticos dos pares Fe_iA_s em Si. Contudo, um entendimento mais completo, incluindo efeitos de covalência na ligação dos complexos, especialmente para os pares trigonais com os seus elementos como primeiros vizinhos, dependem ainda de maiores informações, as quais dependem de experimentos mais detalhados e de cálculos de estrutura eletrônica mais refinados, os quais incluam relaxações e distorções. Estamos, no momento, iniciando um cálculo *ab-initio* para o par trigonal de Fe_iB_s em Si. Através dos resultados de energia total obteremos as relaxações e distorções da rede cristalina ao redor do complexo. Com isso, pretendemos estudar os efeitos covalentes e iônicos na ligação do par estável.

Capítulo 5

Mecanismo de Difusão de Oxigênio Intensificada por Hidrogênio em Si

5.1 Introdução

A impureza de oxigênio é a impureza predominante em Si crescido pelo método Czochralski e por isso tem sido amplamente estudada desde os primeiros estágios das pesquisas em semicondutores, sendo, recentemente, tema de um livro de revisão [137]. Em particular, o entendimento dos processos de difusão do O em Si é extremamente importante do ponto de vista tecnológico, pois eles governam a formação de complexos de oxigênio, os quais são eletricamente ativos, chamados doadores térmicos (*thermal donors*) (TD), assim como governam a precipitação de SiO_2 em Si [137, 138, 139].

A impureza isolada de oxigênio em Si é uma impureza eletricamente inativa e a configuração de seu estado fundamental é chamada intersticial *bent bond-center* (*BC*) (O_i), a qual designa que a impureza isolada de oxigênio em Si se situa em uma região intersticial da rede cristalina, entre uma ligação Si-Si, dobrada, formando um ângulo Si-O-Si de aproximadamente 160° e distância de ligação Si-O de aproximadamente 1,6 Å, como mostrado na Figura 5.1.

A difusão de O em Si ocorre com a impureza de O_i transitando entre sítios *BC* vizinhos com uma energia de ativação de 2,53-2,56 eV [140]. Cálculos teóricos [141, 142] têm sido efetuados, usando a teoria do estado de transição [143], na qual a energia de migração é expressa em termos da diferença de energia entre duas configurações estáticas: estado fundamental e ponto de

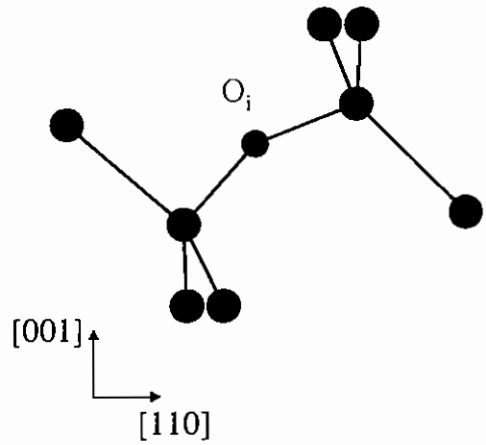

Figura 5.1: Configuração da impureza isolada de O_i em Si.

sela. Para o caso da impureza de O_i a configuração do ponto de sela é tal que o átomo de O fica ligado a três átomos de Si, apresentando, portanto, uma ligação com coordenação tripla. Esta configuração é rotulada de *"ylid"* e está mostrada na Figura 5.2. Estes cálculos apresentam energias de migração que variam de 1,8 eV a 2,2 eV. Vários mecanismos tem sido propostos para explicar esta discrepância com respeito aos resultados experimentais [141, 142, 144].

Estudos sobre a formação dos doadores térmicos tem servido para esclarecer os mecanismos dos processos de difusão de O em Si. Os doadores térmicos são defeitos eletricamente ativos que se formam durante tratamentos térmicos das amostras nas faixas de temperatura de 400° a 500° C. Os TD são formados por aglomerados de átomos de O, e, dependendo do número de átomos envolvidos no aglomerado, são classificados em várias espécies. Os estudos feitos em Si hidrogenado mostram que a difusão de O ocorre com uma energia de ativação bem mais baixa do que em amostras não hidrogenadas, apresentando valores no intervalo 1,6-2,0 eV [145, 146, 147]. O mecanismo microcópico responsável por essa intensificação da difusão do O na presença do hidrogênio é ainda controverso. O efeito catalítico do H têm sido atribuído à colisões dos rápidos difusores de H com átomos de O e à complexos oxigênio-hidrogênio [148]. Existem poucas propostas teóricas na literatura. Baseado na aproximação do aglomerado molecular e utilizando o método de Hartree-Fock, dentro da aproximaçãp PPDR, Estreicher [149] propôs que o processo de difusão do O em presença do H tem início com o H ocupando um sítio tetraédrico intersticial metaestável (T), o qual assiste o movimento do oxigênio para o próximo sítio BC, com uma energia de

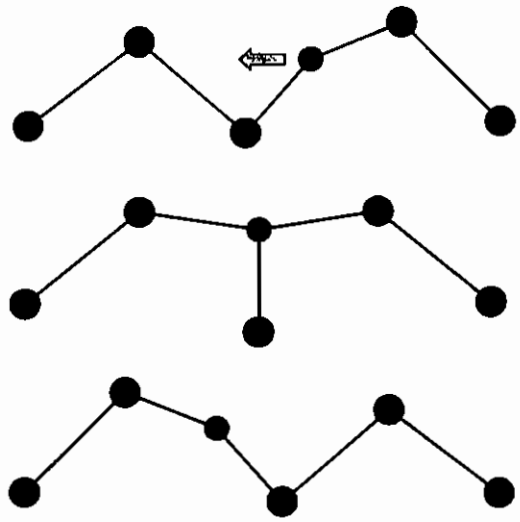

Figura 5.2: Difusão da impureza de O_i em Si, passando de um sítio BC para outro, mostrando a configuração *"ylid"* do ponto de sela, na qual a impureza de oxigênio está ligada a três átomos de Si.

ativação de 1,25 eV. Durante o processo, o átomo de H poderia ser armadilhado em sua configuração estável BC. Este modelo assume que a difusão de H em Si é um processo que acontece fora do equilíbrio no qual o átomo de hidrogênio *salta* entre sítios intersticiais tetraédricos (T), sem realmente passar pelo estado fundamental, que é em um sítio BC. Esta suposição não é suportada por simulações de dinâmica molecular da difusão de hidrogênio em Si efetuadas com por métodos *ab initio* [150] ou *tight-binding* [151].

Outra proposta para descrever o processo de difusão do O em presença do H é devida à Jones *et al.* [152], utilizando um modelo de aglomerado molecular dentro do formalismo do funcional da densidade local (LDF). Em desacordo com os resultados de Estreicher, eles encontraram que o sítio antiligante (*anti-bonding AB*) oposto à unidade Si-O-Si é o estado fundamental para o átomo de hidrogênio na presença da impureza de oxigênio, em oposição ao sítio BC. Foi proposto um mecanismo para a migração no qual a ligação reversa (*back-bond*) de Si-H torna-se mais forte quando o átomo de O transita de uma posição BC para outra, resultando em uma diminuição da energia do ponto de sela, do oxigênio, de 1,4 eV.

Recentemente, Ramamoorthy e Pantelides [153] investigaram a estabilidade relativa de várias configurações do sistema O+H em Si, para diferentes

estados de carga. Foi encontrado que a configuração BC é a mais estável para os estados de carga neutro e positivo, enquanto que a configuração AB é estável para o estado de carga negativo. Tendo como base um processo no qual os átomos relacionados com a difusão são movidos em pequenos passos, permitindo aos outros átomos uma completa relaxação, um caminho de migração foi proposto para a estrutura na configuração BC em estado de carga neutro. Este caminho, onde o oxigênio e o hidrogênio transitam juntos entre configurações BC adjacentes apresenta uma energia de ativação de 1,2 eV.

Neste trabalho, cujos resultados foram recentemente publicados [154], realizamos cálculos *ab-initio* de energia total e simulações de dinâmica molecular para investigar o mecanismo de difusão do oxigênio intensificada por hidrogêni em Si.

5.2 Modelo Teórico

Nossos cálculos são efetuados dentro do formalismo do pseudopotencial utilizando as aproximações de super-célula e do funcional local da densidade. Utilizamos os pseudopotenciais otimizados de Rappe *et al.* [155], os quais permitem convergência, nos cálculos de sistemas que contém átomos de oxigênio, com uma energia cinética máxima (energia de *cutoff* de somente 40 Ry. Adotamos uma super-célula cúbica de 64 átomos de Si, um átomo de O e um átomo de H, permitindo relaxações atômicas até os terceiros vizinhos de ambos O e H. Na maioria dos cálculos, utilizamos o ponto Γ como ponto representativo para fazer a integração da densidade de carga sobre a primeira zona de Brillouin. Minimizações eletrônicas foram efetuadas utilizando-se a técnica do gradiente conjugado [156]. Focalizamos nossos cálculos no H em estado de carga positivo porque este é o estado de carga dominante para o hidrogênio isolado em Si tipo-p [157, 158].

5.3 Resultados e Discussões

Inicialmente, procuramos o estado fundamental do sistema O+H em silício. Encontramos que a energia total da configuração com ambos os átomos situados em sítios BC adjacentes apresentava um valor 0,22 eV menor do que a configuração metaestável AB. Na Figura 5.3(a) mostramos a geo-

Tabela 5.1: Algumas distâncias e ângulos de ligação para as configurações dos estados fundamental e metaestável do complexo O+H em Si mostrados nas Figura 5.3(a) e Figura 5.3(c), respectivamente. Si_c denota o átomo central de Si no qual estão inicialmente ligados o oxigênio e o hidrogênio.

Estado Fundamental		Estado Metaestável	
Si-O	1,629 Å	Si-O	1,669 Å
Si_c-O	1,582 Å	Si_c-O	1,630 Å
Si_c-H	1,586 Å	Si_c-H	1,567 Å
Si-H	1,645 Å		
Si-O-Si_c	142,7°	Si-O-Si_c	117,4°
O-Si_c-H	100,6°	O-Si_c-H	98,0°
Si_c-H-Si	132,2°		

metria e a densidade eletrônica do estado fundamental e na Tabela 5.1 apresentamos algumas distâncias e ângulos de ligação destas configurações.

A partir deste resultado, proseguimos em nossos cálculos para investigar o caminho de migração. Estávamos procurando por um caminho que representasse a difusão das impurezas O+H juntas, isto é, um caminho de modo que a configuração final fosse equivalente à configuração do estado fundamental inicial, exceto por uma translação de ambos os átomos na direção da difusão. Um cálculo rigoroso da configuração do ponto de sela para a migração é uma tarefa muito complicada visto que o problema envolve muitos graus de liberdade. Por esta razão, tentamos uma aproximação dinâmica: primeiramente damos um *pontapé inicial* no átomo de O em uma direção perpendicular ao eixo Si-O-Si, o qual está indicado por uma seta na Figura 5.3(a), com uma energia cinética de 2,0 eV e depois deixamos o sistema evoluir em uma simulação de dinâmica molecular. Definimos, assim, nosso valor calculado para a energia da barreira como a energia do ponto de sela, a qual é dada pela configuração da *máxima energia potencial* ao longo da trajetória. Se nossa suposição para o *pontapé inicial* for boa o suficiente, simulando o real movimento do átomo de O imediatamente antes do movimento de migração, os outros átomos responderão ao processo de modo a gerar um caminho para a difusão que esperamos ser similar àquele de mais baixa energia. É importante enfatizar que a barreira de energia calculada desta maneira será um limite superior para a verdadeira energia da barreira para a difusão [159].

As simulações dinâmicas foram efetuadas utilizando-se o algoritmo de

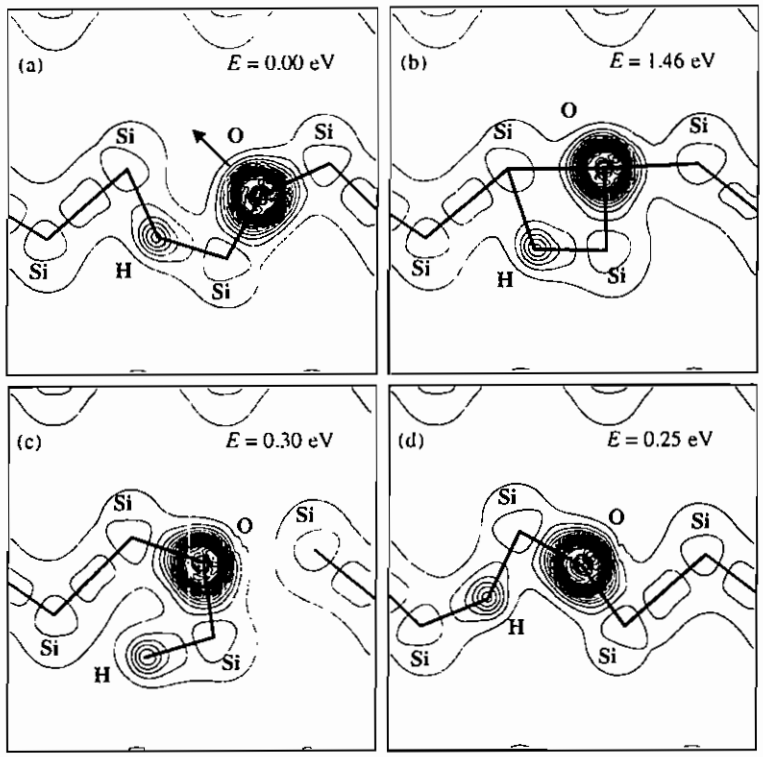

Figura 5.3: Geometrias e densidades eletrônicas para as quatro configurações encontradas para o par O+H em Si, no plano (110) o qual contém ambas impurezas. As posições atômicas estão representadas pelos vértices das linhas. Os contornos das densidades variam de 0,25 até 6,25 elétrons/Å^3. (a) Configuração do estado fundamental inicial. com os átomos de H e O em suas posições BC. A seta indica a direção do *pontapé inicial* no oxigênio. (b) Configuração do ponto de sela, definido como a configuração com a máxima energia potencial (1,46 eV acima da energia do estado fundamental) durante as simulação de dinâmica molecular. (c) Estado metaestável com energia 0.30 eV acima da energia do estado fundamental. com o átomo de H saturando uma das ligações quebradas Si-Si. (d) Configuração do estado fundamental final, com os átomos de H e O em suas posições BC. A verdadeira configuração do estado fundamental final pode ser obtida por uma rotação do H e do O ao longo do eixo Si-Si.

Verlet com um passo de tempo de 10^{-3} ps [160]. Como resultado da simulação, observamos que o átomo de oxigênio deve *saltar* sobre uma barreira de 1,46 eV. A configuração de ponto de sela está mostrada na Figura 5.3(b). Depois que o átomo de O ultrapassa a barreira, a energia potencial começa a diminuir de novo e, neste ponto a simulação de dinâmica molecular é interrompida para que o sistema relaxe para uma configuração de mínimo de energia. Surpreendentemente, esta configuração não é equivalente àquela com a qual inicializamos a dinâmica (estado fundamental inicial), mas representa um estado metaestável. Este estado metaestável está apresentado na Figura 5.3(c) e mostra que ao invés de o átomo de H transitar para a próxima posição BC, ele permanece ligado ao átomo central de Si. Além disso, a ligação Si-Si na qual o átomo de O estava inicialmente centralizado não é refeita. Portanto, a dinâmica de difusão forçada produz um defeito de ligação quebrada em Si. Esta configuração apresenta uma energia que é somente 0,30 eV maior que aquela do estado fundamental. É interessante ressaltar que este tipo de defeito também foi proposto ser produzido por um processo de difusão forçada para a impureza isolada de O em Si, mas neste caso ela tem uma energia que é 1,2 eV maior que seu respectivo estado fundamental [141, 161]. No nosso estudo o H desempenha um papel importante, saturando uma das ligações flutuantes do Si, reduzindo bastante a energia deste estado. A outra ligação flutuante permanece não saturada e é responsável pelo aparecimento de um estado de energia na faixa proibida, o qual está desocupado no estado de carga positivo simulado. A densidade eletrônica associada à este nível de energia está mostrada na Figura 5.4. Alguns parâmetros relacionados com a geometria deste estado metaesável estão mostrados na Tabela 5.1.

Para completarmos o caminho de difusão, a ligação Si-H tem que ser quebrada para que o H se mova para a posição BC e a ligação Si-Si possa ser refeita. Calculamos a energia de ativação deste processo realizando cálculos de energia total onde a distância Si-H foi mantida fixa em vários valores entre dois limites extremos: na situação inicial onde esta distância é a pequena e existe uma ligação entre os dois átomos e uma situação final onde a distância é grande e a ligação está quebrada. Como resultado, encontramos uma energia de ativação extra de 0.16 eV (0.46 eV acima da energia do estado fundamental) para trazer o sistema para uma configuração final onde os átomos de H e O estão posicionados em sítios BC adjacentes, como mostrado na Figura 5.3(d). Esta configuração não é exatamente equivalente à do estado fundamental, mas apresenta uma energia de 0.25 eV maior que a do estado inicial, mas o verdadeiro estado fundamental pode ser obtido por rotações de 180° dos átomos de O e H ao redor de seus respectivos eixos Si-Si, as quais devem custar uma energia muito pequena.

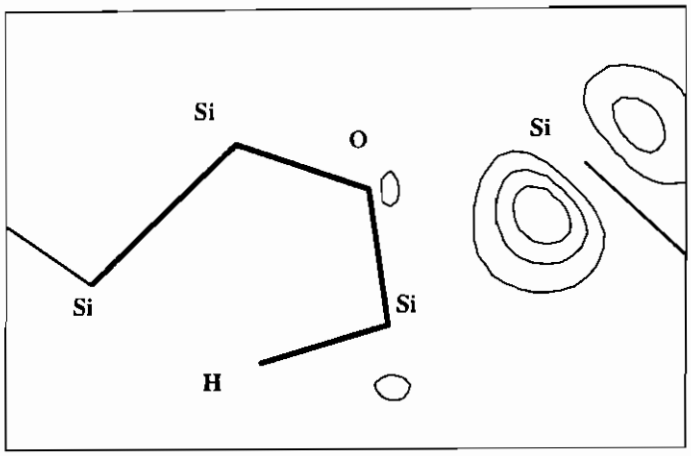

Figura 5.4: Densidade eletrônica do nível de energia desocupado situado na faixa proibida do Si pata a configuração metaestável. Os contornos variam de 0,02 até 0,10 elétron/A^3.

Na Figura 5.3 mostramos os processos energéticos do caminho de difusão encontrado para o par H+O em Si.

Concluímos que a difusão intensificada do oxigênio assistida pelo átomo de hidrogênio em Si tipo-p ocorre de modo muito interessante através de um mecanismo que compreende duas etapas. Na aprimeira etapa o átomo de O transita entre duas configurações BC adjacentes e, simultaneamente, há a formação de um estado intermediário metaestável o qual corresponde à um defeito onde o H satura uma das ligações quebradas do Si deixando outra não saturada. Na segunda etapa este defeito é termalizado e o átomo de H transita para sua configuração estável no sítio BC. É importante ressaltar que este estado metaestável está diretamente relacionado com a dinâmica de difusão forçada, pois Ramamoorthy e Pantelides [153] aparentemente não encontraram este estado, apesar das similaridades entre os métodos de energia total empregados, provavelmente por causa do processo adiabático passo-a-passo empregado por eles. Seria interessante uma tentativa de detenção experimental deste estado metaestável, entretanto deve ser uma tarefa bem difícil devido à pequena energia térmica da barreira. A barreira total de energia encontrada, combinando os processos, tem um valor limite superior de 1,46 eV, o qual é menor do que os valores experimentais (1,6-2,0 eV). Entretento, esta discrepância é similar àquela encontrada para o caso do O_i isolado. Deste modo, nossa barreira deve ser comparada com o valor da e-

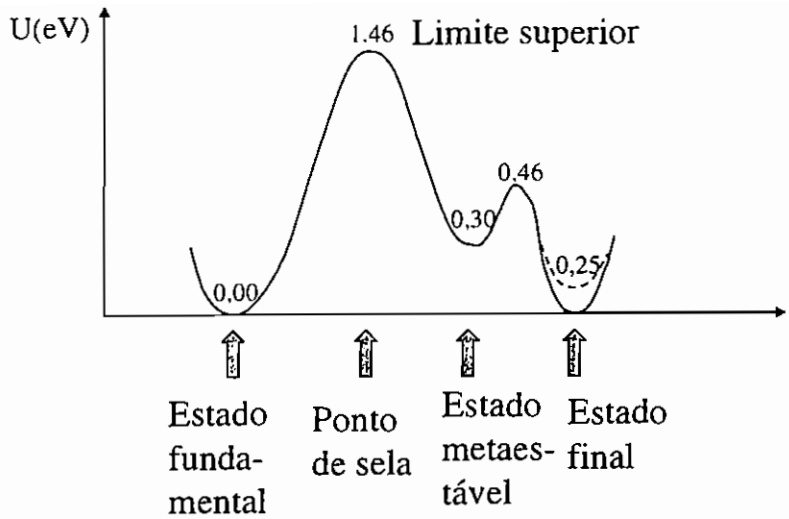

Figura 5.5: Processos energéticos do caminho de difusão do par H+O em Si.

nergia total da configuração *"ylid"* do O_i isolado. Calculamos esta energia e encontramos o valor de 2.0 eV maior do que a energia de seu correspondente estado fundamental, no sítio BC, consistente com cálculos *ab initio* prévios [141, 142]. Portanto, a presença do hidrogênio é responsável por uma redução de pelo menos 0,54 eV na energia da configuração de ponto de sela, em excelente acordo com os resultados experimentais.

5.4 Conclusões

Neste trabalho procuramos por um mecanismo microscópico para entender o papel do hidrogênio na difusão do oxigênio, em Si tipo-p. Trajetórias de difusão do O juntamente com o H foram obtidas através de simulações de dinâmica molecular, onde uma energia cinética inicial de 2,0 eV é dada ao átomo de O. Depois de alcançar uma energia potencial máxima de 1,46 eV acima do estado fundamental, o sistema relaxa para um estado metaestável, no qual a ligação Si-Si é quebrada e o átomo de hidrogênio satura uma das duas ligações quebradas do Si. Com uma energia extra de 0,16 eV, esta ligação Si-H é rompida e o sistema relaxa para uma configuração praticamente equivalente à configuração do estado fundamental. Com isso, podemos dizer que o mecanismo de difusão compreende duas etapas. Esta trajetória de

difusão dos átomos de hidrogênio e oxigênio juntos representa uma redução de 0,54 eV na barreira estática quando comparamos nosso resultado com aquele obtido para a difusão do átomo de O isolado em Si, valor este que está em excelente acordo com dados experimentais. Com isso estamos propondo um novo mecanismo microscópico para a difusão de oxigênio intensificada por hidrogênio onde o papel fundamental desempenhado pelo átomo de H na difusão do O é que ele serve, primeiramente, para *abrir* uma ligação Si-Si para a qual o átomo de O se dirige e, mais importante ainda, ele faz com que a energia de um estado intermediário importante, durante a difusão, diminua. Esta diminuição acontece porque o átomo de hidrogênio satura uma das ligações quebradas do átomo de silício que inicialmente estava ligado à ambas impurezas. Como este comportamento é bastante tíco do átomo de H em semicondutores, acreditamos que o átomo de hidrogênio deva se comportar de modo similar, assistindo processos de difusão de outros tipos de impurezas em semicondutores.

Apêndice A

Pares Doador-Aceitador em Silício

Considere a reação entre um doador D^+ e um aceitador A^-,

$$D^+ + A^- \rightleftharpoons (D^+A^-)^0. \tag{A.1}$$

A energia de interação eletrostática entre D^+ e A^-, separados pela distância r, supondo que D^+ e A^- sejam duas cargas puntiformes, é dada por

$$E_b = \frac{q_A q_D}{\epsilon_0 \epsilon_r r}, \tag{A.2}$$

onde q_D e q_A são as cargas de D^+ e A^-, respectivamente, e $\epsilon_r = 11.7$ é a constante dielétrica do Si.

Os níveis de energia eletrônicos são perturbados pela interação eletrostática de modo que eles se tornam mais rasos, ou seja, os estados aceitadores se deslocam na direção da faixa de valência e os estados doadores se deslocam na direção da faixa de condução. Assim, para um sistema composto por um aceitador raso e um doador profundo, o nível de energia do par, na faixa proibida, é representado por

$$E_T = E_T(0) + \frac{q_A q_D}{\epsilon_0 \epsilon_r r}, \tag{A.3}$$

onde $E_T(0)$ é a posição do nível de energia do doador isolado.

O nível de energia E_T será um estado doador do par se a impureza doadora isolada estiver duplamente carregada ($D_i^{+/++}$), ou será um estado aceitador do par se a impureza doadora isolada estiver carregada ($D_i^{0/+}$).

O estado de carga de uma impureza profunda doadora depende da posição do nível de Fermi, E_F, tal que a razão entre os estados doadores ocupados e desocupados, é dada por:

$$f = \frac{D^0}{D^+} = \exp\left(\frac{E_F - E_T}{kT}\right) . \tag{A.4}$$

Para o caso do par doador-aceitador, ou seja, no processo de emparelhamento do Fe_i com o A_s, considerando-se que o sistema seja diluído, o estado de carga do par de impurezas depende da distância de separação entre elas (r), além de depender da posição do nível de Fermi. Neste caso a razão entre os estados ocupados e desocupados será:

$$f = \frac{D^0}{D^+} = \exp\left(\frac{E_F - E_T(0)}{kT} - \frac{q_A q_D}{\epsilon_0 \epsilon_r kTr}\right) = \text{const. } \exp\left(-\frac{q_A q_D}{\epsilon_0 \epsilon_r kTr}\right) . \tag{A.5}$$

Assim, se o nível doador de energia $E_T(0)$ estiver nas vizinhanças do nível de Fermi E_F, a fração de espécimes carregados crescerá drasticamente com o decréscimo da distância de separação r, ou seja, o doador carregado positivamente terá alta população nsa vizinhanças do aceitador carregado negativamente. Como a interação coulombiana é de longo alcance, uma grande variedade de configurações podem estar populadas. Para um sistema eletrostático, a concentração relativa de pares para duas diferentes distâncias de separação r_i e r_j é dada por:

$$\frac{C_i}{C_j} = \frac{Z_i}{Z_j} \exp\left(-\frac{\Delta E_b}{kT}\right) = \frac{Z_i}{Z_j} \exp\left[-\frac{q_A q_D}{\epsilon_0 \epsilon_r kT}\left(\frac{1}{r_i} - \frac{1}{r_j}\right)\right] , \tag{A.6}$$

onde Z_i é a degenerescência da posição r_i

Apêndice B

Duas Esferas Condutoras Carregadas

Considere um sistema composto por duas esferas condutoras carregadas com cargas q_1 e q_2 com raios a_1 e a_2, respectivamente. A distância entre os centros das duas esferas é r, com $r > a_1 + a_2$. O potencial da i-ésima esfera condutora pode ser expresso por:

$$\phi_i = \sum_{j=1}^{2} s_{ij} q_j \,, \qquad i = 1, 2 \,, \tag{B.1}$$

onde s_{ij} é um coeficiente do potencial que depende da posição relativa e dos raios das esferas condutoras tal que

$$s_{ij} = s_{ji} > 0 \,. \tag{B.2}$$

A carga da i-ésima esfera condutora pode, então, ser expressa em termos do potencial ϕ_j por

$$q_i = \sum_{j=1}^{2} c_{ij} \phi_j \,, \qquad i = 1, 2 \,, \tag{B.3}$$

onde c_{ij} é o coeficiente da capacitância e

$$c_{ii} > 0 \,. \qquad c_{ji} = c_{ij} < 0 \quad (i \neq j) \,. \tag{B.4}$$

Resolvendo as Eq.(B.1) e (B.3) encontramos as seguintes relações:

$$s_{11} = -\frac{c_{22}}{c_{12}c_{21} - c_{11}c_{22}}, \tag{B.5}$$

$$s_{12} = \frac{c_{12}}{c_{12}c_{21} - c_{11}c_{22}}, \tag{B.6}$$

$$s_{22} = -\frac{c_{11}}{c_{12}c_{21} - c_{11}c_{22}}. \tag{B.7}$$

A energia total do sistema é

$$V_{total}(r) = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{2}\sum_{j=1}^{2} c_{ij}\phi_i\phi_j = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{2}\sum_{j=1}^{2} s_{ij}q_iq_j\,. \tag{B.8}$$

A energia de interação mútua entre as duas esferas é obtida subtraindo-se a componente de auto-energia da energia total, tal que

$$V_{int}(r) = V_{total}(r) - V_{auto}\,, \tag{B.9}$$

onde a auto-energia é obtida na situação quando as duas esferas estão infinitamente separadas

$$V_{auto} = \frac{1}{2}\left(\frac{q_1^2}{a_1} + \frac{q_2^2}{a_2}\right). \tag{B.10}$$

Usando coordenadas biesféricas e definindo C_l como

$$C_l = \left(l + \frac{1}{2}\right)(\xi_1 + \xi_2)\,, \tag{B.11}$$

então, os coeficientes de capacitância podem ser calculados pelas expressões

$$c_{11} = a_1\left\{\frac{1}{2} + \sinh\xi_1 \sum_{l=0}^{\infty} \exp[-(2l+1)\xi_1]\,\coth C_l\right\}, \tag{B.12}$$

$$c_{22} = a_2\left\{\frac{1}{2} + \sinh\xi_2 \sum_{l=0}^{\infty} \exp[-(2l+1)\xi_2]\,\coth C_l\right\}, \tag{B.13}$$

$$c_{12} = -a_1\sinh\xi_1 \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\exp(-C_l)}{\sinh C_l}\,. \tag{B.14}$$

onde ξ_1 e ξ_2 são definidos como

$$\cosh\xi_1 = \frac{r^2 + a_1^2 - a_2^2}{2ra_1}, \tag{B.15}$$

$$\cosh\xi_2 = \frac{r^2 - a_1^2 + a_2^2}{2ra_2}, \tag{B.16}$$

onde $\xi_1 > 0$, $\xi_2 > 0$ e $a_1\sinh\xi_1 = a_2\sinh\xi_2$.

Quando $r \gg a_1$ e $r \gg a_2$, as expressões aproximadas para os coeficientes de capacitância são

$$c_{11} \approx a_1(1 + \lambda_1\lambda_2 + \lambda_1\lambda_2^3 + \lambda_1^2\lambda_2^2), \tag{B.17}$$

$$c_{22} \approx a_2(1 + \lambda_1\lambda_2 + \lambda_1^3\lambda_2 + \lambda_1^2\lambda_2^2), \tag{B.18}$$

$$c_{12} \approx -a_1\lambda_2(1 + \lambda_1\lambda_2), \tag{B.19}$$

onde $\lambda_1 = a_1/r \ll 1$ e $\lambda_2 = a_2/r \ll 1$.

A energia de interação entre as duas esferas carregadas pode ser expressa, aproximadamente, por

$$V_{int}(r) \approx \frac{q_1q_2}{r} - \frac{1}{2}\left[\lambda_2^3\left(\frac{q_1^2}{r}\right) + \lambda_1^3\left(\frac{q_2^2}{r}\right)\right]. \tag{B.20}$$

O segundo termo da Eq. (B.20) é uma componente atrativa na energia de interação eletrostática. Para uma mesma distância de separação r, este termo cresce com o raio a_1 ou a_2, levando á um enhanced dos efeitos de polarização com o aumento do tamanho das esferas. Para pequenas distâncias de separação, o termo da polarização torna-se importante.

Bibliografia

[1] G. W. Ludwig e H. H. Woodburry, Solid State Phys. **13**, 223 (1962).

[2] A. G. Milnes, *Deep Impurities in Semiconductors* (Wiley, New York, 1973).

[3] H. G. Grimmeiss. Ann. Rev. Mater. Sci. **7**, 341 (1977).

[4] J.-W. Chen e A. G. Milnes. Ann. Rev. Mater. Sci. **10**, 157 (1980).

[5] D. V. Lang, H. G. Grimmeiss, E. Meijer e M. Jaros, Phys. Rev. B **22** 3917 (1980).

[6] L-Å Ledebo e Zhan-Gou Wang, Appl. Phys. Lett. **42**, 680 (1983).

[7] J. Utzig e W. Schröter. Appl. Phys. Lett. **45**. 761 (1984).

[8] R. L. Kleinhenz. Y. H. Lee, J. W. Corbett, E. G. Sieverts, S. H. Muller e C. A. J. Ammerlaan. Phys. Stat. Sol. (b) **108**, 363 (1981).

[9] E. G. Sieverts. S. H. Muller, C. A. J. Ammerlaan, R. L. Kleinheiz e J. W. Corbett, Phys. Stat. Sol. (b) **109**, 83 (1982).

[10] D. Rodewald, S. Severitt. H. Vollmer e R. Labusch, Solid State Commun. **67**, 573 (1988).

[11] S. D. Brotherton. P. Bradley, A. Gill e E. R. Weber. J. Appl. Phys. **55**, 952 (1984).

[12] H. Lemke, Phys. Stat. Sol.(a) **75**, 473 (1983).

[13] R. Czaputa, Appl. Phys. A **49**, 431 (1989).

[14] M. Höhne. Phys. Stat. Sol. (b) **99**. 651 (1980); **109**, 525 (1982).

[15] G. D. Watkins. M. Kleverman, A. Thilderkvist e H. G. Grimmeiss, Phys. Rev. Lett. **67**. 1149 (1991).

[16] M. Kleverman, A. Thilderkvist, G. Grossmann, H. G. Grimmeiss e G. D. Watkins, Solid State Commun. **93**, 383 (1995).

[17] F. G. Anderson, J. Phys.: Condens. Matter **3**, 4421 (1991).

[18] G. Armelles, J. Barrau, M. Brosseau, B. Pajot e C. Naud, Solid. State Commun. **56**, 303 (1985).

[19] M. Kleverman, J. Olajos, e H. Grimmeiss, Phys. Rev. B **35**, 4093 (1987).

[20] D. Thebault, J. Barrau, G. Armelles, N. Laurent e J. P. Noguier, Phys. Stat. Sol. (b) **125**, 357 (1984).

[21] J. F. Justo e L. V. C. Assali, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **496**, 511 (1997).

[22] L. V. C. Assali e J. F. Justo, Phys. Rev. B **58**, 3870 (1998).

[23] L. V. C. Assali, J. R. Leite, e A. Fazzio, Phys. Rev. B **32**, 8085 (1985).

[24] L. V. C. Assali e J. R. Leite, Solid State Commun. **58**, 577 (1986).

[25] J. R. Leite, V. M. S. Gomes, L. V. C. Assali e L. M. R. Scolfaro, J. Electron. Mat. **14a**, 885 (1985).

[26] K. H. Johnson, *Advances in Quantum Chemistry* (Academic, New York, 1973), vol. 7, pp. 143-185.

[27] J. C. Slater, *The Self-Consistent Field for Molecules and Solids* (McGraw-Hill, New York, 1974).

[28] H. Siegert e P. Becker, Acta Cryst. A **40**, C340 (1984).

[29] K. Schwarz, Phys. Rev. B **5**, 2466 (1972).

[30] L. Hedin e B. I. Lundqvist, J. Phys. C **4**, 2064 (1971).

[31] D. M. Ceperley e B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 1814 (1980).

[32] A. Fazzio, J. R. Leite e M. L. de Siqueira, J. Phys. C **12**, 513 (1979); **14**, 3469 (1979).

[33] W. M. Orellana e L. V. C. Assali, Mater. Sci. Forum **143-147**, 779 (1994); Braz. J. Phys. **24**, 390 (1994).

[34] L. V. C. Assali e J. R. Leite, Phys. Rev. Lett. **55**, 980 (1985); Phys. Rev. B **36**, 1296 (1987); Mater. Sci. Forum **38-41**, 409 (1989); *ibid* **83-87**, 143 (1992).

[35] D. D. Koelling e B. Harmon. J. Phys. C **10**, 3107 (1977).

[36] J. H. Wood e A. M. Boring. Phys. Rev. B **18**, 2701 (1978).

[37] J. L. A. Alves, J. R. Leite. V. M. S. Gomes e L. V. C. Assali, Solid State Commun. **55**. 333 (1985).

[38] A. Fazzio, M. J. Caldas e A. Zunger, Phys. Rev. B **32**, 934 (1985).

[39] G. G. DeLeo, G. D. Watkins e W. B. Fowler, Phys. Rev. B **23**, 1851 (1981); **25**, 4962 (1982); **25**. 4972 (1982).

[40] F. Beeler, O. K. Andersen e M. Scheffler. Phys. Rev. Lett. **55**, 1498 (1985); Phys. Rev. B **41**. 1603 (1990).

[41] H. Katayama-Yoshida e A. Zunger, Phys. Rev. B **31**, 8317 (1985).

[42] F. D. M. Haldane e P. W. Anderson, Phys. Rev. B **13**, 2553 (1976).

[43] E. R. Weber, Appl. Phys. A **30**. 1 (1983).

[44] H. Overhof e H. Weihrich. Mater. Sci. Forum **196-201**. 1357 (1995).

[45] *"Light Emission in Silicon: From Physics to Devices"*, Editado por D. J. Lockwood, Semiconductors and Semimetals, vol. 49 (Academic press, New York, 1998).

[46] J. Michel, L. V. C. Assali. M. T. Morse e L. C. Kimerling, Semiconductors and Semimetals **49**. 111 (1998).

[47] *Optical Properties of Ions in Crystals*, editado por H. M. Crosswhite e H.W. Moss (John Wiley Sons, New York, 1967).

[48] G. H. Dieke, *Spectra e Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals* (John Wiley Sons, New York, 1968).

[49] H. Ennen, J. Schneider, G. Pomrenke e A. Axmann. Appl. Phys. Lett. **43**, 943 (1983).

[50] H. Ennen, G. Pomrenke, A. Axmann, K. Eisele. W. Hayde e J. Schneider, Appl. Phys. Lett. **46**, 381 (1985).

[51] H. Ennen, G. Pomrenke e A. Axmann, J. Appl. Phys. **57**, 2182 (1988).

[52] J. Michel, J. L. Benton, R. F. Ferrante, D. C. Jacobson, D. J. Eaglesham, E. A. Fitzgerald, Y.-H. Xi, J. M. Poate e L. C. Kimerling, J. Appl. Phys. **70**, 2672 (1991).

[53] J. Michel, L. C. Kimerling, J. L. Benton, D. J. Eaglesham, E. A. Fitzgerald, D. C. Jacobson, J. M. Poate, Y.-H. Xi e R. F. Ferrante, Mater. Sci. Forum **83-87**, 653 (1992).

[54] F. Y. G. Ren, J. Michel, D. C. Jacobson, J. M. Poate e L. C. Kimerling, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **316**, 493 (1994).

[55] F. Priolo, G. Franzo, S. Coffa, A. Polman, S. Libertino, R. Barklie e D. Carey, J. Appl. Phys. **78**, 3874 (1995).

[56] F. Y. G. Ren - Ph.D. Thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, USA (1994).

[57] F. G. Anderson, Appl. Phys. Lett. **68**, 2421 (1996).

[58] D. L. Alder, D. C. Jacobson, D. J. Eaglesham, M. A. Marcus, J. L. Benton, J. M. Poate e P. H. Citrin, Appl. Phys. Lett. **61**, 2181 (1992).

[59] I. Maat-Gersdorf, T. Gregorkiewicz, C. A. J. Ammerlaan e N. A. Sobolev, Semicond. Sci. Technol. **10**, 666 (1995).

[60] J. D. Carey, J. F. Donegan, R. C. Barklie, G. Franzò e S. Coffa, Appl. Phys. Lett. **69**, 3854 (1996).

[61] J. D. Carey, R. C. Barklie, J. F. Donegan, F. Priolo, G. Franzò e S. Coffa, Phys. Rev. B **59**, 2773 (1999).

[62] H. Przybylinska, G. Hendorfer, M. Bruckner, L. Palmetshofer e W. Jantsch, Appl. Phys. Lett. **66**, 490 (1995).

[63] W. Jantsch, H. Przybylinska, Yu. Suprun-Belevich, M. Stepikhova, G. Hendorfer e L. Palmetshofer, Mater. Sci. Forum **196-201**, 609 (1995).

[64] U. Wahl, A. Vantomme, J. DeWachtyer, R. Moons, G. Langouche, J. C. Marques, J. G. Correia e ISOLDE Collaboration, Phys. Rev. Lett. **79**, 2069 (1997).

[65] Y. S. Tang, Z. Jingping, K. C. Heasman e B. J. Sealy, Solid State Commun. **72**, 991 (1989).

[66] A. Kozanecki, R. Wilson, B. J. Sealy, J. Kaczanowski e L. Nowicki, Appl. Phys. Lett. **67** 1847 (1995).

[67] S. Coffa, G. Franzo, F. Priolo, A. Polman e R. Serna, Phys. Rev. B **49**, 16313 (1994).

[68] S. Schmitt-Rink, C. M. Varma e A. F. J. Levi, Phys. Rev. Lett. **66**, 2782 (1991).

[69] J. Michel, J. Palm, F. Gan, F. Y. G. Ren, S. T. Dunham e L. C. Kimerling, Mater. Sci. Forum **196-201**, 585 (1995).

[70] I. Tsimperidis, T. Gregorkiewicz e C. A. J. Ammerlaan, Mater. Sci. Forum **196-201**, 591 (1995).

[71] Y. S. Tang, Z. Jingping, K. C. Heasman e B. J. Sealy, Solid State Commun. **72**, 991 (1989).

[72] N. A. Sobolev, O. V. Alexandrov, M. S. Bresler, O. B. Gusev, E. I. Shek, M. I. Makoviichuck e E. O. Parskin, Mater. Sci. Forum **196-201**, 597 (1995).

[73] J. L. Benton, J. Michel, L. C. Kimerling, D. C. Jacobson, Y.-H. Xie, D. J. Eaglesham, E. A. Fitzgerald e J. M. Poate, J. Appl. Phys. **70**, 2667 (1991).

[74] V. V. Emtsev, O. V. Alexandrov, D. S. Poloskin, E. I. Shek e N. A. Sobolev, Mater. Sci. Forum **196-201**, 615 (1995).

[75] S. Libertino, S. Coffa, G. Franzo e F. Priolo, J. Appl. Phys. **78**, 3867 (1995).

[76] B. Zheng, J. Michel, F. Y. G. Ren, L. C. Kimerling, D. C. Jacobson e J. M. Poate, Appl. Phys. Lett. **64**, 2842 (1994).

[77] Y. S. Tang, K. C. Heasman, W. P. Gillin e B. J. Sealy, Appl. Phys. Lett. **55**, 432 (1989).

[78] J. Palm, F. Gan, J. Michel e L. C. Kimerling, Phys. Rev. B **54**, 17603 (1996).

[79] H. Przybylinska, J. Enzenhofer, G. Hendorfer, M. Schisswohl, L. Palmetshofer e W. Jantsch, Mater. Sci. Forum **143-147**, 715 (1994).

[80] C. DeLerue e M. Lannoo, Phys. Rev. Lett. **67**, 3006 (1991).

[81] M. Needles, M. Schlüter e M. Lannoo, Phys. Rev. B **47**, 15553 (1993).

[82] M. Lannoo e C. DeLerue, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **301**, 385 (1993).

[83] F. Gan, L. V. C. Assali e L. C. Kimerling, Mater. Sci. Forum, **196-201**, 579 (1995).

[84] L. V. C. Assali, F. Gan e L. C. Kimerling, Phys. Rev. B, submetido.

[85] J. C. Norman Jr., Mol. Phys. **31**, 1191 (1976).

[86] C. Y. Yang e S. Rabii, Phys. Rev. A **12**, 362 (1975).

[87] D. A. Case e C. Y. Yang, J. Chem. Phys. **72**, 3443 (1980).

[88] J. J. van Kooten, G. A. Weller e C. A. J. Ammerlaan, Phys. Rev. B **30**, 4564 (1984).

[89] W. Gehlhoff e K. H. Segsa, Phys. Stat. Sol. (b) **115**, 443 (1983).

[90] P. Omling, P. Emanuelsson, W. Gehlhoff e H. G. Grimmeiss, Sol. State Comm. **70**, 807 (1989).

[91] W. Gehlhoff, P. Emanuelsson, P. Omling e H. G. Grimmeiss, Phys. Rev. B **41**, 8560 (1990).

[92] W. Gehlhoff, P. Emanuelsson, P. Omling e H. G. Grimmeiss, Phys. Rev. B **47**, 7025 (1993).

[93] W. Gehlhoff e U. Rehse, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **262**, 507 (1992).

[94] S. Ghatnekar-Nilsson, M. Kleverman, P. Emanuelsson e H. G. Grimmeiss, Mater. Sci. Forum **143-147**, 171 (1994).

[95] W. Gehlhoff, K. Irmscher e J. Kreissl, Lecture Notes in Phys. **301**, 262 (1988).

[96] W. Gehlhoff, K. Irmscher e U. Rehse, Mater. Sci. Forum **38-41**, 373 (1989).

[97] K. Irmscher, T. Kind e W. Gehlhoff, Phys. Rev. B **49**, 7964 (1994).

[98] H. Takahashi, M. Suezawa e K. Sumino, Mater. Sci. Forum **83-87**, 155 (1992).

[99] S. Sakauchi, M. Suezawa e K. Sumino, Mater. Sci. Forum **196-201**, 1345 (1995).

[100] S. Sakauchi, M. Suezawa. K. Sumino e H. Nakashima, J. Appl. Phys. **80**, 6198 (1996).

[101] L. C. Kimerling, J. L. Benton e J. J. Rubin, Inst. Phys. Conf. Ser. **59**, 217 (1981).

[102] H. Lemke, Phys. Stat. Sol. (a) **64**, 215 (1981).

[103] S. D. Brotherton. P. Bradley e A. Gill, J. Appl. Phys. **57**, 1941 (1985).

[104] K. Graff e H. Pieper. J. Electrochem. Soc. **128**, 669 (1981).

[105] L. C. Kimerling e J. L. Benton, Physica **116B**, 297 (1983).

[106] A. Chantre e D. Bois, Phys. Rev. B **31**, 7979 (1985).

[107] A. Chantre e L. C. Kimerling, Mater. Sci. Forum **10-12**, 387 (1986).

[108] L. C. Kimerling e J. L. Benton, Appl. Phys. Lett. **51**, 256 (1987).

[109] H. Nakashima, T. Sadoh e T. Tsurushima, Phys. Rev. B **49**, 16983 (1994).

[110] H. Nakashima, T. Isobe. Y. Yamamoto e K. Hashimoto, Jpn. J. Appl. Phys., **27**, 1542 (1988).

[111] K. Wünstel e P. Wagner. Appl. Phys. **A27**, 207 (1982).

[112] X. Gao, H. Mollenkopf e S. Yee. Appl. Phys. Lett. **59**, 2133 (1991).

[113] L. Dobaczewski, P. Kaminski, R. Kozlowski e M. Surma, Mater. Sci. Forum **196-201**, 669 (1995).

[114] E. R. Weber. Appl. Phys. A **30**. 1 (1983).

[115] L. V. C. Assali e J. R. Leite. Mater. Sci. Forum **83-87**, 143 (1992); Phys. Rev. B **36**. 1296 (1987).

[116] H. Weihrich e H. Overhof. Mater. Sci. Forum **143-147**, 177 (1994); Mater. Sci. Forum. **196-201**. 1327 (1995).

[117] M. Sugimoto e A. Seki. Mater. Sci. Forum **196-201**, 1339 (1995).

[118] L. C. Kimerling, M. T. Asom. J. L. Benton, P. J. Drevinsky e C. E. Caefer, Mater. Sci. Forum **38-41**. 141 (1989).

[119] S. Zhao, L. V. C. Assali e L. C. Kimerling, Mater. Sci. Forum **196-** , 1333 (1995).

[120] S. Zhao, A. L. Smith, S. H. Ahn, G. J. Norga, M. T. Platero, H. Nakashima, L. V. C. Assali, J. Michel e L. C. Kimerling, Mater. Sci. Forum **258-263**, 429 (1997).

[121] S. Zhao, L. V. C. Assali, G. H. Gilmer e L. C. Kimerling, Phys. Rev. B, submetido.

[122] H. Reiss, C. S. Fuller e F. J. Morin, Bell Syst. Tech. J. **35**, 535 (1956).

[123] W. Wijaranakula, J. Electrochem. Soc. **140**, 275 (1993).

[124] A. Zunger, Ann. Rev. Mater. Sci. **15**, 411 (1985).

[125] J. L. Benton e M. Levinson, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **14**, 95 (1983).

[126] J. Utzig, J. Appl. Phys. **65**, 3868 (1989).

[127] H. Takahashi, M. Suezawa e K. Sumino, Phys. Rev. B **46**, 1882 (1992).

[128] T. Heiser e A. Mesli, Appl. Phys. Lett. **58**, 2240 (1991); Phys. Rev. Lett. **68**, 978 (1992).

[129] J. Zhu, L. H. Yang, C. Mailhiot, T. D. de la Rubia e G. H. Gilmer, Nucl. Instr. & Methods in Phys. Res. B **102**, 29 (1995).

[130] H. Katayama-Yoshida e A. Zunger, Phys. Rev. B **31**, 8317 (1985).

[131] M. Lannoo e J. Bourgoin, *Point Defects in Semiconductors II. Experimental Aspects* (Springer-Verlag, Berlin, 1982).

[132] J. Bourgoin e M. Lannoo, *Point Defects in Semiconductors I, Theoretical Aspects* (Springer-Verlag, Berlin, 1983).

[133] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd edition, (John Wiley & Sons, New York, 1981).

[134] D. Gilles, W. Schröter e W. Bergholz, Phys. Rev. B **41**, 5770 (1990).

[135] H. Nakashima, comunicação privada.

[136] V. I. Fistul' e V. A. Shmugurov, Sov. Phys. Semicond. **23**, 424 (1989); **23**, 429 (1989).

[137] *Oxygen in Silicon*, Editado por F. Shimura, Semiconductors and Semimetals vol. 42 (Academic press, New York, 1994).

[138] U. Gösele e T. Y. Tan, Appl. Phys. A **28**, 79 (1982).

[139] J. W. Corbett, P. Deák e R. Wu, Mater. Sci. Forum **38-41**, 579 (1989).

[140] P. D. Southgate, Proc. Phys. Soc. (London) **36**, 385 (1960); C. Haas, J. Phys. Chem. Solids **15**, 108 (1960); G. D. Watkins, J. W. Corbett e R. S. McDonald, J. Appl. Phys. **53**, 7097 (1982); S.-T. Lee e D. Nichols, Appl. Phys. Lett. **47**, 1001 (1985); J. C. Mikkelsen, Jr., Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **59**, 19 (1986).

[141] M. Needels, J. D. Joannopoulos, Y. Bar-Yam, S. T. Pantelides e R. H. Wolfe, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **209**, 103 (1991).

[142] M. Ramamoorthy e S. T. Pantelides, Phys. Rev. Lett. **74**, 2046 (1995).

[143] G. H. Vineyard, J. Phys. Chem. Solids **3**, 121 (1957).

[144] Z. Jiang e R. A. Brown, Phys. Rev. Lett. **74**, 2046 (1995).

[145] R. Murray, Physica B **170**, 115 (1991).

[146] S. A. McQuaid, R. C. Newman, J. H. Tucker, E. C. Lightowlers, A. Kubiak e M. Goulding, Appl. Phys. Lett. **58**, 2933 (1991).

[147] H. J. Stein e S. Hahn, J. Appl. Phys. **75**, 3477 (1994).

[148] R. C. Newman, J. H. Tucker, A. R. Brown e S. A. McQuaid, J. Appl. Phys. **70**, 9886 (1991).

[149] S. K. Estreicher, Phys. Rev. B **41**, 9886 (1990).

[150] F. Buda, G. L. Chiarotti, R. Car e M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. **63**, 294 (1989).

[151] G. Panzarini e L. Colombo, Phys. Rev. Lett. **73**, 1636 (1994).

[152] R. Jones, S. Öberg e A. Umerski, Materials Science Forum **83-87**, 551 (1992).

[153] M. Ramamoorthy e S. T. Pantelides, Solid State Comm. **106**, 243 (1998).

[154] R. B. Capaz, L. V. C. Assali, L. C. Kimerling, K. Cho e J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B **59**, 4898 (1999); Braz. J. Phys., aceito para publicação.

[155] A. M. Rappe, K. M. Rabe, E. Kaxiras e J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B **41**, 1227 (1990).

[156] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias e J. D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. **64**, 1045 (1992).

[157] C. H. Seager e R. A. Anderson, Appl. Phys. Lett. **53**, 1181 (1988).

[158] C. G. Van de Walle, Y. Bar-Yam e S. T. Pantelides, Phys. Rev. Lett. **60**, 2761 (1988).

[159] De fato, a trajetória gerada por esta dinâmica molecular poderia aproximar-se da trajetória de energia mínima se os átomos que estão se difundindo tivessem massa muito maior do que a massa dos átomos hospedeiros, de modo que estes pudessem responder quase intantaneamente ao movimento do difusor. Em nosso caso temos uma situação que é exatamente oposta a esta: a massa do átomo de O é menor do que a massa do Si. Devido a essa diferença de massa, o átomo de oxigênio perde sua energia cinética para a rede muito rapidamente, efeito este que pode ser evitado fornecendo de volta a energia cinética disponível para o átomo de O. Utilizamos este artifício, uma vez, durante a simulação dinâmica.

[160] L. Verlet, Phys. Rev. **159**, 98 (1967).

[161] A. Dal Pino, Jr., M. Needels e J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B **45**, 3304 (1992).