

Vintimaria Níra Gomes
Paulo / Carlos Guimarães
[Handwritten signature]

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA



IMPUREZAS ISOELETRÔNICAS E CALCOGÊNEAS EM GERMÂNIO

SBI-IFUSP



305M810T1565

JOSÉ LUIS PETRICELLI CASTINEIRA

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

Data de Defesa 04.08.89

SÃO PAULO

1989

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FISICA

IMPUREZAS ISOELETRÔNICAS E CALCOGÊNEAS EM GERMÂNIO

JOSÉ LUIS PETRICELLI CASTINEIRA

TESE APRESENTADA AO INSTITUTO DE
FISICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO
PAULO , PARA A OBTENÇÃO DO
TITULO DE MESTRE EM CIENCIAS

SÃO PAULO

1989

537.622

C352i

M

e 1

INSTITUTO DE FÍSICA

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Castineira, José Luis Petricelli
Impurezas isoeletrônicas e calcogêneas em
germânio. São Paulo, 1989.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de
São Paulo. Instituto de Física. Departamen-
to de Física dos Materiais e Mecânica.
Área de Concentração: Física do Estado
Sólido.

Orientador: Profª Drª Vivilí Maria Silva
Gomes

Unitermos: 1. Espalhamento múltiplo- α ; 2.
Aglomerado perfeito; 3. Isoeletrônicos em
Ge; 4. Calcogêneos em Ge.

USP/IF/SBI - 32/89

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus.

Aos meus pais, Sr. e Sra. Maria Clara Barros, pelo amor, carinho e compreensão.

Aos amigos Sandro, Luciano, e Antonio, pelo apoio e incentivo durante a elaboração.

Aos colegas da "Escola de Jornalismo" pelo auxílio e incentivo.

Aos professores e ao pessoal da biblioteca da Faculdade de Letras da Universidade Federal de Pernambuco.

Aos amigos Ricardo, Marcelo, Marcelo e os demais da turma de jornalismo, especialmente o amigo Ricardo.

Aos amigos da turma de jornalismo, especialmente o amigo Ricardo.

Aos amigos da turma de jornalismo, especialmente o amigo Ricardo.

Aos amigos da turma de jornalismo, especialmente o amigo Ricardo.

As minhas três vidas :

Rita , Carolina e Gabriela

AGRADECIMENTOS

Manifesto meus agradecimentos

- à Prof. Dra. Vivili Maria Silva Gomes , pela orientação dedicada , constante e competente.
- aos amigos Eduardo Takahashi e Antonio Tadeu Lino que estimularam-me à iniciar este trabalho.
- à todos os colegas do "Motelão" pela acolhida e apoio permanente.
- à Fatima e ao Matheus pela leitura de trechos do texto.
- aos colegas Cláudia , Maurício , Evelin , Damazio e Márcio pelas discussões e seminários , visando o exame de qualificação.
- à Sandra por introduzir-me no editor "Chi-Writer".
- ao João Carlos pela confecção das figuras.
- ao Centro de Computação Eletrônica pela utilização do computador , especialmente à Rose da acessoria técnica pela sua solicitude sempre eficiente.

Obrigado.

INDICE

RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	ii
INTRODUÇÃO GERAL.....	1
I. ESTUDO DE DEFEITOS E IMPUREZAS EM SEMICONDUTORES - O MÉTODO DO ESPALHAMENTO MÚLTIPLO - $X\alpha$	
I.1. Introdução.....	5
I.2. Sistemas de Muitas Partículas	
I.2.1. O Método de Hartree-Fock.....	12
I.2.2. Aproximação Local para o Termo de Troca.....	20
I.2.3. O Estado de Transição.....	23
I.2.4. O Método do Espalhamento Múltiplo- $X\alpha$	24
I.3. Modelo de Saturação pela Esfera de Watson..	45
II. SIMULAÇÃO DE DEFEITOS EM GERMANIO ATRAVÉS DO MODELO DE AGLOMERADO MOLECULAR VIA EM- $X\alpha$	
II.1. Introdução.....	49
II.2. Simulação do Cristal Perfeito de Germânio no EM- $X\alpha$	
II.2.1. Modelo de Aglomerados.....	50
II.2.2. Resultados para a Estrutura Eletrônica dos Aglomerados.....	61

II.3. Defeitos e Ionizações no EM-X α : Metodologia	
II.3.1. Simulação dos defeitos.....	68
II.3.2. Impureza Neutra - O Deslocamento	
Químico.....	71
II.3.3. Impureza Ionizada no EM-X α	75
III. IMPUREZAS ISOELETRÔNICAS EM GERMANIO	
III.1. Introdução.....	85
III.2. Resultados e Análises	
III.2.1. Impurezas Isoeletrônicas Substitucionais.	88
III.2.2. Impurezas Isoeletrônicas Intersticiais	
Tetraédricas.....	96
III.2.3. Impurezas Isoeletrônicas Intersticiais	
Hexagonais.....	106
IV. IMPUREZAS CALCOGÊNEAS EM GERMANIO	
IV.1. Introdução.....	118
IV.2. Resultados e Análises	
IV.2.1. Calcogêneos Substitucionais.....	124
IV.2.2. Calcogêneos Intersticiais Tetraédricos...	134
IV.2.3. Calcogêneos Intersticiais Hexagonais....	145
IV.2.4. Ionização dos Calcogêneos.....	155
CONCLUSÕES.....	160

- RESUMO -

O nosso trabalho consiste do estudo do comportamento eletrônico das impurezas do grupo IV (isoeletrônicas) e do grupo VI (calcogêneas) em germânio, através do método de aglomerados dentro do formalismo do espalhamento múltiplo - $X\alpha$, adotando-se o modelo da esfera de Watson para a saturação dos orbitais flutuantes.

Objetivando uma análise comparativa dos efeitos químicos e configuracionais dessas impurezas no semicondutor, descrevemos os resultados autoconsistentes para a estrutura eletrônica referentes a introdução dos elementos isoeletrônicos (C, Si e Sn) e dos calcogêneos (O, S, Se e Te) nas três posições de maior simetria na rede cristalina do germânio, ou seja, substitucional, intersticial tetraédrica e intersticial hexagonal, bem como estudamos o auto-interstício.

O fenômeno da ionização cujas consequências normalmente não eram detectadas pela estratégia usualmente utilizada dentro do método aqui aplicado, torna-se mais transparente através de uma nova proposta que permite selecionar as alterações, nas estruturas de níveis dos aglomerados detentores das impurezas, provenientes exclusivamente dos efeitos da ionização.

Apoiados nesse novo processo, efetuamos a ionização das impurezas calcogêneas na configuração substitucional cujos

ABSTRACT

In this work we have studied the electronic structure of group IV (isoelectronic) and group VI (chalcogen) impurities in germanium by using the molecular cluster model within the framework of the multiple-scattering $X\alpha$ method and adopting the Watson sphere scheme as the cluster boundary condition.

A systematic analysis of the chemical and configurational trends associated to the impurities in the semiconductor has been made. We present the results for the self-consistent calculations related to the isoelectronic (C, Si, Sn) and chalcogen (O, S, Se and Te) impurities at the three higher symmetry sites in the Ge lattice: the substitutional site, and the tetrahedral and hexagonal interstitial sites. The self interstitial was also studied.

The ionization effects for the chalcogen impurities were analysed by a new scheme where the cluster reference level is not forced to be pinned with respect to the perfect cluster. When those effects are taken into account the comparison with the experimental data gives support to the adopted scheme.

- INTRODUÇÃO -

O século XX deverá ficar registrado historicamente como um período de marcante impulso tecnológico . Grande parte desse avanço deve-se ao descobrimento , emprego e aperfeiçoamento dos semicondutores.

Embora o silício seja ainda o material de maior aplicabilidade comercial , na última década intensificou-se o interesse por materiais como arseneto de gálio , fosfeto de índio e germânio.

A motivação da escolha do germânio para a confecção deste trabalho está vinculada à recente expansão das investigações nesse semiconductor devido à sua aplicabilidade em diodos detectores de radiação nuclear , a qual está associada a atual capacidade de obtenção de germânio com alto grau de pureza.

As qualidades relevantes dos sólidos semicondutores , que os tornam imprescindíveis na composição de dispositivos ópto-eletrônicos , bem como algumas características perniciosas à sua aplicação , são essencialmente decorrentes de defeitos em sua rede cristalina . Neste contexto a pesquisa adquire fundamental importância visando a compreensão das origens e consequências das propriedades relacionadas com essas imperfeições.

Os defeitos podem ocorrer de maneira localizada ou

estendida. Esses últimos são originários de deslocamentos de linhas ou planos de átomos causando distorções em regiões extensas do sólido e normalmente não proporcionando benefícios práticos. Os centros de defeitos denominados pontuais, por modificarem estruturalmente apenas uma ou duas células do cristal, são constituídos de impurezas isoladas (átomos de outros elementos) inseridas substitucionalmente ou intersticialmente, vacâncias (ausência de átomos nos sítios da rede), auto-interstícios, antisítios (troca de posição de dois átomos em compostos semicondutores) e complexos envolvendo combinações destes.

É imperativo o controle adequado dessas imperfeições pontuais na medida que estas são responsáveis por fenômenos que podem ser extremamente úteis ou que devam ser evitados na utilização dos semicondutores.

No próprio crescimento do cristal são gerados, às vezes de forma indesejada, espécies de centros pontuais. No entanto, alguns processos os produzem intencionalmente, por exemplo através da difusão de impurezas, irradiação com partículas de alta energia, implantação de íons e tratamentos térmicos.

Os defeitos pontuais normalmente provocam o surgimento de níveis de energia na faixa proibida do material. Esses níveis de acordo com suas localizações e características dos correspondentes orbitais dividem-se em rasos e profundos.

Os centros profundos, distintamente ao que ocorre com os rasos onde uma descrição teórica satisfatória é possível com a adoção da Teoria da Massa Efetiva, carecem de uma técnica geral

que seja capaz de tratá-los adequadamente.

Existem basicamente duas vertentes quanto ao problema de defeitos profundos. Uma delas, o método de estrutura de faixas, apoia-se no artifício do sólido infinito, que permite a utilização de condições de contorno periódicas, possibilitando a obtenção da estrutura de níveis do cristal puro e posterior alteração desta pela introdução do defeito. Este processo, inicialmente aplicado restritamente à defeitos mais simples, recentemente tem sido expandido objetivando o estudo de centros profundos complexos.

A outra opção é a representação do cristal por um conjunto de átomos, formando uma espécie de grande molécula centrada no defeito a ser analisado, sobre a qual impõem-se condições de contorno apropriadas. Este processo, denominado método de aglomerado, tem se revelado fecundo à descrição de centros profundos.

Optamos nesse trabalho pelo estudo teórico de impurezas simples do grupo IV (isoeletrônicas) e do grupo VI (calcogêneas) quando inseridas no germânio em três posições distintas: substitucional, intersticial tetraédrica e intersticial hexagonal. Nesse intuito aplicamos o modelo de aglomerado dentro do formalismo do Espalhamento Múltiplo - $X\alpha$ utilizando-se da saturação através da esfera de Watson. Obtemos dessa forma um mapeamento referente as características químicas e configuracionais desses elementos na rede do germânio.

Os calcogêneos em germânio, particularmente o

oxigênio , tem sido objeto de crescentes investigações para a compreensão dos defeitos complexos . Experimentalmente , observa-se para esses elementos o surgimento de níveis profundos de caráter doador duplo , embora tal comportamento não se verifique para o oxigênio , o qual apresenta-se de forma mais complexa.

O Capítulo 1 compõem-se de breves considerações a respeito dos métodos teóricos e experimentais utilizados para o estudo de defeitos em semicondutores , bem como a descrição do método do Espalhamento Múltiplo- $X\alpha$, antecedida do modelo de Hartree-Fock , o qual fornece suporte ao mesmo.

O Capítulo 2 destina-se à demonstração e comparação dos resultados obtidos pelo método adotado neste trabalho para a simulação do cristal perfeito através dos aglomerados dispostos nas simetrias necessárias ao estudo das diversas configurações desejadas para as impurezas . Também inserimos aqui o desenvolvimento de uma nova proposta para o estudo da ionização de defeito no método do Espalhamento Múltiplo - $X\alpha$.

As impurezas isoeletrônicas são reportadas e discutidas no Capítulo 3 , sendo reservado o Capítulo 4 para a análise das impurezas calcogêneas em estado neutro e ionizadas .

- CAPÍTULO I -

ESTUDO DE DEFEITOS E IMPUREZAS EM SEMICONDUTORES

O MÉTODO DO ESPALHAMENTO MÚLTIPLO - $X\alpha$

I.1. INTRODUÇÃO

Os materiais semicondutores caracterizam-se por serem isolantes a baixas temperaturas, isto é, possuem a faixa de valência completamente preenchida e vazia a faixa de condução, apresentando entre estas uma faixa proibida de largura não muito extensa.

A existência de defeitos na rede, principalmente impurezas, acoplada a excitações térmicas, originam propriedades que conferem aos semicondutores uma vasta aplicação tecnológica.

Estes defeitos, propositalmente criados ou não, se classificam de duas maneiras: os rasos e os profundos^{1,2}.

Os primeiros, em materiais covalentes como o germânio, são geralmente decorrentes da inserção de impurezas isoladas, átomos de características semelhantes aos da rede hospedeira, normalmente provindos de uma coluna anterior ou

posterior na tabela química . Esses elementos fornecem elétrons (semicondutores tipo n) ou buracos (semicondutores tipo p) livres na rede cristalina , que são responsáveis pelo grande aumento da condutividade elétrica do material . Dessa forma os centros rasos exibem uma função de onda bem espalhada , normalmente ao redor de 50 Å , o que denota um longo alcance do potencial efetivo gerado pelo defeito.

Em virtude dessa semelhança existente entre a impureza e os átomos do sólido não surgem grandes perturbações na rede cristalina , o que vem explicar o surgimento de níveis energéticos próximos a fronteira da faixa proibida.

Em relação aos centros profundos pontuais , observa-se que sua influência se restringe a uma pequena região do espaço ao redor do defeito , gerando portanto um potencial de curto alcance -associado a uma função de onda bem localizada- e no entanto suficientemente forte para empurrar níveis eletrônicos para posições distantes dos extremos da faixa proibida³.

Os aspectos mencionados justificam as observações concernentes aos centros profundos de que , independentemente de suas concentrações , não contribuem significativamente para a condutividade elétrica do material , além de atuarem como agentes aniquiladores de elétrons e buracos , cumprindo o papel de intermediários na recombinação destes ou como armadilhas possibilitando o controle da vida média dos portadores de carga.

A investigação experimental desses defeitos emprega diversas técnicas fundamentadas em processos ópticos , elétricos ou

ainda através de ressonância magnética^{1,2}.

Os métodos ópticos tais como fotoabsorção , fotoluminescência , fotocondutividade e absorção Raman usualmente baseiam-se na obtenção da energia de transição entre estados eletrônicos . Essa característica dinâmica acarreta a indefinição da localização mais precisa de cada nível envolvido nessa transição e uma vez que a teoria fornece a posição desses níveis de forma estacionária , a comparação entre esses dados nem sempre torna-se possível.

As experiências apoiadas em medidas de condutividade e efeito Hall são exemplos de processos elétricos utilizados na detecção de defeitos , sendo mais profícua para a análise de níveis rasos.

Os centros profundos são melhor estudados através de técnicas de junção p-n^{4,5} , tais como DLTS ("Deep Level Transient Spectroscopy") e DLOS ("Deep Level Optical Spectroscopy") que permitem , após a inserção de um forte campo elétrico na amostra , a determinação de secções de choque , de elétrons ou buracos , através de emissão ou absorção óptica.

A terceira espécie de método adotado consiste na aplicação de efeitos de ressonância magnética^{6,7} . Denominados EPR ("Electron Paramagnetic Resonance") e ENDOR ("Electron Nuclear Double Resonance") , complementadas por observações ópticas⁸ , tais como ODMR ("Optical Detection of Magnetic Resonance") e ODENDOR ("Optical Detection of ENDOR") são formas de obter-se experimentalmente informações precisas a respeito da simetria do

defeito , bem como da densidade de carga em cada centro atômico ao redor deste , extraída da função de onda obtida nesses sítios⁹.

Paralela e acopladamente ao avanço das técnicas experimentais , verifica-se o aprimoramento dos modelos teóricos de estudo de defeitos em semicondutores.

O método pioneiro para essa finalidade consiste da Teoria da Massa Efetiva (TME)^{10,11} que foi capaz de descrever satisfatoriamente os níveis rasos -principalmente quando excitados- originados por impurezas isoladas^{12,13} .

Nessa teoria introduz-se a alteração provocada pelo defeito na rede cristalina através de um potencial perturbador , tipo hidrogenóide , adicionado ao Hamiltoniano do sistema . Nas situações mais simples onde não ocorre degenerescência , o problema se transforma em uma equação isomórfica à equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio , com a substituição da massa do elétron por uma massa efetiva característica do semicondutor hospedeiro.

Observa-se também tentativas de extensão da TME pela utilização de pseudopotenciais rigorosos ou semi-empíricos¹⁴ . Essa teoria , denominada Teoria da Massa Efetiva Generalizada , embute o objetivo de considerar-se as especificidades do centro de defeito negligenciadas pela TME original.

Já os centros profundos não podendo ser encarados como leves perturbações não permitem o emprego da TME . Exigindo uma maior complexidade de cálculo não possibilitaram até então uma técnica geral que possa descrever convenientemente as propriedades de toda a gama de defeitos existentes.

Duas filosofias principais de tratamento desses centros , cada qual com suas limitações , podem ser distinguidas : os métodos de estrutura de faixas e os modelos de aglomerados.

Os primeiros derivam de propostas de Koster e Slater¹⁵ nos quais a estrutura eletrônica do cristal perfeito , previamente conhecida , é descrita por uma função de Green cuja parte imaginária fornece a densidade de estados do sistema.

A variação dessa densidade de estados e a conseqüente alteração da estrutura de faixas original do cristal permite a verificação dos efeitos introduzidos pela impureza . Nesse processo requer-se a escolha , não trivial , de um potencial que simule o defeito além de uma representação definidora de um determinante que quando anulado aponta as auto-energias.

A opção por potenciais semi-empíricos¹⁶⁻¹⁸ simplificam o método mas fornecem resultados dependentes de parâmetros e aproximações por vezes inoportunas , enquanto que cálculos de primeiros princípios apoiados em pseudopotenciais rigorosos¹⁹⁻²⁰ são extremamente onerosos computacionalmente.

A segunda corrente de estudos para centros profundos baseia-se nos modelos de aglomerados que - atentando para o aspecto da extrema localização do potencial e da função de onda associados à impureza- simulam o cristal pela justaposição , ao redor do defeito , de apenas algumas camadas de átomos dispostos segundo a simetria do problema em questão .

Salienta-se que esses processos permitem tanto a da adoção de cálculos de primeiros princípios como versões

semi-empíricas³¹⁻³¹.

Distintamente aos métodos de estruturas de faixas onde a extensão infinita do sistema permite a utilização de simetrias translacionais, aqui o caráter finito do aglomerado impõem a delicada questão do tratamento dos orbitais periféricos não saturados.

Especial atenção também deve ser dedicada ao tamanho do aglomerado. Devemos adequá-lo à um porte mínimo suficiente para descrever as propriedades requeridas do sistema, sem no entanto ampliá-lo em demasia a ponto de comprometer o cálculo computacional.

Nesses modelos a estrutura eletrônica é obtida pelo emprego de técnicas desenvolvidas para a química quântica, tais como o método do Espalhamento Múltiplo- $X\alpha$ (EM- $X\alpha$)³² ou aproximações tipo "Linear Combination of Atomic Orbitals" (LCAO).

Esses últimos, apoiados na construção de um orbital molecular a partir de combinações de orbitais atômicos, apresentam-se por exemplo, nas versões semi-empíricas CNDO ("Complete Neglect of Differential Overlap")³³ e MNDO ("Modified Neglect of Diatomic Overlap")³⁴ ou ainda a Teoria de Hückel Estendida (EHT)³⁵. As duas primeiras, embora autoconsistentes, são técnicas fortemente parametrizadas tornando-se não confiáveis e a EHT, apesar de sua maior utilização, sua autoconsistência é duvidosa, impossibilitando análises sobre distribuições de carga ou distorções da rede.

O método LCAO foi primeiramente adotado para o

estudo de defeitos em semicondutores covalentes através do modelo de molécula de defeito^{56,57}, o qual apoiando-se na coordenação tetraédrica desses materiais vinculada a hibridização sp^3 dos orbitais de valência dos seus átomos, pressupõem que a formação da vacância implica na existência de quatro híbridos flutuantes, um de cada átomo primeiro vizinho, apontados para o sítio vacante, sendo o defeito tratado como resultante da recombinação desses orbitais não saturados somente.

O modelo empregado neste trabalho, o EM-X α , é um método de primeiros princípios, com a adoção de um potencial modelo, autoconsistente e tem se caracterizado como um processo útil no estudo de centros profundos. Procedemos sua descrição detalhada neste Capítulo.

Outros métodos de primeiros princípios, inclusive tipo LCAO, que não usam um modelo para o potencial molecular também tem sido utilizados porém em escala reduzida⁵⁸⁻⁶¹.

Ressalte-se ainda a existência de dois processos (distintos) híbridos das filosofias expostas. Um deles acopla a idéia da grande molécula de defeito do modelo de aglomerados à natureza infinita dos métodos de estrutura de faixas. Originariamente denominado LUCA ("Large Unit Cell Approach") o método, usualmente conhecido como supercélula, justapõem um número infinito dessas células unitárias permitindo a aplicação de condições periódicas de contorno⁶²⁻⁶⁴. Sua restrição é devida a interação entre as impurezas (mesmo para uma célula composta de muitos átomos) o que provoca a excessiva dispersão entre os níveis

da estrutura eletrônica . O outro denominado "cluster embedded" baseia-se no aglomerado molecular cuja interação com o resto do cristal apoia-se nos conhecimentos adquiridos dos métodos de estrutura de faixas⁶⁵⁻⁶⁷.

I.2. SISTEMAS DE MUITAS PARTÍCULAS

I.2.1. O MÉTODO DE HARTREE-FOCK

A descrição quântica de sistemas como átomos , aglomerados moleculares ou até mesmo cristais pode ser desenvolvida a partir da equação de Schrödinger:

$$H \psi = \epsilon \psi \quad (I.1)$$

sendo H o operador Hamiltoniano , ϵ os auto-valores de energia e ψ a função de onda que embute as informações a respeito das interações envolvendo todas as partículas do sistema.

A existência de interação mútua entre essas partículas impossibilita a solução analítica da equação I.1 , o que nos obriga a utilizar coerentes artifícios físicos de aproximação.

As primeiras aproximações importantes deve-se a Hartree que adotou , originariamente para um átomo livre , o modelo do campo central , o qual consiste da idéia de cada elétron estar sujeito à um potencial efetivo que é esférico simétrico ,

resultante da atuação do núcleo somado a média esférica do potencial dos demais elétrons do átomo⁶⁸. Associado a esse argumento também fez a suposição de independência do movimento do elétron o que possibilita escrever a função de onda do sistema como produto de funções monoelétrônicas.

Calcado nesses princípios, Hartree pioneiramente foi capaz de introduzir o cálculo autoconsistente fundamentado na comparação de dois potenciais, sendo o primeiro deles utilizado na equação de Schrödinger para determinar-se ψ que por sua vez origina o segundo⁶⁸.

Esse formalismo posteriormente empregado para sistemas mais complexos, apresentava algumas imperfeições entre as quais a negligência do princípio de exclusão de Pauli, a falta de ortogonalidade entre as funções, a simetria inadequada das mesmas e a inexistência de correlação no movimento dos elétrons.

O aperfeiçoamento do processo, dirimindo estas incorreções apontadas, foi decorrente de propostas independentes de Fock e Slater originando o método de Hartree-Fock, sendo este atualmente aplicado à solução de diversos tipos de problemas^{68,69}.

Considerando-se um sistema, por exemplo, um aglomerado de átomos formado de N elétrons situados em $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$ e P núcleos posicionados em $\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_P$, seu Hamiltoniano será dado, em unidades atômicas (u.a.), por:

$$\begin{aligned}
 H = & - \sum_k^P \nabla_k^2 - \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_i^N \sum_k^P \frac{2Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} + \frac{1}{2} \sum_k^P \sum_l^P \frac{Z_k Z_l}{|\vec{R}_k - \vec{R}_l|} + \\
 & + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \frac{2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (1.2)
 \end{aligned}$$

onde Z_k corresponde ao número atômico do núcleo k .

Os dois primeiros termos da equação 1.2 correspondem às energias cinéticas dos núcleos e dos elétrons respectivamente, o terceiro fator é a interação núcleo-elétron e os dois últimos termos são, na mesma ordem, as interações núcleo-núcleo e elétron-elétron. Ressalte-se ainda que qualquer efeito relativístico ou de interação magnética de spin foi desprezado.

Aqui é conveniente uma nova aproximação, denominada adiabática, apoiada no teorema de Born - Oppenheimer que por sua vez fundamenta-se na grande superioridade da massa do núcleo com relação à massa do elétron⁰⁸. Esta aproximação constitui-se em manter os núcleos congelados em suas posições, isto significa o desacoplamento dos movimentos nucleares e eletrônicos, passando esses últimos a depender da posição dos núcleos como um parâmetro na equação 1.2. Dessa forma podemos escrever a equação 1.2 como:

$$H = \sum_i^N \left[-\nabla_i^2 + V(\vec{r}_i) + \sum_{(i \neq j)}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \quad (1.3)$$

onde $V(\vec{r}_i)$ representa a energia potencial do elétron i no campo nuclear e $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ a distância entre os elétrons i e j .

O modelo de Hartree ao adotar o movimento dos elétrons independentes entre si associava ao sistema uma função de onda não anti-simétrica e portanto contrária a estatística de Fermi requerida para partículas idênticas com spin semi-inteiro como é o caso em questão. No sentido de corrigir esta distorção, Slater propôs¹⁸ a existência de estados estacionários independentes $\theta_\alpha(\vec{\chi})$, para cada elétron α , em função das coordenadas $\vec{\chi}_\beta$ (que aglutina as coordenadas espaciais \vec{r}_β e as de spin $\langle\sigma_\beta\rangle$ do elétron β , de maneira a fornecer a seguinte representação para a função de onda :

$$\psi(\vec{\chi}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \theta_1(\vec{\chi}_1) \dots & \theta_1(\vec{\chi}_N) \\ \vdots & \vdots \\ \theta_N(\vec{\chi}_1) \dots & \theta_N(\vec{\chi}_N) \end{bmatrix} \quad (1.4)$$

A não consideração dos efeitos de spin-órbita permite escrever cada estado eletrônico, também denominado spin-orbital, como :

$$\theta_\alpha(\vec{\chi}_\beta) = \phi_\alpha(\vec{r}_\beta) \cdot \xi_\alpha(\sigma_\beta) \quad (1.5)$$

ou seja, um produto de funções espaciais e funções spinoriais com as condições de ortonormalidade seguintes :

$$\langle \theta_\alpha | \theta_\beta \rangle = \delta_{\alpha\beta} = \begin{cases} \int \phi_\alpha^*(\vec{r}_\alpha) \phi_\beta(\vec{r}_\beta) d^3\vec{r}_\alpha d^3\vec{r}_\beta = \delta_{\alpha\beta} & (1.6.a) \\ \sum_{\sigma} \xi_\alpha^*(\sigma_\alpha) \xi_\beta(\sigma_\beta) = \delta_{\sigma_\alpha \sigma_\beta} & (1.6.b) \end{cases}$$

O determinante de Slater I.4 possui a propriedade de anti-simetria em relação a troca de coordenadas das partículas e , uma vez que duas linhas idênticas anulam seu valor , a função ψ satisfaz também o princípio de exclusão de Pauli.

Nesse contexto a energia total do sistema , suposta estacionária , é expressa por :

$$E = \langle \psi | H | \psi \rangle = \sum_i^N \left\{ \int \psi^* \left[-\nabla_i^2 + V(\vec{r}_i) \right] \psi \, d\vec{x} + \sum_{\substack{j \\ (i \neq j)}}^N \int \psi^* \frac{1}{r_{ij}} \psi \, d\vec{x} \right\} \quad (I.7)$$

Após o desenvolvimento do determinante I.4 e a substituição de ψ em I.7 , observadas as relações I.6 , obtemos :

$$\begin{aligned} E = & \sum_i^N \left[\int \phi_i^*(\vec{r}_1) \left[-\nabla_1^2 + V(\vec{r}_1) \right] \phi_i(\vec{r}_1) \, d^3\vec{r}_1 \right] + \\ & + \sum_i^N \left[\sum_j^N \iint |\phi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{2}{r_{12}} |\phi_j(\vec{r}_2)| \, d^3\vec{r}_1 \, d^3\vec{r}_2 \right] + \\ & - \sum_i^N \left[\sum_j^N \delta_{\sigma_i \sigma_j} \int \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_j^*(\vec{r}_2) \frac{2}{r_{12}} \phi_i(\vec{r}_2) \phi_j(\vec{r}_1) \, d^3\vec{r}_1 \, d^3\vec{r}_2 \right] \end{aligned} \quad (I.8)$$

Nesta equação , além das já conhecidas energia cinética e energia do campo médio nuclear componentes do primeiro termo , interpreta-se a segunda integral como a energia de interação eletrostática entre duas distribuições de carga referentes aos elétrons i e j . O último termo originário da anti-simetria de ψ é denominado potencial de troca , não possuindo

equivalência clássica.

A idéia central do método é a minimização do funcional I.8 , através da variação independente e arbitrária das funções ϕ 's . Este procedimento nos leva à seguinte expressão denominada equação de Hartree - Fock (HF) :

$$\left[-\nabla_1^2 + v(\vec{r}_1) + \sum_j^N \int \phi_j^*(\vec{r}_2) \frac{2}{r_{12}} \phi_j(\vec{r}_2) d^3\vec{r}_2 \right] \phi_i(\vec{r}_1) +$$

$$\left[-\sum_j^N \delta_{\sigma_i \sigma_j} \frac{\int \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_j^*(\vec{r}_2) \frac{2}{r_{12}} \phi_i(\vec{r}_2) \phi_j(\vec{r}_1) d^3\vec{r}_2}{\phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_1)} \right] \phi_i(\vec{r}_1) =$$

$$\epsilon_i \phi_i(\vec{r}_1) \quad (I.9)$$

Objetivando a interpretação de ϵ_i , multiplicamos a equação I.9 por $\phi_i^*(\vec{r}_1)$ e posteriormente a integramos em \vec{r}_1 , o que fornece:

$$\epsilon_i = \int \phi_i^*(\vec{r}_1) \left[-\nabla_1^2 + v(\vec{r}_1) \right] \phi_i(\vec{r}_1) d^3\vec{r}_1 +$$

$$+ \sum_j^N \iint |\phi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{2}{r_{12}} |\phi_j(\vec{r}_2)| d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 +$$

$$- \sum_j^N \delta_{\sigma_i \sigma_j} \int \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_j^*(\vec{r}_2) \frac{2}{r_{12}} \phi_i(\vec{r}_2) \phi_j(\vec{r}_1) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \quad (I.10)$$

Paralelamente denotamos a energia total do sistema

com N elétrons expressa pela equação I.8 como :

$$E = \left[\psi(N) \right] \quad (I.11)$$

Mantendo-se inalterados os orbitais ϕ 's procedemos a desocupação do orbital ϕ_i e construímos expressão análoga para a energia total do sistema com N-1 partículas :

$$E = \left[\psi(N-1) \right] \phi_i \quad (I.12)$$

Subtraindo-se as energias dadas pelas equações I.12 e I.11 dos dois sistemas obtemos exatamente a expressão I.10 , ou

$$\Delta E = \left[\psi(N) \right] - \left[\psi(N-1) \right] \phi_i$$

$$\Delta E = \epsilon_i \quad (I.13)$$

Este é o teorema de Koopmans⁶⁸ , o qual revela ser ϵ_i a energia de ionização do orbital ϕ_i desde que seja desprezada a relaxação do sistema.

Compactando-se a notação da equação I.9 englobamos as energias Coulombianas em um único termo , isto é :

$$V_c(\vec{r}_1) = V(\vec{r}_1) + \sum_j^N \int \phi_j^*(\vec{r}_2) \frac{2}{r_{12}} \phi_j(\vec{r}_2) d^3\vec{r}_2 \quad (I.14)$$

e representamos o potencial de troca por :

$$V_{\text{XHF}}(\vec{r}_1) = \frac{-\sum_j^N \delta_{\sigma_i \sigma_j} \int \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_j^*(\vec{r}_2) \frac{2}{r_{12}} \phi_i(\vec{r}_2) \phi_j(\vec{r}_1) d^3\vec{r}_2}{\phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_1)} \quad (\text{I.15})$$

possibilitando-nos escrever a equação de Hartree - Fock como :

$$\left[-\nabla_{\vec{r}}^2 + V_c(\vec{r}) + V_{\text{XHF}}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{I.16})$$

A característica fundamental do método é a capacidade em transformar um problema descrito pela equação I.8 envolvendo N corpos e portanto não factível , em um conjunto de N equações iguais à equação I.9 , cada uma representativa de apenas um elétron sujeito a um potencial efetivo médio resultante da ação das demais partículas do sistema.

Esta metamorfose simplificadora nos impõem , em contrapartida , a dificuldade no tratamento do termo de troca . Esse fator pode ser interpretado como um potencial de interação atrativo sobre o elétron do orbital i na posição \vec{r}_1 devido a uma densidade de carga situada em \vec{r}_2 dada por :

$$n_{\text{XHF}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sqrt{2} \frac{\sum_j^N \delta_{\sigma_i \sigma_j} \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_j^*(\vec{r}_2) \phi_i(\vec{r}_2) \phi_j(\vec{r}_1)}{\phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_1)} \quad (\text{I.17})$$

Esta distribuição possui o caráter não local , uma

vez que depende das coordenadas dos dois elétrons considerados.

Nota-se que para $i = j$ na relação I.15 o termo de troca cancela a integral coulombiana da equação I.14 e portanto corrige a auto-energia incorretamente inserida em V_c . Ressalte-se ainda em relação ao termo de troca que :

- 1) somente elétrons de spins idênticos interagem através desse potencial.
- 2) a integração da densidade I.17 em \vec{r}_2 fornece exatamente uma carga eletrônica.
- 3) a sobreposição de \vec{r}_2 em \vec{r}_1 na distribuição I.17 e posterior aplicação na equação de Hartree - Fock nos mostra a anulação da densidade de carga de mesmo spin ao redor do elétron situado em \vec{r}_1 .

A conjunção desses aspectos é interpretado através do modelo de um "buraco" envolvendo o elétron e acompanhando-o em seu movimento. Esse fenômeno de ausência de cargas negativas, de mesmo spin do elétron, nas vizinhanças deste, é conhecido como buraco de Fermi, o qual está vinculado ao princípio de exclusão de Pauli, que não permite a existência de duas cargas iguais de mesmo spin ocupando o mesmo orbital.

I.2.2. APROXIMAÇÃO LOCAL PARA O TERMO DE TROCA

A variação da distribuição I.17 de acordo com os seus ϕ 's componentes, impõem a cada elétron um valor correspondente para seu potencial de troca. No entanto como as

características 2) e 3) mencionadas são comuns à todos orbitais, adota-se o cálculo de um valor médio para este termo não local.

Esta aproximação, sugerida por Slater⁷⁰, embute o princípio da densidade eletrônica local:

$$n(\vec{r}) = \sum_i \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) \quad (I.18)$$

posteriormente utilizada por Hohenberg e Kohn⁷¹ para propor o formalismo do funcional densidade onde todas as propriedades do sistema no estado fundamental são governadas por funcionais da densidade eletrônica do mesmo^{72,73}.

Slater adotou a simplificação dessa densidade eletrônica em um dado ponto ser igual a densidade de um gás de elétrons livres⁷⁰, isto é, composta por orbitais descritos por ondas planas.

Dessa forma, o cálculo, na esfera de Fermi, da média do potencial de troca fornece:

$$V_{xe}(\vec{r}) = -6 \left[\frac{3}{8\pi} n(\vec{r}) \right]^{1/3} \quad (I.19)$$

Os resultados obtidos demonstraram a superestimação do potencial de troca se aplicada a equação I.19. Este fato conduziu Gaspar⁷⁴, Kohn e Sham⁷⁵ a inverter o processo de obtenção para a expressão deste potencial, isto é, inicialmente inseriram a aproximação de ondas planas para os orbitais na expressão I.2 e a seguir efetuaram a minimização da energia. Esse processo resulta em

um potencial de troca idêntico ao de Slater multiplicado por um fator de 2/3.

Nesse quadro, Slater procedeu a introdução de um parâmetro α , contido entre 2/3 e 1, que multiplica o potencial da equação I.19 fornecendo:

$$V_{x\alpha}(\vec{r}) = -6\alpha \left[\frac{3}{8\pi} n(\vec{r}) \right]^{1/3} \quad (I.20)$$

A determinação dos valores de α atômicos foi efetuada, entre outros, por Schwarz⁷⁰ para grande parte dos elementos da tabela periódica.

Portanto com a adoção de I.20 na expressão I.16 obtém-se:

$$\left[-\nabla^2 + V_c(\vec{r}) + V_{x\alpha}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (I.21)$$

denominada equação de Hartree-Fock-Slater-X α (HFS-X α).

A resolução desta equação, tomando-se um modelo apropriado para V_c , é a essência do método EM-X α utilizado nesse trabalho.

No sentido de verificarmos a validade do teorema de Koopmans em relação à equação I.21, efetuamos um processo análogo à equação de Hartree-Fock. Essa operacionalização nos conduz a seguinte conclusão:

$$\epsilon_{ix\alpha} = \frac{\partial E_{x\alpha}}{\partial n_i} \quad (I.22)$$

onde $E_{x\alpha}$ é a energia total para o sistema descrito pela equação de HFS- $X\alpha$ e n_i , o número de ocupação do orbital ϕ_i , agora varia continuamente de 0 a 1. Este modelo de ocupação fracionária é compatível com a estatística de Fermi^{oo}, onde demonstra-se que, para $T = 0$ K, a não anulação da entropia do sistema é exclusivamente decorrente desses orbitais parcialmente ocupados.

A relação 1.22 nos revela a não validade do teorema de Koopmans para a expressão 1.21, atestando a impraticabilidade de utilizar-se aqui ϵ_i para avaliarmos a energia de ionização através dessa equação.

1.2.3. O ESTADO DE TRANSIÇÃO

As novas naturezas de ϵ_i e n_i verificadas no item anterior, levaram Slater^{oo} a propor a idéia da transição eletrônica -de um orbital ϕ_i à outro ϕ_j - ser descrita pela diferença de energia entre os níveis envolvidos quando esses são obtidos pelo critério da meia ocupação, isto é, aproximadamente como se "meio elétron" estivesse em cada nível.

Essa argumentação apoia-se no seguinte desenvolvimento matemático: a energia de transferência de um elétron de ϕ_i para ϕ_j é dada por

$$\Delta E_{ij} = E_{x\alpha}(n_i=0, n_j=1) - E_{x\alpha}(n_i=1, n_j=0) \quad (1.23)$$

e a expansão de $E_{x\alpha}$ em torno de n_i e n_j fornece :

$$\Delta E_{ij} = (\epsilon_j - \epsilon_i) + 0 \left[\frac{\partial^2 E_{x\alpha}}{\partial n^2} \right] \quad (1.24)$$

onde ϵ_i e ϵ_j , denominados estados de transição, são os níveis de energia encontrados quando os orbitais ϕ_i e ϕ_j se apresentam com 1/2 elétron cada.

Portanto, desprezando-se correções de terceira ordem, obtém-se a energia de transição proposta por Slater :

$$\Delta E_{ij} = (\epsilon_j - \epsilon_i) \quad (1.25)$$

A energia de ionização de um orbital ϕ_i é conseguida mediante caracterizar-se, na equação 1.25, ϕ_j como estado de contínuo associado à energia $\epsilon_j = 0$, ou seja :

$$E_I \cong -\epsilon_i \quad (1.26)$$

1.2.4. O MÉTODO DO ESPALHAMENTO MÚLTIPLO - $X\alpha$

O avanço do estudo teórico de centros profundos tem sido possível graças a adoção de diversos mecanismos existentes, entre os quais encontra-se o modelo de aglomerado através do método EM- $X\alpha$ ou também denominado método da onda espalhada.

Este processo, surgido na década de 60, é

decorrente de uma sugestão de J.C.Slater⁷⁷ que objetivava o emprego , para sistemas poliatômicos , dos métodos teóricos então utilizados nos cálculos de estruturas de faixas de cristais.

Baseado em uma adaptação do formalismo desenvolvido por Korringa , Kohn e Rostoker (KKR)^{78,79} , K.H.Johnson⁵² concretizou essa idéia formulando tal método , cuja aplicação esteve inicialmente restrita ao estudo de sistemas moleculares , abrangendo posteriormente o tratamento de defeitos em sólidos cristalinos onde os sistemas podem ser compostos de até dezenas de átomos.

Nos cálculos desses defeitos em cristais -através do EM-X α - fixamos os N átomos da molécula , observada a simetria da rede , em seus sítios atômicos . Cada átomo , indicado pelo índice $p = 1, 2, \dots, N$, é representado por uma esfera , de raio a_p , cujo centro é coincidente com o sítio atômico situado em \vec{R}_p . Envolve-se esse conjunto por uma esfera externa centrada no ponto de mais alta simetria do aglomerado , à qual reservamos o índice zero , isto é , seu raio é a_0 e sua posição é \vec{R}_0 . A figura I.1 mostra esquematicamente esse arranjo , no qual distingue-se três regiões básicas . São elas :

região I (ou atômica) - corresponde ao interior do conjunto das esferas que simula os átomos.

região II (ou interatômica) - constitui-se do espaço compreendido entre as esferas atômicas e a esfera externa.

região III (ou extramolecular ou ainda externa) - é todo o espaço exterior à esfera externa.

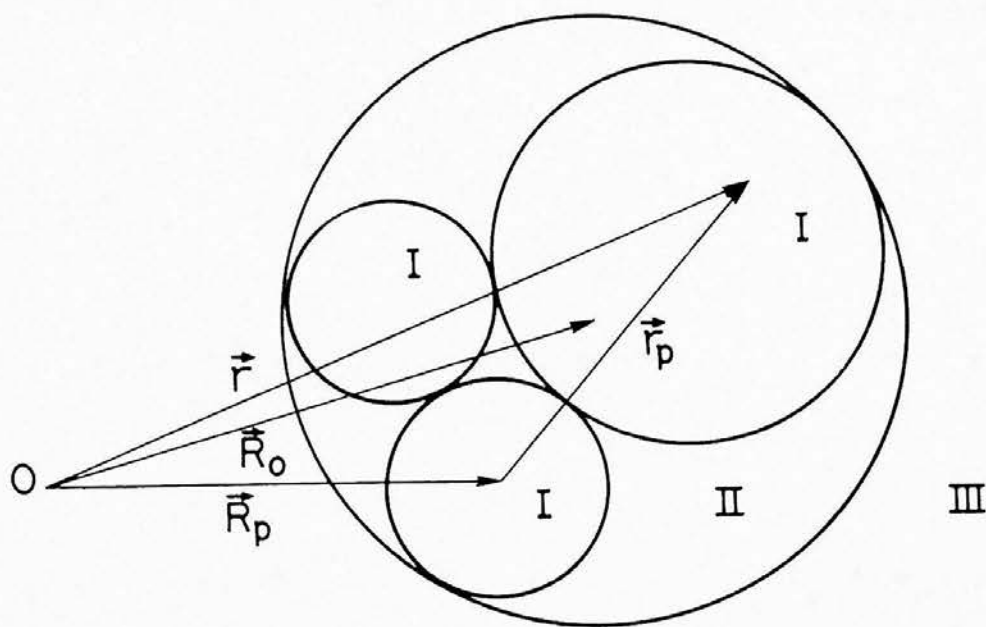


Figura I.1 - Divisão do espaço no EM-Xa , caracterizando as distintas regiões do aglomerado molecular.

O método resumidamente consiste na solução das

equações de Hartree-Fock-Slater para o problema de muitos corpos, onde faz-se uso da aproximação local para o potencial de troca, sendo esse incorporado a um potencial efetivo de um elétron $V(\vec{r})$ que por sua vez, reportando-se à equação I.21, é definido por:

$$V(\vec{r}) = V_c(\vec{r}) + V_{x\alpha}(\vec{r}) \quad (I.27)$$

Este potencial nas regiões I e III é adotado como sendo esfericamente simétrico, obtido através da média esférica calculada em torno dos seus respectivos centros, e, para a região II admite-se para $V(\vec{r})$ um valor constante, fornecido pela sua média volumétrica nesta região.

Portanto o potencial para todo o espaço é extraído das seguintes relações:

$$V_I^P(\vec{r}_P) = \frac{1}{4\pi} \int_{\Omega_P} V(\vec{r}) \sin\theta_P \, d\theta_P \, d\phi_P, \quad 0 \leq r_P \leq a_P \quad (I.28.a)$$

$$V_{II} = \frac{1}{V_{II}} \int_{II} V(\vec{r}) \, dV_{II}, \quad \begin{matrix} r_P > a_P \\ r_O < a_O \end{matrix}, \quad p \neq 0 \quad (I.28.b)$$

$$V_{III}^O(\vec{r}_O) = \frac{1}{4\pi} \int_{\Omega_O} V(\vec{r}) \sin\theta_O \, d\theta_O \, d\phi_O, \quad r_O \geq a_O \quad (I.28.c)$$

denotando-se os ângulos sólidos correspondentes à região externa e

à região esférica do centro p , respectivamente, por Ω_o e Ω_p e sendo V_{II} o volume da região interatômica.

A utilização deste modelo para o potencial, denominado "muffin - tin", já foi efetuada de forma semelhante para o cálculo de faixas com a substituição da região III por condições periódicas de contorno^{69,78,79}.

Ressalte-se ainda, até aqui, a arbitrariedade dos raios das esferas. No entanto pressupõem-se que a admissão de um potencial constante embute um menor grau de fidelidade ao potencial físico real do aglomerado, se comparado ao potencial esférico simétrico, além disso mostrou-se ser matematicamente incorreta a versão do método no qual ocorre o entrelaçamento das esferas, pois tal fato conduz a duplicidade na obtenção de valores da densidade de carga de um ponto na região entrelaçada^{80,81}. Essas argumentações nos levam a escolher os raios das esferas de forma a minimizar-se o volume da região II, embora não permitindo a superposição das mesmas.

Munidos do sistema descrito acoplado à adoção do potencial "muffin - tin", a resolução do problema de Hartree - Fock recai na equação de Schrödinger, para um elétron, dada em cada uma das regiões pelas seguintes expressões:

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

(I.29.a)

$$\text{região II : } \left[-\nabla_{\vec{r}}^2 + V_{\text{II}} \right] \psi_{\text{II}}(\vec{r}) = \varepsilon \psi_{\text{II}}(\vec{r}) \quad (\text{I.29.b})$$

$$\text{região III : } \left[-\nabla_{\vec{r}_0}^2 + V_0(\vec{r}_0) \right] \psi_{\text{III}}^0(\vec{r}_0) = \varepsilon \psi_{\text{III}}^0(\vec{r}_0) \quad \text{centro } p=0 \quad (\text{I.29.c})$$

A simetria esférica sobre o potencial admitida para as regiões I e III permitem a expansão das funções de onda ψ_{I} e ψ_{III} , soluções das respectivas equações, em série de ondas parciais dadas por :

$$\psi_{\text{I}}^p(\vec{r}_p) = \sum_{l,m} C_{lm}^p u_l^p(r_p, \varepsilon) Z_{lm}(\hat{r}_p) \quad (\text{I.30.a})$$

$$\psi_{\text{III}}^0(\vec{r}_0) = \sum_{l,m} C_{lm}^0 u_l^0(r_0, \varepsilon) Z_{lm}(\hat{r}_0) \quad (\text{I.30.b})$$

sendo os C_{lm} coeficientes da expansão, dependentes de p , l e m , $Z_{lm}(\hat{r})$ as harmônicas esféricas reais e as funções $u_l^p(r_p, \varepsilon)$ e $u_l^0(r_0, \varepsilon)$ soluções numéricas da parte radial da equação de Schrödinger:

$$\left[\frac{1}{r_p} \frac{d^2(r_p)}{dr_p^2} - \frac{l(l+1)}{r_p^2} + \varepsilon - V_p(r_p) \right] u_l^p(r_p, \varepsilon) = 0 \quad \text{centros } p=0, \dots, N \quad (\text{I.31})$$

As condições de contorno requeridas nos impõem que $u_l^0(r_0)$ seja convergente para $r \rightarrow \infty$ e nos demais centros $u_l^p(r_p)$ se

comporte regularmente quando $r_p \rightarrow 0$.

Na região interatômica, devido ao potencial ser constante, depara-se com a equação de Helmholtz, cujas soluções se caracterizam em conformidade com uma das situações seguintes:

$$1) \epsilon - V_{II} > 0$$

$$2) \epsilon - V_{II} < 0$$

Na situação 1 é útil definir-se $k^2 = \epsilon - V_{II}$ que inserido na equação I.29.b fornece:

$$\left[\nabla_r^2 + k^2 \right] \psi_{II}(\vec{r}) = 0 \quad (I.32)$$

A aplicação do método da função de Green, subsidiada pela técnica da transformada de Fourier, fornece a solução:

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = A \frac{\exp(ik|\vec{r}-\vec{r}'|)}{4\pi|\vec{r}-\vec{r}'|} + B \frac{\exp(-ik|\vec{r}-\vec{r}'|)}{4\pi|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (I.33)$$

onde $A + B = 1$

Retornando com I.33 em I.32 e utilizando-se o teorema de Green tem-se:

$$\psi_{II}(\vec{r}) = \int d\vec{s}' \left[G(\vec{r}, \vec{r}') \nabla_r' \psi_{II}(\vec{r}') - \psi_{II}(\vec{r}') \nabla_r' G(\vec{r}, \vec{r}') \right] \quad (I.34)$$

que é a solução da equação I.32 em sua forma integral. Aqui $d\vec{s}'$ tem a direção normal apontando da região II para I (ou III).

Com o auxílio, em I.34, da propriedade de $\psi^*(\vec{r})$ e

$\psi(\vec{r})$ serem soluções simultâneas da equação I.32 , verifica-se que os objetivos nos quais estamos interessados , isto é , a obtenção de ondas estacionárias associadas à estados ligados , exigem a condição :

$$A = B = A^* = B^* = 1/2$$

e portanto :

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{\cos(k|\vec{r}-\vec{r}'|)}{4\pi|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (I.35)$$

Expandindo esta expressão através das funções esféricas de Bessel $j_l(kr_o)$ e Neumann $n_l(kr_p)$ para a ordem l (ref.82) e substituindo-a na equação (I.34) , após a integração desta nos $N+1$ centros do aglomerado , consegue-se a contribuição , isto é , a onda espalhada por cada respectivo centro p , para a função ψ_{II} , cujo resultado é :

$$\psi_{II}(\vec{r}) = \sum_{l,m} \left[D_{lm}^o k j_l(kr_o) Z_{lm}(\hat{r}_o) + \sum_{p=1}^N D_{lm}^p k n_l(kr_p) Z_{lm}(\hat{r}_p) \right] \quad (I.36)$$

sendo os coeficientes D_{lm} e C_{lm} relacionados por :

$$D_{lm}^p = a_p^2 W \left[j_l(ka_p) , u_l^p(a_p, \epsilon) \right] C_{lm}^p \quad (I.37.a)$$

e

$$D_{lm}^0 = a_0^2 W \left[u_l^c(a_0, \epsilon), n_l(ka_0) \right] C_{lm}^0 \quad (I.37.b)$$

onde W simboliza o wronskiano das funções entre colchetes, ou seja :

$$W \left[A(x), B(x) \right] = A(x) \frac{dB(x)}{dx} - B(x) \frac{dA(x)}{dx} \quad (I.38)$$

Para o caso 2, $\epsilon - V_{II} < 0$, a definição conveniente é $k^2 = V_{II} - \epsilon$. Logo a equação I.29.b. toma a forma :

$$\left[\nabla_{\vec{r}}^2 - k^2 \right] \psi_{II}(\vec{r}) = 0 \quad (I.39)$$

cuja expressão :

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{\exp(-k |\vec{r} - \vec{r}'|)}{4\pi |\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (I.40)$$

é sua solução com a característica de representar uma onda amortecida com a distância.

Semelhantemente à situação anterior, aqui a função I.40 pode ser expandida em termos das funções modificadas esféricas do tipo 1 de Bessel $i_l(kr)$ e de Hankel $K_l(kr)$ na ordem l (ref.82) e procedendo-se de maneira análoga obtém-se para a função de onda na região II :

$$\psi_{II}(\vec{r}) = \sum_{l,m} \left[D_{lm}^0 (-1)^{l+1} k i_l(kr_0) Z_{lm}(\hat{r}_0) + \sum_{p=1}^N D_{lm}^p (-1)^{l+1} k K_l(kr_p) Z_{lm}(\hat{r}_p) \right] \quad (I.41)$$

onde aqui :

$$D_{lm}^p = a_p^2 W \left[i_l(ka_p), u_l^p(a_p, \epsilon) \right] C_{lm}^p \quad (I.42.a)$$

$$D_{lm}^0 = a_0^2 W \left[u_l^0(a_0, \epsilon), K_l(ka_0) \right] C_{lm}^0 \quad (I.42.b)$$

As equações I.36 e I.41 denotam ondas estacionárias, de energia negativa, que podem ser interpretadas como a resultante da soma de ondas espalhadas divergentemente nos centros $p \neq 0$ com ondas incidentes convergentemente oriundas da esfera externa correspondentes aos termos em $p = 0$. Essa visão do método é a responsável pela origem e suporte ao seu nome.

Uma vez de posse das soluções ψ 's para todo o espaço do sistema, devemos atender as exigências de continuidade dessas funções de onda, bem como de suas derivadas normais. No entanto ψ_{II} não está representada de maneira adequada para tal fim, pois na forma das equações I.36 e I.41, está descrita por $N + 1$ variáveis respectivamente associadas às contribuições de cada esfera, sendo então conveniente expandir esta função em termos das variáveis de um único centro particular q , ou seja:

$$\psi_{II}(\vec{r}) = \sum_{l,m} \phi_{lm}(r_q) Z_{lm}(\hat{r}_q) \quad (I.43)$$

Obtida essa transformação, satisfazer os requisitos de continuidade mencionado é equivalente a impor a igualdade das derivadas logarítmicas expressa por :

$$\left. \frac{u_l^q(r_q)}{u_l^q(r_q)} \right|_{a_q} = \left. \frac{\phi_{lm}^q(r_q)}{\phi_{lm}^q(r_q)} \right|_{a_q} \quad (I.44)$$

Objetivamos portanto a mudança de variável em ψ_{II} nas duas situações anteriormente expostas, ou seja, quando $\varepsilon - V_{II} > 0$ (equação I.36) e $\varepsilon - V_{II} < 0$ (equação I.41). Com essa finalidade recorreremos à Figura I.2 onde verifica-se as seguintes relações :

$$\vec{R}_{pq} = \vec{R}_q - \vec{R}_p \quad (I.45.a)$$

$$\vec{r}_p = \vec{r}_q + \vec{R}_{pq} \quad (I.45.b)$$

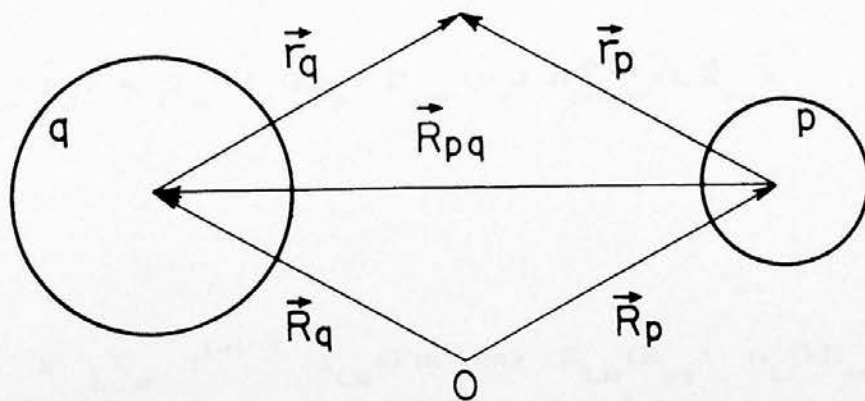


Figura I.2

Observando-se o primeiro caso , na equação I.36 a contribuição para o espalhamento , em termos do centro $q \neq 0$, referente a cada uma das esferas pode ser escrita :

para os centros $p \neq q$ e $p \neq 0$, como :

$$k n_l(kr_p) Z_{lm}(\hat{r}_p) = k n_l(k|\vec{R}_{pq} + \vec{r}_q|) Z_{lm}(\vec{R}_{pq} + \vec{r}_q) \quad (I.46.a)$$

e

para a esfera externa $p=0$:

$$k j_l(kr_0) Z_{lm}(\hat{r}_0) = k j_l(k|\vec{R}_{0q} + \vec{r}_q|) Z_{lm}(\vec{R}_{0q} + \vec{r}_q) \quad (I.46.b)$$

Essas relações podem ser transformadas , com a utilização das propriedades do operador de translação⁸¹ , em :

para $p \neq q$ e $p \neq 0$:

$$k n_l(kr_p) Z_{lm}(\hat{r}_p) = \sum_{l'm'} j_{l'}(kr_p) Z_{l'm'}(\hat{r}_q) G_{lml'm'}^{pq}(k, \vec{R}_{pq}) \quad (I.47.a)$$

e para $p=0$:

$$k j_l(kr_0) Z_{lm}(\hat{r}_0) = \sum_{l'm'} j_{l'}(kr_p) Z_{l'm'}(\hat{r}_q) G_{lml'm'}^{pq}(k, \vec{R}_{pq}) \quad (I.47.b)$$

onde

$$G_{lml'm'}^{pq} = 4\pi k \sum_{L,M} i^{L+l'-l} I_{LM}(l'm'|lm) Z_{LM}(\hat{R}_{pq}) n_L(kR_{pq}) \quad p \neq 0 \quad (I.48.a)$$

e

$$G_{lml'm'}^{oq} = 4\pi k \sum_{L,M} i^{L+l'-l} I_{LM}(l'm'|lm) Z_{LM}(\hat{R}_{oq}) j_L(k R_{oq}) \quad p=0 \quad (I.48.b)$$

e ainda , nas relações I.48 , define-se os coeficientes de Gaunt de harmônicas esféricas reais por :

$$I_{LM}(l'm'|lm) = \int d\Omega Z_{l'm'}(\hat{r}_q) Z_{LM}(\hat{r}_q) Z_{lm}(\hat{r}_q) \quad (I.49)$$

cujas integrais são nulas , exceto se :

$$|l-l'| \leq L \leq l+l' \quad , \quad L+l+l' = \text{inteiro par}$$

e

$$M = m - m' \quad \text{ou} \quad M = |m| + |m'|$$

Através de um processo análogo , obtém-se que as ondas espalhadas por cada centro $p \neq 0$ em termos da esfera externa $q = 0$ é :

$$k n_l(kr_p) Z_{lm}(\hat{r}_p) = \sum_{l'm'} n_{l'}(kr_o) Z_{l'm'}(\hat{r}_o) G_{lml'm'}^{po}(k, \hat{R}_{pq}) \quad (I.50)$$

sendo :

$$G_{lml'm'}^{po} = 4\pi k \sum_{L,M} i^{L+l'-l} I_{LM}(l'm'|lm) Z_{LM}(\hat{R}_{po}) j_L(kR_{po}) \quad (I.51)$$

As relações I.47 e I.50 fornecem a função de onda ψ_{II} , quando $\varepsilon - V_{II} > 0$, nas vizinhanças da esfera q :

para $q \neq 0$:

$$\psi_{II}(\vec{r}) = \sum_l \sum_{m'} \left[D_{l'm'}^q k n_l(kr_q) Z_{l'm'}(\hat{r}_q) + \sum_{p \neq q} \sum_{l''m''} G_{l'm'l''m''}^{pq}(k, \vec{R}_{pq}) D_{l''m''}^p j_{l''}(kr_q) Z_{l''m''}(\hat{r}_q) \right] \quad (I.52.a)$$

e para $q=0$:

$$\psi_{II}(\vec{r}) = \sum_l \sum_{m'} \left[D_{l'm'}^0 k j_l(kr_0) Z_{l'm'}(\hat{r}_0) + \sum_{p \neq 0} \sum_{l''m''} G_{l'm'l''m''}^{p0}(k, \vec{R}_{p0}) D_{l''m''}^p n_{l''}(kr_0) Z_{l''m''}(\hat{r}_0) \right] \quad (I.52.b)$$

Atente-se aqui para o fato das relações I.52 continuarem expressando a soma de ondas espalhadas divergentemente pelo centro q com ondas incidentes convergentemente provindas dos demais centros $p \neq q$, mantendo ψ_{II} ainda estacionária e agora descrita em termos de um centro q como almejávamos.

Assim, a igualdade da derivada logarítmica pode ser processada verificando-se para isso que as componentes l e m de ψ_{II} das relações I.52 são :

para $q \neq 0$:

$$\phi_{lm} = D_{lm}^q k n_l(kr_q) + \sum_{p \neq q} \sum_{l'm'} G_{lml'm'}^{pq}(k, \vec{R}_{pq}) D_{l'm'}^p j_l(kr_q) \quad (I.53.a)$$

e para $q=0$:

$$\phi_{lm} = D_{lm}^0 k j_l(kr_0) + \sum_{p \neq 0} \sum_{l', m'} G_{lml'm'}^{p0}(k, \vec{R}_{p0}) D_{l'm'}^p n_l(kr_0) \quad (I.53.b)$$

Portanto , a aplicação da condição I.44 , que deve ser efetuada na vizinhança de cada esfera q , observando-se as relações I.53 , fornece :

para $q \neq 0$:

$$\frac{u_l^q(a_q, \epsilon)}{u_l^q(a_q, \epsilon)} = \frac{k^2 n_l'(ka_q) D_{lm}^q + k j_l'(ka_q) \sum_{p \neq q} \sum_{l', m'} G_{lml'm'}^{pq}(k, \vec{R}_{pq}) D_{l'm'}^p}{k n_l(ka_q) D_{lm}^q + j_l(ka_q) \sum_{p \neq q} \sum_{l', m'} G_{lml'm'}^{pq}(k, \vec{R}_{pq}) D_{l'm'}^p} \quad (I.54.a)$$

e para $q=0$:

$$\frac{u_l^0(a_0, \epsilon)}{u_l^0(a_0, \epsilon)} = \frac{k^2 j_l'(ka_0) D_{lm}^0 + k n_l'(ka_0) \sum_{p \neq 0} \sum_{l', m'} G_{lml'm'}^{p0}(k, \vec{R}_{p0}) D_{l'm'}^p}{k j_l(ka_0) D_{lm}^0 + n_l(ka_0) \sum_{p \neq 0} \sum_{l', m'} G_{lml'm'}^{p0}(k, \vec{R}_{p0}) D_{l'm'}^p} \quad (I.54.b)$$

Essas equações podem ser escritas como:

para $q \neq 0$:

$$\frac{k W \left[u_l^q(a_q, \varepsilon), n_l(ka_q) \right]}{W \left[u_l^q(a_q, \varepsilon), j_l(ka_q) \right]} D_{lm}^q + \sum_{p \neq q} \sum_{l'm'} G_{lml'm'}^{pq}(k, \vec{R}_{pq}) D_{l'm'}^p = 0 \quad (I.55.a)$$

e para $q=0$:

$$\frac{k W \left[u_l^0(a_0, \varepsilon), j_l(ka_0) \right]}{W \left[u_l^0(a_0, \varepsilon), n_l(ka_0) \right]} D_{lm}^0 + \sum_{p \neq 0} \sum_{l'm'} G_{lml'm'}^{p0}(k, \vec{R}_{p0}) D_{l'm'}^p = 0 \quad (I.55.b)$$

Desenvolvendo-se um procedimento idêntico para a situação $\varepsilon - V_{II} < 0$ (equação I.41), no sentido de transformar-se adequadamente a função ψ_{II} , bem como a consequente aplicação dos requisitos de continuidade, obtém-se :

para $q \neq 0$:

$$(-1)^{l+1} \frac{k W \left[u_l^q(a_q, \varepsilon), K_l(ka_q) \right]}{W \left[u_l^q(a_q, \varepsilon), i_l(ka_q) \right]} D_{lm}^q + \sum_{p \neq q} \sum_{l'm'} G_{lml'm'}^{pq}(k, \vec{R}_{pq}) D_{l'm'}^p = 0 \quad (I.56.a)$$

para $q=0$:

$$(-1)^{l+1} \frac{k W \left[u_l^o(a_o, \epsilon), i_l(ka_o) \right]}{W \left[u_l^o(a_o, \epsilon), K_l(ka_o) \right]} D_{lm}^o +$$

$$\sum_{p \neq 0} \sum_{l', m'} G_{lml'm'}^{p0}(k, \hat{R}_{p0}) D_{l'm'}^p = 0 \quad (I.56.b)$$

onde :

$$G_{lml'm'}^{pq} = 4\pi k (-1)^{l'+1} \sum_{L, M} I_{LM}(l'm'|lm) Z_{LM}(\hat{R}_{pq}) x_L(kR_{pq}) \quad (I.57)$$

$$\text{sendo : } x_L = \begin{cases} K_L & \text{para } p, q \neq 0 \\ I_L & \text{para } p \text{ ou } q = 0 \end{cases}$$

Adotando a seguinte notação :

$$t_{ql}^{-1} = \frac{W \left[u_l^q(a_q, \epsilon), f_l^q(ka_q) \right]}{W \left[u_l^q(a_q, \epsilon), g_l^q(ka_q) \right]} \quad (I.58)$$

e

$$G_{lml'm'}^{pq}(k, \hat{R}_{pq}) = \sum_{L, M} H_{Ll'l} I_{LM}(l'm'|lm) Z_{LM}(\hat{R}_{pq}) f_L(kR_{pq}) \quad (I.59)$$

onde :

$$f_l^q(k,r) = \left\{ \begin{array}{ll} k j_l(kr) & \text{se } q = 0 \\ k n_l(kr) & \text{se } q \neq 0 \end{array} \right\} \text{ para } \epsilon - V_{II} > 0$$

$$\left\{ \begin{array}{ll} (-1)^{l+1} k i_l(kr) & \text{se } q = 0 \\ (-1)^{l+1} k K_l(kr) & \text{se } q \neq 0 \end{array} \right\} \text{ para } \epsilon - V_{II} < 0$$

$$g_l^q(k,r) = \left\{ \begin{array}{ll} n_l(kr) & \text{se } q = 0 \\ j_l(kr) & \text{se } q \neq 0 \end{array} \right\} \text{ para } \epsilon - V_{II} > 0$$

$$\left\{ \begin{array}{ll} k_l(kr) & \text{se } q = 0 \\ i_l(kr) & \text{se } q \neq 0 \end{array} \right\} \text{ para } \epsilon - V_{II} < 0$$

$$H_{Ll'l} = \left\{ \begin{array}{ll} 4\pi i^{L+l'-l} & \text{para } \epsilon - V_{II} > 0 \\ 4\pi (-1)^{l'-l} & \text{para } \epsilon - V_{II} < 0 \end{array} \right.$$

As equações I.55 e I.56 podem ser resumidas em :

$$\sum_{p=0}^N \sum_{l'm'} \left[t_{ql}^{-1} \delta_{pq} \delta_{ll'} \delta_{mm'} + (1 - \delta_{pq}) G_{lml'm'}^{pq}(k, \vec{R}_{pq}) \right] D_{lm}^p = 0$$

(I.60)

A expressão I.60 , denominada matriz secular , representa um sistema de equações lineares e homogêneas nos coeficientes D_{lm}^p , cuja solução não trivial é obtida para :

$$\det \left[t_{ql}^{-1} \delta_{pq} \delta_{ll'} \delta_{mm'} + (1 - \delta_{pq}) G_{lml'm'}^{pq}(k, \vec{R}_{pq}) \right] = 0 \quad (I.61)$$

Esta é a equação fundamental do EM- $X\alpha$, constituída de dois tipos de quantidades. Os valores não diagonais, $G_{lml'm'}^{pq}$, ou fatores de estrutura, assim denominados pois através dos vetores \vec{R}_{pq} , dependem basicamente do arranjo geométrico do sistema e ainda possuem a propriedade de serem hermiteanos fornecendo por conseguinte essa característica à matriz (I.60). Já os termos diagonais t_{ql}^{-1} , são dependentes essencialmente dos potenciais esféricos considerados no problema, sendo conhecidos portanto como fatores de espalhamento.

O método EM- $X\alpha$ requer como ponto de partida o conhecimento dos potenciais esféricos atômicos, obtidos, para cada elemento componente do problema em questão, resolvendo-se autoconsistentemente a equação de Hartree - Fock, com a aproximação $X\alpha$ para o potencial de troca, através do programa computacional auxiliar "Short-Hermann-Skilman".

Esses potenciais são então superpostos de acordo com outro programa auxiliar denominado "Molepot", o qual calculando as equações I.28.a e I.28.c gera o potencial molecular "muffin-tin" inicial a ser utilizado pelo modelo.

A seguir, fixado um valor de energia ϵ , determina-se os termos $G_{lml'm'}$ e t_{ql}^{-1} , os primeiros são encontrados a partir dos valores de k correspondentes a ϵ , enquanto que para

os fatores de espalhamento necessitamos o conhecimento das funções $u_l^p(r_p, \epsilon)$ cuja obtenção provém da integração numérica, para cada l , da equação radial I.31.

Munidos dessas informações, contruímos a matriz secular e verificamos se o requisito de anulação do determinante é satisfeito pela energia pesquisada. Efetua-se posteriormente um incremento no valor de ϵ e repete-se o procedimento descrito.

As energias que anulam o determinante I.61 compõem um conjunto de auto-valores que caracterizam os orbitais moleculares constituintes do espectro eletrônico do aglomerado.

A cada valor ϵ_l obtido temos acesso aos coeficientes D_{lm}^p e C_{lm}^p e, conseqüentemente, pelas equações I.37, às funções de onda normalizadas ψ_l . Estas por sua vez permitem a determinação das densidades de carga $\rho(\vec{r})$ através da relação I.18.

Resolve-se em seguida a equação de Poisson utilizando-se a contribuição esférica de $\rho(r)$ para a construção de um novo potencial eletrostático. A este adicionamos o potencial de troca extraído de I.20 e dessa forma nos apossamos de um novo potencial "muffin - tin".

Adotando-se uma média ponderada entre os potenciais novo e antigo, procede-se então a convergência do cálculo que consiste da repetição do processo até que os dois potenciais considerados sejam "igualados" dentro de um critério pré-estabelecido.

Salienta-se ainda que o método baseia-se na obtenção do determinante da matriz I.60, cuja dimensão é função do número

de centros e dos valores de l (e conseqüentemente m) utilizados.

Um aglomerado típico , como os adotados em nosso trabalho , possui da ordem de 20 centros , sendo necessário expandir-se a função ψ em ondas parciais até a ordem de $l=1$, significando 4 pares dos números quânticos l , m [(0,0) , (1,-1), (1,0), (1,1)] . Dessa forma a dimensão da referida matriz é da ordem de $20 \times 4 = 80$.

Almejando a otimização do processo computacional , explora-se a simetria do sistema através do programa auxiliar "Harmony" . Cada função ψ_i associada a um orbital molecular é passível de simetrização , de acordo com as operações do grupo de simetria aplicável ao problema , transformando-a segundo as suas representações irredutíveis .

Estas transformações possibilitam a substituição dos coeficientes D_{lm} (correspondente a cada centro) por novos coeficientes , os quais contém as informações da simetria do sistema e são resultantes da projeção da função nas determinadas representações irredutíveis , possuindo ainda a propriedade de serem não nulos apenas para átomos de uma mesma espécie.

Este artifício diminui portanto a dimensão da matriz secular e , devido a ortogonalidade das representações irredutíveis , possibilita a sua bloco-diagonalização , sendo o número de blocos dependente do número dessas representações irredutíveis . Particularmente , 19×19 é a matriz de maior dimensão verificada em nosso trabalho.

I.3. MODELO DE SATURAÇÃO PELA ESFERA DE WATSON

Na simulação da estrutura eletrônica de um sólido semiconductor através do modelo de aglomerado, um dos aspectos mais delicados é a necessidade de um tratamento adequado dos orbitais de superfície do mesmo.

A formação do cristal puro de germânio pressupõe , assim como no diamante e no silício , o modelo de hibridização sp^3 dos orbitais atômicos que são os responsáveis pela ligação entre átomos adjacentes através da superposição de pares desses orbitais híbridos . Essa união se processa covalentemente em uma coordenação tetraédrica de forma que quatro ligações , abrigando dois elétrons cada , emergem de cada centro atômico.

Os conceitos teóricos para a formação dos estados eletrônicos estabelecem que os mesmos são originados pela superposição desses orbitais híbridos resultando em orbitais ligantes e antiligantes . Em um semiconductor a faixa de valência é composta pelo conjunto de estados ligantes e se encontra totalmente ocupada , enquanto que os orbitais antiligantes , totalmente desocupados , são os responsáveis pela composição da faixa de condução.

Estas faixas são muito bem delimitadas em um cristal ideal e infinito , conseqüentemente caracterizando de forma

inequívoca a faixa proibida do material.

A adoção do modelo de aglomerado impõe à este um tamanho finito e portanto , necessariamente os orbitais de superfície (periféricos) tornam-se não saturados , isto é , ocupados com apenas um elétron cada.

Estando a energia destes orbitais próximos ao valor médio de energia entre os orbitais ligante e antiligante , os estados eletrônicos correspondentes estarão dentro da faixa proibida ou nas vizinhanças desta , ocasionando em determinadas situações o desaparecimento da mesma⁸⁹ . Ressalta-se também a possibilidade de mistura energética dos orbitais de superfície com os orbitais ligantes podendo ocasionar a desocupação parcial ou total destes.

A conjugação dos aspectos descritos , aliada a tendência de penetração da densidade de carga dos orbitais de superfície através do aglomerado pode comprometer drasticamente a descrição da estrutura eletrônica do sólido , o que nos obriga a precauções adicionais na saturação dos orbitais flutuantes.

Uma das propostas no tratamento desses orbitais consiste na adição de um átomo de hidrogênio como elemento saturador de cada orbital de superfície (SH)³¹⁻³⁸ .

A inserção do hidrogênio , fornecendo um elétron para cada orbital não saturado , além de evitar a desocupação de orbitais ligantes , provoca a diminuição da energia dos orbitais flutuantes e portanto torna definida a faixa proibida com o deslocamento dos respectivos estados da mesma para a faixa de

valência , cabendo ainda o papel de manter a direcionalidade das ligações dos orbitais híbridos sp^3 (ref.84).

A maior inconveniência desse modelo advém do topo da faixa de valência , região fundamental da estrutura eletrônica , ser normalmente descrita por estados provenientes desses orbitais de superfície e de que o hidrogênio difere nas suas estruturas químicas dos átomos hospedeiros⁸⁴.

O nosso trabalho utiliza uma outra proposta formulada por Fazzio, Leite e De Siqueira⁴⁰ que remove os estados referentes aos orbitais flutuantes contidos na faixa proibida sem no entanto inclui-los na faixa de valência .

A idéia consiste na transferência dos elétrons contidos nos orbitais não saturados para uma esfera , de raio a_v , envolvente ao aglomerado , denominada esfera de Watson (SEW)⁸⁵ . Portanto a faixa de valência fica definida pelos estados provenientes dos orbitais ligantes saturados.

Essa transferência deve ser procedida de forma gradativa com o intuito de não ocorrer bruscas mudanças no potencial , sendo a carga deslocada distribuída uniformemente ao redor da esfera de Watson.

O objetivo dessa remoção é a criação , devido à carga transferida Q_v , de um potencial adicional , constante e repulsivo no interior do aglomerado.

Nesse quadro consideremos , para o caso de um semicondutor com modelo de hibridização sp^3 como o germânio , um aglomerado composto de N átomos , o que significa $n_v = 4N$ elétrons

de valência . Este aglomerado possuirá n_v orbitais não saturados com um elétron cada , esses n_v elétrons são transferidos para a esfera de Watson . Portanto o número de elétrons participantes das ligações (orbitais saturados) , geralmente mais internos ao aglomerado , é $n_s = n_v - n_v$ que são os elétrons responsáveis pelo completo preenchimento da faixa de valência e mantendo completamente desocupada a faixa de condução.

Os elétrons removidos , fixados na esfera de Watson , não participam do processo de auto-consistência e geram um potencial dado (em u.a. , energia em Ry) por :

$$V_v(r) = \begin{cases} \frac{2n_v}{a_v} & \text{se } r \leq a_v \\ \frac{2n_v}{r} & \text{se } r \geq a_v \end{cases}$$

Dessa forma os estados eletrônicos decorrentes do orbitais anteriormente não saturados "sobem" relativamente a faixa proibida , possibilitando uma clara definição dos contornos da mesma.

Este modelo tem sido aplicado com bastante sucesso no estudo de defeitos em semicondutores do grupo IV e compostos III-V ⁴⁰⁻⁵¹.

CAPÍTULO II

SIMULAÇÃO DE DEFEITOS EM GERMÂNIO ATRAVÉS DO MODELO DE AGLOMERADO MOLECULAR VIA EM - X α

II.1. INTRODUÇÃO

O estudo e análise das propriedades de uma impureza no cristal através de modelos de aglomerados requer que o mesmo simule e descreva de modo satisfatório a estrutura eletrônica do sólido hospedeiro.

O germânio é um material semiconductor que possui como características experimentais⁸⁶ importantes à esse trabalho a transição fundamental indireta da faixa de valência para a de condução igual à 0,744 eV , a largura da faixa de valência de 12,60 eV e o parâmetro de rede igual a= 5,658 Å.

Em sua forma cristalina , apresenta a estrutura do diamante , ilustrada na Figura II.1 , cujo grupo de simetria espacial é o O_h^7 . Este grupo , permitindo também a operação de inversão com relação ao ponto médio da ligação entre dois átomos de germânio , admite que o aglomerado possa ser centrado tanto em um

sítio da rede como no ponto médio do eixo Ge-Ge , caracterizando as duas principais simetrias locais T_d e D_{3d} , respectivamente.

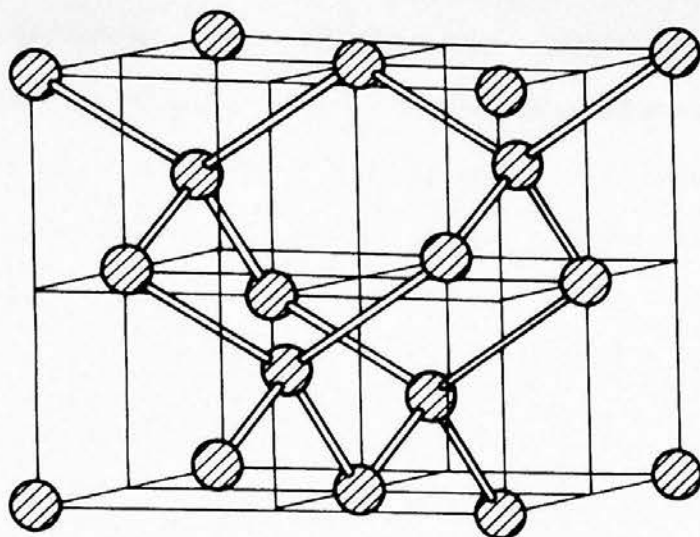


Figura II.1 - Posições dos átomos na célula fundamental da estrutura do germânio.

A exploração do grupo de rotação vinculado à simetria local é fundamental no modelo de aglomerado, uma vez que este sendo finito ficam ocultas as informações oriundas da simetria translacional do cristal.

II.2. SIMULAÇÃO DO CRISTAL PERFEITO DE GERMÂNIO NO EM- $X\alpha$

II.2.1. MODELO DE AGLOMERADOS

A escolha adequada quanto ao aglomerado e conseqüentemente ao tipo de simetria está relacionada à espécie de

defeito que se pretenda estudar . A substituição por parte de um átomo de Ge por uma impureza isolada ou então uma monovacância ideal são defeitos que devem ser tratados pela simetria T_d , enquanto que a simetria D_{3d} é conveniente à pares de impurezas substitucionais vizinhas . Estando a impureza localizada no interstício da rede cristalina ambas podem ser utilizadas , embora a simetria mais alta seja a T_d .

O aglomerado é obtido adicionando-se sucessivamente camadas de equivalência , ou seja um grupo de átomos localizados de acordo com a simetria apropriada ao problema de forma tal que na mesma camada estão todos os átomos que permutam suas posições entre si quando se aplica as operações do grupo de simetria em questão.

Esse conjunto de átomos que pertencem a uma mesma camada são todos equivalentes , podemos portanto definir um tipo de átomo conforme a camada a qual está situado e expressar essa característica através de uma enumeração conveniente e compatível com o programa computacional do EM-X α .

O ordenamento de inclusão dessas camadas de equivalência para a construção do aglomerado pode ser efetuado através do critério de distância ao centro do mesmo , ou como utilizaremos neste trabalho atendendo o preceito de saturar prioritariamente os orbitais flutuantes mais internos.

Aparentemente quanto maior o tamanho do aglomerado , mais fiel seria a descrição da estrutura eletrônica do cristal perfeito , porém a inserção de um maior número de átomos além de comprometer a convergência do cálculo computacional , não

necessariamente aprimora esta fidelidade . Este paradoxo pode ser explicado , segundo Gomes⁸⁷ atentando para o fato que entre os orbitais híbridos sp^3 , mencionados no Capítulo anterior , aqueles que se encontram mais próximos à superfície do aglomerado podem estar distorcidos de sua configuração tetraédrica originariamente concebida , portanto , novos átomos podem estar saturando orbitais deste tipo , acarretando uma pior descrição da estrutura eletrônica estudada.

Os aglomerados simuladores do cristal perfeito utilizados nesse trabalho são formados por centros atômicos (esferas) de raio igual à 2,354 u.a. , concernentes ao parâmetro de rede do germânio , sendo considerado como parâmetro de troca para o potencial o valor obtido por Schwarz⁸⁸ para o Ge atômico , isto é , $\alpha=0,7684$.

A expansão em ondas esféricas parciais foi restrita à $l = 0 , 1 , 2$ para a esfera externa e para o átomo central e ainda $l = 0 , 1$ para os demais centros . Com referência ao germânio , excetos os orbitais atômicos $4s^2$ e $4p^2$, os restantes foram considerados como componentes do caroço , portanto congelados durante o processo de autoconsistência.

Devido às considerações expostas , adotamos um aglomerado de 17 átomos (17Ge) na simetria T_d no intuito de estudarmos as impurezas isoladas substitucionais e escolhemos um aglomerado de 26 átomos centrado no interstício tetraédrico (26Ge) e um de 18 átomos centrado do interstício hexagonal (18Ge) , respectivamente , nas simetrias T_d e D_{3d} para a análise das

impurezas isoladas intersticiais.

A Figura II.2 mostra o aglomerado $17Ge$, que é composto de três camadas de equivalência. Essa numeração determina a classe de equivalência tipo 2 para o átomo central (esfera quadriculada) que constitui a primeira camada, tipo 3 para os quatro primeiros vizinhos (esferas hachuradas horizontalmente) que formam a segunda camada e para os 12 vizinhos seguintes que compõem a terceira camada é reservada o tipo 3 (esferas hachuradas verticalmente). A esfera externa é sempre destinado o tipo 1.

Observando a Figura II.2, podemos estipular camadas de ligações nesse aglomerado, a saber:

1^a camada : união do átomo central tipo 2 aos átomos tipo 3 -
(4 ligações).

2^a camada : união dos átomos tipo 3 aos átomos tipo 4 -
(12 ligações).

No Capítulo anterior mencionamos a adoção do modelo de hibridização sp^3 dos orbitais atômicos, através da coordenação tetraédrica, dos orbitais moleculares, isto é, caracterizando a definição dos ângulos das ligações entre os átomos adjacentes assim como também salientamos o fato da faixa de valência estar totalmente ocupada e composta estritamente pelos orbitais saturados ou seja excluindo da mesma os orbitais de superfície.

Esses aspectos possibilitam a utilização da Teoria de grupos^{89, 90} para a predição de quais orbitais simetrizados estarão presentes na faixa de valência a partir da associação de

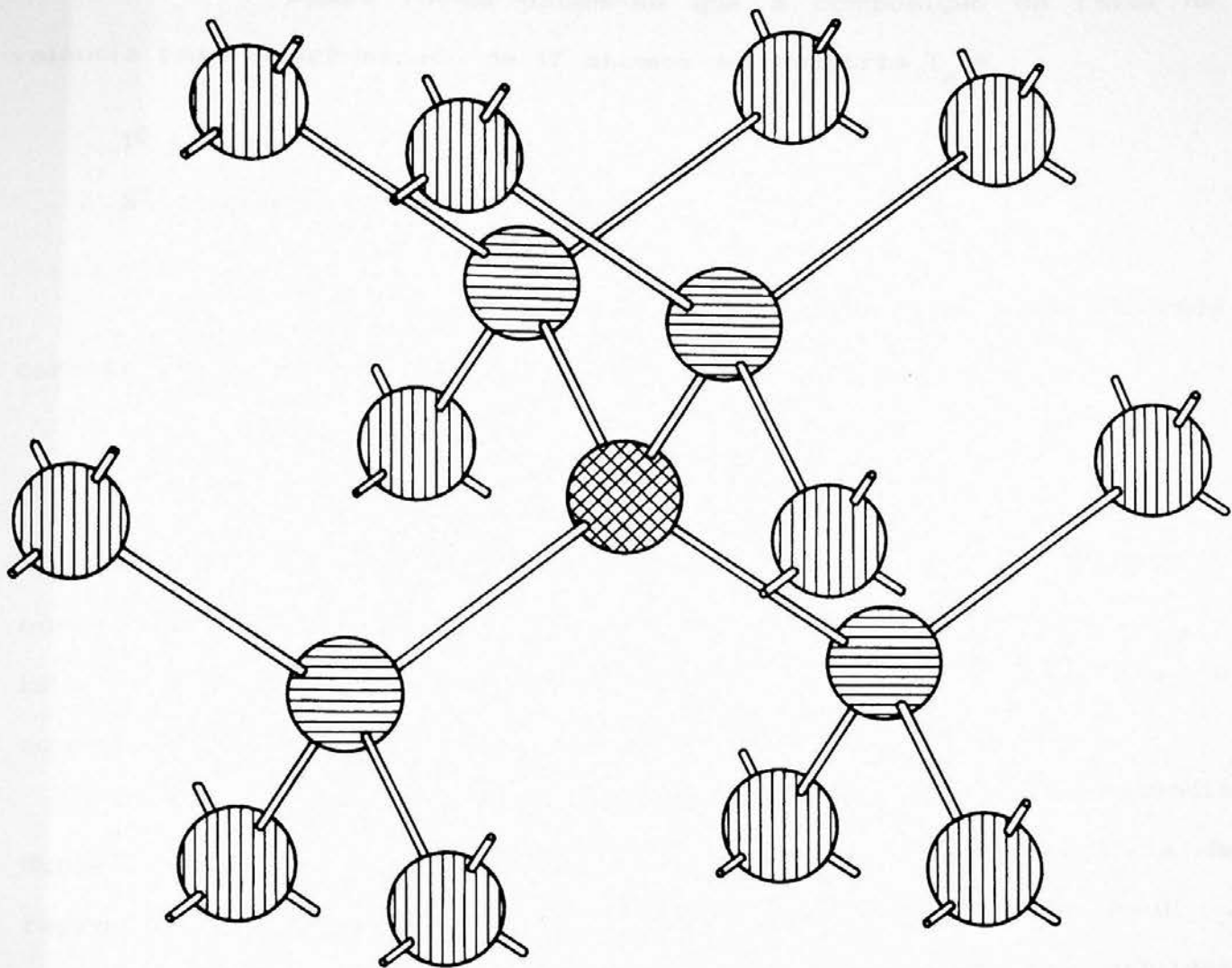


Figura II.2 - Aglomerado composto de 17 átomos em simetria T_d , segundo a rede do Ge . As distintas camadas de equivalência são denotadas pelas diferentes hachuras das esferas.

uma função ψ à cada conjunto de ligações existente entre duas camadas de equivalência do aglomerado.

Dessa forma obtém-se que a composição da faixa de valência para o aglomerado de 17 átomos em simetria T_d é :

$$1^{\text{a}} \text{ camada : } a_1 + t_2$$

$$2^{\text{a}} \text{ camada : } a_1 + e + t_1 + 2t_2$$

Como a soma das contribuições de cada camada caracteriza a faixa de valência , esta será formada por :

$$2a_1 + 1e + 1t_1 + 3t_2$$

O completo preenchimento desses orbitais fornece o número de elétrons que no Capítulo anterior simbolizamos por n_g , isto é , elétrons que pertencem à ligações saturadas e consequentemente únicos componentes da faixa de valência.

Considerando-se respectivamente a degenerescência dupla e tripla das representações e e t , a não degenerescência da representação a_1 e ainda o princípio de exclusão de Pauli , condiciona-se portanto no máximo 2 , 4 e 6 elétrons nos orbitais a_1 , e e t respectivamente , o que nos determina $n_g = 32$ elétrons para o aglomerado em questão.

Sendo o número total de elétrons de valência n_v igual à 68 (17 x 4) elétrons para o aglomerado de 17 átomos , verifica-se que n_v , o número de elétrons gradativamente transferidos para a esfera de Watson é de 36 elétrons.

Uma vez descrito o aglomerado de 17 átomos passemos

para o de 26 átomos centrado no interstício tetraédrico.

Esse aglomerado é visto na Figura II.3 . É composto de 4 átomos (esferas quadriculadas) na 1^a camada , identificados com o tipo 2 , 6 átomos (esferas hachuradas horizontalmente) , de tipo 3 formando a segunda camada de equivalência , 4 átomos (esferas hachuradas verticalmente) denotados pelo tipo 4 na terceira camada e finalmente 12 átomos (esferas vazias) caracterizados pelo tipo 5 compondo a quarta camada.

Salientamos que o interstício tetraédrico é o centro do aglomerado , observamos também que os átomos de tipo 4 embora mais distantes desse centro do que os átomos tipo 5 , tenham preferência na construção do aglomerado em função de saturarem orbitais de átomos mais internos , de acordo com a forma de crescimento já mencionada.

Convém ainda realçar ser este o menor aglomerado intersticial que , saturando todas as ligações dos átomos da primeira camada e segunda camadas não mantendo orbitais flutuantes muito internos , é passível de construção.

Aqui podemos caracterizar as seguintes camadas de ligações :

- 1^a camada : união dos átomos tipo 2 com átomos tipo 3 (12 ligações)
- 2^a camada : união dos átomos tipo 3 com átomos tipo 5 (12 ligações)
- 3^a camada : união dos átomos tipo 2 com átomos tipo 4 (4 ligações)

A aplicação da teoria de grupos determina para este aglomerado a seguinte estruturação para a sua faixa de valência :

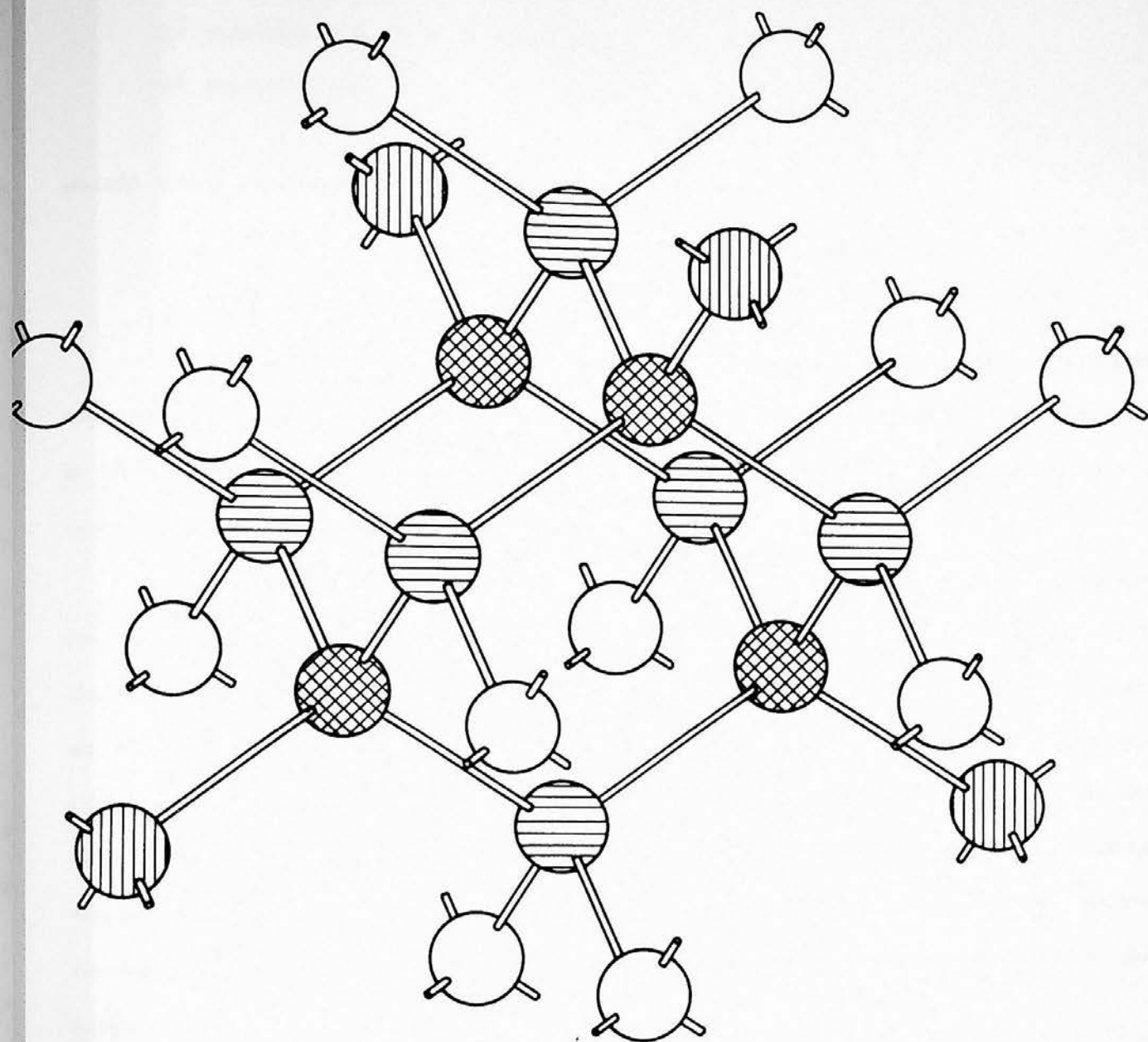


Figura II.3 - Aglomerado composto de 26 átomos em simetria T_d , segundo a rede do Ge. As distintas camadas de equivalência são denotadas pelas diferentes hachuras das esferas.

1^a camada : $a_1 + e + t_1 + 2t_2$

2^a camada : $a_1 + e + t_1 + 2t_2$

3^a camada : $a_1 + t_2$

sendo essa portanto composta de :

$$3a_1 + 2e + 2t_1 + 5t_2$$

Verifica-se que para o aglomerado de 26Ge centrado no interstício tetraédrico , o número total de elétrons de valência é 104 e que $n_o = 56$ elétrons , fixando dessa forma $n_v = 48$ elétrons que são transferidos para a esfera de Watson.

O terceiro e último tipo de aglomerado utilizado neste trabalho constitui-se no 18Ge , representado na figura II.4 . Centrado no interstício hexagonal em simetria D_{3d} , esse sistema apresenta a 1^a camada composta por 6 átomos (esferas quadriculadas) identificados pela classe de equivalência tipo 2 , 6 átomos (esferas hachuradas horizontalmente) formadores da 2^acamada -denotada com o tipo 3- e ainda a 3^a camada com os 6 átomos restantes (esferas hachuradas verticalmente) , caracterizados pelo tipo 4..

As camadas de ligações aqui observadas são as seguintes :

1^a camada : união entre os átomos do tipo 2 (6 ligações).

2^a camada : união dos átomos tipo 2 com átomos tipo 3 (6 ligações).

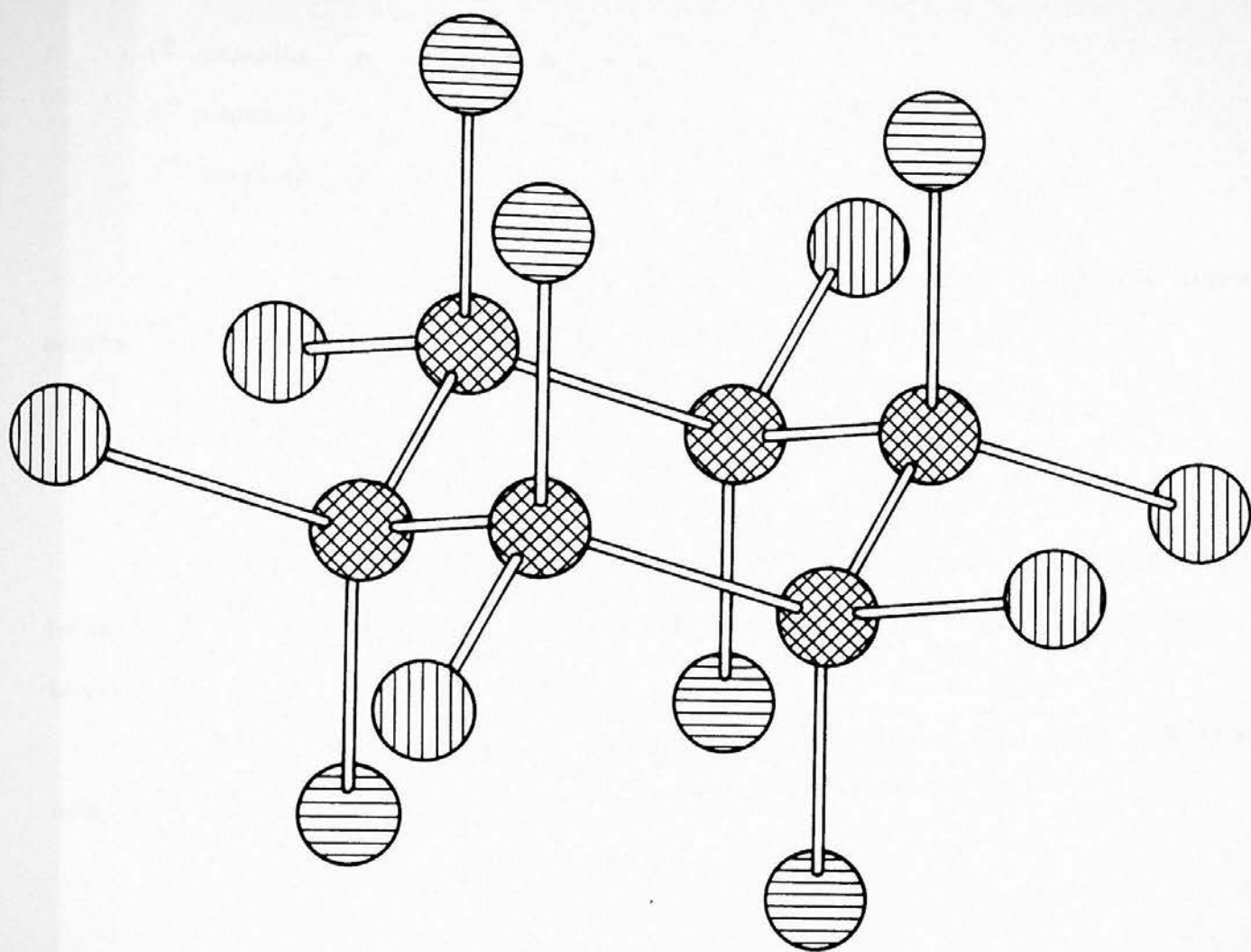


Figura II.4 - Aglomerado composto de 18 átomos em simetria D_{3d} , segundo a rede do Ge. As distintas camadas de equivalência são denotadas pelas diferentes hachuras das esferas.

3ª camada : união dos átomos tipo 2 com átomos tipo 4 (6 ligações).

Semelhantemente às situações anteriores , obtemos via teoria de grupos :

$$1^{\text{a}} \text{ camada : } a_{1g} + e_g + a_{1u} + e_u$$

$$2^{\text{a}} \text{ camada : } a_{1g} + e_g + a_{2u} + e_u$$

$$3^{\text{a}} \text{ camada : } a_{1g} + e_g + a_{2u} + e_u$$

Dessa forma a composição da faixa de valência para esses aglomerado é :

$$3a_{1g} + 3e_g + a_{1u} + 2a_{2u} + 3e_u$$

Portanto o aglomerado $18Ge$, centrado no interstício hexagonal , apresenta $n_v = 72$ elétrons e $n_s = 36$ elétrons , implicando em $n_v = 36$ elétrons.

Resume-se na Tabela II.1 as características básicas dos aglomerados aqui descritos.

Tabela II.1 - Características dos aglomerados utilizados para a simulação do cristal perfeito de Ge.

	17Ge	26Ge	18Ge
número de centros ^(a)	18	27	19
número de tipos de centros ^(a)	4	5	4
dimensão do maior determinante	14	19	14
raio da esfera externa (u.a.)	9.88	11.57	11.08
n_v	68	104	72
n_v	36	48	36
n_s	32	56	36

a) incluindo a esfera externa.

II.2.2. RESULTADOS PARA A ESTRUTURA ELETRÔNICA DOS AGLOMERADOS

Os espectros de energias autoconsistentes, obtidos pelo método aqui descrito, para os três aglomerados que consideramos como simuladores do cristal perfeito de Ge estão apresentados na Figura II.5, onde paralelamente mostra-se os resultados experimentais para as larguras da faixa proibida e de valência. Neste contexto define-se como zero na escala relativa de energia o topo da faixa de valência caracterizada pelo orbital mais

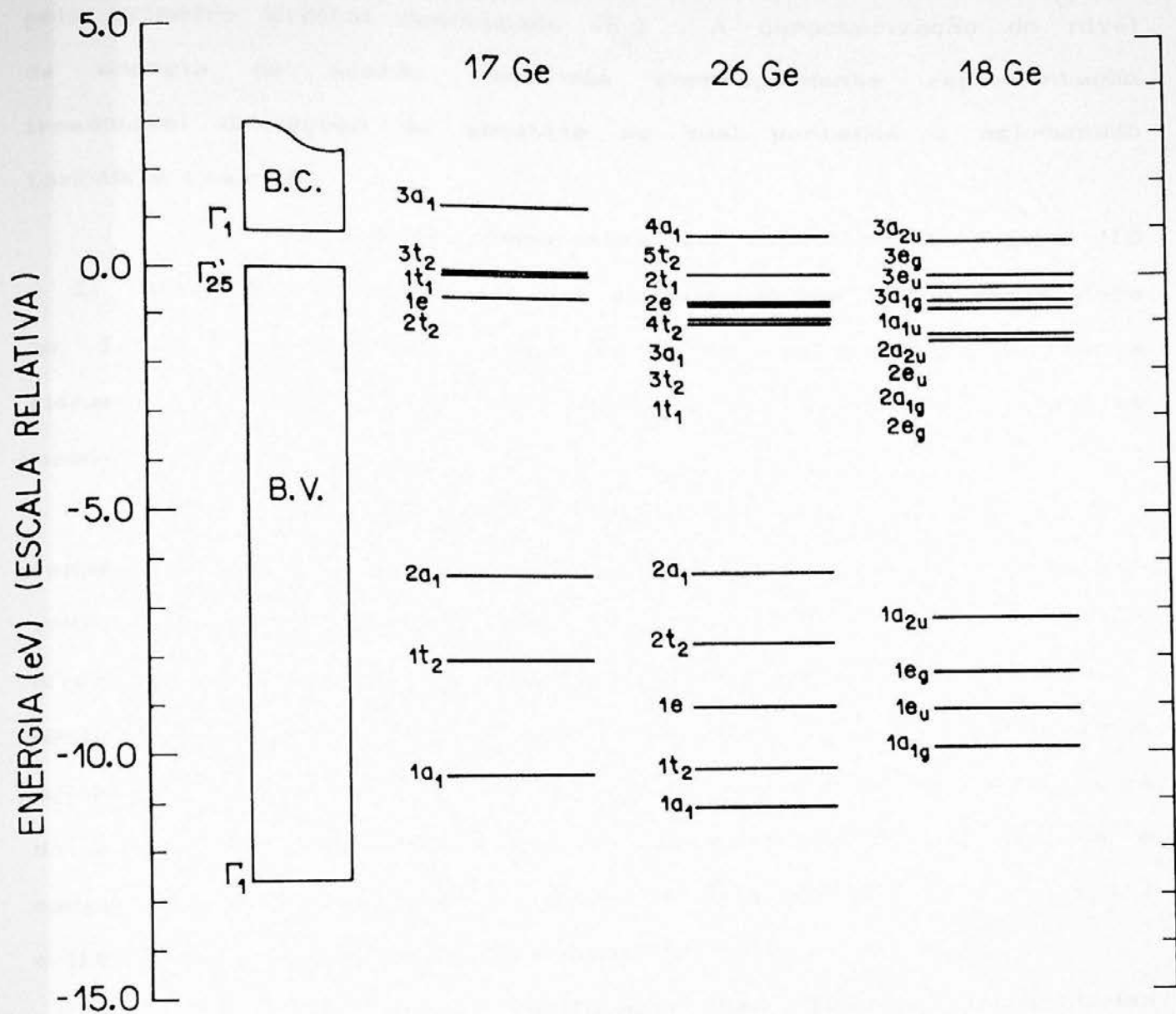


Figura II.5 - Estrutura de níveis de energia autoconsistentes dos aglomerados simuladores do cristal perfeito de germânio e valores experimentais para a largura das faixas de valência e proibida.

alto ocupado (E_v), sendo o fundo da faixa de condução definido pelo primeiro orbital desocupado (E_c). A caracterização do nível de energia de acordo com sua correspondente representação irredutível do grupo de simetria ao qual pertence o aglomerado também é realizada.

Da análise comparativa dos espectros da Figura II.5 e da Tabela II.1 desprende-se que as composições encontradas para as faixas de valências para os três aglomerados corrobora plenamente a estruturação prevista pela teoria de grupos para as mesmas.

Mostra-se nas Tabelas II.2, II.3 e II.4 para, respectivamente, os aglomerados 17Ge, 26Ge e 18Ge as energias orbitais e distribuições de carga, normalizadas à um elétron, nas diversas esferas representativas de cada classe de equivalência, assim como para a região inter-esférica. A região externa ao aglomerado é omitida, devido contribuir com menos de 1% da carga do aglomerado. Ainda é fornecido na base inferior da tabela a carga total (em elétrons) relativa a cada átomo. As Tabelas II.2 e II.3 foram transcritas da referência 91.

Uma breve verificação nas Tabelas apresentadas aponta que os orbitais de menor energia, mais fundos na faixa de valência, são aqueles que contribuem para uma concentração de carga mais preponderante no átomo central do 17Ge e nos átomos mais centrais dos aglomerados intersticiais.

Inversamente, observa-se também que as concentrações mais significativas de carga nos átomos periféricos

Tabela II.2 - Distribuição de carga , normalizada à um elétron , de cada orbital caracterizado pela sua energia relativa (e ocupação) e também a concentração total de carga em elétrons de cada átomo do aglomerado 17Ge.

orbital (ocupação)	energia (eV)	tipo 2 (1)	tipo 3 (4)	tipo 4 (12)	reg. II
1a ₁ (2)	-10.463	0.52	0.30	0.01	0.17
2a ₁ (2)	- 6.327	0.26	0.55	0.06	0.14
1e (4)	- 0.109	0.00	0.20	0.58	0.22
1t ₁ (6)	- 0.095	0.00	0.18	0.60	0.22
1t ₂ (6)	- 8.041	0.03	0.77	0.04	0.16
2t ₂ (6)	- 0.571	0.23	0.29	0.24	0.24
3t ₂ (6)	0.000	0.06	0.20	0.52	0.22
carga total		31.46	30.74	28.86	6.49

Tabela II.3 - Distribuição de carga, normalizada à um elétron, de cada orbital caracterizado pela sua energia relativa (e ocupação) e também a concentração total de carga em elétrons de cada átomo do aglomerado 26Ge.

orbital (ocupação)	energia (eV)	tipo 2 (4)	tipo 3 (6)	tipo 4 (4)	tipo 5 (12)	reg.II
1a ₁ (2)	-11.170	0.42	0.37	0.01	0.01	0.18
2a ₁ (2)	- 6.272	0.38	0.44	0.01	0.04	0.13
3a ₁ (2)	- 0.980	0.27	0.17	0.16	0.16	0.24
1e (4)	- 9.048	0.04	0.78	0.00	0.02	0.16
2e (4)	- 0.612	0.13	0.27	0.00	0.39	0.21
1t ₁ (6)	- 1.088	0.31	0.34	0.00	0.11	0.24
2t ₁ (6)	- 0.612	0.08	0.24	0.00	0.47	0.21
1t ₂ (6)	-10.354	0.43	0.39	0.00	0.01	0.17
2t ₂ (6)	- 7.701	0.38	0.44	0.01	0.02	0.15
3t ₂ (6)	- 1.088	0.11	0.28	0.01	0.37	0.23
4t ₂ (6)	- 0.680	0.09	0.21	0.04	0.44	0.22
5t ₂ (6)	0.000	0.31	0.11	0.31	0.05	0.21
carga total		31.23	31.00	28.87	28.61	11.09

Tabela II.4 - Distribuição de carga, normalizada à um elétron, de cada orbital caracterizado pela sua energia relativa (e ocupação) e também a concentração total de carga em elétrons de cada átomo do aglomerado 18Ge.

orbital (ocupação)	energia (eV)	tipo 2 (6)	tipo 3 (6)	tipo 4 (6)	reg. II
1a _{1g} (2)	-10.885	0.83	0.01	0.00	0.15
2a _{1g} (2)	- 1.279	0.17	0.66	0.00	0.17
3a _{1g} (2)	- 0.531	0.41	0.03	0.37	0.20
1e _g (4)	- 8.313	0.84	0.02	0.01	0.13
2e _g (4)	- 1.401	0.26	0.55	0.02	0.18
3e _g (4)	0.000	0.46	0.01	0.35	0.18
1a _{1u} (2)	- 0.708	0.79	0.00	0.00	0.20
1a _{2u} (2)	- 7.170	0.83	0.03	0.02	0.12
2a _{2u} (2)	- 1.265	0.20	0.55	0.07	0.18
1e _u (4)	-10.096	0.84	0.01	0.01	0.14
2e _u (4)	- 1.265	0.18	0.65	0.00	0.17
3e _u (4)	- 0.245	0.38	0.01	0.43	0.19
carga total		31.00	29.21	28.66	5.97

do aglomerado provém dos orbitais com energias mais próximas ao topo da faixa da valência.

As características básicas , como larguras das faixas proibida e de valência e simetrias dos níveis definidores do topo desta última , obtidas para os aglomerados do nosso trabalho , estão inseridas na Tabela II.5 , assim como os respectivos resultados experimentais.

Tabela II.5 - Valores obtidos pelo EM-Xa para os aglomerados simuladores do cristal perfeito , comparados aos valores experimentais.

	17Ge	26Ge	18Ge	Exper.
largura da faixa proibida (eV)	1,347	0,816	0,721	^(a) 0,744
largura da faixa de valência (eV)	10,463	11,170	10,885	^(a) 12,6
simetria do nível mais alto ocupado	t_2	t_2	e_g	Γ_{25}

a) referência 86.

Convém salientar que a obtenção da largura da faixa proibida é proveniente da diferença entre os níveis de energia de um elétron , isto é , não explorou-se os efeitos de relaxação eletrônica no sistema , uma vez que esses foram estudados através de

estados de transição e demonstraram não provocar alterações significativas no valor dessa largura[∞].

Os resultados expostos evidenciam que nos deparamos com um método que fornece uma descrição bastante satisfatória dos aspectos fundamentais do semiconductor em estudo, o que nos estimula à evoluir para um maior grau de complexidade imposta pelo estudo de inserção de impurezas no cristal puro, o que far-se-á nos Capítulos seguintes.

II.3. DEFEITOS E IONIZAÇÕES NO EM - χ_α : METODOLOGIA

II.3.1. SIMULAÇÃO DOS DEFEITOS

Em nosso trabalho as impurezas calcogêneas e isoeletrônicas ao Ge foram estudadas em configuração ideal, ou seja, com os átomos colocados nos sítios da rede do cristal, no estado de carga neutro, nas seguintes posições: substitucional, intersticial tetraédrica, isto é, em simetria T_d e intersticial hexagonal ditada pela simetria D_{3d} . Nas configurações intersticiais o próprio germânio, também tomado como impureza, permitiu o cálculo do auto-interstício.

Posteriormente procedeu-se o estudo da ionização dos calcogêneos, uma vez que esses evidenciam experimentalmente o caráter doador duplo.

Conforme mencionado no Capítulo anterior , a simulação das impurezas substitucionais é fundamentada na inserção do átomo calcogêneo ou isoeletrônico na posição do átomo de germânio previamente removido do centro do aglomerado $17Ge$. Destaque-se que essa substituição é realizada com a manutenção dos mesmos raios para todas as esferas do aglomerado , inclusive as esferas central e externa . Designaremos esses sistemas por $16Ge + I_s$, onde I_s é a impureza calcogênea ou isoeletrônica , assim como denominaremos aglomerados de defeito todos aqueles que se diferenciem do aglomerado perfeito.

O estudo das impurezas intersticiais é calcado na adição do átomo representativo do defeito no centro dos aglomerados $26Ge$, na simetria tetraédrica e $18Ge$, para a simetria hexagonal . Identificaremos esses sistemas por $26Ge + I_t$ e $18Ge + I_h$, respectivamente.

Observa-se serem os raios das esferas externas imutáveis para ambos os aglomerados , bem como o raio da esfera que denota a impureza intersticial tetraédrica ser idêntico aos dos átomos da rede cristalina . No entanto a simetria hexagonal não comporta a inclusão -no seu centro- de uma esfera de mesmo raio , conseqüentemente dentro dos preceitos de minimização da região interatômica , os raios das impurezas nessa configuração possuem o valor de 2,1177 u.a..

O tratamento de todos esses defeitos exige , obviamente , a existência de um átomo diferenciado daqueles do cristal hospedeiro , o que nos obriga a adotar o método usual de

autoconsistência descrito no Capítulo I , onde parte-se de um potencial molecular através da superposição de potenciais atômicos.

A inserção do defeito também altera algumas características dos sistemas contidos na Tabela II.1 para os aglomerados perfeitos . Em relação à essa Tabela , os aglomerados com impureza intersticial tem seus valores referentes ao número de centros e ao número de tipos de centros acrescidos de um , além da necessidade de somar-se os elétrons de valência da impureza (4 para os isoeletrônicos e 6 para os calcogêneos) aos valores de n_v constantes na referida Tabela , perfazendo para as impurezas do grupo IV $n_v=60$ elétrons para o aglomerado $26Ge + I_v$ e $n_v=40$ elétrons para o aglomerado $18Ge + I_v$. Para os calcogêneos esses números são respectivamente 62 e 42.

Já para a impureza substitucional , n_v não se modifica para os isoeletrônicos , enquanto que para os calcogêneos deve-se adicionar 2 elétrons , totalizando-se $n_v=34$ elétrons . As demais características da Tabela II.1 vinculadas ao aglomerado $17Ge$ permanecem imutáveis.

Um aspecto importante refere-se ao parâmetro do potencial de troca a ser utilizado , uma vez que para tal , inexistente um valor molecular . Nesse quadro adota-se para o interior das esferas o respectivo α do elemento atômico e para a região inter-esférica emprega-se a média ponderada desses parâmetros caracterizada pela relação:

$$\alpha_{II} = \frac{(N-1) \alpha_{GE} + \alpha_{IMPUREZA}}{N} \quad (II.1)$$

onde N corresponde ao número de átomos que compõem o aglomerado.

II.3.2. IMPUREZA NEUTRA - O DESLOCAMENTO QUÍMICO

A existência de defeitos em uma rede cristalina semicondutora, isto é, a ruptura do seu arranjo periódico, embute uma alteração química ao redor do defeito que é proveniente da estrutura deste e de suas ligações com o cristal, assim como normalmente acarreta uma transformação geométrica que pode ocasionar a redução da simetria do sistema.

Restringindo-se aos defeitos pontuais, a maior complexidade destes, geralmente proporciona uma maior diminuição da simetria local do sistema.

As impurezas substitucionais ou intersticiais, invariavelmente provocam relaxações e ou distorções na rede cristalina. As relaxações são decorrentes de deslocamentos dos átomos posicionados nos sítios da rede sem alteração de sua simetria, já nas distorções esses deslocamentos ocorrem com a variação dessa simetria.

Como efetuamos nossos cálculos em configuração ideal esses fenômenos de distorção e relaxação que possivelmente influenciaria as respectivas estruturas eletrônicas não são

considerados . Destaca-se inclusive o fato da própria simetria do aglomerado de defeito manter-se a mesma do aglomerado perfeito em todas as configurações aqui estudadas.

As alterações na estrutura eletrônica do nosso aglomerado simulador do cristal perfeito decorrentes da inserção do defeito podem se apresentar de formas diversas , tais como : surgimento -ou desaparecimento- de níveis , trocas nas posições relativas dos níveis da estrutura original , rearranjo da distribuição de carga no sistema e ainda modificação na ocupação de determinados orbitais . Dessa forma os níveis da estrutura do aglomerado de defeito , pré-existentes no espectro perfeito , geralmente estão deslocados em relação à esse , de maneira não uniforme , na escala absoluta de energia.

Nesse contexto , a comparação entre os dois espectros requer um nível cuja energia na escala absoluta (ϵ^a) e distribuição de carga , sejam muito pouco afetados pela introdução do defeito possibilitando dessa forma a sua utilização como referência e permitindo posicionarmos os níveis associados ao defeito em relação aos limites da faixa proibida.

No cristal infinito , qualquer orbital localizado espacialmente fora do alcance de influência do defeito , denominado orbital de "bulk" , poderia ser utilizado como nível de referência . Portanto nessa situação , relacionar energeticamente o "nível de defeito" aos limites referidos significa posicioná-lo em relação à qualquer nível de "bulk".

No modelo de aglomerado o nível de referência deve

ser escolhido entre aqueles orbitais cujas representações não possuam projeções no defeito . Embora esse orbital localize-se espacialmente na periferia do aglomerado , devido o caráter finito deste , esse orbital assim como todos os outros sofrem a influência imposta pelo defeito.

Dessa forma , apesar do orbital utilizado como referência não sofrer sensíveis modificações em sua distribuição de carga , seus valores de energia podem apresentar significativas mudanças associadas às alterações químicas introduzidas pelo defeito no aglomerado.

Isto implica em adotar-se , na escala relativa (ϵ^r) utilizada na secção II.3 para o cristal perfeito , onde o zero é indicado pelo nível E_v que define o topo da faixa de valência , um dos níveis do aglomerado perfeito que atendam as características mencionadas para utilizá-lo como referencial , obedecendo-se a seguinte igualdade :

$$\epsilon_{rf}^r(d) = \epsilon_{rf}^r(p) \quad (II.2)$$

sendo ϵ_{rf} a energia do nível escolhido para referência e (p) e (d) simbolizando , na mesma ordem , as estruturas dos aglomerados perfeito e de defeito.

Satisfazer a equação II.2 é equivalente à efetuarmos a neutralização do deslocamento energético Δ sofrido pelo nível ϵ_{rf} , em sua escala absoluta , devido à inserção do defeito .Esse deslocamento , em função de sua natureza essencialmente química ,

designaremos por "deslocamento químico" , sendo dado por :

$$\Delta = \epsilon_{rf}^a(d) - \epsilon_{rf}^a(p) \quad (II.3)$$

Convém notar que esse deslocamento pode ser positivo ou negativo , isto é , o defeito inserido provoca respectivamente , elevação ou aprofundamento do nível de referência.

A estrutura de defeito , na escala relativa ϵ^r , é obtida mediante considerarmos o mesmo valor Δ do nível de referência para todos os níveis do espectro de defeito.

Isso pode ser visualizado , exemplificadamente , na Figura II.6 que apresenta esquematicamente para o aglomerado perfeito as energias na escala ϵ^a , e correspondentes valores em ϵ^r , dos níveis que definem a faixa proibida e o nível de referência . Na mesma Figura caracterizamos no aglomerado de defeito , o nível de referência e um nível i representativo dessa estrutura , onde denotamos as posições na escala ϵ^a pelas linhas pontilhadas e as linhas contínuas representam os níveis deslocados , pela neutralização do deslocamento químico , com suas respectivas energias na escala ϵ^r .

Constata-se através dessa Figura que a energia do orbital i na estrutura de defeito pode ser expressa por :

$$\epsilon_i^r(d) = \epsilon_i^a(d) - \epsilon_v^a(p) - \Delta \quad (II.4)$$

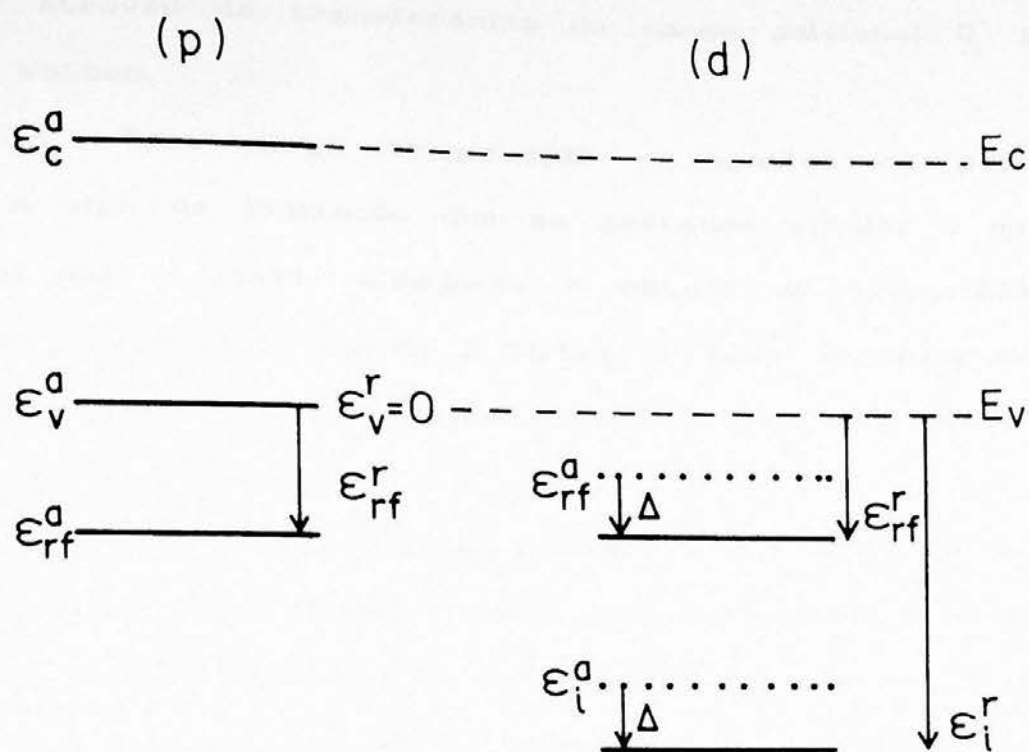


Figura II.6 - Esquemática comparativa do nível de referência nos espectros perfeito (p) e de defeito (d), em escala absoluta e relativa, mostrando a neutralização do deslocamento químico e sua consequência no nível i do espectro de defeito.

II.3.3. IMPUREZA IONIZADA NO EM- $X\alpha$

Frisamos anteriormente que as impurezas calcogêneas detectadas em germânio apresentam experimentalmente o carácter

doador duplo , conseqüentemente a partir dos cálculos autoconsistentes obtidos para essas impurezas quando inseridas na rede em seu estado de carga neutro , simulamos as respectivas ionizações através da transferência de carga adicional Q_i para a esfera de Watson.

Essa carga transferida , negativa ou positiva , conforme o tipo de ionização que se pretenda simular , pode ser inteira ou não . Quando almeja-se o estudo de transições , de acordo com a proposição devida à Slater de meia ocupação associada à esses estados , deve-se transferir a carga equivalente à um múltiplo ímpar de meio elétron.

Essa carga alocada na esfera de Watson é espalhada uniformemente ao redor desta , sendo responsável pela criação de um potencial constante em todo o interior do aglomerado , além de originar uma carga de mesma magnitude e de sinal contrário distribuída (dependentemente da localização do orbital ionizado) na parte interna do aglomerado , que por sua vez provoca o surgimento de outro potencial oposto ao primeiro.

Devido a carga espalhada na esfera de Watson estar em média mais distante do centro do aglomerado , a adição desses dois potenciais resulta ter o mesmo sinal da carga distribuída no interior do aglomerado , conseqüentemente ocasionando em escala absoluta , um deslocamento δ_j no nível de energia j do espectro ionizado (i) , dado por :

$$\delta_j = \epsilon_j^a(i) - \epsilon_j^a(d) \quad (II.5)$$

onde δ_j , que possui o mesmo sinal do potencial resultante, sendo negativo implica em um aprofundamento no nível j e quando positivo equivale à uma elevação da energia desse nível.

Verifica-se aqui a necessidade de uma interpretação adequada quanto à estratégia de ionização adotada pelo método, bem como estabelecer-se o relacionamento entre as estruturas de níveis dos aglomerados ionizado e perfeito.

Como vimos, a introdução de uma impureza no semiconductor, provoca ao redor desta, transformações de natureza química refletida, dentre outras formas, no surgimento de um deslocamento Δ do espectro de defeito.

Por outro lado, a partir do espectro de defeito, a obtenção do espectro ionizado, ocasiona em cada nível j deste último um deslocamento adicional δ_j em consequência dos potenciais surgidos através da transferência da carga de ionização.

Nesse contexto, nossa proposta, referente ao tratamento da estrutura do aglomerado ionizado, consiste da não utilização da igualdade II.2 para esse espectro, isto é, abolimos a adoção da mesma posição relativa para o nível de referência desses dois espectros, como usualmente tem sido admitido em trabalhos anteriores, uma vez que essa estratégia provoca a inocuidade da ionização, especialmente para estados não altamente localizados na região central do aglomerado.

Justifica-se tal procedimento observando-se que a ionização do nível de defeito altera as condições de contorno na superfície do aglomerado, provocando modificações na energia do nível de referência em relação ao aglomerado neutro, dessa forma invalidando a equação II.2.

Podemos aqui exemplificar a ocorrência no método EM- $X\alpha$ de outras situações onde a inobservância da referida igualdade é verificada, tais como cálculo com polarização de spin, onde o nível de referência é desdobrado correspondentemente aos seus dois spins e distorções ao redor do defeito causadoras de alterações na geometria da rede cristalina com conseqüente redução da simetria do sistema que por sua vez quebra a degenerescência do nível de referência.

O espectro "ionizado" -devido à sua origem- embute, na escala ϵ^0 , o mesmo deslocamento químico do espectro de defeito, portanto, para obtermos somente os efeitos da ionização devemos apenas somar algebricamente o valor de Δ à cada nível j da estrutura de níveis do aglomerado ionizado.

A Figura II.7 é uma representação esquemática, similar à efetuada no item anterior, onde observamos um nível j do espectro de defeito (linha pontilhada) que, após a neutralização do deslocamento químico, situa-se na parte superior da faixa proibida de energia (linha contínua). Procedida a ionização, esse nível desloca-se de uma quantidade δ_j situando-se no meio da referida faixa (linha pontilhada) do espectro ionizado e finalmente considerando-se o valor do deslocamento químico posiciona-se na

parte inferior da faixa proibida (linha contínua) . A Figura mostra também as correspondentes energias , nas duas escalas , desse nível em questão.

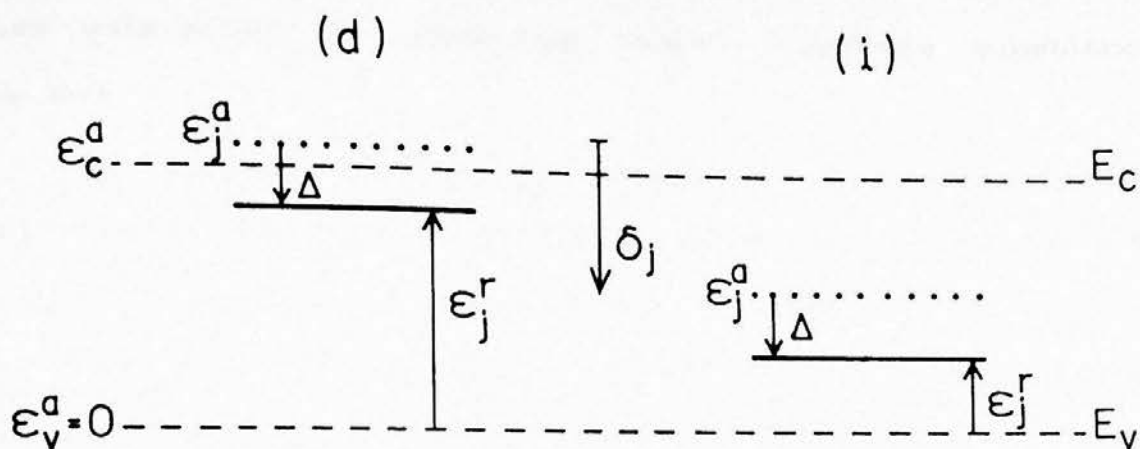


Figura II.7 - Esquemática das posições de um nível j nos espectros de defeito e ionizado (em escala absoluta e relativa) , mostrando o deslocamento provocado pela ionização e a influência do deslocamento químico.

Com o auxílio da Figura II.7 , obtemos a equação que permite o cálculo da energia de um nível qualquer do aglomerado ionizado , dada por :

$$\epsilon_j^r(i) = \epsilon_j^a(i) - \epsilon_v^a(p) - \Delta \quad (II.6)$$

ou equivalentemente :

$$\epsilon_j^r(i) = \epsilon_j^r(d) + \delta_j \quad (\text{II.7})$$

Objetivando evidenciar esses aspectos mencionados , bem como proceder uma análise dos seus efeitos no EM-X α , efetuamos isoladamente as ionizações de dois níveis de características distintas existentes no aglomerado 16Ge+O (impureza substitucional de O em Ge).

Esses níveis , que juntamente aos demais resultados das estruturas eletrônicas obtidos para as impurezas calcogêneas serão discutidos no Capítulo 4 , são : o nível a_1 posicionado no interior da faixa proibida , caracterizado por a_1^g e o nível a_1 hiper-profundo do espectro , identificado por a_1^p .

O primeiro deles , um orbital delocalizado , isto é , caracterizado por possuir grande parte de sua carga espalhada nas camadas periféricas do aglomerado , conseqüentemente apresentando quase nula concentração da mesma na impureza , é frontalmente oposto ao segundo que se apresenta como um orbital exclusivamente concentrado na impureza.

A ionização , em ambas as situações , foi simulada , a partir do cálculo autoconsistente para o Oxigênio neutro , pela transferência de meio elétron (consonante com a idéia de estado de transição) dos respectivos orbitais para a esfera de Watson.

As posições desses dois níveis particulares do aglomerado 16Ge+O , em relação à E_v , bem como suas distribuições de carga são fornecidas na Tabela II.6 . Nessa Tabela é também

incluído o valor de δ , calculado através da equação II.5, correspondente à transição de Slater do estado de carga neutro para o estado uma vez positivamente ionizado para os dois níveis em questão.

Na análise da distribuição de carga nos orbitais (não apresentada aqui), verifica-se que, em relação ao oxigênio neutro, essa ionização não produz em nenhum orbital (mesmo nos ionizados) do aglomerado $16\text{Ge}+\text{O}$, qualquer alteração significativa da concentração porcentual de carga eletrônica.

Ressalte-se no entanto, que a carga acumulada em cada região sofreu modificações, principalmente para o sistema no qual procedeu-se a ionização do nível mais localizado na impureza. Essas afirmações são comprovadas na Tabela II.7 que relaciona as cargas totais nas diversas regiões dos aglomerados neutro e ionizados.

Esta Tabela mostra que a falta de meio elétron nos sistemas ionizados provoca alterações diferenciadas sob o ponto de vista da distribuição de carga compatíveis com a localização espacial dos orbitais ionizados.

Atesta-se também na referida Tabela, para o caso da transição envolvendo o orbital a_1^g , ser a região inter-esférica juntamente com os átomos mais periféricos do aglomerado os responsáveis pelo abrigo da carga positiva efetiva no interior do aglomerado. Já na ionização do orbital a_1^p , essa carga positiva efetiva localiza-se praticamente no átomo de oxigênio devido o caráter hiperprofundo desse nível de energia.

A observação dos espectros ionizados (aqui não apresentados) nos revela, além de um aprofundamento geral dos níveis dos aglomerados ionizados (consequência da criação dos potenciais mencionados anteriormente) um valor de δ aproximadamente constante e igual à $-0,340$ eV para todos os níveis do aglomerado cujo orbital a_1^g foi ionizado, enquanto a ionização do orbital profundo altera de maneira significativa principalmente as energias dos níveis, que possuem alta concentração de carga na impureza, impondo a estes um valor de δ da ordem de $-2,2$ eV, diferenciado dos demais orbitais onde esse deslocamento situa-se ao redor de -0.5 eV.

Essas características descritas são decorrentes do fato da ionização no primeiro dos sistemas estudados, onde a carga foi retirada do nível situado na faixa proibida, originando um buraco positivo no interior do aglomerado que interage com todos os orbitais do mesmo, afetando de maneira uniforme os orbitais na autoconsistência do cálculo. Já no segundo sistema, a ionização efetuada cria uma carga positiva cuja interação preponderante ocorre com os orbitais localizados na impureza, os quais possuem suas respectivas cargas mais próximas desse buraco.

Conclui-se que quanto mais localizado na impureza for o nível ionizado, maior será o seu valor de δ em relação aos outros orbitais. A ionização dos níveis menos localizados na impureza por sua vez, afeta de forma indistinta todos os níveis do espectro de energia provocando um deslocamento uniforme destes quando comparados à estrutura de níveis do aglomerado neutro.

Essa é exatamente a origem da inocuidade da ionização ao se considerar um nível de referência para o espectro ionizado.

Tabela II.6 - Caracterização dos níveis ionizados, através de suas posições (ϵ_v) em relação a faixa de valência do aglomerado $16Ge+O$ e de suas distribuições de carga nas diversas regiões desse aglomerado. Mostra-se também o valor do deslocamento (δ) decorrente das respectivas ionizações.

orbital	ϵ_v (eV)	tipo 2	tipo 3	tipo 4	reg. II	δ (eV)
a_1^g	+ 1,034	0,01	0,13	0,66	0,19	-0,340
a_1^p	-17,796	0,95	0,01	0,00	0,03	-2,381

Tabela II.7 - concentração total de carga, em elétrons, nas diversas regiões dos aglomerados de defeito ($16Ge+O$) e ionizados, através da retirada de $1/2$ elétron do nível a_1^g ($16Ge+O$)^g e $1/2$ elétron do nível a_1^p ($16Ge+O$)^p, para o oxigênio substitucional.

aglomerado	tipo 2	tipo 3	tipo 4	reg II
($16Ge+O$)	9.03	30.43	28.91	5.65
($16Ge+O$) ^g	9.03	30.43	28.88	5.51
($16Ge+O$) ^p	8.84	30.45	28.89	5.51

CAPÍTULO III

IMPUREZAS ISOELETRÔNICAS EM GERMÂNIO

III.1. INTRODUÇÃO

No início deste trabalho salientamos a impulsão registrada na última década referente ao estudo do germânio. Esse interesse é proveniente principalmente de sua utilização na fabricação de diodos detectores de partículas carregadas e fótons de alta resolução de importante aplicação na Física Nuclear.

O emprego desse semiconductor advém da possibilidade de obtenção desse material com elevado grau de pureza, atingindo-se concentrações líquidas de doadores e aceitadores abaixo de 10^{11} átomos/cm³, permitindo inclusive o desenvolvimento de novas técnicas analíticas de observação experimental⁹².

Com o avanço das pesquisas em germânio nos últimos anos constatou-se a descoberta de novos centros rasos⁹²⁻⁹⁷ (doadores ou aceitadores), cuja natureza é descrita através de átomos de hidrogênio (ou lítio) intersticiais na rede cristalina, passíveis de tunelamento, associados a defeitos como vacâncias ou a impurezas substitucionais tais como carbono, silício, oxigênio e

cobre.

Amplia-se a demanda dessas investigações pelo fato dos isoeletrônicos carbono e silício, juntamente com o oxigênio que pertence aos elementos calcogêneos, serem impurezas dominantes em germânio, incorporadas ao mesmo no próprio crescimento do cristal⁹⁶.

Embora essas impurezas isoladamente não evidenciem qualquer centro ativo em germânio^{92,96} e portanto não produzam nenhum efeito significativo no cristal, o estudo e compreensão dos sistemas mais complexos requer informações advindas da análise dos defeitos simples. Neste contexto inserimos este Capítulo do nosso trabalho como subsidiário à pesquisas posteriores relacionado à complexos envolvendo impurezas isoeletrônicas em Ge.

Particularmente para o estanho, Feldman⁹⁸ observou uma forte recombinação radioativa associada à aniquilação de um exciton ligado à este centro, no entanto esta, como as demais tentativas de detecção experimental de níveis ativos originados no espectro do germânio devido à impurezas do grupo IV, se mostraram infrutíferas, levando-se à conclusão de ausência dos mesmos⁹⁹.

III.2. RESULTADOS E ANÁLISES

Objetivando um análise do comportamento químico e

configuracional dos elementos do grupo IV quando introduzidos no germânio, estudamos através do EM-X α os elementos C, Si e Sn inseridos substitucional e intersticialmente na rede cristalina do Ge. Neste último quadro, com o intuito de fornecer complementaridade ao nosso trabalho, calculamos também o autointerstício.

Os aglomerados simuladores desses sistemas, já descritos no Capítulo anterior, foram 16Ge+I_s para as impurezas substitucionais, 26Ge+I_t para as intersticiais tetraédricas e 18Ge+I_h para os isoeletrônicos intersticiais hexagonais.

A Tabela III.1 mostra algumas características, úteis às nossas análises futuras, referentes à esses elementos utilizados como impurezas.

Tabela III.1 - Número atômico (Z), raio covalente (R_c), eletronegatividade (χ) e composição da camada de valência dos elementos do grupo IV estudados em germânio.

elemento	Z	R _c (Å) ^(a)	χ ^(b)	camada de valência
C	6	0.77	2.5	2s ² 2p ²
Si	14	1.17	1.8	3s ² 3p ²
Ge	32	1.22	1.8	4s ² 4p ²
Sn	50	1.40	1.8	5s ² 5p ²

a) referência 100.

b) referência 101 (escala de Pauling).

Reportamos a seguir os nossos resultados focalizando para cada configuração os efeitos da implantação do átomo estranho à rede.

III.2.1. IMPUREZAS ISOELETRÔNICAS SUBSTITUCIONAIS

As estruturas de níveis obtidas para as impurezas isoeletrônicas substitucionais são mostradas na Figura III.1, onde as comparamos com os espectros referentes ao aglomerado perfeito.

Destaque-se que foi adotado para todas as estruturas de níveis dos aglomerados de defeito o orbital t_1 como referencia, associado aos correspondentes deslocamentos químicos desses espectros, cujos valores estão inseridos na Tabela III.2.

Tabela III.2 - Valores dos deslocamentos químicos (Δ) das respectivas estruturas de níveis dos aglomerados de defeito para as impurezas isoeletrônicas substitucionais.

impureza	Δ (eV)
C	+ 0.585
Si	+ 0.204
Sn	- 0.830

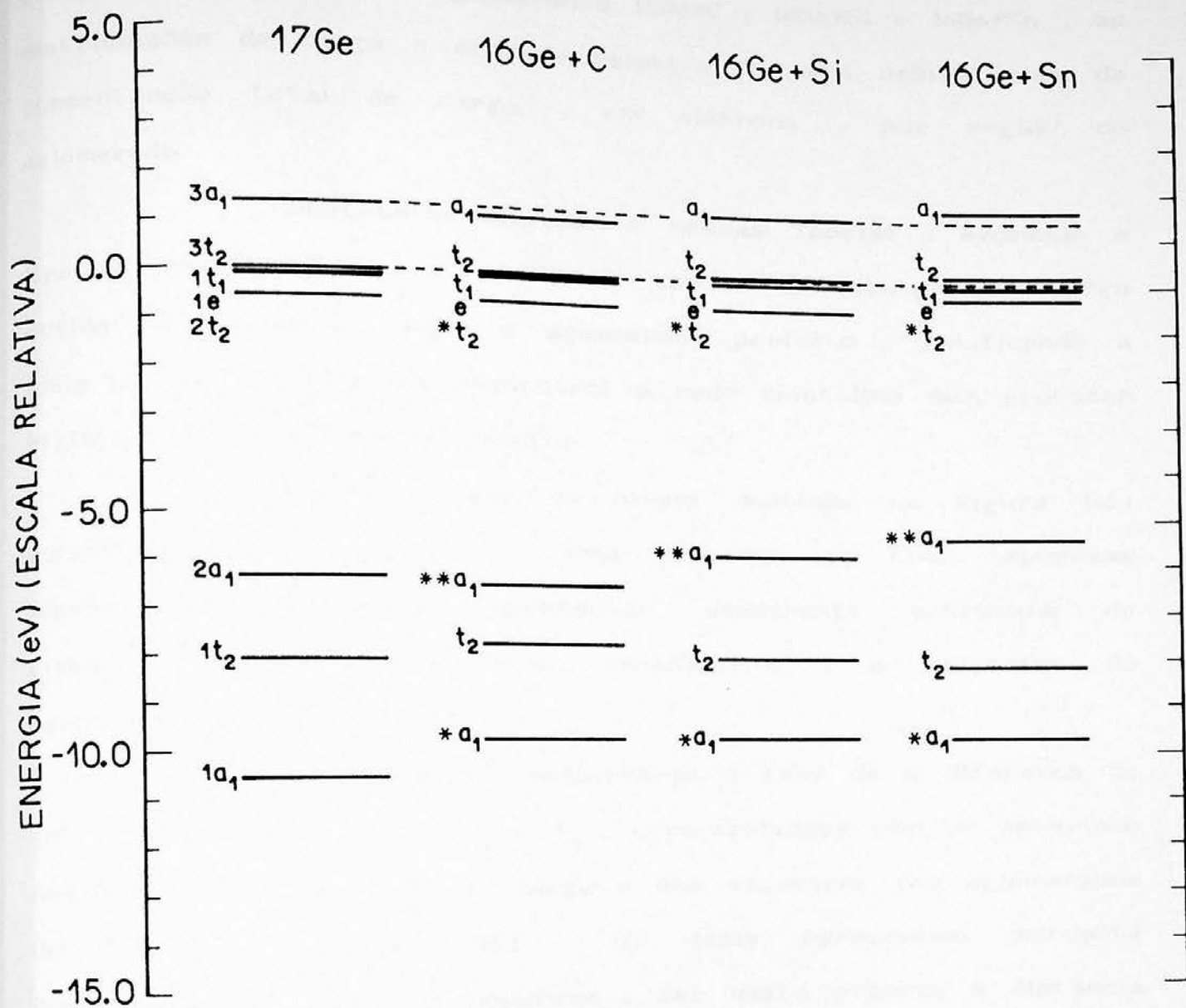


Figura III.1 - Estrutura de níveis de energia autoconsistentes dos aglomerados simuladores das impurezas isoeletrônicas substitucionais, comparada ao espectro do correspondente aglomerado perfeito.

Nas Tabelas III.3 , III.4 e III.5 relacionamos , respectivamente para os aglomerados $16\text{Ge}+\text{C}$, $16\text{Ge}+\text{Si}$ e $16\text{Ge}+\text{Sn}$, as distribuições de carga e energia relativa de cada orbital além da concentração total de carga , em elétrons , por região do aglomerado.

Constata-se claramente nessas Tabelas , excessão à ligeiras modificações , a similitude com a distribuição de carga obtida na Tabela II.2 para o aglomerado perfeito , ratificando a idéia na qual a impureza reconstrói a rede cristalina sem provocar efeitos relevantes no semiconductor.

As estruturas de níveis contidas na Figura III.1 corroboram essa afirmação , uma vez que as três impurezas isoeletrônicas estudadas apresentam semelhante estrutura de níveis , inclusive com mesmo ordenamento , ao espectro do aglomerado perfeito.

Nesse sentido registra-se o fato de a diferença de energia entre os orbitais a_1 e t_2 , caracterizados com um asterisco nas Tabelas de densidade de carga e nos espectros dos aglomerados de defeito da Figura III.1 , os quais apresentam marcante contribuição de carga na impureza , ser muito próxima à distância energética dos correspondentes orbitais $1a_1$ e $2t_2$ do aglomerado 17Ge .

Observamos que a medida que cresce o número atômico da impureza , esses orbitais de defeito mencionados vão gradativamente diminuindo sua concentração de carga no átomo central e aumentando-a nos átomos da primeira camada.

Tabela III.3 - Distribuição de carga, normalizada à um elétron, de cada orbital caracterizado pela sua energia relativa (e ocupação) e também a concentração total de carga em elétrons de cada átomo do aglomerado $16Ge+C$.

orbital (ocupação)	energia (eV)	tipo 2 (C)	tipo 3 (4)	tipo 4 (12)	reg.II
* a_1 (2)	- 9.728	0.59	0.27	0.00	0.13
** a_1 (2)	- 6.503	0.28	0.54	0.05	0.12
e (4)	- 0.095	0.00	0.18	0.61	0.21
t_1 (6)	- 0.095	0.00	0.16	0.63	0.21
t_2 (6)	- 7.728	0.03	0.77	0.04	0.16
* t_2 (6)	- 0.612	0.42	0.21	0.18	0.19
t_2 (6)	- 0.041	0.08	0.16	0.56	0.20
carga total		6.84	30.50	28.88	5.92

Tabela III.4 - Distribuição de carga, normalizada a um elétron, de cada orbital caracterizado pela sua energia relativa (e ocupação) e também a concentração total de carga em elétrons de cada átomo do aglomerado 16Ge+Si.

orbital (ocupação)	energia (eV)	tipo 2 (Si)	tipo 3 (4)	tipo 4 (12)	reg. II
* a ₁ (2)	- 9.714	0.41	0.40	0.01	0.18
**a ₁ (2)	- 5.864	0.35	0.45	0.05	0.15
e (4)	- 0.122	0.00	0.20	0.58	0.22
t ₁ (6)	- 0.095	0.00	0.18	0.61	0.22
t ₂ (6)	- 8.027	0.03	0.77	0.04	0.16
* t ₂ (6)	- 0.639	0.27	0.29	0.21	0.23
t ₂ (6)	- 0.054	0.05	0.19	0.54	0.22
carga total		13.62	30.72	28.86	6.45

Tabela III.5 - Distribuição de carga, normalizada à um elétron, de cada orbital caracterizado pela sua energia relativa (e ocupação) e também a concentração total de carga em elétrons de cada átomo do aglomerado $16\text{Ge}+\text{Sn}$.

orbital (ocupação)	energia (eV)	tipo 2 (Sn)	tipo 3 (4)	tipo 4 (12)	reg. II
* a_1 (2)	- 9.850	0.32	0.47	0.02	0.20
** a_1 (2)	- 5.497	0.36	0.41	0.05	0.17
e (4)	- 0.109	0.00	0.22	0.56	0.22
t_1 (6)	- 0.095	0.00	0.20	0.58	0.22
t_2 (6)	- 8.218	0.03	0.77	0.04	0.16
* t_2 (6)	- 0.367	0.10	0.29	0.37	0.24
t_2 (6)	+ 0.123	0.10	0.26	0.42	0.22
carga total		48.44	30.92	28.86	6.72

Inversamente à tal comportamento, o orbital a_1 dos aglomerados de defeito, denotados por dois asteriscos na referida Figura e nas Tabelas de carga, de forte contribuição nos átomos primeiros vizinhos para o cristal perfeito, com o aumento de Z transferem essa carga de forma progressiva para o átomo central.

Salienta-se que das isoeletrônicas, a impureza que impõem menor perturbação na rede do Ge é o Si. Atestamos esse fato pelo menor valor absoluto do deslocamento químico apresentado na Tabela III.2, pela elevada similaridade verificada entre as distribuições de carga do aglomerado de defeito dessa impureza e o perfeito, bem como a quase igualdade entre as energias dos orbitais desses aglomerados. Esse resultado não é surpreendente devido à semelhança química, atestada pela Tabela III.1, entre o Si e o Ge.

A quantidade total de carga concentrada nos átomos componentes do aglomerado revela, em decorrência de sua alta eletronegatividade, ser o C a única impureza isoeletrônica capaz de atrair carga (14%) para o átomo central. Embora destaque-se que parte da carga computado ao C é indevida uma vez que a Tabela III.1 mostra ser o raio covalente desse elemento menor que o considerado no aglomerado simulador.

Essas características referentes ao C acrescidas do alto grau de localização do orbital a_1 profundo do seu espectro, nos leva à acreditar que esse elemento quando inserido no germânio, análogamente ao que ocorre quando substitui um átomo na rede do silício^{44b} ou do GaAs⁴⁷ provavelmente induz á uma relaxação

da rede cristalina de forma a aproximar os átomos das camadas vizinhas em relação à impureza⁴⁶.

Já em relação ao Si, esse perde da ordem de 3% de sua carga, valor aproximadamente igual ao que o germânio do átomo central perde no cristal perfeito, conforme verificamos na Tabela II.1.

Finalmente em relação ao Sn não logramos nenhuma conclusão nesse sentido em virtude de havermos admitido para esse elemento no aglomerado um raio menor que seu raio covalente e portanto a concentração de carga no átomo central visualizada na Tabela III.5 apresenta uma aparente perda de cerca de 3% por parte da impureza, que talvez esteja sendo indevidamente acrescentada à sua vizinhança.

A menor extensão da perturbação induzida pelas impurezas Si e Sn em relação ao C, permitem prever para as primeiras uma menor relaxação do sistema.

Verifica-se em todos os espectros descritos na Figura III.1, em concordância aos resultados experimentais, a ausência de níveis ativos no interior da faixa proibida, além da já mencionada recomposição integral da estrutura de níveis do aglomerado perfeito.

Esses aspectos apontam no sentido de corroborar o modelo de molécula de defeito com a hibridização sp^3 dos orbitais de valência da impureza e interação desses com os orbitais híbridos flutuantes oriundos da retirada do átomo de germânio substituído.

III.2.2. IMPUREZAS ISOELETRÔNICAS INTERSTICIAIS TETRAÉDRICAS

As impurezas isoeletrônicas intersticiais em simetria tetraédrica simuladas pelo EM-X α , fornecem os espectros mostrados na Figura III.2, onde também incluímos as estruturas de níveis do cristal perfeito e do auto-interstício.

Nessas estruturas de níveis o orbital $2t_1$ foi utilizado como referência e os valores dos respectivos deslocamentos químicos verificados estão inseridos na Tabela III.6.

Tabela III.6 - Valores dos deslocamentos químicos (Δ) das respectivas estruturas de níveis dos aglomerados de defeito para as impurezas isoeletrônicas intersticiais tetraédricas.

impureza	Δ (eV)
C	+ 0.299
Si	- 0.027
Ge	- 0.054
Sn	- 0.327

As Tabelas III.7, III.8, III.9 e III.10, analogamente às Tabelas anteriores, descrevem para essas mesmas impurezas as distribuições de carga por orbital e a concentração de carga por átomo dentro do aglomerado.

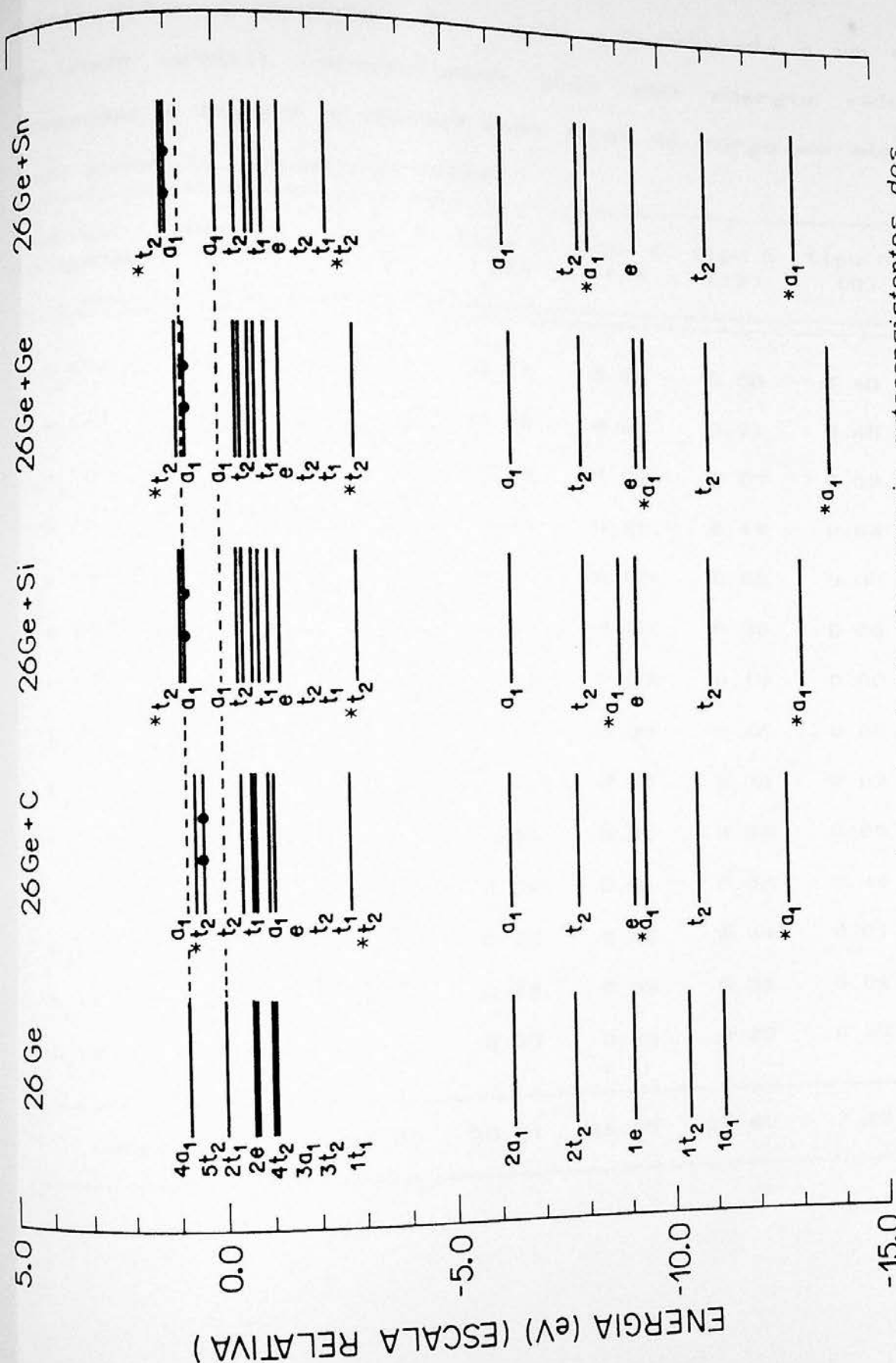


Figura III.2 - Estrutura de níveis de energia autoconsistentes dos aglomerados simuladores das impurezas isoeletrônicas intersticiais tetraédricas, comparada ao espectro do correspondente aglomerado perfeito.

Tabela III.7 - Distribuição de carga, normalizada à um elétron, de cada orbital caracterizado pela sua energia relativa (e ocupação) e também a concentração total de carga em elétrons de cada átomo do aglomerado $26\text{Ge}+\text{C}$.

orbital (ocupação)	energia (eV)	tipo 2 (4)	tipo 3 (6)	tipo 4 (4)	tipo 5 (12)	tipo 6 (C)	reg. II
* $a_1(2)$	-12.694	0.27	0.17	0.00	0.00	0.40	0.15
* $a_1(2)$	- 9.333	0.14	0.28	0.00	0.01	0.45	0.11
$a_1(2)$	- 6.231	0.43	0.38	0.02	0.03	0.02	0.13
$a_1(2)$	- 0.653	0.16	0.14	0.26	0.10	0.04	0.21
e (4)	- 9.061	0.04	0.77	0.00	0.03	0.00	0.16
e (4)	- 0.666	0.13	0.27	0.00	0.39	0.00	0.21
$t_1(6)$	- 1.061	0.30	0.34	0.00	0.13	0.00	0.23
$t_1(6)$	- 0.612	0.09	0.24	0.00	0.46	0.00	0.21
$t_2(6)$	-10.612	0.45	0.35	0.00	0.00	0.03	0.17
$t_2(6)$	- 7.769	0.34	0.48	0.01	0.02	0.00	0.14
* $t_2(6)$	- 2.694	0.20	0.09	0.06	0.03	0.44	0.18
$t_2(6)$	- 0.952	0.07	0.23	0.03	0.44	0.01	0.22
$t_2(6)$	- 0.394	0.16	0.19	0.08	0.36	0.01	0.20
* $t_2(2)$	+ 0.449	0.33	0.05	0.33	0.20	0.23	0.16
carga total		31.06	30.91	28.55	28.89	7.23	11.07

Tabela III.8 - Distribuição de carga, normalizada à um elétron, de cada orbital caracterizado pela sua energia relativa (e ocupação) e também a concentração total de carga em elétrons de cada átomo do aglomerado $26\text{Ge}+\text{Si}$.

orbital (ocupação)	energia (eV)	tipo 2 (4)	tipo 3 (6)	tipo 4 (4)	tipo 5 (12)	tipo 6 (Si)	reg. II
* $a_1(2)$	-13.089	0.30	0.18	0.00	0.00	0.33	0.18
* $a_1(2)$	- 8.816	0.11	0.33	0.00	0.01	0.41	0.13
$a_1(2)$	- 6.299	0.46	0.33	0.02	0.03	0.03	0.13
$a_1(2)$	- 0.299	0.12	0.15	0.21	0.27	0.05	0.20
$a_1(2)$	+ 0.803	0.06	0.04	0.34	0.37	0.01	0.19
$e(4)$	- 9.238	0.04	0.77	0.00	0.02	0.00	0.16
$e(4)$	- 0.789	0.15	0.30	0.00	0.33	0.01	0.21
$t_1(6)$	- 1.211	0.35	0.36	0.00	0.06	0.00	0.23
$t_1(6)$	- 0.612	0.05	0.24	0.00	0.51	0.00	0.21
$t_2(6)$	-10.939	0.46	0.33	0.00	0.01	0.04	0.17
$t_2(6)$	- 7.973	0.32	0.50	0.01	0.02	0.01	0.14
* $t_2(6)$	- 2.884	0.27	0.10	0.07	0.03	0.32	0.22
$t_2(6)$	- 0.979	0.12	0.24	0.04	0.37	0.01	0.23
$t_2(6)$	- 0.435	0.16	0.20	0.07	0.37	0.01	0.20
* $t_2(0)$	+ 0.898	0.02	0.008	0.18	0.41	0.12	0.19
carga total		31.24	30.97	28.52	28.87	13.98	11.50

Tabela III.9 - Distribuição de carga, normalizada à um elétron, de cada orbital caracterizado pela sua energia relativa (e ocupação) e também a concentração total de carga em elétrons de cada átomo do aglomerado $26\text{Ge}+\text{Ge}$.

Orbital (ocupação)	energia (eV)	tipo 2 (4)	tipo 3 (6)	tipo 4 (4)	tipo 5 (12)	tipo 6 (Ge)	reg.II
* $a_1(2)$	-13.823	0.24	0.13	0.00	0.00	0.47	0.17
* $a_1(2)$	- 9.469	0.18	0.35	0.00	0.01	0.32	0.13
$a_1(2)$	- 6.381	0.44	0.36	0.02	0.03	0.02	0.13
$a_1(2)$	- 0.367	0.13	0.16	0.22	0.25	0.04	0.20
$a_1(2)$	+ 0.789	0.06	0.04	0.33	0.39	0.00	0.19
$e(4)$	- 9.252	0.04	0.77	0.00	0.02	0.00	0.16
$e(4)$	- 0.748	0.15	0.30	0.00	0.34	0.01	0.21
$t_1(6)$	- 1.251	0.35	0.36	0.00	0.05	0.00	0.23
$t_1(6)$	- 0.612	0.04	0.24	0.00	0.51	0.00	0.21
$t_2(6)$	-10.966	0.46	0.33	0.00	0.01	0.04	0.17
$t_2(6)$	- 7.986	0.32	0.50	0.01	0.02	0.01	0.14
* $t_2(6)$	- 2.871	0.27	0.11	0.04	0.03	0.30	0.22
$t_2(6)$	- 0.979	0.12	0.24	0.04	0.37	0.01	0.22
$t_2(6)$	- 0.422	0.16	0.20	0.04	0.36	0.01	0.20
* $t_2(0)$	+ 0.939	0.03	0.09	0.16	0.44	0.10	0.18
carga total		31.26	31.00	28.52	28.87	31.83	11.55



Tabela III.10 - Distribuição de carga, normalizada à um elétron, de cada orbital caracterizado pela sua energia relativa (e ocupação) e também a concentração total de carga em elétrons de cada átomo do aglomerado $26\text{Ge}+\text{Sn}$.

orbital (ocupação)	energia (eV)	tipo 2 (4)	tipo 3 (6)	tipo 4 (4)	tipo 5 (12)	tipo 6 (Sn)	reg. II
* $a_1(2)$	-13.129	0.34	0.21	0.00	0.00	0.26	0.19
* $a_1(2)$	- 8.231	0.06	0.38	0.00	0.02	0.37	0.16
$a_1(2)$	- 6.286	0.50	0.25	0.02	0.02	0.06	0.13
$a_1(2)$	+ 0.041	0.07	0.16	0.12	0.41	0.05	0.20
$a_1(2)$	+ 1.102	0.08	0.03	0.44	0.24	0.02	0.19
$e(4)$	- 9.320	0.04	0.78	0.00	0.02	0.00	0.15
$e(4)$	- 0.762	0.16	0.30	0.00	0.32	0.00	0.21
$t_1(6)$	- 1.347	0.36	0.36	0.00	0.04	0.00	0.23
$t_1(6)$	- 0.612	0.03	0.24	0.00	0.52	0.00	0.21
$t_2(6)$	-11.020	0.46	0.33	0.00	0.01	0.03	0.17
$t_2(6)$	- 8.041	0.33	0.49	0.01	0.02	0.00	0.14
* $t_2(6)$	- 2.326	0.30	0.16	0.07	0.06	0.17	0.24
$t_2(6)$	- 0.939	0.13	0.24	0.04	0.36	0.01	0.22
$t_2(6)$	- 0.381	0.19	0.20	0.07	0.32	0.01	0.20
* $t_2(0)$	+ 1.198	0.08	0.13	0.01	0.56	0.03	0.19
carga total		31.40	31.06	28.53	28.85	48.88	11.70

Nota-se inicialmente , de forma diferenciada do caso das impurezas substitucionais , a existência de um nível ocupado no interior da faixa proibida em todas essas estruturas de níveis (ocupação esta indicada por círculos sólidos na Figura III.2) , exceto para o Sn onde esse nível desloca-se para a faixa de condução . Nos espectros do Si e Sn , assim como no auto-interstício esse nível a que nos referimos é a_1 totalmente preenchido enquanto que para o C é um nível t_2 , ocupado com apenas dois elétrons.

Observa-se para todos os isoeletrônicos que a interação entre os orbitais do espectro perfeito com os orbitais atômicos da impureza ocasiona o surgimento de novos níveis na estrutura do aglomerado de defeito e dessa forma patenteia a incompatibilidade , para essa posição da impureza , do modelo de hibridizações sp^3 verificada nos sistemas substitucionais.

Os orbitais atômicos s e p da impureza no interstício tetraédrico são compatíveis com as simetrias a_1 e t_2 , respectivamente , sendo que o primeiro destes interage essencialmente com o orbital $1a_1$ do aglomerado perfeito e o segundo com o orbital $5t_2$ do mesmo aglomerado.

Essa interação entre esses orbitais a_1 , da rede e da impureza , origina os dois orbitais (ligante e antiligante) profundos a_1 denotados com asteriscos nos espectros dos aglomerados de defeito da Figura III.2 e nas Tabelas de distribuição de carga , enquanto a interação proveniente dos orbitais t_2 é responsável pela existência dos dois orbitais t_2 (também assinalados com asteriscos

nas Tabelas de carga e na Figura III.2) , onde o nível de menor energia (ligante) apresenta-se ressonante na faixa de valência de todos os isoeletrônicos e o outro (antiligante) posiciona-se na faixa de condução , para os casos do Si , Ge e Sn , ou situa-se na faixa proibida para o C.

Adotando-se o espectro para a impureza do Si como exemplo , cujo deslocamento químico é novamente o menor (em valor absoluto) dentre os verificados para as isoeletrônicas , caracterizamos essas interações na Figura III.3 , inserindo na mesma apenas os orbitais que sofrem relevantes alterações com a implantação da impureza no interstício tetraédrico.

Essas interações sendo menos pronunciadas no C , em relação às demais impurezas isoeletrônicas , provocam na estrutura deste uma diferença de energia entre os dois níveis t_2 de defeito (assim como entre os dois níveis a_1) menor do que a diferença obtida nos espectros das outras impurezas da Figura III.2 , acarretando dessa forma o posicionamento do nível t_2 (ocupado) no interior da faixa proibida abaixo do nível a_1 (desocupado) , ordem essa , com conseqüente ocupação desses níveis , que se apresenta invertida para as estruturas das demais impurezas isoeletrônicas.

Vimos que a interação do orbital atômico p da impureza é mais significativa com o orbital $5t_2$ do aglomerado perfeito o qual possui grande concentração de carga entre a primeira e a terceira camada de vizinhos , em detrimento dos níveis $1t_2$ e $2t_2$ cujas cargas estão preponderantemente distribuídas entre os átomos do tipo 3 e 4 . A forte localização das cargas para

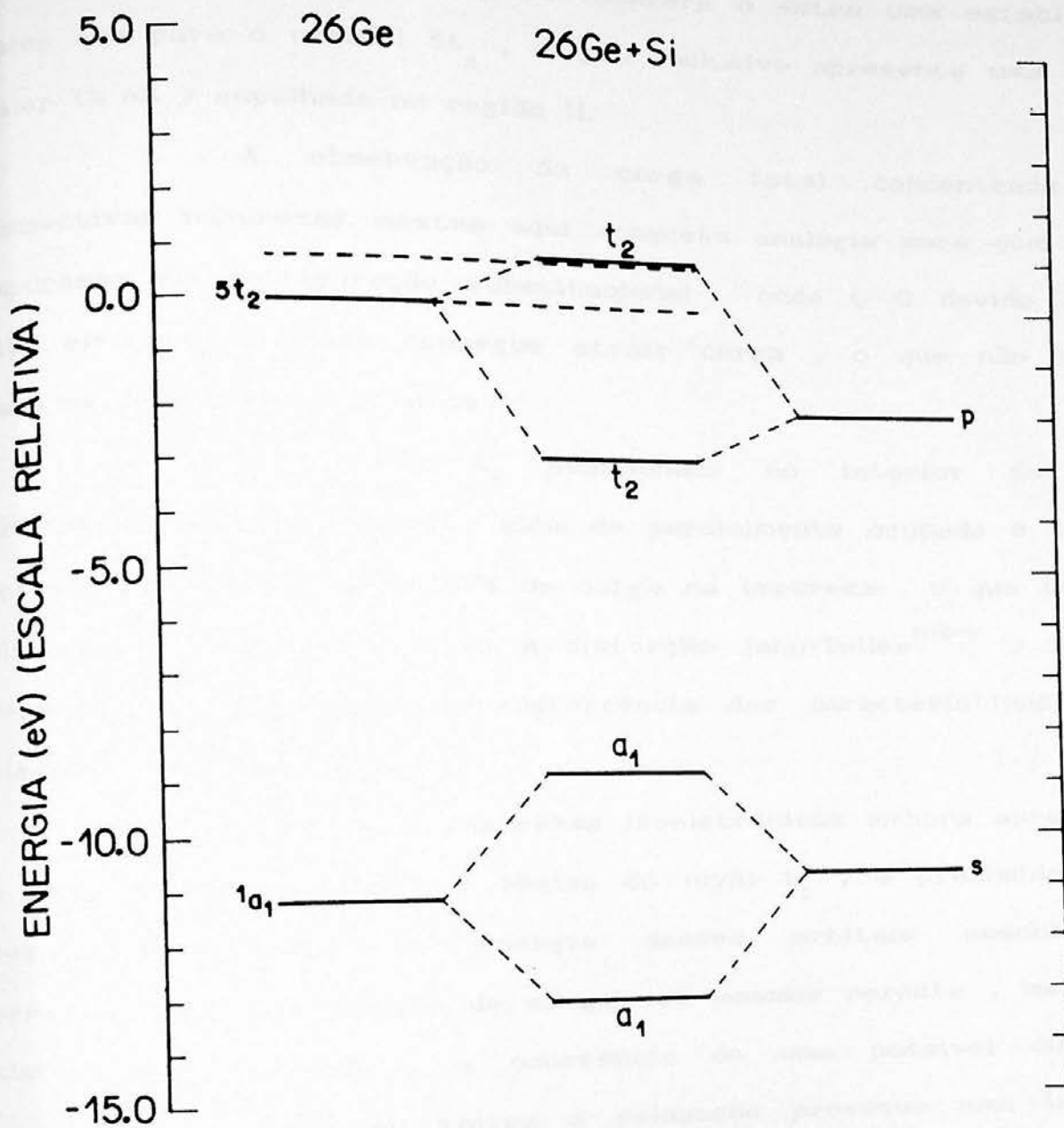


Figura III.3 - Principais interações dos níveis atômicos s e p do Si no interstício tetraédrico com os níveis do aglomerado perfeito em simetria T_d .

esses dois últimos orbitais nas camadas mais internas ao aglomerado e o seu posicionamento energético confere à estes uma estabilidade maior que para o orbital $5t_2$, o qual inclusive apresenta uma carga maior ($\cong 6\%$) espalhada na região II.

A observação da carga total concentrada nas respectivas impurezas mostra aqui completa analogia para com essas impurezas em configuração substitucional, onde o C devido à sua alta eletronegatividade consegue atrair carga, o que não ocorre para os demais isoeletrônicos.

O orbital t_2 posicionado no interior da faixa proibida do espectro do C, além de parcialmente ocupado é também fortemente localizado com 23% de carga na impureza, o que torna o sistema instável com relação à distorção Jahn-Teller^{102-b}, além da relaxação já mencionada em decorrência das características desse elemento.

As demais impurezas isoeletrônicas embora apresentem o nível último ocupado (a_1) abaixo do nível t_2 , a proximidade dos respectivos valores de energia desses orbitais associada à semelhança da distribuição de carga dos mesmos permite, mesmo no sistema não relaxado, a ocorrência de uma possível distorção pseudo-Jahn-Teller¹⁰² ou talvez a relaxação provoque uma inversão de posição entre esses dois níveis e uma posterior distorção Jahn-Teller.

Denota-se portanto nos dados demonstrados que a implantação de átomos de elementos do grupo IV no interstício tetraédrico do Ge conduz à uma situação instável do sistema,

acarretando distorções e relaxações da rede cristalina , propiciando o deslocamento da impureza para uma posição mais estável no interior do semiconductor.

Além disso , a presença desses níveis ocupados no interior da faixa proibida para essa configuração é incongruente com as evidências experimentais de não detectarem qualquer transição na faixa proibida de energia que possa ser associada à essas impurezas.

III.2.3. IMPUREZAS ISOELETRÔNICAS HEXAGONAIS

Completando o estudo dos isoeletrônicos em Ge , mostramos na Figura III.4 , juntamente com o espectro do aglomerado perfeito , as estruturas de níveis para essas impurezas na posição intersticial hexagonal.

Utilizamos nessa Figura o nível $1a_{1u}$ como referencial para todos os espectros , conseqüentemente obtendo-se os deslocamentos químicos relacionados na Tabela III.11.

A distribuição de carga por região e a concentração total de carga em cada átomo desses sistemas estão respectivamente descritas nas Tabelas III.12 , III.13 , III.14 e III.15.

Verifica-se , em todos os espectros , que o orbital s da impureza , o qual no campo cristalino hexagonal é compatível com a simetria do orbital a_{1g} , origina através da interação com o nível $1a_{1g}$ do aglomerado perfeito , os dois níveis a_{1g} assinalados

com asteriscos nas Tabelas de distribuição de carga e nas estruturas de níveis da Figura III.4.

Tabela III.11 - Valores dos deslocamentos químicos (Δ) das respectivas estruturas de níveis dos aglomerados de defeito para as impurezas isoeletrônicas intersticiais hexagonais.

impureza	Δ (eV)
C	+ 0.286
Si	- 0.517
Ge	- 0.667
Sn	- 1.347

Já o orbital p da impureza para o caso do C, devido ao campo hexagonal desdobra-se nas representações a_{2u} e e_u , interagindo, respectivamente, com os orbitais $2a_{2u}$ e $3e_u$ do aglomerado perfeito. Essa interação origina quatro orbitais também denotados com asteriscos nas Tabelas de carga e no espectro da Figura III.4, a saber: dois a_{2u} ressonantes na faixa de valência e dois orbitais e_u , estes caracterizados pelo nível ligante apresentar-se ressonante e o antiligante situar-se desocupado na faixa de condução.

A Figura III.5 mostra essas interações, descrevendo apenas os orbitais que participam das mesmas, para a estrutura de níveis dessa impureza, cujo valor absoluto do deslocamento químico

Tabela III.12 - Distribuição de carga, normalizada à um elétron, de cada orbital caracterizado pela sua energia relativa (e ocupação) e também a concentração total de carga em elétrons de cada átomo do aglomerado $18\text{Ge}+\text{C}$.

orbital (ocupação)	energia (eV)	tipo 2 (6)	tipo 3 (6)	tipo 4 (6)	tipo 5 (C)	reg.II
* a_{1g} (2)	-13.048	0.47	0.00	0.00	0.39	0.14
* a_{1g} (2)	- 8.409	0.44	0.01	0.01	0.44	0.10
a_{1g} (2)	- 1.198	0.14	0.68	0.01	0.00	0.17
a_{1g} (2)	- 0.218	0.22	0.00	0.57	0.05	0.16
e_g (4)	- 8.477	0.83	0.02	0.01	0.00	0.13
e_g (4)	- 1.402	0.27	0.53	0.02	0.00	0.18
e_g (4)	- 0.436	0.38	0.00	0.44	0.01	0.17
a_{1u} (2)	- 0.708	0.80	0.00	0.01	0.00	0.20
a_{2u} (2)	- 7.293	0.82	0.03	0.02	0.01	0.12
* a_{2u} (2)	- 1.579	0.22	0.28	0.12	0.20	0.18
* a_{2u} (2)	- 0.531	0.03	0.35	0.00	0.50	0.13
e_u (4)	-10.681	0.79	0.01	0.01	0.05	0.14
* e_u (4)	- 2.858	0.36	0.04	0.08	0.36	0.16
e_u (4)	- 1.171	0.16	0.59	0.07	0.01	0.17
* e_u (0)	+ 0.830	0.05	0.07	0.62	0.13	0.13
carga total		30.87	29.21	28.62	6.90	6.16

Tabela III.13 - Distribuição de carga, normalizada à um elétron, de cada orbital caracterizado pela sua energia relativa (e ocupação) e também a concentração total de carga em elétrons de cada átomo do aglomerado 18Ge+Si.

orbital (ocupação)	energia (eV)	tipo 2 (6)	tipo 3 (6)	tipo 4 (6)	tipo 5 (Si)	reg.II
* a _{1g} (2)	-13.185	0.53	0.00	0.00	0.30	0.16
* a _{1g} (2)	- 7.293	0.43	0.01	0.02	0.41	0.14
a _{1g} (2)	- 0.898	0.15	0.66	0.01	0.00	0.17
a _{1g} (2)	+ 0.598	0.18	0.01	0.58	0.08	0.15
e _g (4)	- 8.518	0.83	0.02	0.01	0.01	0.13
e _g (4)	- 1.225	0.34	0.47	0.01	0.01	0.18
e _g (4)	- 0.327	0.45	0.03	0.32	0.02	0.17
a _{1u} (2)	- 0.708	0.80	0.00	0.00	0.00	0.20
a _{2u} (2)	- 7.225	0.83	0.03	0.02	0.00	0.12
a _{2u} (2)	- 1.184	0.26	0.38	0.11	0.05	0.19
* a _{2u} (2)	+ 0.448	0.11	0.36	0.18	0.18	0.17
* a _{2u} (0)	+ 1.687	0.04	0.00	0.47	0.31	0.18
e _u (4)	-10.831	0.78	0.01	0.01	0.06	0.15
* e _u (4)	- 2.599	0.46	0.05	0.08	0.23	0.18
e _u (4)	- 0.858	0.18	0.57	0.07	0.01	0.17
e _u (0)	+ 1.619	0.10	0.11	0.60	0.05	0.14
carga total		31.08	29.20	28.60	13.39	6.55

Tabela III.14 - Distribuição de carga, normalizada à um elétron, de cada orbital caracterizado pela sua energia relativa (e ocupação) e também a concentração total de carga em elétrons de cada átomo do aglomerado 18Ge+Ge.

orbital (ocupação)	energia (eV)	tipo 2 (6)	tipo 3 (6)	tipo 4 (6)	tipo 5 (Ge)	reg.II
* a _{1g} (2)	-13.919	0.43	0.00	0.00	0.41	0.16
* a _{1g} (2)	- 8.028	0.51	0.01	0.01	0.33	0.13
a _{1g} (2)	- 0.844	0.15	0.66	0.01	0.00	0.17
a _{1g} (2)	+ 0.666	0.20	0.01	0.57	0.06	0.16
e _g (4)	- 8.436	0.83	0.02	0.01	0.01	0.13
e _g (4)	- 1.143	0.33	0.47	0.01	0.00	0.18
e _g (4)	- 0.109	0.47	0.03	0.32	0.01	0.17
a _{1u} (2)	- 0.708	0.80	0.00	0.00	0.00	0.20
a _{2u} (2)	- 7.212	0.83	0.03	0.02	0.00	0.12
a _{2u} (2)	- 1.116	0.27	0.39	0.10	0.05	0.19
* a _{2u} (2)	+ 0.585	0.13	0.35	0.21	0.14	0.17
* a _{2u} (0)	+ 1.932	0.05	0.01	0.47	0.29	0.18
e _u (4)	-10.844	0.78	0.01	0.01	0.06	0.15
* e _u (4)	- 2.558	0.47	0.05	0.08	0.22	0.19
e _u (4)	- 0.803	0.19	0.57	0.07	0.01	0.17
e _u (0)	+ 1.755	0.11	0.12	0.58	0.04	0.15
carga total		31.12	29.21	28.59	31.15	5.71

Tabela III.15 - Distribuição de carga, normalizada à um elétron, de cada orbital caracterizado pela sua energia relativa (e ocupação) e também a concentração total de carga em elétrons de cada átomo do aglomerado $18Ge+Sn$.

orbital (ocupação)	energia (eV)	tipo 2 (6)	tipo 3 (6)	tipo 4 (6)	tipo 5 (Sn)	reg.II
* a_{1g} (2)	-12.817	0.62	0.00	0.00	0.20	0.17
* a_{1g} (2)	- 5.959	0.42	0.01	0.02	0.37	0.18
a_{1g} (2)	- 0.667	0.16	0.65	0.02	0.00	0.17
e_{1g} (?)	+ 1.742	0.10	0.03	0.65	0.07	0.16
e_g (4)	- 8.422	0.84	0.02	0.01	0.01	0.12
e_g (4)	- 1.048	0.37	0.44	0.00	0.00	0.18
e_g (4)	+ 0.163	0.53	0.06	0.22	0.01	0.17
e_g (?)	+ 1.633	0.30	0.30	0.24	0.00	0.16
a_{1u} (2)	- 0.789	0.80	0.00	0.00	0.00	0.20
a_{2u} (2)	- 7.225	0.83	0.03	0.02	0.00	0.12
a_{2u} (2)	- 0.871	0.27	0.46	0.07	0.01	0.19
a_{2u} (2)	+ 1.197	0.19	0.29	0.32	0.03	0.17
e_u (4)	-10.776	0.80	0.01	0.00	0.04	0.15
* e_u (4)	- 1.810	0.52	0.09	0.08	0.11	0.19
e_u (4)	- 0.599	0.23	0.51	0.08	0.01	0.17
e_u (0)	+ 2.313	0.25	0.20	0.39	0.01	0.15
carga total		31.29	29.21	28.59	47.90	6.80

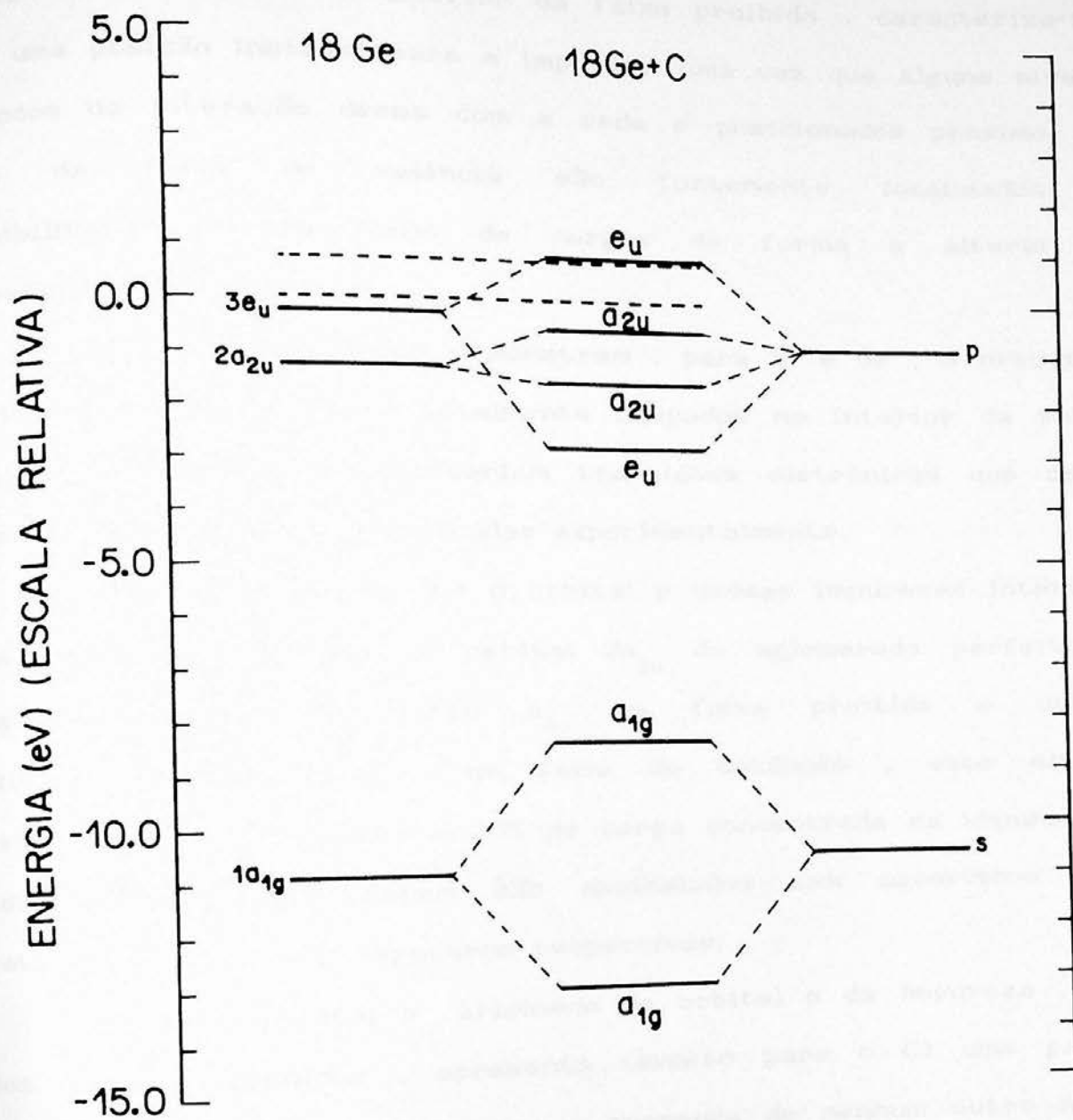


Figura III.3 - Principais interações dos níveis atômicos s e p do C no interstício hexagonal com os níveis do aglomerado perfeito em simetria D_{3d} .

é o menor dentre os verificados para os isoeletrônicos nessa posição.

Embora o espectro do C não apresente o surgimento de nenhum nível ocupado no interior da faixa proibida, caracteriza-se aqui uma posição instável para a impureza uma vez que alguns níveis oriundos da interação dessa com a rede e posicionados próximo ao topo da faixa de valência são fortemente localizados, possibilitando um rearranjo de cargas de forma a alterar a estrutura verificada.

Os espectros demonstram, para Si e Ge, a presença de dois níveis (a_{1g} e a_{2u}) totalmente ocupados no interior da faixa proibida, os quais possibilitariam transições eletrônicas que como já mencionamos não são verificadas experimentalmente.

Observa-se que o orbital p dessas impurezas interage mais acentuadamente com o orbital $2a_{2u}$ do aglomerado perfeito, surgindo um orbital ligante a_{2u} na faixa proibida e outro antiligante, desocupado, na faixa de condução, este último apresentando aproximadamente 30% de carga concentrada na impureza. Esses dois orbitais também são assinalados com asteriscos nas Tabelas de carga e nos espectros respectivos.

O orbital e_u originado do orbital p da impureza, em todos os isoeletrônicos, apresenta (exceto para o C) uma parte delocalizada, mas não se observa a presença de nenhum outro nível e_u com alta concentração de carga na impureza.

Esse orbital no caso do C já situa-se na faixa de condução com apenas 13% de carga na esfera de defeito. As demais

impurezas , naturalmente possuidoras de níveis mais delocalizados em razão do seu tamanho , aliado ao fato que no EM-X α os orbitais de condução também são caracteristicamente delocalizados , justificam a não existência de um nível e_u , o qual poderá ser associado ao antiligante.

Especialmente para o Sn , esses aspectos conduzem à não identificação de nenhum nível com alta concentração de carga na impureza levando à uma indefinição dos níveis ligante e antiligante até mesmo para os orbitais a_{2u} .

Outra particularidade dessa impureza é registrada na Figura III.4 , onde notamos a presença de dois níveis (a_{1g} e e_g) do seu espectro , compartilhando dois elétrons , uma vez que populando-se qualquer um dos referidos níveis com esses elétrons , o nível desocupado torna-se mais profundo que este . Procedendo-se o cálculo (aqui não apresentado) com polarização de spin , verificamos que a estabilização da convergência do mesmo é obtida para a configuração com spin total igual à um , impondo à cada um dos níveis a ocupação de um elétron . Poderíamos concluir que o efeito de muitos elétrons é mais significativo para a quebra de degenerescência desses níveis do que o desdobramento devido ao campo cristalino.

No entanto , requer-se cautela nas conclusões com relação à esse elemento , pois a delocalização natural dos seus orbitais atômicos aliada aos fatos particulares descritos para o estanho , indicam a necessidade da ampliação do aglomerado simulador visando uma melhor descrição das impurezas quando no

interstício hexagonal.

Analogamente ao que observamos para os isoeletrônicos na configuração intersticial tetraédrica, aqui não se aplica o modelo de hibridização sp^3 observado no caso substitucional uma vez que observa-se as interações individuais dos orbitais atômicos s e p da impureza com os orbitais da rede.

Comparando-se as duas estruturas obtidas para as impurezas isoeletrônicas na posição intersticial, constata-se que os valores de energia dos níveis mais rasos tendem a ser mais elevados (relativamente à faixa proibida) na configuração hexagonal, implicando em uma localização mais instável para a impureza.

Apesar da energia total no EM- $X\alpha$ expressar pouca confiabilidade, esse aspecto pode ser corroborado pela Tabela III.16, que relaciona para as essas duas configurações, a diferença obtida entre os valores de energia total dos aglomerados de defeito e correspondente aglomerado perfeito, verificando-se que, para todas as impurezas, o valor da referida diferença é menor na configuração tetraédrica.

Tabela III.16 - Diferença (ΔE), em eV, entre os valores de energia total dos aglomerados de defeito em relação aos intersticiais tetraédrica e hexagonal.

impureza	ΔE (tetraédrica)	ΔE (hexagonal)
C	- 27	- 22
Si	- 212	- 206
Ge	- 1.698	- 1.690
Sn	- 4.661	- 4.638

CAPÍTULO IV

IMPUREZAS CALCOGÊNEAS EM GERMÂNIO

IV.1. INTRODUÇÃO

Está bem estabelecida a compreensão dos níveis rasos provocados por impurezas em semicondutores covalentes como germânio e principalmente silício. Opostamente, as impurezas que originam níveis profundos nesses materiais, especialmente no germânio, ainda demandam profundas pesquisas em decorrência do pequeno grau de conhecimento, experimental ou teórico, existente à respeito das mesmas⁹².

Os obstáculos que até recentemente retardaram as investigações experimentais dos níveis profundos residem fundamentalmente na necessidade de obtenção de baixa concentração de armadilhas profundas existentes na rede cristalina, enquanto à nível teórico os maiores problemas são provenientes da descrição inadequada do ambiente ao redor do defeito⁹².

Os calcogêneos como impurezas em germânio foram reportados pela primeira vez por Tyler¹⁰³, que através de experiências de efeito Hall e medidas ópticas observou dois níveis de transição, em iguais concentrações, no interior da faixa proibida para o Te localizados em $E_c - 0,11$ eV e $E_c - 0,30$ eV, além de

obter um nível para o S situado em $E_c - 0,14$ eV e outro para o Se em $E_c - 0,18$ eV.

O autor evidenciou também outro nível à $E_c - 0,28$ eV associado ao Se, de maior concentração que o anterior (à $E_c - 0,18$ eV), o qual questionou serem ambos os níveis pertencentes ou não ao mesmo centro.

Posteriormente Pearton¹⁰⁴ utilizando-se de medidas com DLTS registrou para os elementos Se e Te dois níveis para ambas as impurezas, estando os níveis referentes ao Se situados em $E_c - 0,11$ eV e $E_c - 0,30$ eV e aqueles relacionados ao Te localizados em $E_c - 0,19$ eV e $E_c - 0,31$ eV. Este último valor curiosamente também foi observado pelo autor para níveis doadores associados à metais de transição (Zr e Cr) inseridos em Ge, onde segundo Pearton a possibilidade de contaminação por qualquer outra impureza era remota.

Adotando técnicas de passivação de níveis através de contato do germânio com plasma de hidrogênio, acoplada aos métodos DLTS e TSCAP ("Termally Stimulated Capacitance")^{105, 106}, Pearton e Tavendale¹⁰⁷ confirmaram esses mesmos níveis obtidos por DLTS, assim como detectaram dois níveis para o S posicionados em $E_c - 0,21$ eV e $E_c - 0,25$ eV. Os autores ainda constataram a não influência do hidrogênio sobre todos esses níveis, exceto o nível $E_c - 0,19$ eV do Te cuja neutralização foi verificada.

Efetuada medidas de fotocondutividade, Grimmeiss e colaboradores¹⁰⁸ observaram para o Se um nível devido à um centro neutro localizado em $E_c - 0,268$ eV. Esse valor apesar de diferir do

obtido por Pearton , é parcialmente concordante com os dados de Tyler , uma vez que devido à característica de neutralidade desse centro os autores argumentam a impossibilidade do outro nível de maior energia obtido por Tyler ($E_c - 0,14$ eV) ser uma versão carregada do mesmo , portanto concluindo que os dois níveis registrados por tal autor não pertencem à mesma impureza . Justificam ainda que a diferença de concentração verificada para os dois níveis corrobora essa afirmação.

Os estudos de impurezas calcogêneas em silício revelam que estas posicionam-se substitucionalmente na rede cristalina¹⁰⁰ , apresentando o caráter doador duplo , dessa forma Pearton , comparando os seus resultados para esses elementos em germânio com os dados obtidos para o silício , sugere semelhante comportamento dessas impurezas em ambos os semicondutores⁹⁹.

Esses aspectos indicam a existência de níveis relativos aos calcogêneos ionizados situados na metade inferior da faixa proibida , os quais foram pesquisados e pioneiramente encontrados por Grimmeiss e colaboradores¹¹⁰.

Objetivando a investigação na região de energias correspondentes à toda a faixa proibida , foram utilizadas por esses autores diversas técnicas experimentais complementares . Estes , aplicaram métodos tanto de medidas ópticas como fotocondutividade , fotocapacitância e FPAS ("Fourier Photoadmittance Spectroscopy")¹¹¹ como de medidas elétricas , adotando "single-shot" acoplado à técnica DLTS.

Esses autores confirmam no trabalho o caráter doador

duplo para os calcogêneos S , Se e Te , evidenciando três estados de carga para os mesmos . Os níveis de transição encontrados relativos ao S situam-se em $E_c - 0,280$ eV e $E_c - 0,590$ eV , já para o Se as transições foram obtidas em $E_c - 0,268$ eV e $E_c - 0,512$ eV e finalmente para o Te esses níveis localizam-se em $E_c - 0,093$ eV e $E_c - 0,332$ eV.

Particularmente para o Se , o espectro obtido pela técnica FPAS na temperatura de 15 K , constata a energia de 475 meV para a excitação de elétrons da faixa de valência para o nível $E_c - 0,268$ eV , o que fornece para a faixa proibida de energia 743 meV , valor esse utilizado pelos autores para sugerirem que a possível relaxação da rede devido à essa impureza deve ser muito pequena . Ainda em relação ao Se , os autores concluem através da existência de alguns estados excitados particulares no espectro de fotocondutividade a compatibilidade com a simetria T_d de tal centro , assim como a sua provável configuração de impureza isolada.

A comparação desses níveis de transição associados aos calcogêneos em germânio com os valores obtidos para essas impurezas em silício¹⁰⁰ , adicionada ao semelhante comportamento do Se em ambos os semicondutores , apoiam os autores a justificar as afirmações de substitucionalidade em simetria T_d e inexistência de relaxações na rede expandida à esses três calcogêneos em germânio , análogamente ao que é verificado para tais impurezas em silício¹¹² .

Destaque-se que os autores registram no espectro de DLTS , além dos níveis mencionados para o Te , um pico situado à

$E_c - 0,22$ eV , o qual também foi verificado para o Se , bem como constataram outro pico em $E_c - 0,19$ eV no espectro de fotocondutividade do Te . Os autores não descartam a possibilidade de esses registros estarem associados de alguma forma ao Te.

Os mesmos autores revelam ainda a existência , nos espectros de fotocondutividade dos três elementos , de um pico localizado em $E_c - 0,207$ eV , sobre o qual especulam estar esse nível relacionado ao oxigênio.

Como já mencionamos no Capítulo anterior , o oxigênio é incorporado ao germânio no próprio crescimento do cristal e sendo possuidor de propriedades bem características diferenciadas dos demais calcogêneos , comporta-se de forma a refletir essa distinção.

Esse elemento em germânio , assim como no silício , não apresenta experimentalmente qualquer centro ativo eletricamente associado à impureza isolada.

Ainda de forma análoga ao silício , o oxigênio ocupa preferencialmente na rede cristalina uma posição intersticial tipo "Bond-Centered"^{113,114} , bem como quando tratada termicamente essa impureza origina também aqui os conhecidos "doadores térmicos"¹¹⁵ , já bem investigados no silício^{44a,116,117} .

Um dos níveis em germânio proveniente desses doadores térmicos é observado em $E_c - 0,2$ eV^{118,119} , o qual é responsável por induzir Grimmeiss à associar ao oxigênio o nível $E_c - 0,207$ encontrado na ref.110.

IV.2. RESULTADOS E ANÁLISES

O estudo dos calcogêneos em germânio utilizando o método EM-X α , foi efetuado para os elementos O, S, Se e Te, em configuração substitucional, intersticial tetraédrica e intersticial hexagonal.

Adotamos aqui, os mesmos aglomerados simuladores do Capítulo anterior, ou seja, $16\text{Ge}+I_s$ para as impurezas substitucionais, $26\text{Ge}+I_t$ e $18\text{Ge}+I_t$ para, respectivamente, as posições intersticiais tetraédrica e hexagonal.

Inserimos na Tabela IV.1 algumas informações características de cada um dos elementos do grupo VI aqui empregados como impureza.

Tabela IV.1 - Número atômico (Z), raio covalente (R_c), eletronegatividade (χ) e composição da camada de valência dos elementos do grupo VI estudados em germânio.

elemento	Z	R_c (Å) ^(a)	χ ^(b)	camada de valência
O	8	0,73	3,5	$2s^2 2p^4$
S	16	1,02	2,5	$3s^2 3p^4$
Se	34	1,16	2,4	$4s^2 4p^4$
Te	52	1,36	2,1	$5s^2 5p^4$

a) ref.100

b) ref.101 (escala de Pauling).

IV.2.1. CALCOGÊNEOS SUBSTITUCIONAIS

A Figura IV.1 descreve as estruturas de níveis eletrônicos obtidas para os calcogêneos substitucionais comparativamente ao espectro do aglomerado perfeito.

A energia do orbital t_1 foi utilizada como referência em todos os espectros, proporcionando os valores dos deslocamentos químicos relacionados na Tabela IV.2.

Mostra-se também, para todos esses sistemas, nas Tabelas IV.3, IV.4, IV.5 e IV.6 as distribuições de carga (normalizadas à um elétron) e a concentração total de carga, em elétrons, nas diversas regiões dos respectivos aglomerados.

Tabela IV.2 - Valores dos deslocamentos químicos (Δ) correspondentes as estruturas de níveis do aglomerado de defeito das impurezas calcogêneas substitucionais.

impureza	Δ (eV)
O	+ 0,626
S	+ 0,231
Se	+ 0,082
Te	- 0,299

Observa-se em todas as estruturas de níveis, a existência de um nível a_1 totalmente ocupado com dois elétrons na

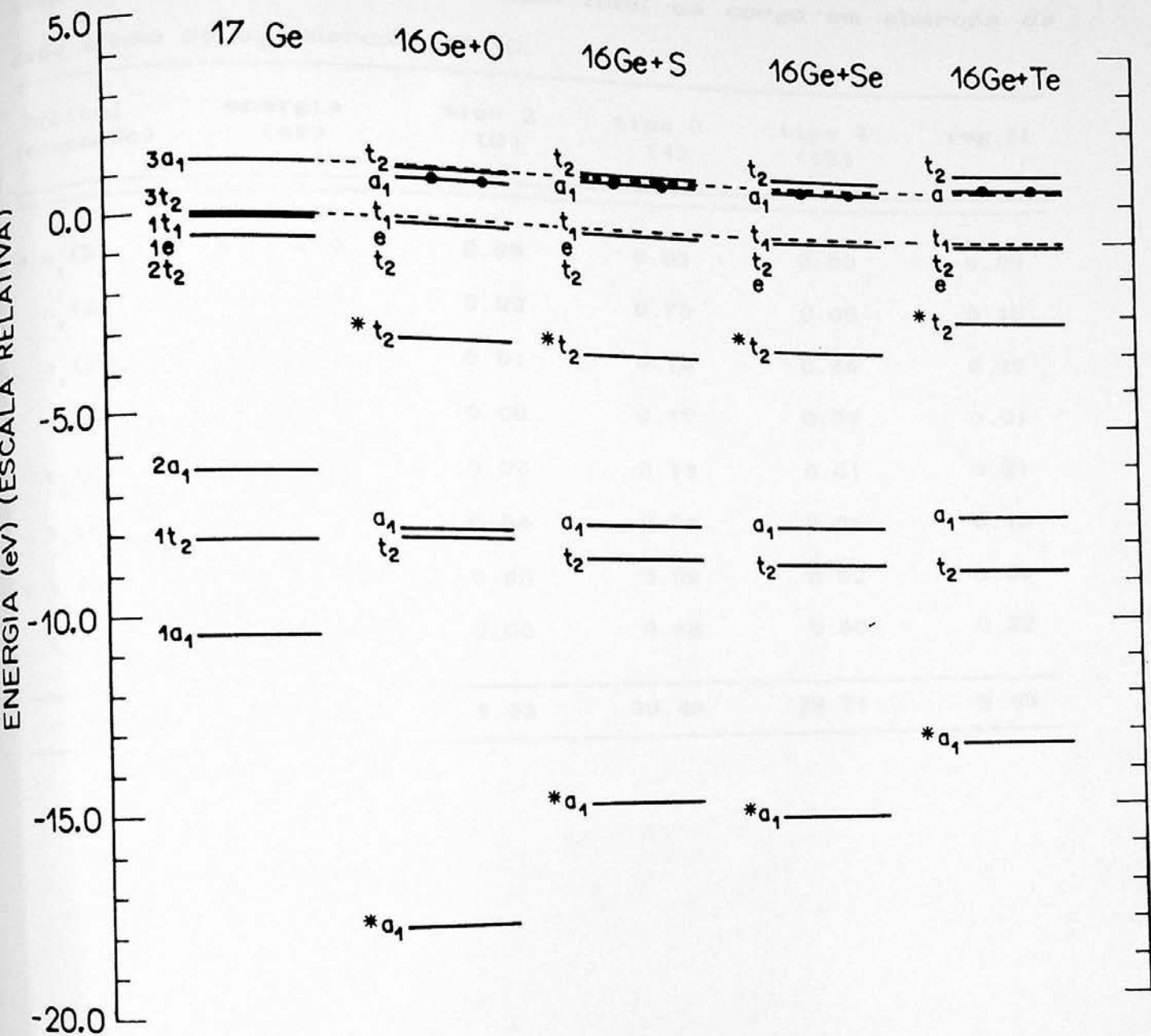


Figura IV.1 - Estrutura de níveis de energia autoconsistentes dos aglomerados simuladores das impurezas calcogêneas substitucionais, comparada ao espectro do correspondente aglomerado perfeito.

Tabela IV.3 - Distribuição de carga, normalizada à um elétron, de cada orbital caracterizado pela sua energia relativa (e ocupação) e também a concentração total de carga em elétrons de cada átomo do aglomerado 16Ge^{+0} .

orbital (ocupação)	energia (eV)	tipo 2 (0)	tipo 3 (4)	tipo 4 (12)	reg.II
* $a_1(2)$	-17.796	0.95	0.01	0.00	0.03
$a_1(2)$	- 7.729	0.02	0.78	0.05	0.15
$a_1(2)$	+ 1.034	0.01	0.13	0.66	0.19
$e(4)$	- 0.095	0.00	0.19	0.59	0.21
$t_1(6)$	- 0.095	0.00	0.18	0.61	0.21
$t_2(6)$	- 7.973	0.04	0.76	0.04	0.15
* $t_2(6)$	- 3.021	0.80	0.09	0.02	0.09
$t_2(6)$	- 0.123	0.00	0.18	0.60	0.22
carga total		9.03	30.43	28.91	5.65

Tabela IV.4 - Distribuição de carga, normalizada à um elétron, de cada orbital caracterizado pela sua energia relativa (e ocupação) e também a concentração total de carga em elétrons de cada átomo do aglomerado $16\text{Ge}+\text{S}$.

orbital (ocupação)	energia (eV)	tipo 2 (S)	tipo 3 (4)	tipo 4 (12)	reg. II
* a_1 (2)	-14.721	0.83	0.06	0.0	0.10
a_1 (2)	- 7.551	0.05	0.75	0.05	0.15
a_1 (2)	+ 1.225	0.01	0.10	0.70	0.19
e (4)	- 0.136	0.00	0.21	0.56	0.22
t_2 (6)	- 0.095	0.00	0.20	0.59	0.22
t_2 (6)	- 8.435	0.08	0.73	0.03	0.16
* t_2 (6)	- 3.265	0.62	0.18	0.03	0.16
t_2 (6)	- 0.136	0.00	0.20	0.57	0.22
carga total		16.02	30.59	28.89	6.27

Tabela IV.5 - Distribuição de carga, normalizada à um elétron, de cada orbital caracterizado pela sua energia relativa (e ocupação) e também a concentração total de carga em elétrons de cada átomo do aglomerado $16\text{Ge}+8\text{Se}$.

orbital (ocupação)	energia (eV)	tipo 2 (Se)	tipo 3 (4)	tipo 4 (12)	reg. II
* $a_1(2)$	-15.224	0.82	0.06	0.00	0.11
$a_1(2)$	- 7.551	0.05	0.75	0.05	0.15
$a_1(2)$	+ 1.266	0.01	0.10	0.70	0.19
$e(4)$	- 0.135	0.00	0.22	0.56	0.22
$t_1(6)$	- 0.095	0.00	0.20	0.58	0.22
$t_2(6)$	- 8.517	0.07	0.73	0.03	0.16
* $t_2(6)$	- 2.979	0.56	0.21	0.04	0.18
$t_2(6)$	- 0.122	0.01	0.20	0.57	0.22
carga total		33.60	30.66	28.88	6.48

Tabela IV.6 - Distribuição de carga, normalizada à um elétron, de cada orbital caracterizado pela sua energia relativa (e ocupação) e também a concentração total de carga em elétrons de cada átomo do aglomerado 16Ge+Te.

orbital (ocupação)	energia (eV)	tipo 2 (Te)	tipo 3 (4)	tipo 4 (12)	reg. II
* a ₁ (2)	-13.319	0.68	0.14	0.00	0.17
a ₁ (2)	- 7.251	0.11	0.69	0.05	0.15
a ₁ (2)	+ 1.429	0.01	0.08	0.71	0.19
e (4)	- 0.135	0.00	0.24	0.53	0.23
t ₁ (6)	- 0.095	0.00	0.22	0.59	0.22
t ₂ (6)	- 8.639	0.06	0.75	0.03	0.16
* t ₂ (6)	- 2.149	0.42	0.28	0.07	0.23
t ₂ (6)	- 0.108	0.01	0.22	0.54	0.22
carga total		50.48	30.86	28.87	6.98

metade superior da faixa proibida , exceto para o Te onde esse nível , que sobe na medida que cresce o número atômico da impureza , localiza-se próximo ao mínimo da faixa de condução.

Argumentando-se a possibilidade de uma pequena relaxação no sistema devido a presença do Te de forma a transportar esse nível da faixa de condução para o interior da faixa proibida , obtém-se a caracterização de impurezas duplamente doadoras para todos esses elementos , corroborando (à menos do oxigênio) as evidências experimentais.

As distribuições de carga expõem a alta concentração da mesma nos níveis de impureza a_1 e t_2 denotados com asteriscos nas Tabelas de distribuição de carga e nos espectros da Figura IV.1 . Observamos que , conforme cresce o número atômico do elemento calcogêneo , ocorre uma diminuição dessa concentração de carga , isto é , esses níveis vão gradativamente delocalizando-se , sendo tal fato melhor registrado através da Figura IV.2.

Confrontando-se as distribuições de carga dos aglomerados de defeito e perfeito , verificamos que o orbital atômico s da impureza impele significativa transferência de carga do orbital $2a_1$ da esfera da impureza para a sua primeira camada de vizinhos.

Para o S e Se , percebe-se a ocorrência da perda de carga total na impureza , enquanto que para o Te , cujo raio simulador utilizado é menor que seu raio covalente , não logramos qualquer conclusão à esse respeito.

Notamos também que para esses elementos , com o

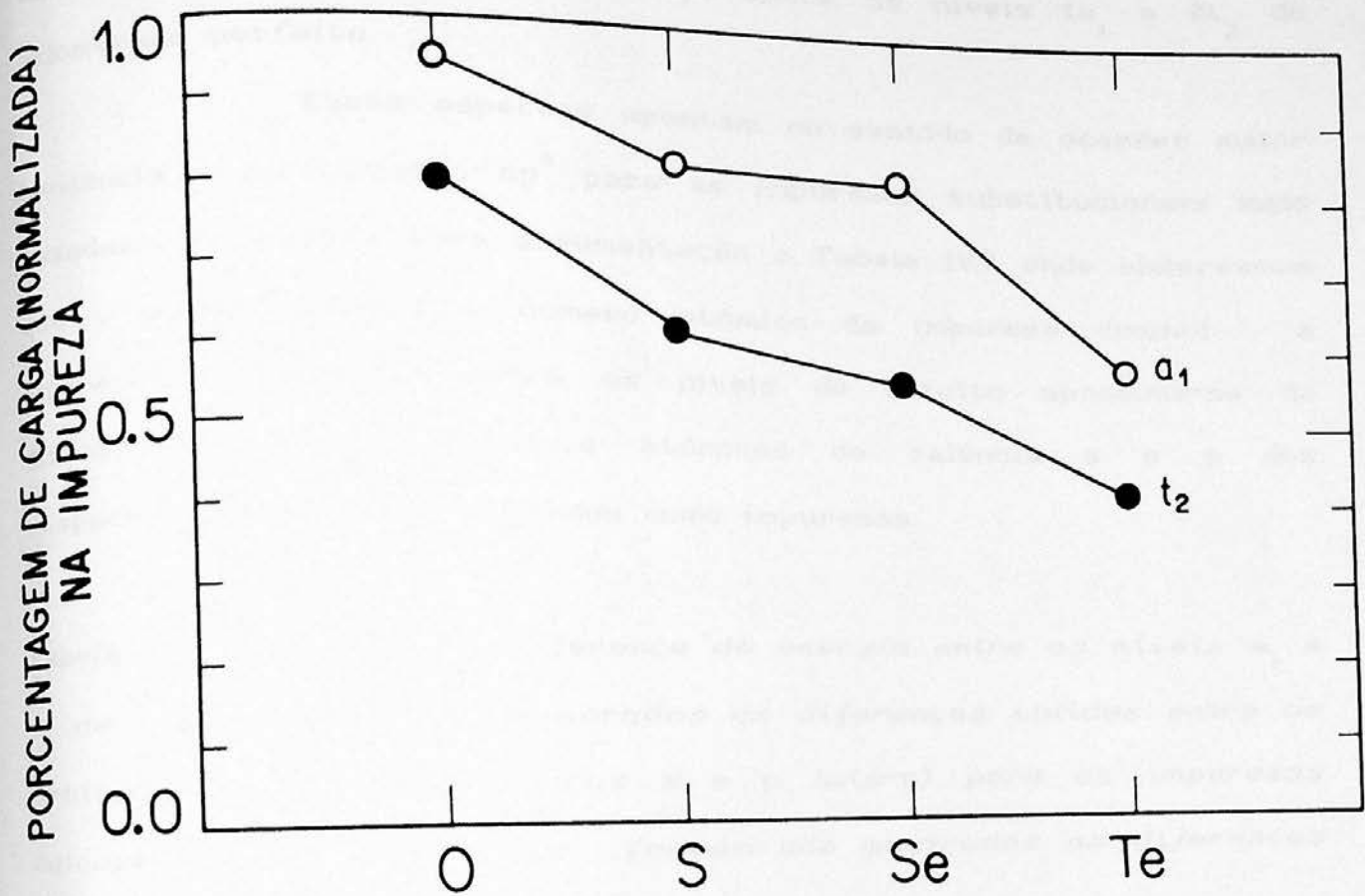


Figura IV.2 - Concentração de carga, normalizada à um elétron, dos orbitais de defeito nas impurezas calcogêneas substitucionais.

aumento do seu número atômico, os valores de energia do nível hiper profundo tendem a subir, conseqüentemente, a diferença energética entre os níveis de impureza aproximam-se de 9,892 eV, valor esse obtido para a diferença entre os níveis $1a_1$ e $2t_2$ do aglomerado perfeito.

Esses aspectos apontam no sentido de ocorrer maior tendência a hibridização sp^3 para as impurezas substitucionais mais pesadas. Corrobora essa argumentação a Tabela IV.7 onde observamos que, a medida que o número atômico da impureza diminui, a diferença de energia entre os níveis de defeito aproxima-se da diferença entre os orbitais atômicos de valência s e p dos respectivos elementos utilizados como impurezas.

Tabela IV.7 - Valores da diferença de energia entre os níveis a_1 e t_2 de defeito $\Delta\epsilon(a_1-t_2)$ comparados as diferenças obtidas entre os orbitais de valência atômicos s e p $\Delta\epsilon(s-p)$ para as impurezas calcogêneas substitucionais. Também são mostradas as diferenças relativas percentuais entre esses valores.

impureza	$\Delta\epsilon(a_1-t_2)$	$\Delta\epsilon(s-p)$	%
O	- 14,775	- 15,007	1,55
S	- 11,456	- 10,531	8,78
Se	- 12,245	- 10,789	13,50
Te	- 11,170	- 8,525	31,03

A gradativa semelhança verificada , para as impurezas menos leves , entre as estruturas de níveis dos aglomerados de defeito e perfeito , bem como entre as distribuições de carga dos mesmos , sugerem uma maior estabilidade do sistema para os calcogêneos de maior número atômico.

Denota-se dessa forma , a caracterização para tais impurezas da compatibilidade com a configuração substitucional (e portanto a simetria T_d) , além da indicação de pequena possibilidade de ocorrência de relevantes relaxações nesses sistemas , aspectos esses observados experimentalmente.

O oxigênio , concordantemente com as verificações experimentais , mostra-se menos afeito à estabilizar-se nessa posição , denotando claramente a não hibridização tipo sp^3 com a rede , além de podermos atribuir à proximidade entre os valores de energia dos orbitais a_1 e t_2 , este último desocupado , ambos situados no interior da faixa proibida , uma possível distorção pseudo-Jahn-Teller , confirmando a instabilidade do sistema nessa configuração.

Essas afirmações são subsidiadas pela observação dos níveis a_1 e t_2 de defeito do espectro desse elemento que patenteia a pequena interação do O com a rede cristalina . Podemos notar esse fato através das altas concentrações de carga desses níveis na impureza (95% e 80% , respectivamente) , além das correspondentes posições energéticas que , conforme a Tabela IV.7 , é muito próxima da diferença registrada entre os orbitais atômicos s e p do O.

Acrescenta-se o ganho de carga total de aproximadamente um elétron verificado no átomo central através da Tabela IV.3, apesar de simularmos essa impureza com um raio maior que o seu raio covalente, fato que está em consonância com o alto valor da eletronegatividade do O, o que confere à esse elemento um comportamento diferenciado dos demais calcogêneos em Ge.

IV.2.2. CALCOGÊNEOS INTERSTICIAIS TETRAÉDRICOS

Os elementos calcogêneos simulados em posição intersticial tetraédrica apresentam as estruturas de níveis de energia autoconsistentes mostradas, comparativamente ao espectro do aglomerado perfeito, na Figura IV.3.

Nessa Figura foi utilizado a energia do orbital $2t_1$ como referência para todos os espectros nela contidos, sendo obtidos os deslocamentos químicos relacionados na Tabela IV.8.

As distribuições de carga normalizadas à um elétron e a carga total, em elétrons, por região desses aglomerados estão demonstradas nas Tabelas IV.9, IV.10, IV.11 e IV.12.

Para as impurezas S, Se e Te no interstício tetraédrico, a compatibilidade dos correspondentes orbitais atômicos s e p com, respectivamente, a simetria dos orbitais a_1

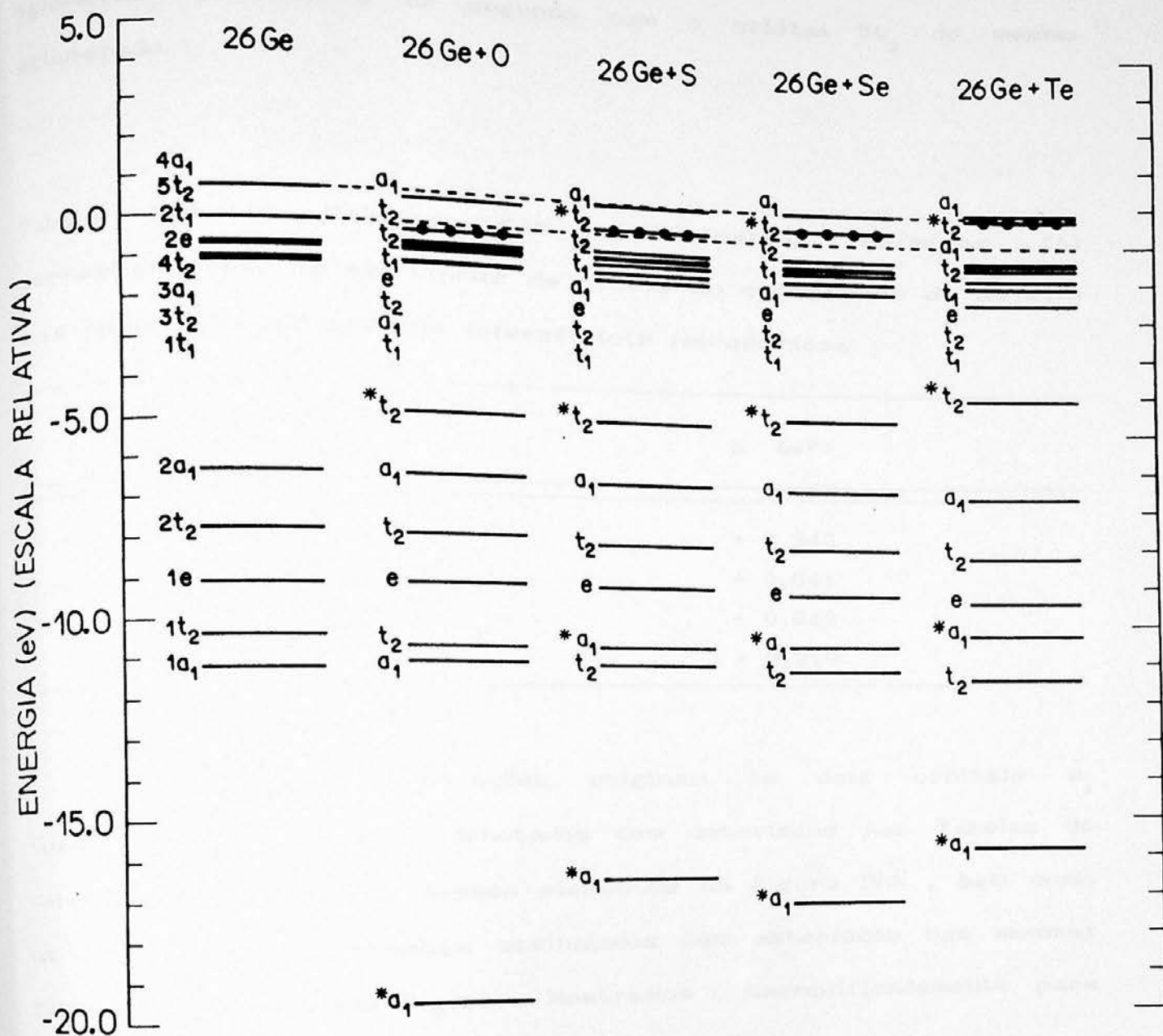


Figura IV.3 - Estrutura de níveis de energia autoconsistentes dos aglomerados simuladores das impurezas calcogêneas intersticiais tetraédricas, comparada ao espectro do correspondente aglomerado perfeito.

e t_2 , possibilita as interações do primeiro com o orbital $1a_1$ do aglomerado perfeito e do segundo com o orbital $5t_2$ do mesmo aglomerado.

Tabela IV.8 - Valores dos deslocamentos químicos (Δ) correspondentes as estruturas de níveis do aglomerado de defeito das impurezas calcogêneas intersticiais tetraédricas.

impureza	Δ (eV)
O	+ 0,340
S	+ 0,041
Se	- 0,068
Te	- 0,313

Essas interações originam os dois orbitais a_1 (ligante e antiligante), denotados com asteriscos nas Tabelas de carga de nos espectros desses elementos na Figura IV.3, bem como os dois orbitais t_2 também assinalados com asteriscos nas mesmas Tabelas e na referida Figura. Mostramos, exemplificadamente para o S, essas interações na Figura IV.4.

Depende-se ser o nível t_2 antiligante fruto da interação do orbital p da impureza com o orbital t_2 do aglomerado perfeito que tem sua "direção" apontando para o centro do aglomerado, isto é, orbital que concentra mais carga entre os átomos dos tipos 2 e 4. Observa-se que, embora tal orbital

Tabela IV.9 - Distribuição de carga, normalizada à um elétron, de cada orbital caracterizado pela sua energia relativa (e ocupação) e também a concentração total de carga em elétrons de cada átomo do aglomerado 26Ge^{+0} .

orbital (ocupação)	energia (eV)	tipo 2 (4)	tipo 3 (6)	tipo 4 (4)	tipo 5 (12)	tipo 6 (0)	reg. II
* $a_1(2)$	-19.565	0.02	0.00	0.00	0.00	0.94	0.04
$a_1(2)$	-11.021	0.41	0.39	0.00	0.01	0.03	0.16
$a_1(2)$	- 6.313	0.38	0.44	0.02	0.04	0.00	0.13
$e_1(2)$	- 1.034	0.24	0.15	0.23	0.14	0.02	0.22
$e(4)$	- 9.034	0.04	0.77	0.00	0.02	0.00	0.16
$e(4)$	- 0.667	0.13	0.26	0.00	0.39	0.00	0.21
$t_1(6)$	- 1.061	0.30	0.34	0.00	0.14	0.00	0.23
$t_1(6)$	- 0.612	0.09	0.24	0.00	0.46	0.00	0.21
$t_2(6)$	-10.640	0.45	0.34	0.00	0.01	0.04	0.16
$t_2(6)$	- 7.769	0.33	0.49	0.01	0.02	0.01	0.14
* $t_2(6)$	- 4.735	0.10	0.03	0.01	0.00	0.77	0.09
$t_2(6)$	- 0.979	0.07	0.25	0.01	0.44	0.01	0.22
$t_2(6)$	- 0.503	0.10	0.21	0.01	0.44	0.04	0.20
$t_2(4)$	- 0.177	0.22	0.07	0.43	0.03	0.06	0.19
carga total		31.02	30.91	28.58	28.90	9.39	10.88

Tabela IV.10 - Distribuição de carga, normalizada à um elétron, de cada orbital caracterizado pela sua energia relativa (e ocupação) e também a concentração total de carga em elétrons de cada átomo do aglomerado $26Ge+S$.

Orbital (ocupação)	energia (eV)	tipo 2 (4)	tipo 3 (6)	tipo 4 (4)	tipo 5 (12)	tipo 6 (S)	reg.II
* $a_1(2)$	-16.558	0.08	0.03	0.00	0.00	0.79	0.11
* $a_1(2)$	-10.626	0.35	0.39	0.00	0.01	0.10	0.14
$a_1(2)$	- 6.422	0.40	0.42	0.02	0.04	0.00	0.13
$a_1(2)$	- 0.667	0.19	0.16	0.22	0.19	0.02	0.21
$e(4)$	- 9.177	0.04	0.77	0.00	0.02	0.02	0.16
$e(4)$	- 0.776	0.15	0.29	0.00	0.34	0.01	0.21
$t_1(6)$	- 1.197	0.35	0.35	0.00	0.07	0.00	0.23
$t_1(6)$	- 0.612	0.05	0.23	0.00	0.51	0.00	0.23
$t_2(6)$	-11.062	0.46	0.30	0.00	0.00	0.07	0.17
$t_2(6)$	- 7.973	0.29	0.53	0.01	0.02	0.01	0.14
* $t_2(6)$	- 4.844	0.18	0.05	0.02	0.01	0.59	0.15
$t_2(6)$	- 0.993	0.11	0.25	0.02	0.39	0.01	0.23
$t_2(6)$	- 0.449	0.13	0.21	0.03	0.41	0.01	0.20
* $t_2(4)$	+ 0.163	0.12	0.08	0.35	0.15	0.12	0.18
carga total		31.14	30.96	28.55	28.88	16.48	11.37

Tabela IV.11 - Distribuição de carga, normalizada à um elétron, de cada orbital caracterizado pela sua energia relativa (e ocupação) e também a concentração total de carga em elétrons de cada átomo do aglomerado 26Ge+Se.

Orbital (ocupação)	energia (eV)	tipo 2 (4)	tipo 3 (6)	tipo 4 (4)	tipo 5 (12)	tipo 6 (Se)	reg. II
* a ₁ (2)	-17.211	0.08	0.03	0.00	0.00	0.78	0.12
* a ₁ (2)	-10.681	0.36	0.39	0.00	0.01	0.09	0.14
a ₁ (2)	- 6.504	0.40	0.42	0.02	0.03	0.00	0.12
a ₁ (2)	- 0.640	0.19	0.17	0.21	0.20	0.02	0.21
e (4)	- 9.238	0.04	0.77	0.00	0.02	0.00	0.16
e (4)	- 0.789	0.15	0.30	0.00	0.33	0.01	0.21
t ₁ (6)	- 1.293	0.36	0.35	0.00	0.05	0.00	0.23
t ₁ (6)	- 0.612	0.04	0.23	0.00	0.52	0.00	0.21
t ₂ (6)	-11.198	0.47	0.29	0.00	0.00	0.07	0.17
t ₂ (6)	- 8.041	0.29	0.53	0.01	0.02	0.01	0.14
* t ₂ (6)	- 4.680	0.20	0.05	0.03	0.01	0.53	0.18
t ₂ (6)	- 1.007	0.13	0.26	0.02	0.36	0.01	0.23
t ₂ (6)	- 0.463	0.14	0.22	0.03	0.41	0.01	0.20
* t ₂ (4)	+ 0.354	0.09	0.08	0.33	0.20	0.12	0.18
carga total		31.19	30.99	28.54	28.87	34.06	11.53

Tabela IV.12 - Distribuição de carga, normalizada à um elétron, de cada orbital caracterizado pela sua energia relativa (e ocupação) e também a concentração total de carga em elétrons de cada átomo do aglomerado $26\text{Ge}+78\text{Te}$.

Orbital (ocupação)	energia (eV)	tipo 2 (4)	tipo 3 (6)	tipo 4 (4)	tipo 5 (12)	tipo 6 (Te)	reg. II
* $a_1(2)$	-15.851	0.16	0.06	0.00	0.00	0.61	0.17
* $a_1(2)$	-10.286	0.30	0.37	0.01	0.01	0.18	0.14
$a_1(2)$	- 6.694	0.40	0.41	0.02	0.03	0.01	0.12
$a_1(2)$	- 0.449	0.16	0.17	0.21	0.21	0.04	0.20
$e(4)$	- 9.415	0.05	0.77	0.00	0.02	0.00	0.16
$e(4)$	- 0.884	0.18	0.32	0.00	0.29	0.01	0.21
$t_1(6)$	- 1.550	0.39	0.35	0.00	0.02	0.00	0.23
$t_1(6)$	- 0.612	0.02	0.25	0.00	0.52	0.00	0.21
$t_2(6)$	-11.483	0.49	0.28	0.00	0.00	0.06	0.17
$t_2(6)$	- 8.259	0.28	0.54	0.01	0.02	0.00	0.14
* $t_2(6)$	- 4.095	0.26	0.08	0.04	0.02	0.39	0.21
$t_2(6)$	- 1.088	0.19	0.27	0.04	0.27	0.01	0.23
$t_2(6)$	- 0.503	0.12	0.23	0.03	0.41	0.00	0.20
* $t_2(4)$	+ 0.735	0.03	0.08	0.24	0.35	0.12	0.18
carga total		31.35	31.07	28.49	28.86	50.91	11.92

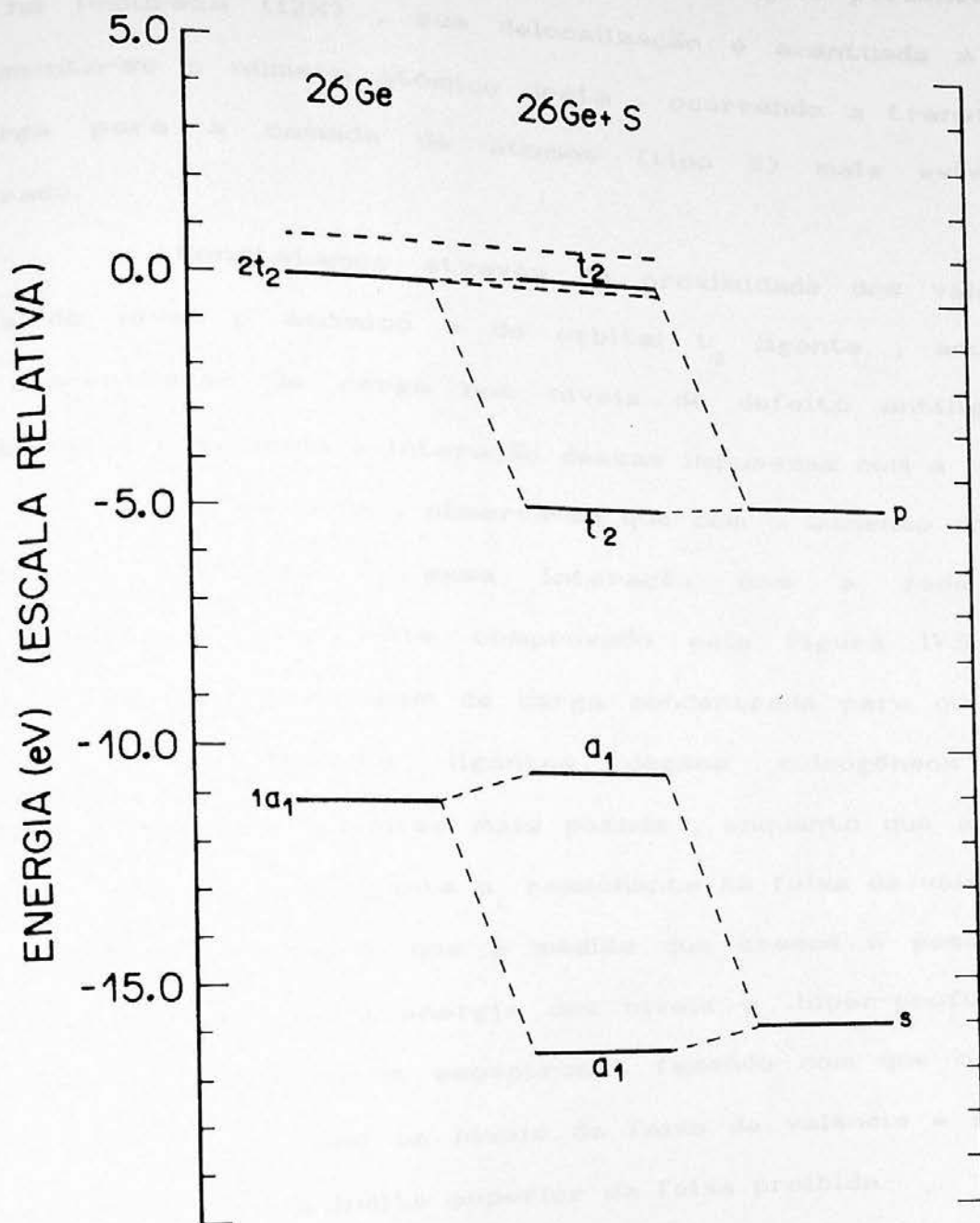


Figura IV.4 - Principais interações dos níveis atômicos s e p do S no interstício tetraédrico com os níveis do aglomerado perfeito em simetria T_d .

(t_2 antiligante) possui para esses calcogêneos igual porcentagem de carga na impureza (12%), sua delocalização é acentuada à medida que aumenta-se o número atômico desta, ocorrendo a transferência de carga para a camada de átomos (tipo 5) mais externa do aglomerado.

Constatamos através da proximidade dos valores de energia do nível p atômico e do orbital t_2 ligante, acoplada a baixa concentração de carga nos níveis de defeito antiligantes, ser não muito acentuada a interação dessas impurezas com a rede.

No entanto, observa-se que com o aumento do número atômico da impureza, essa interação com a rede cresce gradativamente, fato este comprovado pela Figura IV.5, onde mostra-se que a porcentagem de carga concentrada para os orbitais ressonantes de defeito ligantes desses calcogêneos diminui conforme a impureza torna-se mais pesada, enquanto que aumenta a porcentagem para o antiligante a_1 ressonante na faixa de valência.

Verifica-se que à medida que cresce o peso atômico da impureza, eleva-se a energia dos níveis a_1 hiper-profundo e t_2 antiligante dos respectivos espectros, fazendo com que o primeiro tenda a se misturar com os níveis da faixa de valência e o segundo seja empurrado para o limite superior da faixa proibida.

O parcial preenchimento desse nível t_2 degenerado, possibilita para esses sistemas a ocorrência de distorção Jahn-Teller, caracterizando uma configuração instável para tais impurezas nessa posição.

Novamente aqui, devido às especificidades do

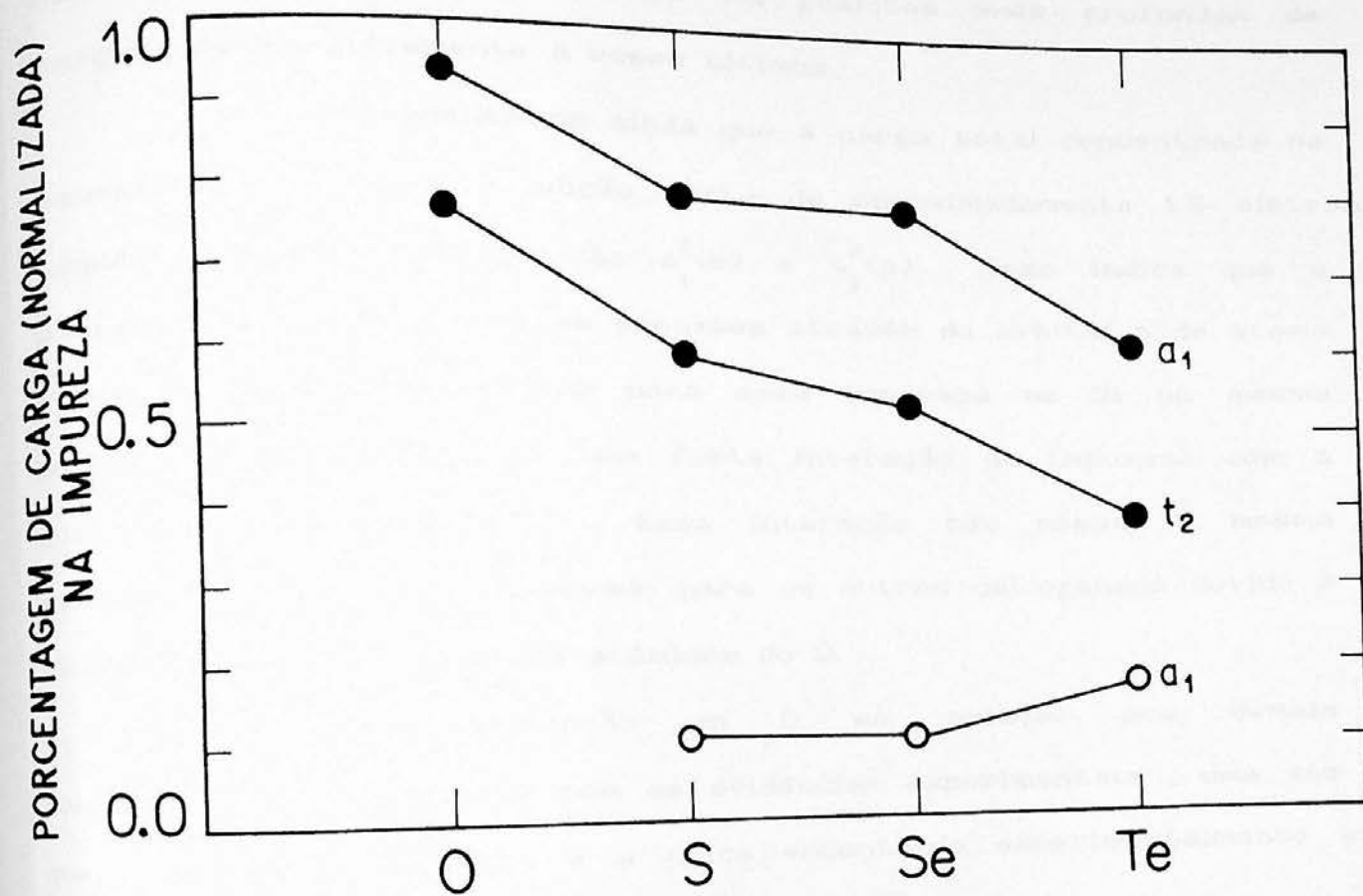


Figura IV.5 - Concentração de carga, normalizada à um elétron, nos orbitais ressonantes ligantes (círculo cheio) e antiligante (círculo vazio) das impurezas calcogêneas no interstício tetraédrico.

oxigênio , sua estrutura de níveis mostra-se diferenciada dos demais calcogêneos , evidenciando-se nitidamente os orbitais atômicos s e p os quais , caracterizados pela alta concentração de carga no defeito , respectivamente 94% e 77% , tendem a não hibridizar-se com a rede da mesma forma que os outros calcogêneos , além de situarem-se no espectro em posições mais profundas de energia , comparativamente à esses últimos.

Acrescentamos ainda que a carga total concentrada na impureza de O revela a adição nesta de aproximadamente 1,5 elétrons , compatível com a configuração $a_1^2(s)$ e $t_2^6(p)$. Isso indica que a interação do O com a rede se processa através do orbital p do átomo e por analogia com cálculos para essa impureza no Si na mesma posição , podemos concluir uma forte interação da impureza com a sua primeira vizinhança^{44a} . Essa interação não possui o mesmo caráter anteriormente observado para os outros calcogêneos devido à alta localização dos orbitais atômicos do O.

Essa distinção do O em relação aos demais calcogêneos é concordante com as evidências experimentais , uma vez que , dessas impurezas , é a única encontrada experimentalmente em posições intersticiais (tipo "bond-centered")¹²¹ .

IV.2.3. CALCOGÊNEOS INTERSTICIAIS HEXAGONAIS

Os espectros de energia autoconsistentes obtidos para os elementos calcogêneos no sítio intersticial hexagonal estão demonstrados na Figura IV.6 , onde mostra-se também a estrutura de níveis do aglomerado perfeito.

Nessa Figura adotou-se como referência o nível $1a_{1u}$, verificando-se os deslocamentos químicos contidos na Tabela IV.13.

Tabela IV.13 - Valores dos deslocamentos químicos (Δ) correspondentes as estruturas de níveis do aglomerado de defeito das impurezas calcogêneas intersticiais hexagonais.

impureza	Δ (eV)
O	+ 0,299
S	- 0,476
Se	- 0,789
Te	- 1,429

As Tabelas IV.14 , IV.15 , IV.16 e IV.17 relacionam as distribuições de carga normalizadas à um elétron e a carga total em elétrons por região dos aglomerados simuladores desses sistemas.

Tabela IV.14 - Distribuição de carga, normalizada à um elétron, de cada orbital caracterizado pela sua energia relativa (e ocupação) e também a concentração total de carga em elétrons de cada átomo do aglomerado $18Ge+0$.

orbital (ocupação)	energia (eV)	tipo 2 (6)	tipo 3 (6)	tipo 4 (6)	tipo 5 (6)	reg. II
* a_{1g} (2)	-20.300	0.04	0.00	0.00	0.92	0.05
a_{1g} (2)	-10.667	0.81	0.01	0.01	0.04	0.13
a_{1g} (2)	- 1.279	0.16	0.67	0.00	0.00	0.17
a_{1g} (2)	- 0.599	0.36	0.01	0.43	0.02	0.18
e_g (4)	- 8.477	0.84	0.02	0.01	0.00	0.13
e_g (4)	- 1.429	0.26	0.54	0.02	0.00	0.18
e_g (4)	- 0.300	0.41	0.00	0.40	0.01	0.17
a_{1u} (2)	- 0.708	0.80	0.00	0.00	0.00	0.20
a_{2u} (2)	- 7.334	0.81	0.03	0.02	0.02	0.12
* a_{2u} (2)	- 4.626	0.04	0.00	0.01	0.88	0.07
a_{2u} (2)	- 1.252	0.18	0.55	0.09	0.01	0.17
e_u (4)	-10.804	0.76	0.01	0.01	0.09	0.14
* e_u (4)	- 4.953	0.22	0.01	0.02	0.66	0.09
e_u (4)	- 1.225	0.16	0.64	0.03	0.01	0.17
e_u (2)	+ 0.244	0.15	0.22	0.58	0.10	0.14
carga total		30.83	29.21	28.66	9.09	5.95

Tabela IV.15 - Distribuição de carga, normalizada à um elétron, de cada orbital caracterizado pela sua energia relativa (e ocupação) e também a concentração total de carga em elétrons de cada átomo do aglomerado 18Ge+S.

orbital (ocupação)	energia (eV)	tipo 2 (6)	tipo 3 (6)	tipo 4 (6)	tipo 5 (S)	reg.II
* a _{1g} (2)	-16.981	0.15	0.00	0.00	0.73	0.12
* a _{1g} (2)	- 9.769	0.72	0.01	0.01	0.14	0.12
a _{1g} (2)	- 0.939	0.16	0.66	0.00	0.01	0.17
a _{1g} (2)	+ 0.040	0.33	0.00	0.46	0.04	0.17
e _g (4)	- 8.545	0.83	0.02	0.01	0.01	0.13
e _g (4)	- 1.225	0.33	0.47	0.01	0.00	0.18
e _g (4)	- 0.313	0.45	0.03	0.32	0.02	0.17
a _{1u} (2)	- 0.708	0.80	0.00	0.00	0.00	0.20
a _{2u} (2)	- 7.320	0.81	0.03	0.02	0.02	0.12
* a _{2u} (2)	- 3.552	0.08	0.00	0.01	0.75	0.16
a _{2u} (2)	- 0.858	0.17	0.56	0.06	0.04	0.17
a _{2u} (2)	+ 0.966	0.11	0.15	0.57	0.02	0.15
e _u (4)	-11.184	0.72	0.01	0.00	0.12	0.15
* e _u (4)	- 4.490	0.35	0.02	0.04	0.44	0.15
e _u (4)	- 0.898	0.18	0.60	0.04	0.00	0.17
carga total		30.99	29.20	28.61	15.90	6.51

Tabela IV.16 - Distribuição de carga, normalizada à um elétron, de cada orbital caracterizado pela sua energia relativa (e ocupação) e também a concentração total de carga em elétrons de cada átomo do aglomerado 18Ge+Se.

orbital (ocupação)	energia (eV)	tipo 2 (6)	tipo 3 (6)	tipo 4 (6)	tipo 5 (Se)	reg.II
* a _{1g} (2)	-17.402	0.16	0.00	0.00	0.71	0.13
* a _{1g} (2)	- 9.661	0.73	0.01	0.01	0.13	0.12
a _{1g} (2)	- 0.844	0.16	0.66	0.00	0.00	0.17
a _{1g} (2)	+ 0.312	0.33	0.00	0.46	0.04	0.17
e _g (4)	- 8.504	0.84	0.02	0.01	0.01	0.13
e _g (4)	- 1.143	0.35	0.46	0.01	0.00	0.18
e _g (4)	- 0.137	0.48	0.04	0.29	0.01	0.17
a _{1u} (2)	- 0.708	0.80	0.00	0.00	0.00	0.20
a _{2u} (2)	- 7.280	0.82	0.03	0.02	0.02	0.12
* a _{2u} (2)	- 2.667	0.12	0.01	0.02	0.65	0.19
a _{2u} (2)	- 0.667	0.14	0.57	0.04	0.08	0.17
a _{2u} (2)	+ 1.210	0.11	0.13	0.58	0.03	0.15
e _u (4)	-11.198	0.73	0.01	0.00	0.11	0.15
* e _u (4)	- 4.069	0.39	0.02	0.04	0.38	0.17
e _u (4)	- 0.803	0.19	0.60	0.04	0.00	0.18
carga total		31.06	29.20	28.60	33.39	6.69

Tabela IV.17 - Distribuição de carga, normalizada à um elétron, de cada orbital caracterizado pela sua energia relativa (e ocupação) e também a concentração total de carga em elétrons de cada átomo do aglomerado 18Ge+Te.

orbital (ocupação)	energia (eV)	tipo 2 (6)	tipo 3 (6)	tipo 4 (6)	tipo 5 (Te)	reg.II
* a _{1g} (2)	-15.498	0.31	0.00	0.00	0.52	0.17
* a _{1g} (2)	- 8.572	0.62	0.01	0.01	0.22	0.13
a _{1g} (2)	- 0.449	0.18	0.63	0.01	0.00	0.17
a _{1g} (2)	+ 0.938	0.24	0.00	0.54	0.06	0.16
e _g (4)	- 8.422	0.84	0.02	0.01	0.01	0.13
e _g (4)	- 0.885	0.42	0.39	0.00	0.00	0.19
e _g (4)	+ 0.040	0.47	0.06	0.28	0.01	0.17
e _g (2)	+ 1.687	0.28	0.34	0.22	0.00	0.15
a _{1u} (2)	- 0.708	0.80	0.00	0.00	0.00	0.20
a _{2u} (2)	- 7.184	0.83	0.03	0.02	0.01	0.12
* a _{2u} (2)	- 1.116	0.31	0.19	0.09	0.19	0.22
* a _{2u} (2)	+ 0.421	0.05	0.48	0.01	0.27	0.18
e _u (4)	-11.089	0.76	0.01	0.00	0.08	0.15
* e _u (4)	- 3.116	0.47	0.03	0.06	0.25	0.19
e _u (4)	- 0.449	0.22	0.55	0.05	0.00	0.17
carga total		31.29	29.22	28.54	49.89	7.08

Os dados referentes ao O , revelam a quase completa ausência de interação dos orbitais s e p atômicos com os níveis do aglomerado perfeito , registrando-se no entanto o desdobramento do orbital p , pelo campo cristalino de simetria D_{3d} , originando os orbitais a_{2u} e e_u ($\Delta\epsilon=0.327$ eV) denotados com asteriscos nas Tabelas de distribuição de carga e no espectro da Figura IV.6 . Nas referidas Tabelas e Figura assinala-se também o nível de defeito a_{1g} correspondente ao orbital atômico s da impureza.

A interação mais acentuada desse orbital e_u , em relação ao a_{2u} , provoca o deslocamento do orbital $3e_u$ do aglomerado perfeito para a faixa proibida , onde este se apresenta semi-preenchido com 2 elétrons e com 10% de carga na impureza , apontando para a provável ocorrência do efeito Jahn-Teller e a conseqüente instabilidade desse sistema.

Para as impurezas S , Se e Te , seus respectivos espectros evidenciam a interação do orbital $1a_{1g}$ do aglomerado perfeito com o orbital s atômico da impureza , provocando o surgimento de dois níveis a_{1g} denotados com asteriscos nas Tabelas de carga e nos respectivos espectros da Figura IV.6.

O orbital p desses elementos na simetria hexagonal , como mencionamos , desdobra-se nos orbitais a_{2u} e e_u , interagindo , na mesma ordem , com os níveis $2a_{2u}$ e $3e_u$ do aglomerado perfeito , originando os orbitais de defeito a_{2u} e e_u , ressonantes na faixa de valência , também caracterizados com asteriscos nas Tabelas de carga e na Figura IV.6.

Para o orbital a_{2u} a concentração de carga nessas

impurezas é de 75% , 65% e 19% , para S , Se e Te respectivamente , já para o e_u os valores são 44% , 38% e 25% . Esses dados são expostos na Figura IV.7.

Essa interação é gradativamente crescente com o número atômico da impureza , aspecto esse justificado pelo fato dos orbitais atômicos dos elementos mais pesados serem correspondentemente mais delocalizados , resultando aqui em uma maior perturbação na estrutura de níveis do aglomerado perfeito do que a provocada pelo O , além de permitir para o Te a caracterização dos dois níveis a_{2u} (ligante e antiligante) , correspondentes ao orbital $2a_{2u}$, verificados no seu espectro , estando este último situado próximo ao centro da faixa proibida.

A perturbação ocasionada por essas impurezas afeta drasticamente os níveis próximos ao topo da faixa de valência , empurrando-os em direção à faixa de condução , tendendo à elevar a energia total do sistema e denotando portanto a sua instabilidade.

Nesse contexto observamos , através da Tabela IV.18 , que os valores de energia total dos aglomerados de defeito dos calcogêneos , assim como para os isoeletrônicos , induzem a acreditar que , em relação a configuração intersticial tetraédrica , é maior a instabilidade do sistema quando esses elementos situam-se no interstício hexagonal , embora ressalte-se que os resultados apontem no sentido das impurezas calcogêneas posicionarem-se no sítio substitucional.

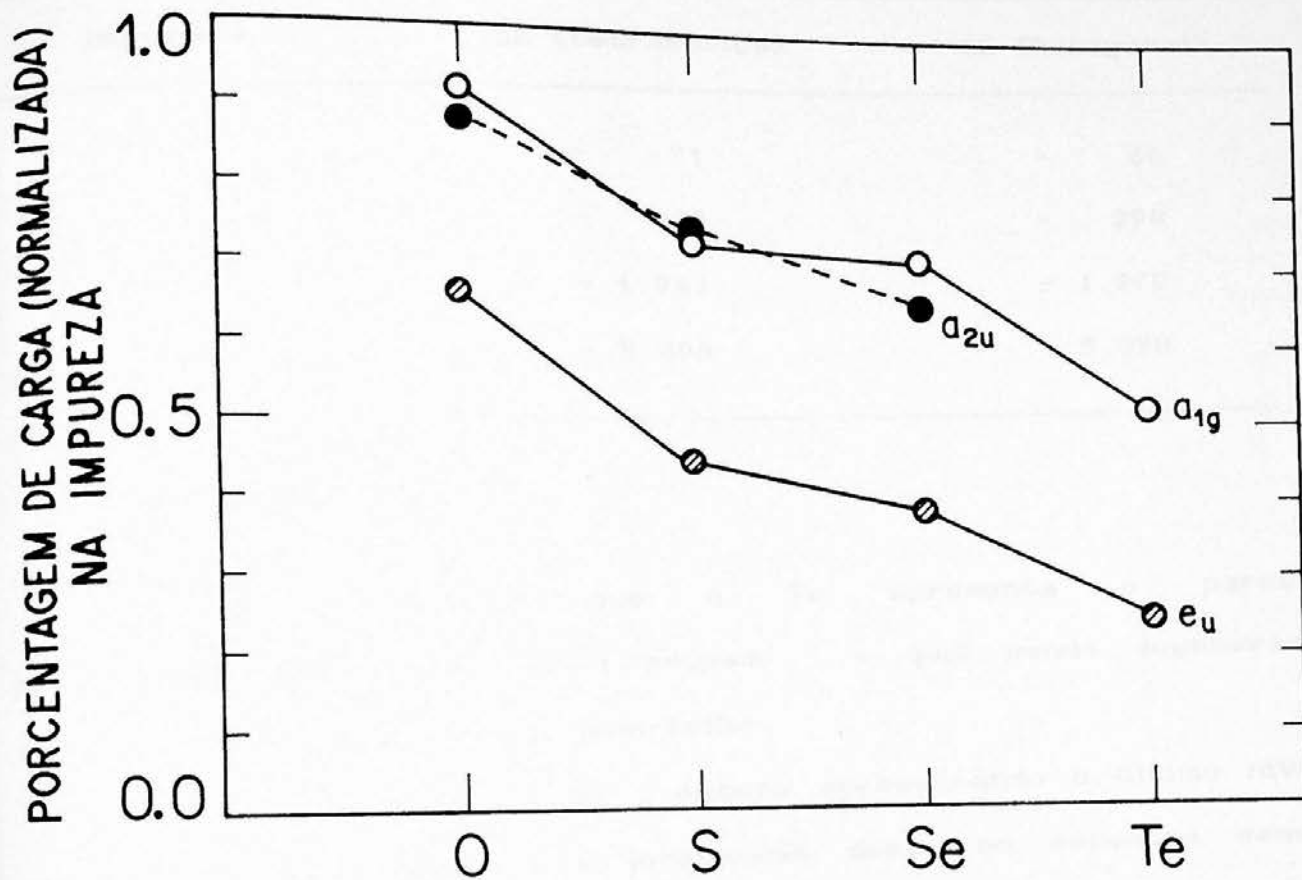


Figura IV.7 - Concentração de carga, normalizada à um elétron, nos orbitais ressonantes de defeito das impurezas calcogêneas no interstício hexagonal.

Tabela IV.18 - Diferença (ΔE), em eV, entre os valores de energia total dos aglomerados de defeito em relação aos correspondentes aglomerados perfeito para as impurezas calcogêneas intersticiais tetraédrica e hexagonal.

impureza	ΔE (tetraédrica)	ΔE (hexagonal)
O	- 71	- 66
S	- 306	- 298
Se	- 1.981	- 1.970
Te	- 5.096	- 5.078

Registra-se que o Te apresenta o parcial preenchimento do último nível ocupado, o qual sendo degenerado induz a ocorrência do efeito Jahn-Teller.

Já o S e o Se, embora apresentando o último nível ocupado não degenerado, a localização deste no espectro sendo próxima a um orbital vazio degenerado, permite especularmos sobre a possibilidade de uma distorção pseudo-Jahn-Teller alterar a estrutura demonstrada.

Salienta-se que o caráter delocalizado desses orbitais mais altos em energia é indicativo, como no caso do estudo dos isoeletrônicos no interstício hexagonal, da necessidade de um aglomerado composto de um maior número de átomos do que o

aqui empregado para o estudo das impurezas nessa configuração , não possibilitando portanto confiáveis conclusões.

IV.2.4. IONIZAÇÃO DOS CALCOGÊNEOS

O surgimento de um nível ocupado com dois elétrons no interior (ou nas proximidades para o caso do Te) da faixa proibida de energia nos espectros dos aglomerados de defeito dos calcogêneos inseridos substitucionalmente , cuja configuração (a menos do oxigênio) é indicada experimentalmente , nos dirigiu à simularmos a ionização dessas impurezas.

As duas transições observadas experimentalmente , associadas à estados diferentes de carga da impureza , as quais fornecem o caráter doador duplo para os calcogêneos S , Se e Te , foram simuladas procedendo-se , para cada um dos aglomerados de defeito desses elementos , a transferência de $1/2$ e $3/2$ elétrons para a esfera de Watson , consonante com a proposta de Slater para descrição desses estados de transição.

A transferência de $1/2$ elétron simula portanto a transição $(0/+)$ do estado de carga neutro para o estado uma vez ionizado positivamente enquanto que a transição $(+\\backslash++)$ deste último estado de carga para o duas vezes ionizado positivamente é simulado pela transferência de $3/2$ elétrons.

Adotando-se a sistemática proposta neste trabalho relatada no Capítulo 2 para a interpretação dos dados referentes a essa simulação, obtemos, para as três impurezas calcogêneas mencionadas, ambos os estados de transição posicionados no interior da faixa proibida de energia, compatível com o caráter doador duplo desses elementos.

Dessa forma as transições associadas ao S localizam-se em $E_V + 0,885$ eV e $E_V + 0,191$ eV, o Se apresenta esses níveis situados em $E_V + 0,925$ eV e $E_V + 0,245$ eV, finalmente para o Te os estados de transição surgem em $E_V + 1,088$ eV e $E_V + 0,408$ eV.

Esses valores no entanto, são relativos à estrutura de níveis do aglomerado $17Ge$ e uma vez que nosso cálculo não propicia a flexibilidade verificada em versões semi-empíricas, ou como no procedimento de saturação dos orbitais flutuantes por átomos de hidrogênio, cujas posições podem variar a ponto de reproduzir a faixa proibida de energia¹²⁰, resulta que nosso aglomerado simulador estipula para essa faixa uma largura bem superior (1,347 eV) à observada experimentalmente para o germânio (0,744 eV).

Esse aspecto torna incongruente a comparação quantitativa desses níveis de transição calculados com os dados oriundos da experiência.

No sentido de contornar esse problema posicionamos os níveis de transição, aqui obtidos, em uma faixa proibida de energia normalizada concernente ao seu valor experimental.

Adotando-se essa estratégia, as transições para o S

situam-se em $E_c - 0,254$ eV e $E_c - 0,636$ eV , no Se estas localizam-se em $E_c - 0,232$ eV e $E_c - 0,606$ eV , enquanto para o Te estes níveis apresentam-se em $E_c - 0,142$ eV e $E_c - 0,516$ eV.

Na Tabela IV.19 , inserimos os nossos resultados para essas transições , sem a normalização da faixa proibida e os correspondentes valores obtidos após efetuar esse procedimento , comparados aos dados experimentais mais recentes verificados por Grimmeiss¹¹⁰.

Tabela IV.19 - Valores (em meV) calculados para as transições (0/+) e (+/++) dos calcogêneos S , Se e Te em Ge , relacionadas ao mínimo da faixa de condução , sem (a) e com (b) a normalização da faixa proibida , comparados aos valores experimentais.

impureza	transição	(a)	(b)	experiência ^(c)
S	(0/+)	462	254	280
	(+/++)	1156	636	590
Se	(0/+)	422	232	268
	(+/++)	1102	606	512
Te	(0/+)	259	142	93
	(+/++)	939	516	332

c) referência 110.

Transcrevemos da referência 110 a Figura VI.8 , na qual relaciona-se os valores experimentais publicados para as transições dos calcogêneos , tendo sido acrescentada em sua última

coluna os resultados obtidos através do EM-X α com a normalização da faixa proibida.

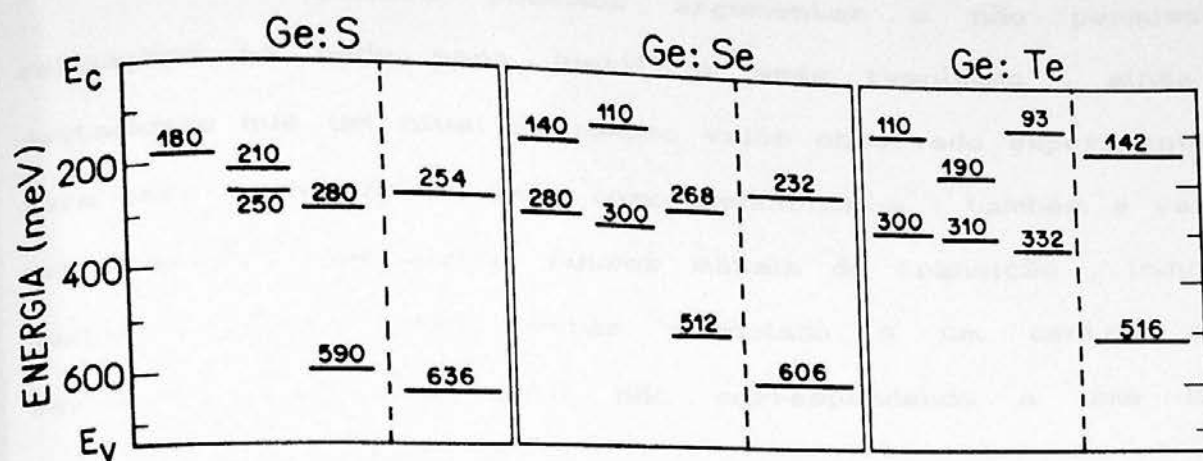


Figura IV.8 - Valores obtidos experimentalmente para as transições associadas aos calcogêneos em Ge, comparados aos nossos resultados expostos na última coluna.

Constata-se mediante observação dessa Figura a satisfatória concordância com os dados experimentais, especialmente aqueles obtidos por Grimmeiss.

As transições dectadas pioneiramente por esse autor na metade inferior da faixa proibida desses calcogêneos em Ge, para o qual exige-se o emprego de técnicas experimentais distintas que permitam rastrear toda essa região de energia e, portanto susceptível à questionamentos, estão sendo corroboradas pelos nossos resultados.

Ateste-se no entanto que obtivemos o nível associado à transição (+/++) para o Te na metade inferior da faixa proibida,

sendo portanto o resultado aparentemente mais discordante das observações experimentais.

Embora podemos argumentar a não permissão de relaxações na rede para justificar esse resultado , ainda assim destacamos que um nível de mesmo valor observado experimentalmente para essa transição no Te , como mencionamos , também é verificado por Pearton¹⁰⁷ em alguns outros metais de transição , induzindo à suspeitas desse nível estar associado à um centro complexo envolvendo Te , portanto não correspondendo à uma impureza substitucional isolada.

Finalmente salientamos que os nossos resultados para os calcogêneos em Ge , assim como algumas estimativas (aqui não reportadas) procedidas para os metais de transição nesse material ou ainda calcogêneos em Si , quando comparados aos resultados experimentais , confirmam e sedimentam nossa proposta para a interpretação da ionização no EM-Xa.

CONCLUSÕES

Os resultados do nosso estudo de impurezas isoeletrônicas e calcogêneas em germânio, efetuados através do EM-X α , apontam para as primeiras a configuração substitucional como sendo a que permite maior estabilidade do sistema, sugerindo portanto, concordantemente com as evidências experimentais, essa posição como preferencial para tais elementos nesse semiconductor.

Um dos aspectos cuja consonância com as detecções experimentais subsidia essa afirmação, é a constatação da ausência, nos espectros de energia autoconsistentes obtidos, de níveis ativos associados à esses centros, caracterizando-as como impurezas neutras.

A análise das estruturas de níveis acopladas à distribuição de carga verificada para os isoeletrônicos na configuração substitucional patenteia a reconstrução por parte da impureza dos orbitais híbridos sp^3 oriundos da criação de uma vacância na rede.

Os cálculos para essas impurezas nas configurações intersticiais, apesar de evidenciarem a instabilidade de tais sistemas, indicam a simetria tetraédrica como mais estável que a simetria hexagonal.

Em relação as impurezas calcogêneas S, Se e Te os

nosso resultados corroboram os aspectos verificados na experiência , concernentes à localização substitucional em simetria T_d e ao caracter doador duplo dessas impurezas , observando-se nos respectivos espectros obtidos para essa configuração a existência de um nível duplamente ocupado geralmente no interior da faixa proibida .

A simulação da ionização desse nível apoiada em uma interpretação pioneira aqui proposta permite a obtenção dos dois níveis de transição observados experimentalmente , associados à cada um desses centros , com satisfatório grau de concordância.

Ficou denotada também a instabilidade do sistema quando as impurezas calcogêneas são simuladas em posições intersticiais , sendo aparentemente mais instável no interstício hexagonal que no tetraédrico.

O oxigênio , também estudado nessas configurações , mostra nitidamente seu comportamento diferenciado dos demais calcogêneos , não observando-se no caso substitucional tendência à hibridizações tipo sp^3 com a rede .

REFERÊNCIAS

- 1 - S. T. PANTELIDES - Rev. Mod. Phys. 50 , 797 (1978).
- 2 - M. LANNOO e J. BOURGOIN
 - a) "Point Defects in Semicondutores I" , Springer-Verlag Berlin Heidelberg , Nova York (1981).
 - b) "Point Defects in Semicondutores II" , Springer-Verlag Berlin Heidelberg , Nova York (1983).
- 3 - W. JANTSCH , K. WUNSTEL , O. KUMAGAI e P. VOGL - Phys. Rev. B 25 , 5515 (1982).
- 4 - D. V. LANG - J. Appl. Phys. 45 , 3023 (1974).
- 5 - J. W. CHEN e A. G. MILNES - Ann. Rev. Mat. Sci. 10 , 157 (1980)
- 6 - G. W. LUDWIG , H. H. WOODBURY e R. O. CARLSON - J. Phys. Chem. Solids 8 , 490 (1959).
- 7 - J. W. CORBETT , R. L. KLEINHENZ e Y. ZHI-PU - Lectures Notes in Physics 175 , 11 (1983).
- 8 - G. D. WATKINS - "Proceedings of the 2nd Brazilian School on Semiconductors" 1 , 3 (1985).
- 9 - E. G. SIEVERTS , S. H. MULLER e C. A. J. AMMERLAAN - Phys. Rev. B 18 , 6834 (1978).
- 10 - W. KOHN e J. M. LUTTINGER - Phys. Rev. 98 , 915 (1955).
- 11 - W. KOHN - Phys. Rev. 105 , 509 (1957).
- 12 - A. BALDERESCHI e N. O. LIPARI - Phys. Rev. B 8 , 2697 (1973).
- 13 - N. O. LIPARI e A. BALDERESCHI - Solid State Commun. 25 , 665 (1978)

- 14 - S. T. PANTELIDES , N. O. LIPARI e J. BERNHOLC - Solid State Commun. 33 , 1045 (1980).
- 15 - G. F. KOSTER e J. C. SLATER - Phys. Rev. 95 , 1167 (1954).
- 16 - M. JAROS e S. BRAND - Phys. Rev. B 14 , 4494 (1976).
- 17 - H. P. HJALMARSON , P. VOGL , D. J. WOLFORD - Phys. Rev. Lett. 44 , 810 (1980).
- 18 - O. F. SANKEY e J. D. DOW - Phys. Rev. B 27 , 7641 (1983).
- 19 - J. BERNHOLC e S. T. PANTELIDES - Phys. Rev. B 18 , 1780 (1978).
- 20 - M. SCHEFFLER , J. BERNHOLC , N. O. LIPARI e S. T. PANTELIDES - Phys. Rev. B , 29 , 3269 (1984).
- 21 - C. G. VAN DE WALLE , P. J. H. DENTENEER , Y. BAR-YAM e S. T. PANTELIDES - Inst. Phys. Conf. Ser. 95 , 405 (1989).
- 22 - C. G. VAN DE WALLE , Y. BAR-YAM e S. T. PANTELIDES - Phys. Rev. Lett. 60 , 2761 (1988).
- 23 - G. A. BARAFF e M. SCHLUTER
 a) Phys. Rev. B 19 , 4965 (1979).
 b) Phys. Rev. Lett. 55 , 2340 (1985).
 c) Phys. Rev. B 35 , 6154 (1987).
- 24 - U. LINDEFELT e A. ZUNGER - Phys. Rev. B 30 , 1102 (1984).
- 25 - A. FAZZIO , M. J. CALDAS e A. ZUNGER - Phys. Rev. B 32 , 934 (1985).
- 26 - H. KATAYAMA-YOSHIDA e A. ZUNGER - Phys. Rev. B 33 , 2961 (1986).
- 27 - C. WEINERT e M. SCHEFFLER - Phys. Rev. Lett. 58 , 1456 (1987).
- 28 - K. J. CHANG e D. J. CHADI - Phys. Rev. Lett. 60 , 1422 (1988).
- 29 - F. BEELER e M. SCHEFFLER - Mat. Sci. Forum 38-41 , 257 (1989).
- 30 - P. J. KELLY - Mat. Sci. Forum 38-41 , 269 (1989).

- 31 - A. MAINWOOD - J. Phys. C 17 , 2513 (1984).
- 32 - H. W. L. ALVES , A. N. BORGES , J. L. A. ALVES , J. R. LEITE e A. DAL PINO JR. - Solid State Commun. 51 , 939 (1984).
- 33 - L. G. SNYDER , P. DEAK , R. WU e J. W. CORBETT - Inst. Phys. Conf. Ser. 95 , 221 (1989).
- 34 - S. CANUTO e A. FAZZIO , Phys. Rev. B 33 , 4432 (1986).
- 35 - M. J. CALDAS e A. FAZZIO - Mat. Sci. Forum 38-41 , 119 (1989).
- 36 - L. A. HEMSTREET - Phys. Rev. B 22 , 4590 (1980).
- 37 - G. G. de LEO , G. D. WATKINS e W. B. FOWLER
a) Phys. Rev. B 23 , 1851 (1981).
b) Phys. Rev. B 25 , 4972 (1982).
- 38 - G. G. de LEO , W. B. FOWLER e G. D. WATKINS
a) Phys. Rev. B 29 , 1819 (1984).
b) Phys. Rev. B 29 , 3193 (1984).
- 39 - P. K. KHOWASH , D. C. KHAN e V. A. SINGH - J. Phys. C 18 , 6177 (1985).
- 40 - A. FAZZIO , J. R. LEITE e M. L. de SIQUEIRA
a) J. Phys. C 12 , 513 (1979).
b) J. Phys. C 12 , 3469 (1979).
- 41 - M. J. CALDAS , J. R. LEITE e A. FAZZIO - Phys. Rev. B 25 , 2603 (1982).
- 42 - V. M. S. GOMES , L. V. C. ASSALI , J. R. LEITE , A. FAZZIO e M. J. CALDAS - Solid State Commun. 53 , 841 (1985).
- 43 - L. V. C. ASSALI e J. R. LEITE
a) Phys. Rev. Lett. 55 , 980 (1985).
b) Phys. Rev. B 36 , 1296 (1987).

- c) Mat. Sci. Forum 38-41 , 409 (1989).
- 44 - V. M. S. GOMES e J. R. LEITE
- a) Appl. Phys. Lett. 47 , 824 (1985).
- b) Mat. Sci. Forum 10-12 , 905 (1986).
- 45 - M. J. CALDAS , S. K. FIGUEIREDO e A. FAZZIO - Phys. Rev. B 33 , 7102 (1986).
- 46 - L. M. R. SCOLFARO , R. PINTANEL , V. M. S. GOMES , J. R. LEITE e A. S. CHAVES - Phys. Rev. B 34 , 7135 (1986).
- 47 - V. M. S. GOMES , R. PINTANEL , L. M. R. SCOLFARO , J. R. LEITE e E. A. MENEZES - Mat. Sci. Forum 38-41 , 827 (1989).
- 48 - L. M. R. SCOLFARO e A. FAZZIO - Phys. Rev. B 36 , 7542 (1987).
- 49 - J. R. LEITE , L. V. C. ASSALI e V. M. S. GOMES - Lecture Notes in Physics 301 , 75 (1988).
- 50 - L. V. ASSALI , V. M. S. GOMES , J. R. LEITE , H. CHACHAM e J. L. A. ALVES - Inst. Phys. Conf. Ser. 95 , 453 (1989).
- 51 - H. CHACHAM , J. L. A. ALVES e M. L. de SIQUEIRA - Mat. Sci. Forum 38-41 , 543 , (1989).
- 52 - K. H. JOHNSON
- a) J. Chem. Phys. 45 , 3085 (1966).
- b) Int. J. Quant. Chem. 51 , 361 (1967).
- c) Ann. Rev. Phys. Chem. 26 , 39 (1975).
- 53 - J. A. POPLÉ e D. L. BEVERIDGE - "Approximate Molecular Orbital Theory" , McGraw-Hill , New York (1970).
- 54 - M. J. S. DEWAR e W. THIEL - J. Amer. Chem. Soc. 99 , 4899 (1977).
- 55 - R. HOFFMANN - J. Chem. Phys. 39 , 1397 (1963).

- 56 - C. A. COULSON e M. J. KEARSLEY - Proc. Roy. Soc. 241 , A433 (1957).
- 57 - T. YAMAGUCHI - J. Phys. Soc. Japan 17 , 1359 (1962).
- 58 - G. T. SURRAT e W. A. GODDARD III - Phys. Rev. B 18 , 283 (1978).
- 59 - J. C. MALVIDO e J. L. WHITTEN - Phys. Rev. B 26, 4458 (1982).
- 60 - P. A. SCHULTZ e R. P. MESSMER - Phys. Rev. B 34 , 2532 (1986).
- 61 - P. BRIDDON e R. JONES - Inst. Phys. Conf. Ser. 95 , 459 (1989).
- 62 - U. LINDEFELT
- a) J. Phys. C 11 , 85 (1978).
- b) J. Phys. C 11 , 3651 (1978).
- 63 - D. VANDERBILT e J. D. JOANNOPOULOS - Phys. Rev. Lett. 49 , 823 (1982).
- 64 - G. PAPP , P. BOGUSLAWSKI e A. BALDERESCHI - Lecture Notes in Physics 301 , 157 (1988).
- 65 - L. G. FERREIRA e M. L. de SIQUEIRA - Phys. Rev. B 34 , 5315 (1986).
- 66 - A. J. FISHER - J. Phys. C 21 , 3229 (1988).
- 67 - P. K. KHOWASH e D. E. ELLIS - Phys. Rev. B 37 , 2973 (1988).
- 68 - J. C. SLATER - "Quantum Theory of Molecules and Solids" , Vol. 1 , McGraw-Hill , New York (1963).
- 69 - J. C. SLATER - "Quantum Theory of Molecules and Solids" , Vol. 4 , McGraw-Hill , New York (1974).
- 70 - J. C. SLATER - Phys. Rev. 81 , 385 (1951).
- 71 - P. HOHENBERG e W. KOHN - Phys. Rev. 136 . B864 (1964).
- 72 - J. KELLER e C. AMADOR - Lect. Notes in Phys. 187 , 269 (1983).

- 73 - D. M. CEPERLEY e B. J. ALDER - Phys. Rev. Lett. 45 , 566 (1980).
- 74 - R. GASPAR - Acta Phys. Acad. Sci. Hung. 3 , 263 (1954).
- 75 - W. KOHN e L. J. SHAM - Phys. Rev. 140 , A1133 (1965).
- 76 - K. SCHWARZ - Phys. Rev. B 5 , 2466 (1972).
- 77 - J. C. SLATER - J. Chem. Phys. 43 , S228 (1965).
- 78 - J. KORRINGA - Physica 13 , 392 (1947).
- 79 - W. KOHN e N. ROSTOKER - Phys. Rev. 94 , 1111 (1954).
- 80 - J. C. SLATER, e J. W. D. CONNOLLY - Int. J. Quant. Chem. S10 , 159 (1970).
- 81 - V.M.S. Gomes - Aplicação de uma Versão Generalizada do Método do Espalhamento Múltiplo ao H_2^+ - Dissertação de Mestrado , IFUSP , São Paulo (1982).
- 82 - G. ARFKEN - "Mathematical Methods of Physicists" , Academic Press (1970).
- 83 - T. F. LEE e T. C. MCGILL - J. Phys. C 6 , 3438 (1973).
- 84 - C. W. RODRIGUES - "Saturação da Superfície em Modelos de Aglomerados Para Defeitos em Sólidos Covalentes" - Dissertação de Mestrado , IFUSP , São Paulo (1989).
- 85 - R. E. WATSON - Phys. Rev. 111 , 1108 (1958).
- 86 - "LANDOLT-BÖRSTEIN - Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology" , Vol. 17A e 17B , Springer-Verlag , Berlim (1982).
- 87 - V. M. S. GOMES - "Impurezas de Oxigênio em Silício" , Tese de Doutorado , IFUSP , São Paulo (1985).
- 88 - K. SCHWARZ - Phys. Rev. B 5 , 2466 (1972).

- 89 - M. TINKHAM - "Group Theory and Quantum Mechanics" , McGraw - Hill , New York (1964).
- 90 - M. J. CALDAS - "Teoria de Níveis Profundos em Silício" , Tese de Doutorado , IFUSP , São Paulo (1981).
- 91 - H. W. L. ALVES - "Níveis Profundos de Impurezas em Diamante e Germânio" , Tese de Doutorado , IFUSP , São Paulo (1988).
- 92 - E. E. HALLER , W. L. HANSEN e F. S. GOULDING - Advances in Physics 30 , 93 (1981).
- 93 - B. JOÓS , E. E. HALLER e L. M. FALICOV - Phys. Rev. B 22 , 832 (1980).
- 94 - E. E. HALLER , B. JOÓS e L. M. FALICOV - Phys. Rev. B 21 , 4729 (1980).
- 95 - J. OLIVA e L. M. FALICOV - Phys. Rev. B 28 , 7366 (1983).
- 96 - S. J. PEARTON , J. M. CORBETT e T. S. SHI - Appl. Phys. A 43 , 153 (1987).
- 97 - E. E. HALLER e L. M. FALICOV - "Proceedings of 3rd Brazilian School of Semiconductor Physics" , pg. 132 (1987).
- 98 - J. M. FELDMAN e K. M. HERGENROTHER - J. Appl. Phys. 42 , 5563 (1971).
- 99 - S. J. PEARTON - Aust. J. Phys. 35 , 53 (1982).
- 100- C. KITTEL - "Introdução à Física do Estado Sólido" , Ed. Guanabara Dois , 5^a ed. (1978).
- 101- B. H. MAHAN - "Química : Um Curso Universitário" , Ed. Edgard Blucher Ltda , 2^a ed. (1975).
- 102- M. D. STRUGE - "The Jahn-Teller Effect in Solids" - Solid State Physics 20 , 91 (1967).

- 103- W. W. TYLER - J. Phys. Chem. Solids , 8 , 59 (1959).
- 104- S. J. PEARTON - Solid State Electronics , 25 , 499 , (1982).
- 105- C. T. SAH , W. W. CHEN , H. S. FU e J. W. WALKER - Appl. Phys. Lett. 20 , 193 (1972).
- 106- M. G. BUEHLER - Solid State Electron. 15 ,69 (1982).
- 107- S. J. PEARTON e A. J. TAVENDALE - J. Appl.Phys. , 54 , (1983).
- 108- H. G. GRIMMEISS , K. LARSSON e L. MONTELIUS - Solid State Communications , 54 , 863 , (1985).
- 109- E. JANZÉN , R. STEDMAN , G. GROSSMANN e H. G. GRIMMEISS - Phys. Rev. B , 29 , 1907 (1984).
- 110- H. G. GRIMMEISS , L. MONTELIUS e K. LARSSON - Phys.Rev.B 37 , 6916 , (1988).
- 111- K. LARSSON - J. Phys. E 20 , 1480 (1987).
- 112- L. M. R. SCOLFARO - "Doadores Calcogêneos em Silício" , Tese de Mestrado , IFUSP , São Paulo (1985).
- 113- B. PAJOT e P. CLAUWS - "Proceedings of the 18th Conference on the Physics of Semiconductors", pg. 911 (1987).
- 114- J. W. CORBETT , R. S. MCDONALD e G. D. WATKINS - J.Phys. Chem. Solids, 25 , 873 (1964).
- 115- P. CLAUWS , E. SIMOEN e J. VENNIK - "Proceedings of 13th International Conference of Defects in Semiconductors" (1984)
- 116- H. H. P. T. BEKMAN , T. GREGORKIEWICZ e C. A. J. AMMERLAAN - Phys. Rev. Lett. 61 , 227 (1988).
- 117- J. MICHEL , J. R. NIKLAS , J. M. SPAETH e C. WEINERT - Phys. Rev. Lett. 57 , 611 (1986).

- 118- C. S. FULLER e F. H. DOLEIDEN - J. Phys. Chem. Solids , 19 ,
251 (1961).
- 119- V. V. EMTSEV , L. A. GONCHAREV e T. N. DOSTKHODZHOEV - Soviet
Phys. Solid State 20 , 78 (1978).
- 120- L. M. R. SCOLFARO - "Impurezas Intersticiais de Metais de
Transição em GaAs" , Tese de Doutorado , IFUSP , São Paulo
(1988).