

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA



NEUTRALIZAÇÃO DOS NÍVEIS DE IMPUREZA DE Cu, Ag e Au

EM SILÍCIO POR HIDROGÊNIO

Percy J. Credidio Assali
Thierry
Joseanne G. A. Antonini

JOSEANNE G. A. ANTONINI

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

SBI-IFUSP



305M810T1573

SÃO PAULO

1989

537-622
A635n
M
e. A

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Antonini, Joseanne Gomes Angelo
Neutralização dos níveis de impureza de Cu, Ag e
Au em silício por hidrogênio. São Paulo, 1989.

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

Área de Concentração: Física do Estado Sólido
Orientador: Profa. Dra. Lucy Vitória Credidio
Assali

Unitermos: 1. Neutralização; 2. Passivação; 3. Silício; 4. Defeitos em semicondutores; 5. Cobre; 6. Prata; 7. Ouro; 8. Hidrogênio; 9. Aglomerado molecular; 10. Espaçamento múltiplo-Xα

USP/IF/SBI - 33/89

Aos meus pais e ao
Rodolfo, com amor.

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

Agradecço

À Profª Dra. Lucy Vitória Credidio Assali, pela orientação constante e amiga.

Ao Prof.Dr. José Roberto Leite, pelas valiosas discussões e sugestões no decorrer de todo o trabalho.

Ao Rodolfo, pelo apoio, incentivo e companhia nas horas de maior dificuldade.

A amiga Marilda, pelo auxílio computacional.

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

Ao CNPq, FAPESP e CAPES, pelo apoio financeiro

E um agradecimento especial aos meus pais, que me auxiliaram muito.

Obrigada.

I N D I C E

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
INTRODUÇÃO	1
I. MODELO DE AGLOMERADO - MÉTODO DO ESPALHAMENTO MÚLTIPLO-X _α	
I-1. Introdução	4
I-2. Métodos teóricos para tratamento de defeitos profundos.....	7
I-3. Método do Espalhamento Múltiplo-X _α	12
II. ESTRUTURA CRISTALINA DO SILÍCIO - AGLOMERADO PERFEITO	
II-1. Estrutura Eletrônica do Cristal de Silício - Teoria de Grupos	16
II-2. Simulação do Cristal de Silício: Aglomerado Perfeito	23
III. IMPUREZAS ISOLADAS - AGLOMERADO COM DEFEITO	
III-1. Introdução	30
III-2. Simulação do Defeito Pontual: Aglomerado com Defeito	31
III-3. Impurezas Substitucionais de Au, Ag e Cu em silício	33
III-4. Conclusão	49
IV. COMPLEXOS DE IMPUREZAS - NEUTRALIZAÇÃO DO CENTRO DE DEFEITO	
IV-1. Introdução	52
IV-2. Simulação dos Complexos de Impurezas: Aglomerado Complexo	56
IV-3. Estrutura Eletrônica de Complexos: Si:AuH ₄ , Si:AgH ₄ , e Si:CuH ₄	66
IV-4. Conclusão	97
CONCLUSÕES	100
REFERÊNCIAS	102

R E S U M O

Este trabalho consiste no estudo da neutralização de centros associados a níveis profundos em silício, através da introdução de hidrogênio atômico no sistema. Foi utilizado o modelo de aglomerado molecular com saturação dos orbitais de superfície pela esfera de Watson dentro do formalismo do método do Espalhamento Múltiplo- χ .

Estudamos inicialmente as impurezas isoladas substitucionais: Si:Au, Si:Ag e Si:Cu, com intuito de observarmos os efeitos causados pela introdução dos hidrogênios atômicos. Os complexos estudados envolvem quatro átomos de hidrogênio situados nos primeiros interstícios tetraédricos ao centro (Si:AuH₄, Si:AgH₄ e Si:CuH₄). Para investigar a passivação, fizemos cálculos autoconsistentes para várias configurações atômicas. Em cada configuração os 4 átomos de hidrogênio foram deslocados simetricamente em torno da impureza substitucional.

Para cada nova configuração, os sistemas foram também estudados nos estados de carga negativo e positivo, que representamos por (Si:XH₄)⁻ e (Si:XH₄)⁺.

O modelo microscópico proposto mostrou-se apropriado para explicar os mecanismos da neutralização de defeitos profundos em semicondutores.

A B S T R A C T

In this work we study the neutralization of deep level impurities in silicon by introducing atomic hydrogen in the system. The calculations were carried out by using the Multiple Scattering-X α theory within the framework of the Watson-sphere-terminated molecular cluster model.

We studied the substitutional isolated impurities: Si:Au, Si:Ag and Si:Cu in order to investigate the effects of the incorporation of atomic hydrogen. The clusters comprise 16 silicon atoms at the regular lattice sites and 4 hydrogen atoms, at the tetrahedral interstitial sites which surrounds the impurity placed at the center of the cluster (Si:AuH₄, Si:AgH₄ and Si:CuH₄).

In order to investigate the passivation we carry out self-consistent calculations for various atomic configurations. In each configuration the four hydrogen atoms were displaced symmetrically (T_d) around the substitutional impurities.

The systems were analysed in negative and positive charge states.

This microscopic model was suitable in explaining the neutralization mechanism of deep level induced by a substitutional impurities in semiconductors.

I N T R O D U Ç Ã O

O estudo de defeitos e impurezas relacionados com hidrogênio em semicondutores tem despertado grande interesse devido, principalmente, à sua aplicação tecnológica em dispositivos eletrônicos baseados em materiais cristalinos, policristalinos ou amorfos. A presença de hidrogênio atômico em materiais semicondutores produz efeitos relevantes e de natureza diversa. Sua presença em amostras de silício ou germânio de alto grau de pureza não tem sido detectada por qualquer técnica experimental usualmente empregada para estudar centros profundos em semicondutores. A ausência de algum espectro de ressonância paramagnética eletrônica (EPR), por exemplo, contribui para que pouco se saiba a respeito da natureza microscópica deste centro.

A introdução do hidrogênio atômico em materiais amorfos melhora sensivelmente a eficiência de células solares. Isto se deve, provavelmente, ao fato do hidrogênio saturar os orbitais flutuantes do semicondutor.

A presença de hidrogênio atômico em semicondutores policristalinos e filmes finos também melhora as características elétricas desses materiais. Além disso, ele tem sido diretamente correlacionado com a inatividade elétrica de deslocações, interfaces e outros tipos de defeitos em semicondutores.

Mais recentemente, o fato do hidrogênio "passivar" ou neutralizar defeitos pontuais em semicondutores tem atraído muito a atenção dos pesquisadores. Por exemplo,

o efeito da passivação de aceitadores e doadores rasos em silício, por hidrogênio, é bem conhecido.

Quando hidrogênio atômico é introduzido em uma amostra de germânio dopada com carbono ou silício, que são centros neutros, eles tornam-se elétricamente ativos como aceitadores rasos.

O objetivo de produzir-se dispositivos eletrônicos mais eficientes e duradouros pode ser atingido quando a hidrogenação do semicondutor resulta na passivação dos níveis profundos presentes no material.

Neste trabalho nos concentramos no estudo da estrutura microscópica de complexos formados por defeitos profundos e hidrogênios atômicos em silício, calculando a estrutura eletrônica de complexos formados por uma impureza substitucional (Cu, Ag ou Au) e quatro átomos de hidrogênio intersticiais. Utilizamos para isso o modelo do aglomerado molecular com saturação dos orbitais flutuantes da superfície através da esfera de Watson, dentro do formalismo do método do espalhamento múltiplo- χ . Assim, a descrição localizada para a estrutura eletrônica é utilizada, onde os orbitais são definidos por autofunções da hamiltoniana de um elétron, para um aglomerado finito de átomos, cujo ambiente cristalino é simulado. Os orbitais são simetrizados de acordo com a simetria pontual do aglomerado. Este modelo é autoconsistente e de primeiros princípios, e é descrito no Capítulo I.

No Capítulo II, apresentamos os resultados da simulação da estrutura eletrônica do cristal perfeito de silício.

No Capítulo III, apresentamos os resultados da simulação da estrutura eletrônica da monovacância ideal em silício (Si:V) e das impurezas simples substitucionais de Cu, Ag e Au em silício (sistemas Si:Cu_x, Si:Ag_x e Si:Au_x).

O Capítulo IV é dedicado ao estudo da neutralização da atividade eletrônica das impurezas de Cu, Ag e Au em silício por hidrogênio atômico dentro do modelo microscópico proposto (sistemas Si:Au_x4H_i, Si:Ag_x4H_i e Si:Cu_x4H_i).

CAPÍTULO I

MODELO DE AGLOMERADO MOLECULAR - MÉTODO DO ESPALHAMENTO

MÚLTIPLO-X α

I.1 - INTRODUÇÃO :

A presença de defeitos pontuais, na rede cristalina, causa a perda da simetria translacional e provoca, geralmente, o aparecimento de níveis de energia, dentro da faixa proibida do cristal, que podem ser de dois tipos: níveis rasos ou níveis profundos.

Níveis Rasos :

São gerados por impurezas semelhantes ao átomo hospedeiro e pertencem às colunas adjacentes à coluna do hospedeiro na tabela periódica. Por exemplo, para os semicondutores homopolares da coluna IV da tabela periódica (Si, Ge, etc...), as impurezas aceitadoras rasas pertencem à coluna III (B, Al, Ga, etc...) e as impurezas doadoras rasas, à coluna V (P, As, etc...). O átomo de Li é uma exceção, ele é doador raso mas não pertence à nenhuma das duas colunas adjacentes à coluna IV dos semicondutores elementares.

As impurezas rasas caracterizam-se por: funções de onda bastante delocalizadas, raios que se estendem a distâncias da ordem de 50 Å do sítio defeituoso, um potencial coulombiano de longo alcance e níveis de energia suficientemente próximos dos extremos das bandas (cerca de alguns meV) para alterar a concentração de portadores de corrente à temperatura ambiente e, consequentemente, a condutividade do material.

terial semicondutor. Esta condutividade pode ser controlada através da mudança da concentração das impurezas rasas no cristal. Um aumento na concentração de impurezas rasas gera um aumento na condutividade elétrica do semicondutor.

Para semicondutores do tipo-p, os portadores de corrente são os buracos e os níveis aceitadores rasos ficam próximos do topo da faixa de valência. Para os semicondutores do tipo-n, os portadores de corrente são elétrons e os níveis doadores rasos ficam próximos do fundo da faixa de condução. A seguir, apresentamos esquemas dos dois tipos de semicondutores:

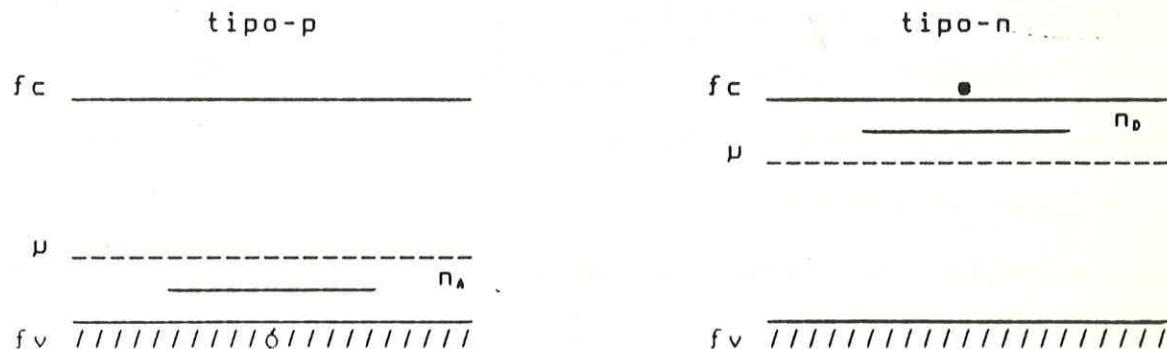


Fig.1 - Esquemas da estrutura de faixas e níveis de energia de impurezas em semicondutores do tipo-p e do tipo-n.

Na Fig.1, f_c representa o fundo da faixa de condução, f_v o topo da faixa de valência, μ o potencial químico e n_a, n_d são, respectivamente, o nível aceitador e o nível doador.

As impurezas rasas são mais fáceis de serem tratadas teoricamente porque provocam fracas alterações na estrutura de faixas do semicondutor, devido essencialmente à

sua semelhança com o átomo hospedeiro. A teoria que descreve as propriedades eletrônicas dos semicondutores dopados com impurezas rasas é a teoria que foi desenvolvida por Kohn e Luttinger¹¹ - Teoria da Massa Efetiva. O modelo considera as impurezas rasas como substitucionais e de tamanho similar ao dos átomos hospedeiros. A impureza se ioniza e polariza o semicondutor. O modelo trata essa ionização como um problema hidrogênico, em um meio de constante dielétrica grande ($\epsilon \approx 10$) e os portadores de carga com uma pequena massa efetiva ($m^* = 10^{-2} m_e$).

Níveis Profundos:

São gerados por defeitos pontuais, impurezas substitucionais e intersticiais e complexos formados pela combinação de impurezas e/ou defeitos. Esses defeitos podem ser obtidos por processos tais como implantação de íons, irradiação com partículas altamente energéticas, difusão de impurezas, tratamento térmico, etc.

Ao contrário das impurezas rasas, as impurezas profundas possuem uma função de onda bem localizada na região do defeito, um potencial forte e de curto alcance e níveis de energia afastados ($\approx eV$) das extremidades das bandas. A impureza profunda pode ser aceitadora ou doadora, isto é, pode capturar elétrons ou buracos, respectivamente.

A Teoria da Massa Efetiva não serve para descrever os níveis profundos por não ser possível a aproximação de carga pontual, válida apenas a grandes distâncias do centro de impureza. E como sabemos, este não é o caso da par-

tícula armadilhada pelo centro profundo, pois ela fica nas proximidades do defeito devido ao forte potencial de curto alcance, consequentemente, um tratamento da impureza profunda com tal aproximação é inadequado.

As impurezas profundas atuam como armadilhas ou centros de recombinação de pares elétron-buraco e controlam o tempo de vida dos portadores de corrente em dispositivos eletrônicos.

O estudo de impurezas profundas em semicondutores é de grande interesse na produção de circuitos integrados, células solares e outros componentes eletrônicos.

Essas impurezas devem ser evitadas nos chamados dispositivos de tempo de vida longo, tais como fotocélulas solares e junções laser. Mas, nos dispositivos de tempo de vida curto, tais como as fotocélulas que funcionam como interruptores de chaveamento rápidos, elas devem ser criteriosamente incorporadas.

I.2 - MÉTODOS TEÓRICOS PARA TRATAMENTO DE DEFEITOS PROFUNDOS

Existem alguns métodos teóricos para descrever defeitos profundos em semicondutores e podemos classificá-los em dois grupos:

1º) MÉTODOS BASEADOS EM CALCULOS DE ESTRUTURA DE FAIXAS :-
Esses métodos, em geral, tratam o potencial devido ao defeito como uma perturbação localizada do potencial periódico cristalino. Neste caso é necessário o conhecimento prévio da estrutura eletrônica do cristal perfeito. Estes métodos uti-

lizam, geralmente, a função de Green para obter a estrutura de faixas do cristal. A primeira derivação formal deste tipo de método é devida a Koster e Slater²². A versão autoconsistente e de primeiros princípios utilizada juntamente com o formalismo da densidade local, apesar de fornecer bons resultados quantitativos, apresenta uma complexidade computacional muito grande sendo aplicável, até o momento, apenas à sistemas simples²³⁻²⁵. Por outro lado, versões semiempíricas, usadas geralmente na forma parametrizada, apesar de serem relativamente mais simples, possuem a limitação do cálculo não ser exato²⁶⁻²⁷.

2º) MÉTODOS QUE UTILIZAM O MODELO DE AGLOMERADO MOLECULAR :-

Baseiam-se no curto alcance do potencial e no caráter localizado da função de onda de defeito. O defeito profundo interage efetivamente apenas com uma pequena porção do cristal e, assim, podemos simular o ambiente cristalino adicionando sucessivas camadas de átomos hospedeiros em torno do defeito. Esse aglomerado de átomos é tratado como se fosse uma grande molécula através de métodos de cálculos de estrutura molecular. Estes métodos podem ser divididos em duas categorias:

a) Métodos Semiempíricos: THE²⁸ (Teoria de Hückel Estendida), CNDO²⁹ ("Complete Neglect Differential Overlap"), MNDO^{30,31} ("Modified Neglect of Diatomic Overlap"), são métodos LCAO ("Linear Combination of Atomic Orbitals"), fortemente parametrizados. O método mais utilizado é o THE, empregado geralmente em sua versão não autoconsistente e tem sido aplicado

no estudo de defeitos isolados e pequenos complexos em semicondutores [11-12]. Entretanto, esse método mostrou ser inadequado para descrever efeitos de relaxação de carga ou distorções em torno do defeito, que são efeitos relevantes quando se trata de centros profundos.

Os métodos CNDO e MNDO são autoconsistentes mas, devido à natureza empírica de suas aproximações, seus resultados não são totalmente confiáveis.

b) Métodos de Primeiros Princípios: Um exemplo desse tipo de método é o EM-X α [13-14] (Método do Espalhamento Múltiplo-X α). É um método autoconsistente com aproximação de densidade local X α [15] para o termo de "exchange".

O EM-X α vem sendo aplicado com bastante sucesso na descrição de defeitos profundos em semicondutores [16-17]. Esse método, juntamente com o modelo de aglomerado, considera a transferência de carga entre a impureza e o cristal e efeitos de relaxação de carga, que não podem ser desprezados numa descrição mais realista do sistema.

Modelo de Aglomerado Molecular:

O modelo de aglomerado molecular é usado no estudo de defeitos profundos em semicondutores. De acordo com o modelo, começamos selecionando uma pequena parte do cristal, construindo um aglomerado finito de átomos. Para descrever as propriedades eletrônicas de um defeito pontual, iniciamos essa construção a partir do defeito, acrescentando ao seu redor um número selecionado de átomos hospedeiros.

As propriedades eletrônicas, associadas ao defeito pontual no cristal, são determinadas através da comparação entre os resultados obtidos para o aglomerado perfeito (sem o defeito) e os obtidos para o aglomerado com defeito correspondente.

O sucesso do modelo de aglomerado na determinação das propriedades eletrônicas depende de alguns aspectos importantes que merecem atenção especial:

1º) TAMANHO DO AGLOMERADO: Em princípio, um número maior de átomos descreveria melhor o cristal, entretanto existe um compromisso entre este número, o aumento no grau da complexidade computacional e a descrição realista do material.

2º) POSICIONAMENTO DOS NÍVEIS DE DEFEITO EM RELAÇÃO AOS EXTREMOS DAS BANDAS: Isso é possível construindo-se inicialmente um aglomerado só de átomos hospedeiros que simule o cristal perfeito. É feita a identificação dos orbitais que pertencem à banda de valência e à banda de condução, para com isso delimitar a faixa proibida. Os níveis associados ao defeito são localizados a partir da comparação das estruturas eletrônicas dos aglomerados perfeito e com defeito.

3º) CONDIÇÕES DE CONTORNO PARA OS ORBITAIS DE SUPERFÍCIE: Um sério problema que se tem, quando se constrói um aglomerado de átomos, é impor condições de contorno apropriadas aos "orbitais flutuantes", situados na superfície do aglomerado, para que haja a simulação do resto do cristal. Esses orbitais flutuantes correspondem a estados eletrônicos não

encontrados no cristal real e influem negativamente nos resultados. Dentre os procedimentos comumente adotados para reduzir estes efeitos, podemos citar os seguintes:

- (i) SATURAÇÃO POR ATOMOS DE HIDROGÊNIO¹⁴⁻²¹: Consiste em completar as ligações dos átomos da superfície do aglomerado com átomos de hidrogênio. Assim, a última camada do aglomerado seria formada por átomos de hidrogênios ao invés de átomos hospedeiros.
- (ii) IMPOSIÇÃO DE CONDIÇÕES PERIODICAS DE CONTORNO²²: O aglomerado, constituído de átomos hospedeiros e de impureza, é tratado como se fosse uma grande célula unitária ("Large Unit Cell Approach"). A estrutura eletrônica é obtida pelos cálculos de faixas convencionais. Entretanto, a interação inter-defeitos provoca grande dispersão nos cálculos dos níveis de energia, mesmo quando são utilizadas células unitárias contendo um número elevado de átomos. Recentemente, alguns sistemas complexos têm sido estudados com esse tipo de formalismo²³⁻²⁹.
- (iii) SATURAÇÃO ATRAVÉS DA ESFERA DE WATSON²⁰: este procedimento foi proposto por Fazzio, Leite e De Siqueira²² e consiste em transferir os elétrons dos orbitais flutuantes da superfície do aglomerado para uma esfera, denominada esfera de Watson²²⁻²⁷, que envolve todo o aglomerado.

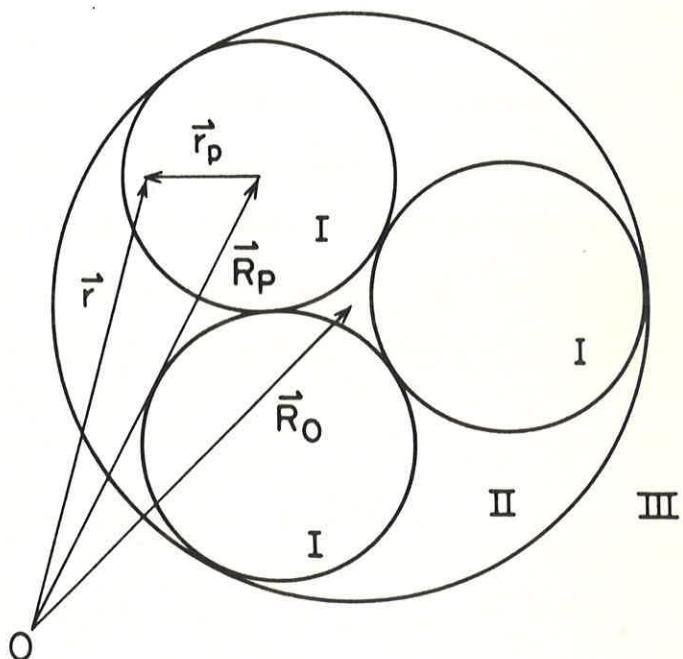
Neste trabalho adotaremos o modelo de aglomerado com saturação dos orbitais flutuantes através da esfera de Watson dentro do formalismo do método do espalhamento múltiplo-Xα.

I.3 - MÉTODO DO ESPALHAMENTO MÚLTIPLA-X_α :

O método de Espalhamento Múltiplo-X_α (EM-X_α) é usado no cálculo da estrutura eletrônica de sistemas moleculares ou aglomerados atômicos. Foi desenvolvido por Johnson e colaboradores^[13,14] na segunda metade da década de 60. Ele é uma extensão do formalismo KKR (Korringa, Kohn e Rostoker)^[41,42]. Baseia-se na sugestão de Slater^[43] de estender os métodos utilizados nos cálculos de faixas para o problema de sistemas poliatômicos.

O EM-X_α assume que o espaço molecular é dividido em três regiões distintas, como no esquema abaixo:

Fig.2 - Divisão do espaço molecular no EM-X_α.



REGIÃO I (ou atômica) - é constituída pelo interior das esferas centradas em cada um dos átomos, não podendo haver superposição entre elas.

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

REGIÃO II (ou interatômica) - é o espaço compreendido entre as regiões I e III.

Os potenciais nas regiões I e III são feitos esfericamente simétricos em torno de seus centros. Na região II ele é suposto constante e igual à média volumétrica do potencial no volume dessa região.

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

O potencial inicial é construído superpondo-se as contribuições de cada potencial atômico autoconsistente previamente obtido através do programa de Herman-Skillman⁽⁴⁾. Assim, as médias para as regiões I, II e III, serão dadas pelas seguintes integrais :

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

onde $\vec{r}_p = \vec{r} - \vec{R}_p$ e $\vec{r}_o = \vec{r} - \vec{R}_o$. Como mostra a Fig.2, cada átomo do

sistema molecular é indicado pelo índice $p = 1, 2, \dots, N$ sendo que b_p é o raio da p -ésima esfera e R_p a posição do centro desse mesmo esfera. Reserva-se o índice $p = 0$ para a esfera externa. E o volume da região interatômica é dado por:

$$\Omega_I = \frac{4\pi}{3} \left[b_0^3 - \sum_{p=1}^N b_p^3 \right]$$

O processo computacional, para a resolução das equações EM-X α é constituído de diversas etapas. A geração dos dados de entrada é feita através de três programas auxiliares: SHS ("Short Herman-Skillman"), MOLEPOT e HARMONY.

O programa SHS⁽¹⁴⁾ resolve autoconsistentemente as equações de Hartree-Fock, com proximação X α para o potencial de "exchange"⁽¹⁵⁾. Ele fornece a densidade de carga em função da distância, para cada átomo distinto pertencente ao aglomerado.

O programa MOLEPOT constrói o potencial inicial, a partir das posições de cada esfera atômica, superpondo as densidades de carga e gerando um potencial molecular esféricamente simétrico em torno de cada centro, inclusive para a região extramolecular. O termo coulombiano é obtido resolvendo-se a equação de Poisson e o termo de troca ("exchange") pela aproximação X α ⁽¹⁵⁾.

O programa HARMONY considera a simetria do grupo pontual do aglomerado molecular, utilizando para isso o operador de projeção. Esse operador efetua combinações lineares de harmônicas esféricas reais que se transformam de acordo com as representações irreduutíveis do grupo.

Com essas informações, podemos resolver auto-consistentemente as equações do EM-Xα, a partir da resolução, por integração numérica, da equação radial de Schrödinger :

$$\left[\frac{1}{r_p} \cdot \frac{d^2}{dr_p^2} (r_p) - \frac{(l(l+1)}{r_p} - V(r_p) + E \right] \cdot u'_i(r_p, E) = 0$$

onde $\{u'_i(r_p, E)\}$ são funções radiais. Essas funções são substituídas em uma equação secular. Para cada E_i , que anula o determinante, são obtidas autofunções Ψ , normalizadas.

Um novo potencial $V(\vec{r})$ é construído através da equação de Poisson e é utilizada a seguinte aproximação local para o potencial de "exchange":

$$V_{X_\alpha}(\vec{r}) = -6\alpha \cdot \left[\frac{3}{8\pi} \cdot \sum_i n_i \cdot \Psi_i^*(\vec{r}) \cdot \Psi_i(\vec{r}) \right]^{1/3}$$

onde os n_i são os números de ocupação e o parâmetro α é aquele calculado por Schwarz¹⁵³. Uma média ponderada desse novo potencial com o antigo serve como entrada para a próxima iteração. Esse processo é repetido até que a autoconsistência seja atingida, dentro de um critério de convergência pré-estabelecido.

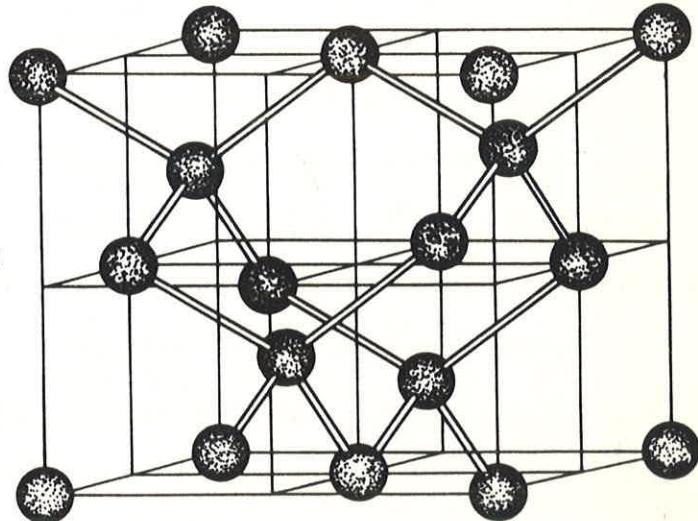
CAPÍTULO II

ESTRUTURA CRISTALINA DO SILÍCIO - AGLOMERADO PERFEITO

II.1 - ESTRUTURA ELETRÔNICA DO CRISTAL DE SILÍCIO - TEORIA DE GRUPOS :

Devido ao grande interesse tecnológico, o material semicondutor de silício tem recebido uma enorme atenção, tanto na área teórica quanto na experimental. O silício possui a estrutura cristalina do diamante e, consequentemente, seu grupo de simetria é o O_h . Esta estrutura está ilustrada na Fig.3.

Fig.3- Estrutura Cristalina
do Silício.



O valor experimental do parâmetro de rede "a" é igual a $5.431 \text{ \AA}^{(43)}$ e a largura da faixa proibida de transição indireta é igual a $1.12 \text{ eV}^{(44,45)}$.

Em um aglomerado molecular, perde-se as informações obtidas através da simetria translacional do cristal mas, por outro lado, podemos explorar sua simetria pontual através do grupo de rotação. A escolha da simetria do aglomerado é feita de acordo com o tipo de defeito a ser estudado. Se

estamos interessados, por exemplo, na obtenção da estrutura eletrônica de impurezas substitucionais isoladas em silício, devemos centrar o sistema em um sítio atômico, o que resulta no grupo pontual T_d .

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

Nos compostos cujas ligações são covalentes, os orbitais de valência são delocalizados pois, neste tipo de ligação, os elétrons compartilhados ficam em orbitais centrados entre átomos. Um exemplo típico é o da hibridização sp^3 , onde os orbitais de valência são formados por orbitais atômicos hibridizados. Há um orbital de valência entre cada par de átomos vizinhos. No caso da hibridização sp^3 , ao invés de considerarmos orbitais "s" para $l=0$ e " p_x , p_y e p_z " para $l=1$, consideramos suas combinações lineares, da seguinte forma :

$$\Psi_{111} = \frac{1}{2}s + \frac{1}{2}(p_x + p_y + p_z) = \Psi_1$$

$$\Psi_{111} = \frac{1}{2}s + \frac{1}{2}(-p_x - p_y + p_z) = \Psi_2$$

$$\Psi_{111} = \frac{1}{2}s + \frac{1}{2}(-p_x + p_y - p_z) = \Psi_3$$

$$\Psi_{111} = \frac{1}{2}s + \frac{1}{2}(p_x - p_y - p_z) = \Psi_4$$

As direções (111) , $(\bar{1}\bar{1}1)$, $(\bar{1}1\bar{1})$ e $(1\bar{1}\bar{1})$ coincidem com os vértices de um tetraedro e, portanto, as 4 funções escritas anteriormente formam uma base para uma representação do grupo pontual T_d .

O silício possui a estrutura cristalina do diamante, que é formada por duas redes fcc (cúbica de face centradas) deslocadas de $1/4$ da distância da diagonal do cubo. Cada átomo de Si se liga a outros 4 átomos também de Si através de ligações tetraédricas.

Consideremos um aglomerado de 17 átomos de Si em simetria tetraédrica como mostra a Fig.4 :

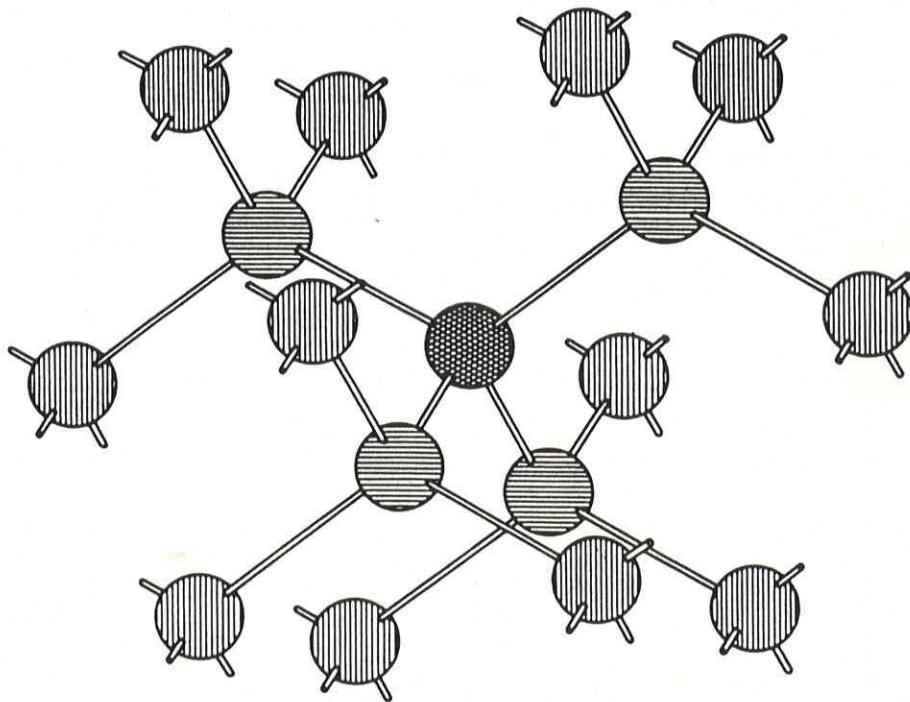


Fig.4-Aglomerado de 17 átomos em simetria T_d . As diferentes hachuras indicam as várias camadas de equivalência.

Seja "a" o parâmetro da rede, a posição dos átomos no aglomerado será dada por:

- Átomo Central de Si :

$$(0,0,0).$$

- 4 átomos de Si (1º vizinhos):

$$\frac{a}{4} (1,1,1); \quad \frac{a}{4} (-1,-1,1); \quad \frac{a}{4} (1,-1,-1); \quad \frac{a}{4} (-1,1,-1).$$

- 12 átomos de Si (2º vizinhos):

$$\frac{a}{2} (1,1,0); \quad \frac{a}{2} (1,-1,0); \quad \frac{a}{2} (-1,1,0); \quad \frac{a}{2} (-1,-1,0);$$

$$\frac{a}{2} (1,0,1); \quad \frac{a}{2} (1,0,-1); \quad \frac{a}{2} (-1,0,1); \quad \frac{a}{2} (-1,0,-1);$$

$$\frac{a}{2} (0,1,1); \quad \frac{a}{2} (0,1,-1); \quad \frac{a}{2} (0,-1,1); \quad \frac{a}{2} (0,-1,-1).$$

Tab.1 - Tabela de Caracteres do Grupo de Simetria $T_d^{(4)}$:

Operações Típicas	$\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} y \\ z \\ x \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} x \\ -y \\ -z \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} x \\ z \\ y \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -x \\ -z \\ y \end{bmatrix}$
T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$
a_1	1	1	1	1	1
a_2	1	1	1	-1	-1
e	2	-1	2	0	0
t_1	3	0	-1	-1	1
t_2	3	0	-1	1	-1
1ª Camada	4	1	0	2	0
2ª Camada	12	0	0	2	0

As 2 últimas linhas são obtidas através da teoria de grupos como veremos a seguir.

1ª Camada -

Cada orbital de valência será representado por um segmento de reta unindo um átomo de Si a outro, representando a ligação entre os orbitais híbridos. Assim, ligados ao átomo central tipo 2, temos 4 átomos tipo 3, cuja situação pode ser representada da seguinte maneira :

$$\begin{array}{ccc} \left[\begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \end{array} \right] & \xrightarrow{\psi_1} & \left[\begin{array}{c} 1 \\ 1 \\ 1 \end{array} \right] \\ \left[\begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \end{array} \right] & \xrightarrow{\psi_2} & \left[\begin{array}{c} -1 \\ -1 \\ 1 \end{array} \right] \\ \left[\begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \end{array} \right] & \xrightarrow{\psi_3} & \left[\begin{array}{c} 1 \\ -1 \\ -1 \end{array} \right] \\ \left[\begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \end{array} \right] & \xrightarrow{\psi_4} & \left[\begin{array}{c} -1 \\ 1 \\ -1 \end{array} \right] \end{array}$$

Usando as funções ψ_1 , ψ_2 , ψ_3 e ψ_4 , podemos construir uma representação para o grupo de simetria. Primeiro, aplicamos as operações típicas de simetria nessas funções e verificamos quais delas não alteram sua posição. O caráter, dessa representação (para cada classe) é igual ao número de átomos que não saem de suas posições originais sob a operação típica da classe :

$$\begin{aligned} E(\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4) &= (\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4), \quad \text{então : } X(E) = 4 \\ C_3(\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4) &= (\psi_1, \psi_4, \psi_2, \psi_3), \quad \text{então : } X(C_3) = 1 \\ C_2(\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4) &= (\psi_4, \psi_3, \psi_2, \psi_1), \quad \text{então : } X(C_2) = 0 \\ \sigma_h(\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4) &= (\psi_1, \psi_3, \psi_2, \psi_4), \quad \text{então : } X(\sigma_h) = 2 \\ S_4(\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4) &= (\psi_2, \psi_4, \psi_1, \psi_3), \quad \text{então : } X(S_4) = 0 \end{aligned}$$

Para reduzirmos essa representação (1ª Camada) em termos das representações irreduutíveis do grupo T_d , usamos:

$$a_1 = \frac{1}{h} \sum_k N_k \cdot X_1(C_k) \cdot X(C_k)$$

onde, h é a ordem do grupo e N_k é o número de elementos que constituem a classe C_k . Assim, essa camada é formada pelas seguintes representações irreduutíveis :

$$\therefore \underline{1^{\text{a}} \text{ Camada}} : a_1 + t_2$$

2ª Camada -

Cada um dos 4 átomos do tipo 3, se liga por sua vez a 3 átomos do tipo 4, completando um total de 12 átomos do tipo 4. Representaremos esta situação da seguinte maneira:

$$\begin{array}{ccc} \frac{a}{4} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} & \xrightarrow{\xi_1} & \frac{a}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} \\ \frac{a}{4} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} & \xrightarrow{\xi_2} & \frac{a}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} \\ \frac{a}{4} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} & \xrightarrow{\xi_3} & \frac{a}{2} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} \end{array} \quad \begin{array}{ccc} \frac{a}{4} \begin{bmatrix} -1 \\ -1 \\ 1 \end{bmatrix} & \xrightarrow{\xi_4} & \frac{a}{2} \begin{bmatrix} -1 \\ -1 \\ 0 \end{bmatrix} \\ \frac{a}{4} \begin{bmatrix} -1 \\ -1 \\ 1 \end{bmatrix} & \xrightarrow{\xi_5} & \frac{a}{2} \begin{bmatrix} -1 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} \\ \frac{a}{4} \begin{bmatrix} -1 \\ -1 \\ 1 \end{bmatrix} & \xrightarrow{\xi_6} & \frac{a}{2} \begin{bmatrix} 0 \\ -1 \\ 1 \end{bmatrix} \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} \frac{a}{4} \begin{bmatrix} -1 \\ 1 \\ -1 \end{bmatrix} & \xrightarrow{\xi_7} & \frac{a}{2} \begin{bmatrix} -1 \\ -1 \\ 0 \end{bmatrix} \\ \frac{a}{4} \begin{bmatrix} -1 \\ 1 \\ -1 \end{bmatrix} & \xrightarrow{\xi_8} & \frac{a}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \end{bmatrix} \\ \frac{a}{4} \begin{bmatrix} -1 \\ 1 \\ -1 \end{bmatrix} & \xrightarrow{\xi_9} & \frac{a}{2} \begin{bmatrix} 0 \\ -1 \\ -1 \end{bmatrix} \end{array} \quad \begin{array}{ccc} \frac{a}{4} \begin{bmatrix} -1 \\ 1 \\ -1 \end{bmatrix} & \xrightarrow{\xi_{10}} & \frac{a}{2} \begin{bmatrix} -1 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} \\ \frac{a}{4} \begin{bmatrix} -1 \\ 1 \\ -1 \end{bmatrix} & \xrightarrow{\xi_{11}} & \frac{a}{2} \begin{bmatrix} -1 \\ 0 \\ -1 \end{bmatrix} \\ \frac{a}{4} \begin{bmatrix} -1 \\ 1 \\ -1 \end{bmatrix} & \xrightarrow{\xi_{12}} & \frac{a}{2} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \end{bmatrix} \end{array}$$

Analogamente ao que foi feito para a 1ª camada, temos que gerar uma representação para o grupo T_d usando os orbitais (χ_i) como base. Os caracteres dessa nova representação são iguais ao número de átomos que não saem de suas posições originais sob a operação típica de cada classe. Assim:

$$X(E) = 12; \quad X(C_3) = 0; \quad X(C_2) = 0; \quad X(\sigma_b) = 2; \quad X(S_4) = 0.$$

Reduzindo a representação da 2ª Camada em termos das representações irreduutíveis do grupo T_d , obtemos :

$$\therefore \underline{2\text{ª Camada}} : a_1 + e + t_1 + 2t_2$$

Faixa de Valência -

Analizando a degenerescênciia dos níveis que formam a 1ª e a 2ª camada, concluímos que 32 elétrons saturam completamente as ligações químicas dessas camadas, pois, 8 elétrons saturam a_1 e t_2 da 1ª camada e 24 elétrons saturam a_1 , e , t_1 , e $2t_2$, que formam a 2ª camada.

A faixa de valência do aglomerado perfeito será, então, constituída por :

$$\therefore \underline{\text{Faixa de Valência}} : 2a_1 + 1e + 1t_1 + 3t_2$$

Sabendo que cada átomo do aglomerado 175i (T_d) possui 4 elétrons de valência provenientes de seus orbitais híbridos, temos que: o número total de elétrons de valência é $n_T = 68$; o número de elétrons que participam da faixa de valência é $n_V = 32$; o número de elétrons que pertencem aos orbitais flutuantes da superfície do aglomerado e que devem ser transferidos para a esfera de Watson é $n_S = n_T - n_V = 36$.

II.2 - SIMULAÇÃO DO CRISTAL DE SILÍCIO: AGLOMERADO PERFEITO

Usaremos, para a simulação do cristal perfeito, um aglomerado de 17 átomos de silício em simetria tetraédrica, que designaremos por 17Si (T_d). A estrutura eletrônica desse aglomerado foi obtida por Fazzio, Caldas e Leite^[3]. Ele é constituído de três camadas de equivalência compostas de: um átomo central (tipo 2), quatro átomos primeiros vizinhos (tipo 3) e de doze átomos segundos vizinhos (tipo 4). A Fig.4 abaixo ilustra esse aglomerado:

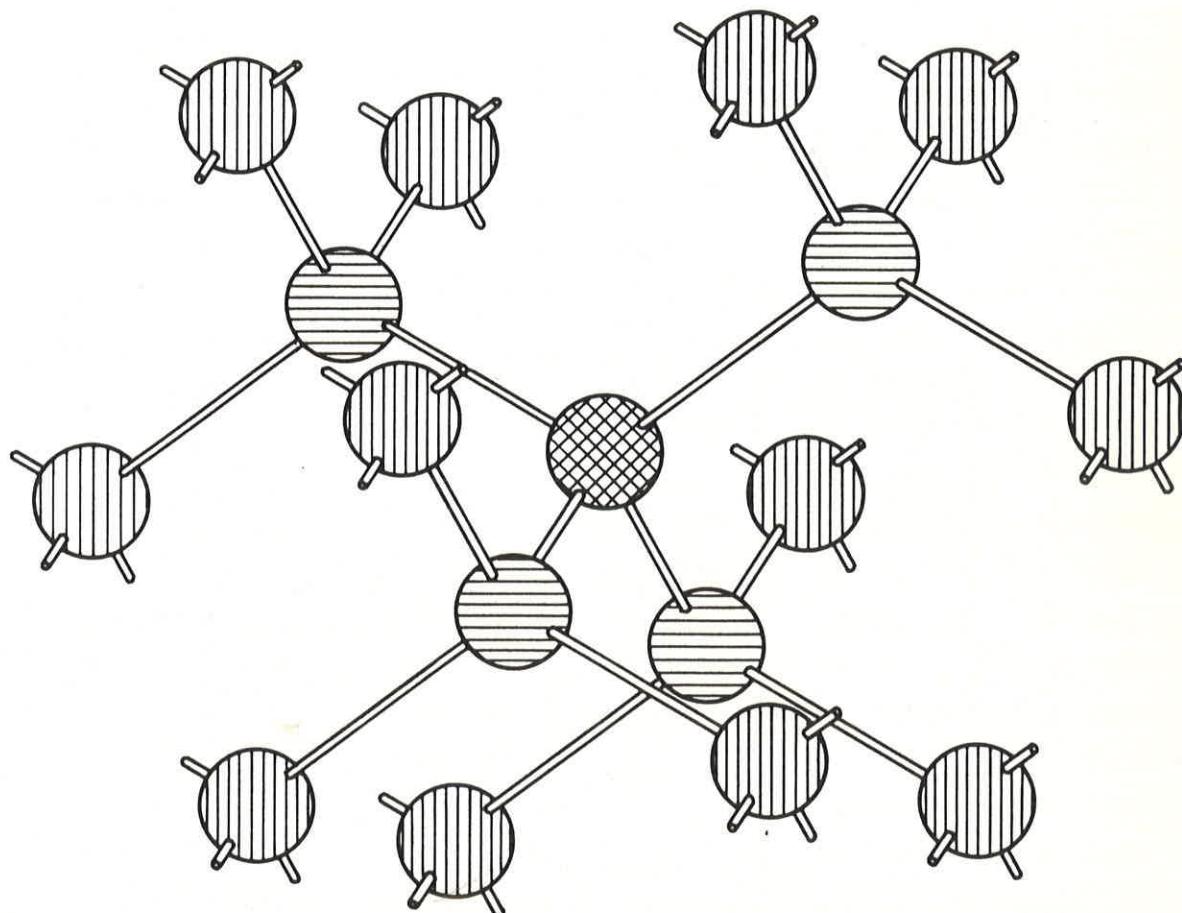


Fig.4 - Aglomerado de 17 átomos em simetria T_d . Cada hachura diferente indica uma das camadas de equivalência.

As posições dos átomos do aglomerado 175i (T_d), bem como suas distâncias ao centro, são apresentadas na Tab.2. O parâmetro de rede experimental para o cristal de silício é dado por $a = 5.431 \text{ \AA}$ ^[45].

Tab.2 - Posições dos 17 átomos em simetria T_d para o aglomerado perfeito 175i (T_d).

Camada e Tipo do átomo	Distância ao Centro(u.a.)	Posição (u.a.)		
		x	y	z
Átomo Central (tipo 2)	0.0	0.0	0.0	0.0
1ª Camada (tipo 3)	4.4432	2.5653 2.5653 -2.5653 -2.5653	2.5653 -2.5653 -2.5653 2.5653	2.5653 -2.5653 2.5653 -2.5653
2ª Camada (tipo 4)	7.2559	5.1307 5.1307 -5.1307 -5.1307 5.1307 5.1307 -5.1307 -5.1307 0.0 0.0 0.0 0.0	5.1307 -5.1307 5.1307 -5.1307 0.0 0.0 0.0 -5.1307 5.1307 5.1307 -5.1307 5.1307	0.0 0.0 0.0 0.0 5.1307 0.0 5.1307 -5.1307 -5.1307 5.1307 -5.1307

O aglomerado perfeito, 175i (T_d), apresenta as seguintes características :

a) A expansão em ondas esféricas foi feita escolhendo-se :

$$\begin{cases} l = 0,1,2 , \text{ para a esfera externa e átomo central} \\ l = 0,1 , \text{ para os demais átomos.} \end{cases}$$

b) O número total de centros, incluindo a esfera externa, é igual a 18 e formam 4 tipos de centros não equivalentes.

c) Foi considerado o mesmo parâmetro de "exchange" para as 3 regiões distintas do espaço molecular, assumidas no EM-Xα : Atômica(I), Interatômica(II) e Extramolecular(III). O valor adotado foi o determinado por Schwarz para o átomo de silício ($\alpha = 0.72751$) ¹⁴³.

d) Os raios das esferas atômicas foram determinados usando-se o parâmetro "a" da rede como referência. Seus valores são todos iguais a 2.2217 u.a, e o valor do raio da esfera externa é igual a 9.4776 u.a.

e) A composição da faixa de valência foi determinada através da teoria de grupos ¹⁴⁴. Considera-se que somente os orbitais híbridos sp^3 , ligantes e completamente saturados, contribuem para esta faixa, isso exclui os orbitais de superfície. Esses cálculos já foram feitos no ítem anterior e obtivemos o seguinte resultado:

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

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

$$\text{Faixa de valência} : 2a_1 + e + t_1 + 3t_2$$

f) Analisando-se a estrutura eletrônica do aglomerado em termos dos orbitais híbridos sp^3 (orbitais ligantes ou flutuantes), podemos identificar os números: n_t , o número total de elétrons de valência do aglomerado; n_v , o número de elétrons

que compõem a faixa de valência (formada pelo conjunto de orbitais ligantes); e n_s , o número de elétrons dos orbitais de superfície (flutuantes), que devemos remover para a esfera de Watson. Esses números são tais que :

$$n_t = n_v + n_s$$

- para o aglomerado ^{175}Si (T_d) seus valores são iguais a:

$$\left\{ \begin{array}{l} n_t = 68 \text{ (número total de elétrons de valência);} \\ n_v = 32 \text{ (número de elétrons que compõem a faixa de valência);} \\ n_s = 36 \text{ (número de elétrons dos orbitais de superfície).} \end{array} \right.$$

Os n_s elétrons devem ser transferidos gradativamente para a esfera de Watson durante o processo iterativo de autoconsistência, para que não ocorra variações bruscas no potencial do aglomerado.

Apresentamos na Fig.5 o espectro de energia autoconsistente para o aglomerado perfeito ^{175}Si (T_d), juntamente com os resultados experimentais para as larguras da faixas de valência^[50] e proibida^[46,47]. O topo da faixa de valência é o zero de energia e, para o aglomerado, ele é definido como o mais alto orbital ocupado, enquanto que o fundo da faixa de condução é o primeiro orbital desocupado.

Na tabela Tab.3, apresentamos as energias orbitais e distribuição de carga, normalizada a um elétron, para as diversas regiões do aglomerado perfeito ^{175}Si (T_d). A distribuição de carga para a região extramolecular é menor do que 1% e, por isso, não foi mostrada. Também apresentamos a carga total, em elétrons, para cada esfera atômica e região interestérlica. Essa tabela foi transcrita da referência^[51].

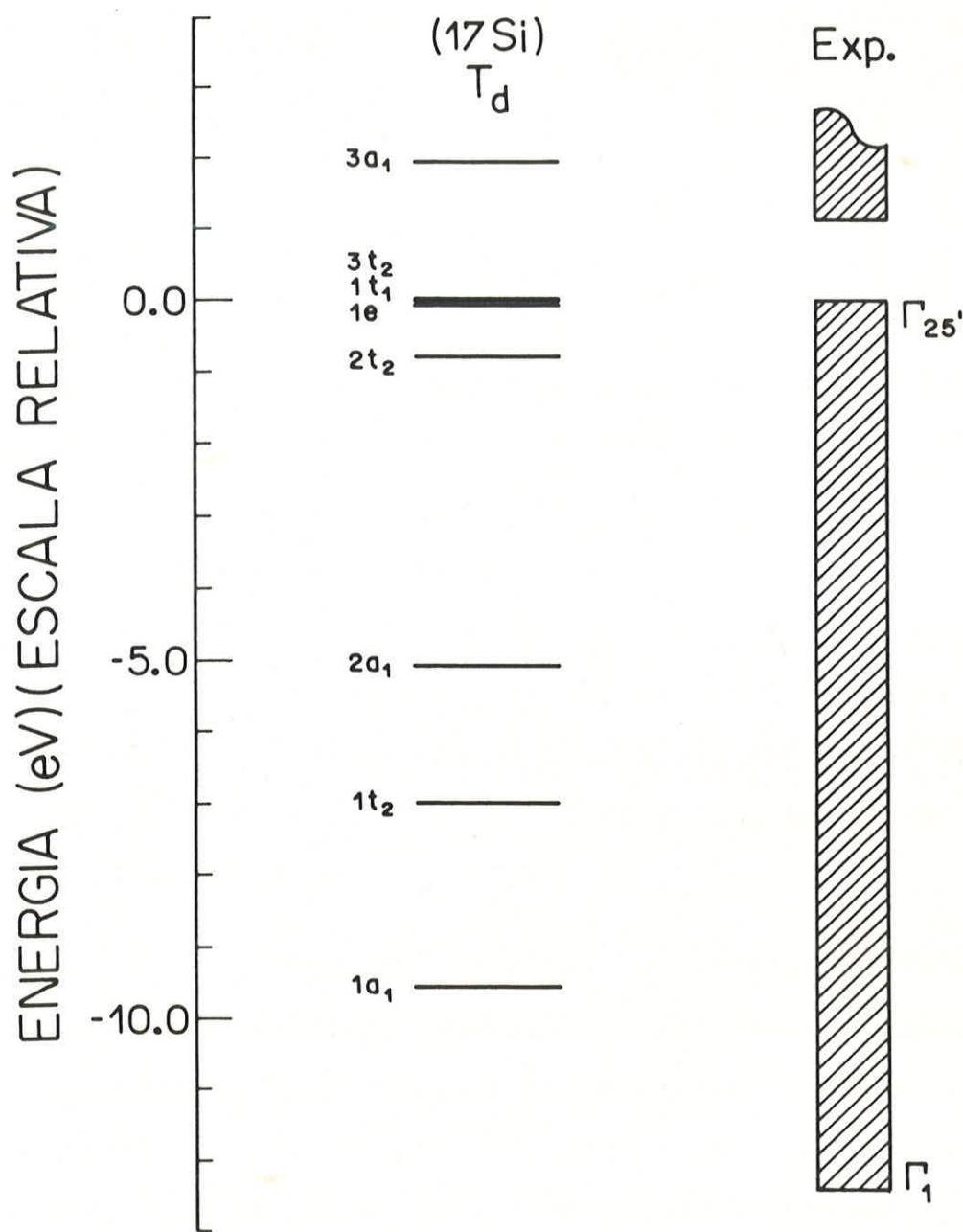


Fig.5 - Espectro de energia autoconsistente para o aglomerado perfeito ^{17}Si (T_d) e resultado experimental.

Tab.3 - Energias e distribuição de carga, normalizada a um elétron, para o aglomerado perfeito 175i (T_d).

Orbital (Ocup.)	Energia (eV)	tipo 2 (5i)	tipo 3 (45i)	tipo 4 (125i)	inter- esfera
1a ₁ (2)	- 9.57	0.48	0.30	0.01	0.21
2a ₁ (2)	- 5.06	0.23	0.50	0.08	0.19
1e (4)	- 0.08	0.00	0.25	0.49	0.25
1t ₁ (6)	- 0.01	0.00	0.22	0.53	0.25
1t ₂ (6)	- 7.01	0.05	0.70	0.06	0.19
2t ₂ (6)	- 0.80	0.25	0.32	0.17	0.25
3t ₂ (6)	0.00	0.04	0.24	0.47	0.25
Carga Total	13.45	12.89	10.79	7.41	

Analisando os resultados, podemos verificar que a previsão da teoria de grupos, no que se refere à composição da faixa de valência para o aglomerado perfeito 175i (T_d), foi confirmada.

Podemos calcular as larguras da faixa proibida (LFP) e da faixa de valência (LFV), para o aglomerado 175i (T_d), subtraindo os valores das energias orbitais, conforme a definição anteriormente descrita, e compará-las com os resultados experimentais. O último orbital ocupado refere-se ao topo da faixa de valência e o primeiro orbital desocupado à faixa de condução.

Tab.4 - Larguras da faixa proibida (LFP) e da faixa de valência (LFV) e simetria do mais alto orbital ocupado para o conglomerado perfeito 175i (T_d).

Largura do gap	175i (T_d)	experiência
LFP (eV)	1.98	1.12 ^a
LFV (eV)	9.57	12.4 + 0.6 ^b
Simetria ^c	t_2	T_{2g}

* Simetria do mais Alto Orbital Ocupado.

(A) Transição indireta, referências [46,47].

(B) Referência [50].

CAPÍTULO III

IMPUREZAS ISOLADAS - AGLOMERADO COM DEFEITO

III.1 - INTRODUÇÃO:

Neste capítulo trataremos das impurezas isoladas de Cu, Ag e Au em silício, descrevendo como é feita a simulação do defeito pontual dentro do modelo por nós adotado, apresentando os resultados experimentais mais aceitos, os resultados obtidos em nossos cálculos teóricos e comparando-os com outros resultados teóricos existentes na literatura.

A estrutura eletrônica da impureza substitucional de Au em silício^[35,36], bem como a da monovacância ideal em silício^[37], já foram obtidas anteriormente dentro do formalismo adotado neste trabalho. Reportaremos aqui a estes resultados com intuito de facilitar, e também tornar mais clara, a interpretação dos resultados das estruturas eletrônicas das impurezas substitucionais de Cu e Ag em silício que serão apresentadas neste capítulo.

Nosso maior interesse no estudo destas impurezas isoladas de Cu, Ag e Au em silício está no fato de que as experiências evidenciam serem elas neutralizadas pela incorporação de hidrogênio atômico na amostra. Assim, este estudo é o ponto de partida para analisarmos as mudanças ocorridas na estrutura eletrônica quando introduzirmos átomos de hidrogênio no aglomerado, dentro da estrutura microscópica proposta por nós e cujos resultados serão apresentados no próximo capítulo.

III.2 - SIMULAÇÃO DO DEFEITO PONTUAL: AGLOMERADO COM DEFEITO

Para simularmos um defeito pontual no cristal, substituímos, no aglomerado perfeito 17Si (T_s), o átomo central de Si pelo átomo de impureza (indicada pela letra X). O aglomerado "defeituoso" assim obtido é do tipo $16\text{Si} + \text{X}_s^{**}$ em configuração ideal, pois, os centros das esferas do EM-X α ficam nas mesmas posições dos átomos de silício na rede.

As posições dos átomos dos aglomerados com defeito substitucional, bem como suas distâncias ao centro, continuam as mesmas do aglomerado perfeito 17Si (T_s). Seus valores já foram apresentados na Tab.2 do capítulo anterior.

Apesar dos átomos das impurezas de Cu, Ag e Au possuírem raios atômicos diferentes do átomo hospedeiro (Si), o valor do raio da esfera central de impureza foi feito igual ao valor do raio adotado para o silício no aglomerado perfeito. Isto porque, de acordo com o EM-X α , a região interesférica deve ser minimizada e, para isso, os raios das esferas atômicas devem ser máximos, sem no entanto haver superposição entre as esferas.

Algumas das características do aglomerado perfeito foram alteradas com a introdução da impureza substitucional. A seguir citaremos algumas dessas alterações :

- a) Os parâmetros de "exchange", α , foram alterados tanto para a esfera central quanto para a região interesférica. Assumimos os seguintes valores em cada aglomerado com defeito:

[*] O subíndice "s" indica que a impureza é substitucional.

- para a esfera central, os valores adotados são os atômicos relativos à cada impureza: i) Para o Cu, adotamos o valor de α calculado por Schwarz^[49]: $\alpha = 0.70697$. ii) Para a Ag e o Au, adotamos o valor de Kohn-Sham^[52]: $\alpha = 0.66667$.
 - visto que não existe um critério para a determinação de um α "molecular" assumimos, para a região interesférica, o valor igual à média ponderada de todos os valores de α , adotando como pesos o número de átomos de mesma espécie que compõem o aglomerado. Calculando esta média, para a região interesférica de cada aglomerado, obtivemos os seguintes valores: i) Para o aglomerado $^{16}\text{Si}+\text{Cu}$, o valor do parâmetro de "exchange" obtido foi: $\alpha_{\text{INT}} = 0.72630$. ii) Para os aglomerados $^{16}\text{Si}+\text{Ag}$ e $^{16}\text{Si}+\text{Au}$, o valor obtido foi: $\alpha_{\text{INT}} = 0.72393$.
 - assumimos para a região extramolecular dos três aglomerados com defeito o mesmo valor de α do aglomerado perfeito, sendo esse valor igual ao calculado por Schwarz^[49] para o átomo de silício: $\alpha = 0.72751$.
- b) O número total de elétrons de valência " n_t " e o número de elétrons que compõem a faixa de valência " n_v ", definidos no capítulo anterior, foram alterados com a presença da impureza, isto porque os orbitais de valência do átomo central de impureza são diferentes dos do átomo de silício. Mas, o número de elétrons de superfície " n_s " permanece o mesmo por não haver alteração nos 36 orbitais de superfície do aglomerado. A remoção desses $n_s = 36$ elétrons de superfície para a esfera de Watson é feita da mesma maneira que no aglomerado perfeito,

ou seja, passo a passo durante o cálculo autoconsistente. Os novos valores $n_t = 75$ e $n_v = 39$ são os mesmos para os três aglomerados com defeito: $16Si+Cu$, $16Si+Ag$ e $16Si+Au$.

- nos cálculos de cada aglomerado com defeito, os seguintes orbitais foram adotados como orbitais de valência do átomo: 4s e 3d do Cu ($Z=29$), os orbitais 5s e 4d da Ag ($Z=47$) e os orbitais 6s e 5d do Au ($Z=79$). Cada átomo de silício do aglomerado com defeito $16Si+X$, contribuiu com 4 elétrons provenientes de seus orbitais híbridos sp^3 .

III.3 - IMPUREZAS SUBSTITUCIONAIS de Au, Ag e Cu em SILÍCIO:

Das técnicas experimentais de medidas, utilizadas para a determinação dos níveis profundos associados às impurezas em silício, podemos citar: as medidas de photocorrente em junções, de fotocondutividade e de DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy).

Os valores medidos para os níveis profundos associados às impurezas de Au, Ag e Cu em silício são encontrados na literatura com uma certa variação.

i) Para o sistema Si:Au, esses valores são melhor estabelecidos e foram medidos um nível aceitador simples em material tipo-n e um nível doador simples em material tipo-p, respectivamente:

$$E_{(a/-)} = E_v + 0.63 \text{ eV} \text{ (ou } E_c - 0.55 \text{ eV)}$$

$$E_{(d/+)} = E_v + 0.35 \text{ eV}^{[53-54]}.$$

ii) Os valores correspondentes encontrados para o sistema Si:Ag apresentam uma maior variação e foram medidos também um

nível aceitador simples e um doador simples, com valores da ordem de:

$$E_{(0/-)} = E_v + 0.6 \text{ eV}$$

$$E_{(0/+)} = E_v + 0.3 \text{ eV}^{(53-55)}.$$

iii) Para o sistema Si:Cu, tais níveis não podem ser determinados com precisão e foram encontrados três níveis aceitadores simples:

$$E_{(0/-)} = E_v + 0.52 \text{ eV}$$

$$E_{(0/+)} = E_v + 0.37 \text{ eV}$$

$$E_{(0//)} = E_v + 0.24 \text{ eV}^{(51)}.$$

Os níveis do Cu são muito difíceis de serem determinados com precisão devido ao fato de não se conseguir um resfriamento suficientemente rápido da amostra. Isto causa o aparecimento de muitas espécies de defeito relacionadas com o Cu e, consequentemente, seus níveis eletrônicos sofrem um desdobramento que abrangem quase toda a faixa proibida do silício.

Apesar das controvérsias, as impurezas de Au e Ag em silício apresentam provavelmente um caráter anfótero relacionado com o mesmo centro. Assumindo o caráter anfótero para os centros de Au e Ag, os dados experimentais implicam em repulsões efetivas elétron-elétron de $U(Au^0) = 0.28 \text{ eV}$ e $U(Ag^0) = 0.3 \text{ eV}$, características da vacância em silício sem relaxação.

Nenhum sinal de EPR foi observado em Si:Au⁰, Si:Ag⁰ e Si:Cu⁰, sendo este um fato que representa para os teóricos um grande obstáculo para a formulação de um modelo microscópico capaz de explicá-los.

Resultados Obtidos em Nossos Cálculos

A seguir, apresentaremos os resultados para a monovacância ideal e impurezas isoladas de Au, Ag e Cu em silício. O cálculo é iniciado com a construção de um potencial molecular a partir de orbitais atômicos centrados em cada um dos 17 átomos do aglomerado em simetria tetraédrica. Este potencial molecular serve de entrada no processo de autoconsistência. Durante os cálculos, os $n_s = 36$ elétrons de superfície foram transferidos gradativamente para a esfera de Watson. A partir daí, seguimos o processo iterativo usual de convergência até que seja atingida a autoconsistência. O critério de convergência por nós adotado é tal que, a diferença relativa entre os potenciais atinja um valor menor do que 10^{-4} .

As propriedades eletrônicas associadas ao defeito localizado são determinadas através da comparação entre os resultados obtidos para ambos os aglomerados: o perfeito e o com defeito. Os resultados para o aglomerado perfeito 17Si (T_d) já foram mostrados na Tab.3 do capítulo anterior, que trata especificamente do aglomerado perfeito. Os resultados obtidos para a monovacância ideal em silício, que mostraremos a seguir, são importantes para a análise das impurezas isoladas de Au, Ag e Cu em silício, é por esta razão que nos reportamos a eles.

Monovacância Ideal de Silício^[37,51]

Para simular a monovacância, o átomo central do aglomerado perfeito é substituído por uma esfera vazia, com potencial constante igual ao da região interesférica. O valor do parâmetro de exchange adotado em todas as regiões do aglomerado é igual ao do átomo de silício, $\alpha = 0.72751^{[49]}$.

A Fig.6 mostra os espectros de energia autoconsistentes para o aglomerado perfeito 17Si (T_d) e para a monovacância ideal (16Si+V).

A Tab.5 mostra os seguintes resultados para a monovacância ideal de silício: energias orbitais, distribuição de carga para as diversas regiões do espaço molecular e carga total, em elétrons, para cada esfera atômica não equivalente incluindo a região interesférica.

Tab.5 - Energias e distribuição de cargas, normalizada a um elétron, para a monovacância ideal 16Si+V (T_d).

Orbital (Ocup.)	Energia (eV)	tipo 2 (V)	tipo 3 (45i)	tipo 4 (125i)	interes- fera
a ₁ (2)	- 6.96	0.04	0.70	0.06	0.20
a ₁ (2)	- 0.38	0.26	0.32	0.17	0.25
e (4)	- 0.05	0.00	0.24	0.50	0.25
t ₁ (6)	- 0.01	0.00	0.22	0.54	0.24
t ₁ (6)	- 6.58	0.01	0.73	0.07	0.19
t ₂ (6)	- 0.12	0.00	0.23	0.52	0.25
t ₂ (2)	+ 1.31	0.03	0.28	0.46	0.22
Carga Total	0.75	12.65	10.84	6.55	

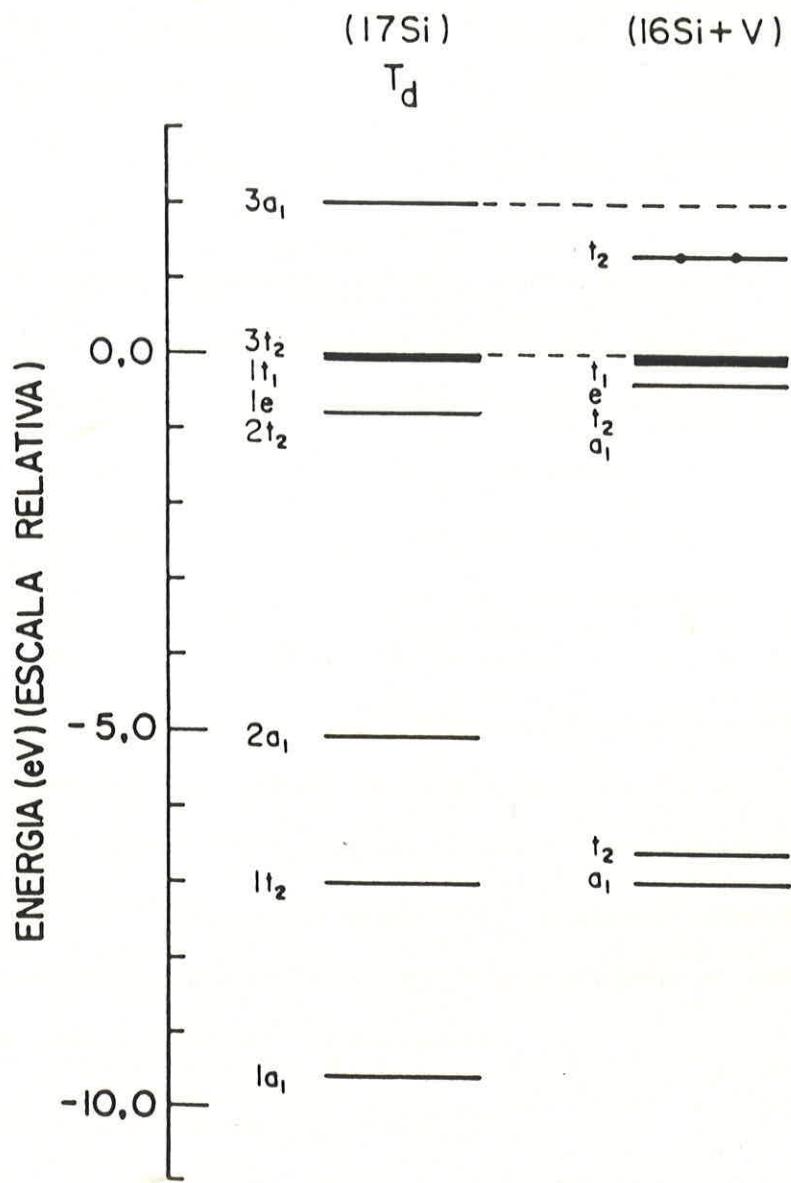


Fig.6 - Espectros de energia autoconsistentes para os aglomerados ^{17}Si e $^{16}\text{Si}+\text{V}$ em simetria T_d . As linhas tracejadas delimitam o "gap". A ocupação do nível de defeito dentro do "gap" foi representada por "•".

Comparando as tabelas Tab.3 e Tab.5, relativas aos aglomerados perfeito e à monovância, e os seus espetros de energia, apresentados na fig.6, observamos que há grandes alterações nas concentrações de carga dos níveis a_1 e t_2 . Um nível a_1 do aglomerado perfeito passa a ser ressonante na faixa de valência do aglomerado $16Si+V$, com energia de 0.38 eV abaixo do topo da faixa de valência e um nível t_2 , ocupado por dois elétrons é deslocado para a faixa proibida.

A criação da vacância causa o rompimento das ligações entre o átomo central (tipo 2) e os primeiros vizinhos (tipo 3), deixando como flutuantes quatro orbitais que formam a 1^a Camada. Como vimos na teoria de grupos, a 1^a Camada é composta por $a_1 + t_2$, assim já era esperado que os níveis de simetrias a_1 e t_2 sofressem maiores alterações.

Na natureza, não encontramos vacância de silício com simetria T_d , somente com simetria D_{2d} em estado de carga positivo ($Si:V^+$) e C_{2v} em estado de carga negativo ($Si:V^-$).

Mas para podermos analisar nossos resultados, é necessário compará-los com a monovacância ideal, por isso, nos reportamos a esses resultados.

Impurezas isoladas de Au, Ag e Cu

Nas tabelas Tab.6-8 mostramos, respectivamente, os resultados dos cálculos da estrutura eletrônica dos aglomerados $16Si+Au$, $16Si+Ag$ e $16Si+Cu$, que permitiram a construção da Fig.7. Os resultados para a impureza isolada de Au substitucional em silício já foram publicados^[35,36].

Na Fig.7 foram incluídos também os espectros de energia autoconsistentes dos aglomerados 17Si e 16Si+V em simetria tetraédrica (T_d), que representam respectivamente o aglomerado perfeito de silício e a vacância ideal.

Os aglomerados têm simetria tetraédrica, assim os níveis de energia são classificados de acordo com as representações irreduutíveis do grupo pontual T_d .

Foi utilizado o orbital t_1 do aglomerado perfeito (17Si) como orbital de referência para a definição dos níveis de energia dos aglomerados com defeito, por ele não possuir projeções sobre a esfera central de defeito para $l \leq 2$ (ver Tab.6 a 8) e ser identificado como um orbital do "bulk". Assim, a energia de um dado orbital do aglomerado com defeito, ϵ_i^d , foi obtida normalizando os valores calculados de modo a energia do nível t_1 do aglomerado com defeito ficar com o mesmo valor da do perfeito, ou seja :

$$\epsilon_{t_1}^d ("com\ defeito") = \epsilon_{t_1}^d ("perfeito") = \epsilon_{t_1}$$

Todo o espectro de energia fica então deslocado de um mesmo valor, igual a diferença entre o valor obtido do cálculo auto consistente $\epsilon_{t_1}^{d*}$ (antes da normalização) e o valor acima assumido $\epsilon_{t_1}^d = \epsilon_{t_1}$ (valor já normalizado):

$$\Delta \epsilon_i^d = \Delta \epsilon_{t_1}^d$$

$$\epsilon_{t_1}^{d*} - \epsilon_{t_1}^d = \epsilon_{t_1}^d - \epsilon_{t_1}$$

O valor do i-ésimo nível de energia já normalizado, ϵ_i^d , será:

$$\epsilon_i^d = \epsilon_{t_1}^{d*} - \epsilon_{t_1}^d + \epsilon_{t_1}$$

essa normalização é necessária, para podermos analisar os efeitos da introdução da impureza em nossos cálculos.

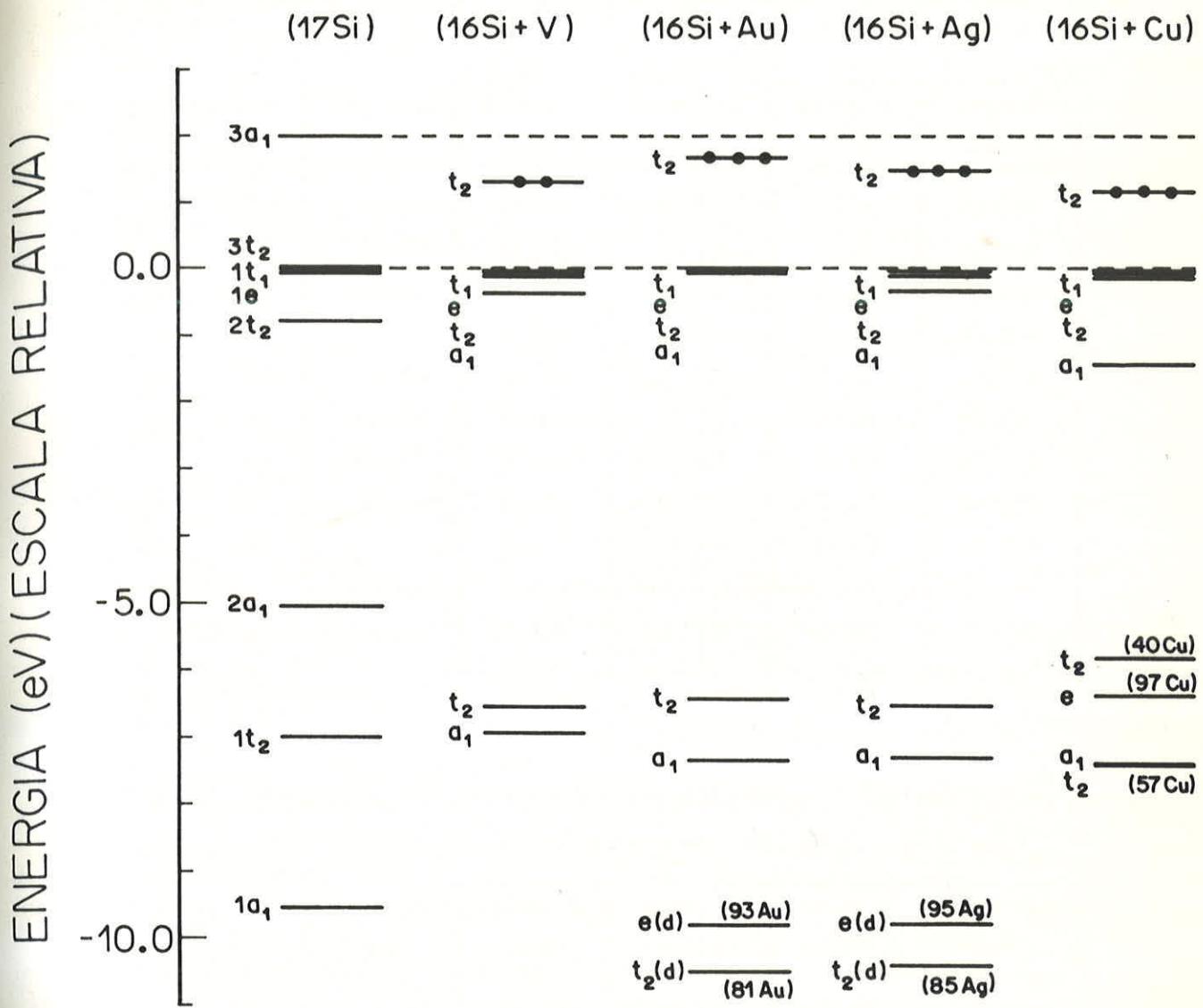


Fig.7 - Espectros de energia autoconsistentes para os aglomerados 17Si, 16Si+V, 16Si+Au, 16Si+Ag e 16Si+Cu em simetria T_d . Os numeros entre parênteses indicam a percentagem de carga na esfera da impureza. As linhas tracejadas delimitam o "gap". Também foi representada a ocupação do nível de defeito dentro da faixa proibida pelo símbolo "•".

Tab.6 - Energias e distribuição de cargas, normalizada a um elétron, para o aglomerado 165i+Au.

Orbital (Ocup.)	Energia (eV)	tipo 2 (Au)	tipo 3 (45i)	tipo 4 (125i)	interes- fira
a ₁ (2)	- 7.36	0.03	0.71	0.06	0.21
a ₁ (2)	- 0.07	0.13	0.41	0.17	0.28
e (4)	- 9.82	0.93	0.00	0.00	0.07
e (4)	- 0.01	0.00	0.27	0.47	0.24
t ₁ (6)	- 0.01	0.00	0.26	0.49	0.24
t ₂ (6)	-10.52	0.81	0.11	0.00	0.08
t ₂ (6)	- 6.45	0.10	0.65	0.07	0.18
t ₂ (6)	- 0.11	0.00	0.27	0.46	0.26
t ₂ (3)	+ 1.63	0.04	0.27	0.46	0.22
Carga Total		77.65	12.99	10.82	7.49

Tab.7 - Energias e distribuição de cargas, normalizada a um elétron, para o aglomerado 165i+Ag.

Orbital (Ocup.)	Energia (eV)	tipo 2 (Ag)	tipo 3 (45i)	tipo 4 (125i)	interes- fira
a ₁ (2)	- 7.34	0.04	0.70	0.06	0.21
a ₁ (2)	- 0.35	0.16	0.39	0.16	0.28
e (4)	- 9.92	0.95	0.00	0.00	0.05
e (4)	- 0.03	0.00	0.27	0.48	0.25
t ₁ (6)	- 0.01	0.00	0.25	0.50	0.25
t ₂ (6)	-10.42	0.85	0.09	0.00	0.06
t ₂ (6)	- 6.53	0.09	0.67	0.07	0.18
t ₂ (6)	- 0.13	0.00	0.26	0.47	0.26
t ₂ (3)	+ 1.45	0.05	0.30	0.43	0.23
Carga Total		45.99	12.94	10.82	7.33

Tab.8 - Energias e distribuição de cargas, normalizada a um elétron, para o aglomerado $^{165}\text{Si} + \text{Cu}$.

Orbital (Ocup.)	Energia (eV)	tipo 2 (Cu)	tipo 3 (45i)	tipo 4 (125i)	interes- fira
a ₁ (2)	- 7.41	0.07	0.66	0.05	0.21
a ₁ (2)	- 1.45	0.29	0.33	0.11	0.27
e (4)	- 6.39	0.97	0.00	0.00	0.03
e (4)	- 0.04	0.00	0.25	0.50	0.25
t ₁ (6)	- 0.01	0.00	0.24	0.52	0.24
t ₁ (6)	- 7.43	0.40	0.45	0.03	0.13
t ₂ (6)	- 5.86	0.57	0.30	0.04	0.09
t ₂ (6)	- 0.15	0.01	0.25	0.48	0.26
t ₂ (3)	+ 1.14	0.07	0.32	0.37	0.23
Carga Total	28.67	12.84	10.82	7.09	

Análise dos Resultados

Para analisarmos os nossos resultados, obtidos nos cálculos da estrutura eletrônica de impurezas isoladas em silício, temos que compará-los com o aglomerado perfeito e identificar as alterações provocadas pela introdução da impureza. Usaremos também os resultados obtidos para a vacância ideal em nossa análise.

Como já foi visto, pela teoria de grupos podemos prever que os níveis de energia de simetrias a₁ e t₂, sofrão maiores alterações. Isto porque, ao substituirmos o átomo central do aglomerado perfeito pelo átomo de impureza, os orbitais da 1ª Camada, que formam as 4 ligações entre o átomo central e os 45i primeiros vizinhos (tipo 3), serão modifica-

dos e, como sabemos, a 1^a Camada é composta exatamente pelas simetrias $a_1 + t_2$.

Já os níveis atômicos de caráter d da impureza se desdobram em orbitais "e" (4 vezes degenerado) e "t₂" (6 vezes degenerado) em um campo cristalino tetraédrico. Comparando os espectros mostrados na Fig.7, observamos que, nos aglomerados $^{165}\text{Si}+\text{Au}$ e $^{165}\text{Si}+\text{Ag}$, os níveis rotulados por e(d) e t₂(d) estão localizados abaixo do fundo da faixa de valência e suas concentrações de carga na esfera central de impureza são bastante elevadas:

Átomo Central	e (d)	t ₂ (d)
Au	93%	81%
Ag	95%	85%

Isto indica que os orbitais atômicos 5d do ouro e 4d da prata, interagem fracamente com os átomos de silício da rede, permanecendo praticamente atômicos e, portanto, desempenhando um pequeno papel na determinação das propriedades físicas relevantes do centro de defeito.

Para a impureza de cobre, no entanto, os níveis de simetria e e t₂ mais profundos se encontram ressonantes dentro da faixa de valência, com as seguintes concentrações de carga:

Átomo Central	e	t ₂	t ₂
Cu	97%	40%	57%

Encontramos mais de um nível t_2 , com alta concentração de carga na esfera de cobre, havendo mistura básica mente com os orbitais do silício tipo-3 (primeiros vizinhos). Estes resultados indicam a existência de interação entre a impureza de cobre e os átomos de silício do aglomerado.

Podemos verificar que as impurezas substitucionais de Cu, Ag e Au deslocam para a faixa proibida um nível de simetria t_2 , triplamente degenerado (6 incluindo o spin) ocupado por três elétrons. Produz também alterações na estrutura da faixa de valência, deslocando um nível de simetria a_1 para mais perto de seu topo.

Comparando os espectros de energia do aglomerado $^{16}\text{Si}+\text{Ag}$ com o da vacância $^{16}\text{Si}+\text{V}$ (Fig.7), bem como suas distribuições de cargas (Tab.5 e 7), observamos que, como ocorre com a impureza de Au, a prata apresenta um espectro de energia muito semelhante ao da monovacância ideal de silício, com exceção dos níveis $e(d)$ e $t_2(d)$ abaixo do fundo da faixa de valência. Podemos dizer que no caso da impureza de Cu essa semelhança também foi observada (Tab.5 e 8), só que os níveis de caráter d aparecem ressonantes dentro da faixa de valência.

O nível de impureza de simetria t_2 , deslocado para a faixa proibida do aglomerado com defeito (monovacância e impurezas de Cu, Ag e Au), é bastante delocalizado, o que pode ser verificado pelas respectivas distribuições de carga apresentadas nas tabelas Tab.5-8, transcritas na próxima tabela:

Átomo Central	V	Au	Ag	Cu
t_2	3%	4%	5%	7%

A semelhança dos resultados obtidos para as impurezas de Au, Ag e Cu em silício com os da vacância ideal, permite dizer que o orbital de defeito t , situado dentro da faixa proibida, para os aglomerados $^{165}\text{Si}+\text{Au}$, $^{165}\text{Si}+\text{Ag}$ e $^{165}\text{Si}+\text{Cu}$, é do tipo vacância.

Podemos interpretar mais facilmente os resultados obtidos em nossos aglomerados, com impurezas substitutionais isoladas, se imaginarmos a introdução da impureza como um processo de duas etapas: primeiro remove-se um átomo de silício criando uma vacância e depois introduz-se a impureza apropriada no sítio vago. Este tipo de interpretação é bastante útil e muito usado.

Resultados Teóricos

O primeiro cálculo da estrutura eletrônica da impureza de Au em silício foi feito por Lowther^[54], utilizando uma aproximação "tight-binding" LCAO semiempírica. Foi encontrado na faixa proibida um orbital de defeito de simetria a , e de caráter s .

De seus resultados, Lowther pôde concluir que o caráter anfótero do Au em silício estaria relacionado com diferentes estados de carga de um mesmo centro de defeito simples e isolado. Este defeito pontual explicaria todas as pro-

priedades eletrônicas associadas aos níveis aceitador e doador da impureza de Au em silício. Distorções na rede seriam importantes para explicar a existência do nível aceitador. O nível doador estaria relacionado com o orbital s do Au.

Fazzio e colaboradores^[59], utilizando o método QBCF (Quasi-Band Cristal-Field Green's-Function), calcularam a estrutura eletrônica das impurezas de Au, Ag e Cu substitucionais em silício. Seus resultados mostraram que essas impurezas substitucionais introduzem níveis de simetrias "e" e "t," ressonantes na região central da faixa de valência, apresentando um caráter d atômico. Foi encontrado, na faixa proibida, um nível de simetria t₂, do tipo vacância, bastante delocalizado, com uma pequena contribuição do orbital atômico d da impureza. Este nível foi denominado de orbital flutuante híbrido. Os valores calculados para a energia do nível de defeito t₂ da faixa proibida, associados às impurezas de Cu, Ag e Au em silício, foram respectivamente: E_v + 0.57 eV, E_v + 0.63 eV, E_v + 0.72 eV.

Os autores concluíram, a partir dos seus resultados, que os níveis doador e aceitador estariam associados a diferentes estados de carga do centro de defeito em configuração ideal.

A ausência de um sinal de EPR, para os centros com estado de carga positivo e negativo, foi explicada em termos de spin efetivo nulo (S=0). No caso do centro neutro, apesar do seu spin efetivo ser S=1/2, atribuíram a ausência de um sinal de EPR à predominância de distorções Jahn-Teller no

"exchange", o que deixaria o sinal muito fraco, impossibilitando a sua detecção. Ele viria somente da polarização dos níveis s do caroço, uma vez que o estado de impureza é razoavelmente delocalizado.

Um resultado importante obtido por Fazzio e colaboradores⁵⁹ é que as impurezas substitucionais de Au, Ag e Cu em silício apresentam um nível de defeito profundo do tipo vacância. Já os níveis com caráter d, interagem muito pouco com a rede, não contribuindo na descrição das propriedades físicas importantes, que no caso das impurezas de Au e Ag, estão relacionadas com o caráter anfótero do centro.

Hemstreet^{60,61} utiliza basicamente o modelo de aglomerado de Cartling⁶² para estudar as propriedades eletrônicas associadas a impurezas de metais de transição 3d em silício: Cr, Co, Ni, Cu e Zn. O aglomerado por ele adotado tem 17 átomos em simetria T₄ e é constituído por: um átomo central de impureza, 4 Si primeiros vizinhos e 12 átomos de hidrogênio saturando os orbitais flutuantes da superfície. Os cálculos foram feitos usando o método do espalhamento múltiplo-Xα autoconsistente de Johnson et al.⁶³. Esse modelo difere do nosso na saturação dos orbitais de superfície que, no nosso caso, é feita pela esfera de Watson e não por átomos de H.

Para a impureza de Cu em silício, Hemstreet encontrou dois níveis adicionais com simetrias "e" e "t₂", resonantes dentro da faixa de valência, com mistura de orbitais

do silício com caráter d atômico do cobre. Encontrou um nível de simetria t, do tipo vacância dentro da faixa proibida com energia igual a: $E_v + 0.57$ eV.

Para comparar esses resultados teóricos com os obtidos por nós, resolvemos normalizá-los em relação à largura do "gap" encontrada em cada modelo. A seguir apresentaremos os resultados teóricos, normalizados em relação ao "gap", para o nível de defeito t, associado a cada impureza em silício.

Tab.9 - Energias para o nível de defeito t, normalizadas em relação ao "gap", para vários modelos teóricos. Na última coluna mostramos os resultados experimentais mais aceitos. Adotamos como zero de energia, o topo da faixa de valência.

Energias (eV)	gap	Cu	Ag	Au
<hr/>				
Hemstreet. (45i12H+Cu) (a)	1.05	0.61	-	-
Fazzio et al (QBCF) (b)	-	0.57	0.63	0.72
<hr/>				
Este Trabalho (16Si+X)	1.98	0.64	0.82	0.92
<hr/>				
EXP. (c)	1.12	0.52 0.37 0.24	0.6 0.3 (d)	0.63 0.35 (e)
				(f)

(a) Referência [17b].

(d) Referências [57].

(b) Referência [59].

(e) Referências [53-55].

(c) Referências [46, 47].

(f) Referências [53-56].

O primeiro resultado teórico apresentado na tabela Tab.9 é o de Hemstreet^[17] para a impureza de Cu em silício, que utilizou o seguinte aglomerado 4Si12H+Cu; o segundo foi obtido por Fazzio et al^[5] utilizando o método QBCF no cálculo das impurezas de Au, Ag e Cu em silício; o terceiro resultado foi obtido por nós, para as impurezas de Au, Ag e Cu em silício, no aglomerado do tipo 16Si+X. Por último, apresentamos os resultados experimentais citados anteriormente.

III.4 - CONCLUSÃO

Como podemos observar, os resultados obtidos para a impureza isolada de Cu em silício, mostram níveis de caráter "d" ressonantes dentro da faixa de valência do aglomerado com defeito, tal como os obtidos por Hemstreet no modelo com saturação por hidrogênio atômico^[17], e por Fazzio et al com o método QBCF^[5]. Logo, o fato das impurezas de Au e Ag em silício apresentarem níveis hiperprofundos $e(d)$ e $t_2(d)$, abaixo da faixa de valência, não está vinculado ao fato de termos utilizado, em nossos cálculos, a esfera de Watson na saturação dos orbitais de superfície. Talvez, o uso de correções relativísticas para os átomos de Ag e Au, em nossos cálculos, seja suficiente para que esses níveis hiperprofundos fiquem ressonantes dentro da banda, como os obtidos por Fazzio et al^[5].

O nível de defeito t_2 dentro da faixa proibida é do tipo vacância. Ele parece estar associado com as "liga-

"ções rompidas" do sitio de defeito e não com os estados da impureza. Naturalmente, a impureza altera a posição do nível de defeito dentro da faixa proibida. Podemos observar na fig.7 que, seguindo a seqüência Au, Ag e Cu, o nível de defeito t_2 , dentro da faixa de proibida se aproxima do topo da faixa de valência, indicando que o potencial efetivo vai se tornando mais atrativo.

Nossos cálculos não dão resultados muito satisfatórios quanto a posição do nível de defeito dentro do gap. Cálculos com diferentes estados de carga foram feitos para o Au em silício^{35,36}, mas não foram obtidos variações significativas na posição do nível dentro do "gap" e nem nas distribuições de carga. Logo, nossos resultados indicam que os níveis aceitador e doador atribuídos ao Au em silício não estão diretamente associados aos diferentes estados de carga do centro de defeito, ao contrário do obtido por Lowther³⁸. Entretanto, podemos esperar que diferentes distorções associadas aos três diferentes estados de carga do centro, cujas configurações eletrônicas são t_2^2 , t_2^3 e t_2^4 , desempenhem um papel relevante na explicação das controvérsias existentes com relação ao caráter anfótero do Au, como o foram para o caso da vacância.

O modelo extremamente simples por nós adotado, um aglomerado de 17 átomos em simetria T_d , têm se mostrado satisfatório na identificação das tendências de comportamento dos defeitos fornecendo uma explicação desse comportamento em termos de propriedades locais do sólido. Uma grande quantidade de informações e esclarecimentos tem sido obtidos e o mo-

delo de aglomerado mostrou ser bastante poderoso para o estudo de defeitos fortemente localizados.

O presente estudo não incluiu efeitos tais como: relaxação ou distorção da rede. De fato, os níveis de impureza considerados são só parcialmente ocupados, tornando possível distorções do tipo Jahn-Teller, que abaixaria a simetria acarretando a quebra da degenerescência dos níveis. Semelhante distorção pode alterar a posição dos níveis de defeito calculados, mas não há um modo de predizer quais seriam esses efeitos dentro do presente modelo, sem ter que refazer os cálculos autoconsistentes dentro da nova configuração proposta. Tais cálculos estão sob consideração para futuras investigações.

CAPÍTULO IV

COMPLEXOS DE IMPUREZAS - NEUTRALIZAÇÃO DO CENTRO DE DEFEITO

IV.1 - INTRODUÇÃO :

O interesse em se conhecer o papel do hidrogênio em semicondutores cristalinos tem crescido nos últimos anos⁴⁰⁻⁴². Em princípio, hidrogênio é a impureza mais simples e a espécie mais comum nos gases e compostos químicos usados nos processos de crescimento de semicondutores. Devido à sua alta difusibilidade, mesmo à temperatura ambiente, o hidrogênio é incorporado nesses materiais de maneira não intensional. Recentes experiências mostram que existe uma rápida incorporação de hidrogênio em silício devido ao polimento do "wafer" em um meio alcalino⁴³ e em tratamento pela ação de corrosiva de soluções ácidas de HNO₃ e HF⁴⁴.

A presença do hidrogênio pode ser detectada por meios diretos tais como espectroscopia de massa ou análise com feixes iônicos, mas suas propriedades em semicondutores cristalinos não dopados são impossíveis de serem determinadas experimentalmente porque ele tem uma baixa solubilidade intrínseca e interage fortemente com impurezas e defeitos. Entretanto, sua presença pode ser percebida por causar mudanças nas propriedades elétricas e ópticas dos semicondutores. Por exemplo, células solares produzidas com materiais amorfos têm um melhor aproveitamento quando hidrogenadas. Isto deve ser devido a reação de hidrogênio atômico com orbitais pendentes do material. Além disso sabe-se que o hidrogênio está re-

lacionado com a inatividade eletrônica de deslocações, interfaces e anéis ("swirl defects") em silício⁶⁶⁻⁶⁸.

Em ambos os materiais mais importantes tecnologicamente, Si e GaAs, impurezas rasas e profundas e defeitos são desativados (neutralizados ou passivados) quando associados com hidrogênio atômico. Esses efeitos têm sido bem documentados ao longo dos anos e revistos por Pearton, Corbett e Shi⁶⁹. Por exemplo, o efeito da passivação de aceitadores rasos do grupo III (B, Al, Ga e In)⁶⁹⁻⁷⁰ e de doadores rasos do grupo V (P, As e Sb)⁷⁰⁻⁷¹ em silício, por hidrogênio, é bem conhecido.

Outra propriedade bastante diversa da citada anteriormente ocorre quando hidrogênio é introduzido em uma amostra de germânio dopada com carbono ou silício. Estes centros, que são naturalmente neutros, se ativam eletricamente tornando-se aceitadores rasos na presença do hidrogênio⁷²⁻⁷⁴.

É sabido, também, que a maioria dos centros profundos relacionados com metais em silício podem ser neutralizados por reação com hidrogênio atômico⁷⁵⁻⁷⁶. As impurezas de Au, Fe, Ni e Cu são facilmente introduzidas nos "wafers" de silício durante tratamentos térmicos a altas temperaturas ou podem estar presentes durante o crescimento do cristal na forma de aglomerados metálicos ou microprecipitados. Assim, tratamentos de difusão ou aquecimento dissolvem as impurezas tornando-as eletricamente ativas, degradando os dispositivos construídos com esses materiais.

O objetivo de produzir-se dispositivos eletrônicos mais eficientes e duradouros pode ser atingido quando a hidrogenação do semicondutor resulta na neutralização dos níveis profundos presentes no material. Assim, justifica-se a hidrogenação de materiais amorfos, contornos de grão, de deslocações, de impurezas profundas, etc. Todavia, quando o hidrogênio passiva ou neutraliza níveis rasos, como os portadores associados a B ou P em silício, nos confrontamos com uma situação que queremos evitar.

Do ponto de vista da ciência básica, o entendimento dos mecanismos de passivação, neutralização e ativação de impurezas e defeitos por hidrogênio em semicondutores, representa um grande desafio. Pelo que relatamos nesta introdução, está claro que a idéia de que a química do hidrogênio nestes materiais é única e simples não é verdadeira. O conceito de que o hidrogênio partilha seu elétron com outro elétron de um orbital flutuante; saturando o orbital semi-ocupado, não é suficiente para explicar todos os mecanismos observados até o momento. Ainda que essa idéia seja bastante plausível quando aplicada para explicar a hidrogenação de materiais amorfos e policristalinos, ela é inadequada para explicar: a passivação de doadores rasos em semicondutores, a ativação das impurezas isoeletrônicas em germânio e a neutralização dos centros profundos em semicondutores^[60].

Neste capítulo do trabalho concentraremos nossa atenção na neutralização de impurezas profundas em silício cristalino. Estamos propondo um modelo microscópico para ex-

plicar esse fenômeno para as impurezas isoeletatrônicas de Cu, Ag e Au. Daremos uma descrição do modelo estrutural por nós adotado e analisaremos nossos resultados comparando-os com os dados experimentais obtidos, principalmente, através de medidas de DLTS ("Deep Level Transient Spectroscopy")^[92] e de TSCAP ("Thermally Stimulated Capacitance")^[93,94]. Este modelo consiste de um aglomerado de 21 átomos em simetria tetraédrica com 16 átomos de silício, um átomo central substitucional de impureza profunda de Cu, Ag ou Au e 4 átomos de hidrogênio localizados nos primeiros interstícios ao centro. Os hidrogênios foram dispostos dessa forma para conservarem a simetria tetraédrica, facilitando ao máximo os nossos cálculos.

Foram feitos cálculos da estrutura eletrônica dos complexos de Si: AuH_4 , Si: AgH_4 e Si: CuH_4 utilizando o aglomerado do tipo $16\text{Si} + \text{X}_s 4\text{H}_i$ ^[95] (onde X representa a impureza profunda). Foram obtidos os espectros de energia autoconsistentes e as distribuições de carga para as diversas regiões do aglomerado. Os cálculos foram feitos utilizando o modelo de aglomerado molecular dentro do formalismo do Espalhamento Múltiplo-Xα com saturação dos orbitais de superfície pela esfera de Watson.

Para analisarmos os nossos resultados, reportaremos aos resultados obtidos nos capítulos anteriores para os aglomerados 17Si (T_d) e $16\text{Si} + \text{X}_s$, que representam respectivamente o aglomerado perfeito e os aglomerados com impurezas isoladas.

[*] O subíndice "s" indica que a impureza é substitucional e "i" que é intersticial.

IV.2 - SIMULAÇÃO DOS COMPLEXOS DE IMPUREZAS: AGLOMERADO COMPLEXO

Para simularmos o cristal com defeito complexo introduzimos no aglomerado com defeito isolado quatro átomos de hidrogênio situados, inicialmente, nos primeiros interstícios tetraédricos ao centro, nas seguintes posições:

$$\frac{a}{4}(1, 1, -1); \quad \frac{a}{4}(1, -1, 1); \quad \frac{a}{4}(-1, -1, -1); \quad \frac{a}{4}(-1, 1, 1)$$

onde "a" é o parâmetro de rede. Na Fig.8 ilustramos a disposição dos hidrogênios intersticiais no aglomerado. O aglomerado com complexo assim obtido foi denominado $16Si + X_8H_4$.

Os raios atômicos dos hidrogênios são feitos, inicialmente, iguais ao valor dos raios das outras esferas do EM-X α , adotadas no aglomerado perfeito, cujo valor é igual a 2.2217 u.a. Assim, garantimos que a região interesférica seja minimizada, requisito exigido pelo Espalhamento Múltiplo-X α .

Foram feitos cálculos para diferentes distâncias de aproximação entre os hidrogênios e o centro de defeito. Ao aproximarmos os átomos de hidrogênio radialmente do centro, os seus raios atômicos foram diminuídos de um fator igual ao parâmetro de aproximação δ . Ou seja, se R_H é o raio inicial dos átomos de hidrogênio e R'_H o valor do raio após a aproximação, então:

$$R'_H = R_H - \delta$$

e a magnitude da nova posição dos hidrogênios será dada por:

$$P'_H = P_H - \frac{\delta}{\sqrt{3}}$$

onde, $P_H = a/4$ é a magnitude da posição antes da aproximação.

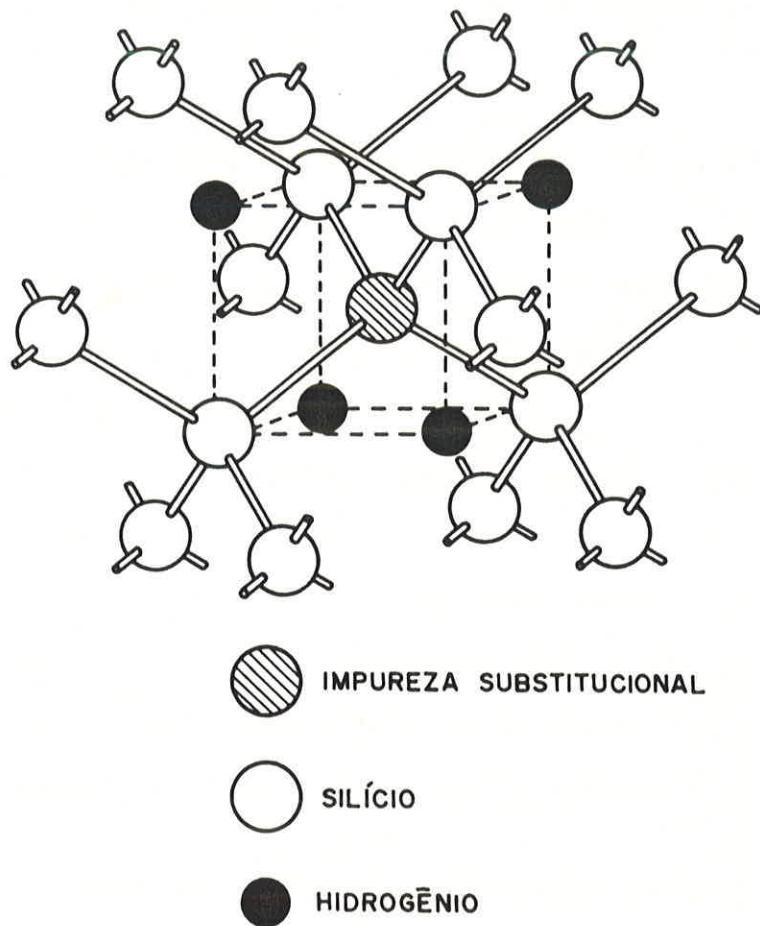


Fig.8 - Esquema do aglomerado $16\text{Si} + \text{X}4\text{H}$ em simetria T_d , onde os átomos de H situam-se em sítios intersticiais tetraédricos, primeiros vizinhos ao átomo central de impureza.

A seguir citaremos algumas das características dos aglomerados que foram alteradas com a introdução dos 4 átomos de H:

a) O número total de centros do aglomerado, incluindo a esfera externa, é agora igual a 22 e formam 5 tipos de centros não equivalentes.

b) Os parâmetros de "exchange", α , foram alterados para a região interesférica dos aglomerados com defeitos complexos devido à introdução dos átomos de hidrogênio. O valor de α adotado para as esferas de hidrogênio é o calculado por Schwarz⁴⁹: $\alpha_H = 0.97804$.

Assumimos para a região interesférica o valor igual à média ponderada dos diversos valores de α . Os valores obtidos para cada aglomerado com defeito complexo foram os seguintes: i) Para o aglomerado $^{16}\text{Si} + \text{Cu}_4\text{H}$, o valor do parâmetro de "exchange" obtido é $\alpha_{\text{INT}} = 0.77425$. ii) Para os aglomerados $^{16}\text{Si} + \text{Ag}_4\text{H}$ e $^{16}\text{Si} + \text{Au}_4\text{H}$, o valor obtido é $\alpha_{\text{INT}} = 0.77233$.

c) Os hidrogênios atômicos introduzem mais dois níveis na faixa de valência com simetrias a_1 e t_2 , resultado este previsto pela teoria de grupos⁴⁸.

d) O número total de elétrons de valência " n_T " e o número de elétrons da faixa de valência " n_V " também foram alterados com a presença dos átomos de hidrogênio. Mas, o número " n_S " de elétrons de superfície permanece o mesmo. A remoção desses $n_S = 36$ elétrons de superfície para a esfera de Watson também é feita

gradualmente durante o cálculo autoconsistente. Os novos valores de $n_t = 79$ e $n_v = 43$ são os mesmos para os três aglomerados com complexo: $16Si + Cu_6H_1$, $16Si + Ag_6H_1$, e $16Si + Au_6H_1$.

É importante salientar que, no estudo da neutralização dos níveis de impureza por átomos de hidrogênio, não é aconselhável adotarmos o método de saturação dos orbitais de superfície por átomos de hidrogênio, pois haveria interação entre os átomos de hidrogênio responsáveis pela neutralização e os introduzidos para saturar os orbitais de superfície. Dessa maneira, não poderíamos obter resultados confiáveis em nossos estudos, pois não saberíamos identificar a procedência dos efeitos obtidos.

Resultados Experimentais da Neutralização de Impurezas de Au,

Ag e Cu em silício.

As seguintes técnicas: DLTS^[92] e TSCAP^[93,94] são utilizadas para medir o efeito de neutralização. A medida de DLTS provém um espectro dos estados de defeito de uma junção p-n semicondutora. Através dessas medidas pode-se determinar os níveis profundos associados às impurezas e a sua posterior neutralização.

Os valores medidos por DLTS para os níveis associados às impurezas isoladas em silício estão todos de acordo com os valores experimentais mais aceitos e são os seguintes:

- i) Para o sistema Si:Au, foram obtidos dois níveis^[87]: um nível aceitador simples em material tipo-n e um nível doador

simples em material tipo-p, cujos valores são respectivamente:

$$E_{(o/-)} = E_c - 0.55 \text{ eV},$$

$$E_{(o/+)} = E_v + 0.34 \text{ eV}.$$

ii) Os valores correspondentes encontrados para o sistema Si:Ag foram, respectivamente, um nível aceitador simples e um doador simples^[67c] dados por:

$$E_{(o/-)} = E_c - 0.54 \text{ eV},$$

$$E_{(o/+)} = E_v + 0.29 \text{ eV}.$$

iii) E para o sistema Si:Cu, foram encontrados três níveis aceitadores simples^[67c]:

$$E_{(o/-)} = E_v + 0.53 \text{ eV},$$

$$E_{(o/-)} = E_v + 0.35 \text{ eV},$$

$$E_{(o/-)} = E_v + 0.20 \text{ eV}.$$

Examinaremos os efeitos da hidrogenação nas propriedades eletrônicas das impurezas de Cu, Ag e Au em silício. A seguir apresentaremos alguns detalhes experimentais^[60,87-93]:

O efeito de neutralização de impurezas é geralmente observado através da exposição da amostra contaminada a um plasma de hidrogênio à baixa pressão (0.1-0.5 Torr.), com a amostra mantida a temperatura entre 100° a 400°C. A profundidade onde há neutralização de uma determinada impureza depende da temperatura, do tempo de exposição da amostra ao plasma e da densidade de sítios aos quais o hidrogênio pode

se ligar, incluindo dopantes rasos a baixas temperaturas, isto é, menores que 200°C.

Para a realização das medidas, são utilizados silício tipo-p (dopado com boro) e tipo-n (dopado com fósforo). Para obter uma dopagem uniforme no material, a impureza profunda é difundida na amostra sob um gás de H₂ a 1175°C durante um tempo de 10hs (12.5hs) para as amostras dopadas com Cu ou Au (Ag).

Para formar a junção n+p, necessária às medidas de DLTS, é feita uma difusão de fósforo por 0.5h a 975°C.

As amostras sofrem vários tratamentos térmicos e são obtidos espectros de DLTS correspondentes aos materiais dopados com Cu, Ag ou Au. Os tratamentos térmicos são os seguintes:

1º) As amostras são expostas a um plasma de hidrogênio molecular por 2hs às seguintes temperaturas, que variam com o tipo de amostra:

- i) Uma temperatura de 250°C para a amostra dopada com Cu.
- ii) E de 300°C para as amostras dopadas com Ag ou com Au. Não é observado nenhuma alteração nos estados de defeito dessas amostras.

2º) As amostras são então expostas a um plasma de hidrogênio atômico, sob as mesmas condições a que foram expostas ao plasma de hidrogênio molecular, e é observada uma redução drástica na atividade eletrônica dos níveis profundos, manifestando a ausência de picos nos espectros de DLTS e também a

eliminação de degraus no de TSCAP (Thermally Stimulated Capacitance)^[92,93]. As medidas complementares de TSCAP sustentam a evidência da neutralização dos níveis profundos observadas nas medidas de DLTS.

3º) Após a exposição ao plasma de hidrogênio atômico, o aquecimento da amostra no vácuo a cerca de 400°C produz o reaparecimento da atividade elétrica de alguns níveis.

A Fig.9a-d ilustra os resultados obtidos para o caso do Au em silício^[87a]. Ela mostra os espectros de DLTS para o Au difundido em amostras de silício tipo-n antes e depois da hidrogenação à 300°C por 2hs. Após exposição ao plasma, o nível aceitador do Au, $E_c - 0.55$ eV, é neutralizado a uma profundidade da ordem de 10 μm e só é regenerado parcialmente por um subsequente aquecimento no vácuo a 400°C. Em silício tipo-p, o nível doador do Au, $E_v + 0.34$ eV, é também neutralizado por hidrogênio atômico^[89,87a].

O reaparecimento da atividade eletrônica dos níveis após o tratamento térmico à 400°C ocorre devido, provavelmente, a dois efeitos: à emissão de hidrogênio da amostra e à recombinação de H em H₂ no material^[87a].

Outro fato interessante é que, sob as mesmas condições de exposição ao plasma, os centros aceitadores associados tanto a Ag^[87b] quanto ao Au^[87a] em silício se mostraram mais suscetíveis a neutralização por hidrogênio atômico que os centros doadores, tipicamente por um fator de 2. Ao analisar essa diferença para o caso das amostras dopadas com ouro, os autores^[87a] atribuíram essa peculiaridade ao simples fato

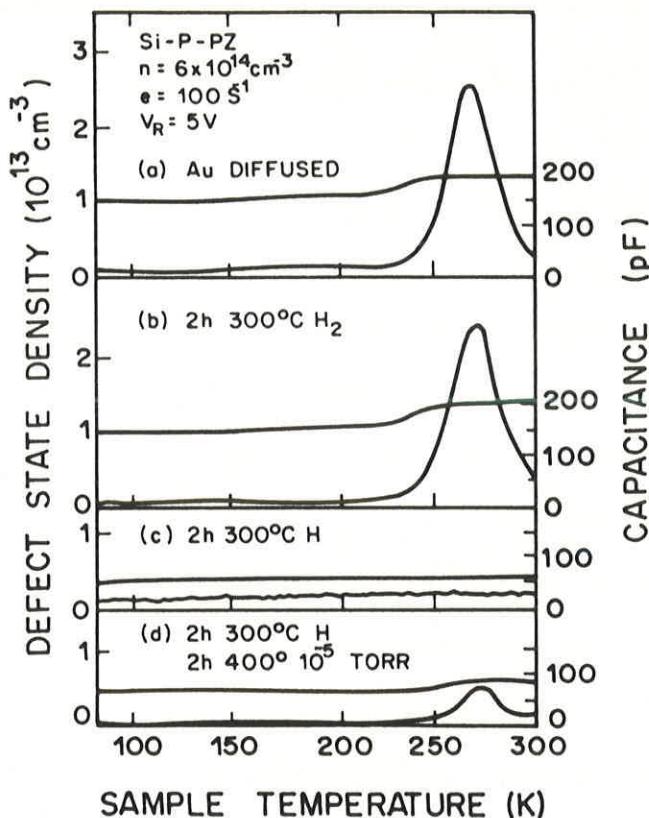


Fig.9 - Espectros de DLTS e TSCAP registrados sob mesmas condições:

- (a) Au difundido em Si tipo-n, mostrando o pico de defeito aceitador associado à impureza profunda de Au.
- (b) A amostra foi submetida a um plasma de H₂ por 2hs à 300°C mostrando que não houve variação na concentração de defeito.
- (c) A amostra foi submetida a um plasma de H, mostrando uma significativa redução na concentração de defeitos elétricamente ativos.
- (d) Subseqüente aquecimento da amostra por 2hs à 400°C a uma pressão de 10⁻⁵ torr. O reaparecimento do pico do centro aceitador é evidente. [transcrita da referência 87a].

dos níveis doador e aceitador do ouro não estarem relacionados ao mesmo centro, ou seja, ao não caráter anfótero do Au, ou devido a efeitos de emparelhamento iônico entre os doadores rasos do material tipo-n e os níveis aceitadores do Ouro. Atualmente aceitamos o caráter anfótero do Au⁶³, portanto uma das explicações não é válida. Por outro lado, estudos recentes de passivação de aceitadores e doadores rasos⁶⁴⁻⁶⁵ mostram que a formação de pares aceitador-hidrogênio em Si tipo-p é mais efetiva que a de pares doador-hidrogênio em silício tipo-n. Em outras palavras, a passivação dos doadores do grupo V é um efeito mais fraco do que a passivação dos aceitadores do grupo III em silício. Dessa maneira, uma explicação que achamos plausível para a maior susceptibilidade à neutralização dos centros aceitadores de ouro é que nas amostras do tipo-p deve haver alguma formação de pares HB.

Devemos ressaltar, entretanto, que todos os níveis de defeito relacionados aos centros de Cu, Ag e Au em silício são neutralizados por reação com hidrogênio atômico.

O fato de que, para neutralizar os centros profundos, são requeridas baixas temperaturas ($\leq 335^{\circ}\text{C}$) em tempos razoáveis (cerca de algumas horas) oferece a perspectiva dessa técnica ser utilizada na neutralização de defeitos induzidos, ou não, durante o processamento de dispositivos eletrônicos⁶³. Assim, a incorporação de hidrogênio no material poderia reabilitar dispositivos eletrônicos cuja eficiência tenha sido reduzida pela presença de centros de recombinação indesejáveis.

IV.4 - ESTRUTURA ELETRÔNICA DOS COMPLEXOS: Si:AuH₄, Si:AgH₄ e Si:CuH₄.

Neste item, apresentaremos os resultados obtidos no cálculo da estrutura eletrônica de complexos envolvendo 4 átomos de H intersticiais e uma impureza central substitucional de Au, Ag ou Cu em silício, com intuito de verificarmos a neutralização ou não da atividade eletrônica desses centros de impureza, por reação com os hidrogênios atômicos, dentro do modelo proposto. Os aglomerados que usamos para simular esses sistemas complexos são, respectivamente: 16Si+Au4H, 16Si+Ag4H e 16Si+Cu4H em simetria T_d.

Os cálculos foram feitos para os estados de carga neutro, uma vez positivo e uma vez negativo. Estes dois últimos serão indicados respectivamente por ()⁺ e ()⁻. Tal como no caso das impurezas isolas, inicia-se os cálculos com a construção de um potencial molecular a partir de orbitais atômicos centrados em cada um dos 21 átomos do aglomerado com complexo, dispostos em simetria tetraédrica. Este potencial molecular é usado como potencial de entrada em nosso cálculo autoconsistente. Os "n." elétrons de superfície também devem ser transferidos gradativamente para a esfera de Watson. O número de elétrons que transferimos para a esfera de Watson varia com o estado de carga do aglomerado: para o estado neutro, Q_w = 36e; para o positivo, Q_w = 37e; e para o negativo, Q_w = 35e. A partir daí, segue-se o processo usual de convergência, até que seja atingida a autoconsistência. O critério

de convergência adotado é o mesmo que utilizamos nos aglomerados com defeito isolado, ou seja, o processo iterativo cessa quando a diferença relativa atinge um valor menor do que 10^{-4} .

As figuras fig.10-12 representam os espectros de energia autoconsistentes dos aglomerados com complexo: $^{165}\text{Si}+\text{Au4H}$, $^{165}\text{Si}+\text{Ag4H}$ e $^{165}\text{Si}+\text{Cu4H}$ no estado de carga neutro, sendo que os átomos de hidrogênio ocupam os 4 primeiros sitios intersticiais tetraédricos ao centro. Estas posições correspondem aos 4 vértices do cubo não ocupados pelos átomos de Si, que ilustramos na fig.8. Foram também incluídos nas figuras os espectros do aglomerado perfeito ^{175}Si (T_a) e dos correspondentes aglomerados com defeito isolado: $^{165}\text{Si}+\text{Au}$, $^{165}\text{Si}+\text{Ag}$ e $^{165}\text{Si}+\text{Cu}$.

Os dados para a confecção das figuras estão nas tabelas Tab.10-12 onde mostramos os valores das energias orbitais e a correspondente distribuição de carga, normalizada a um elétron, nas diversas regiões do aglomerado, inclusive na região interesférica. Mostramos também a distribuição total de carga, em elétrons, em cada camada equivalente e região interesférica.

A numeração dada aos níveis de energia, ilustrados nas figuras, foi feita apenas para facilitar a identificação dos mesmos, sem no entanto haver, a priori, nenhuma relação entre as numerações dos diferentes aglomerados.

Os níveis com mais alta percentagem de carga nas esferas de defeito são identificados por um número entre

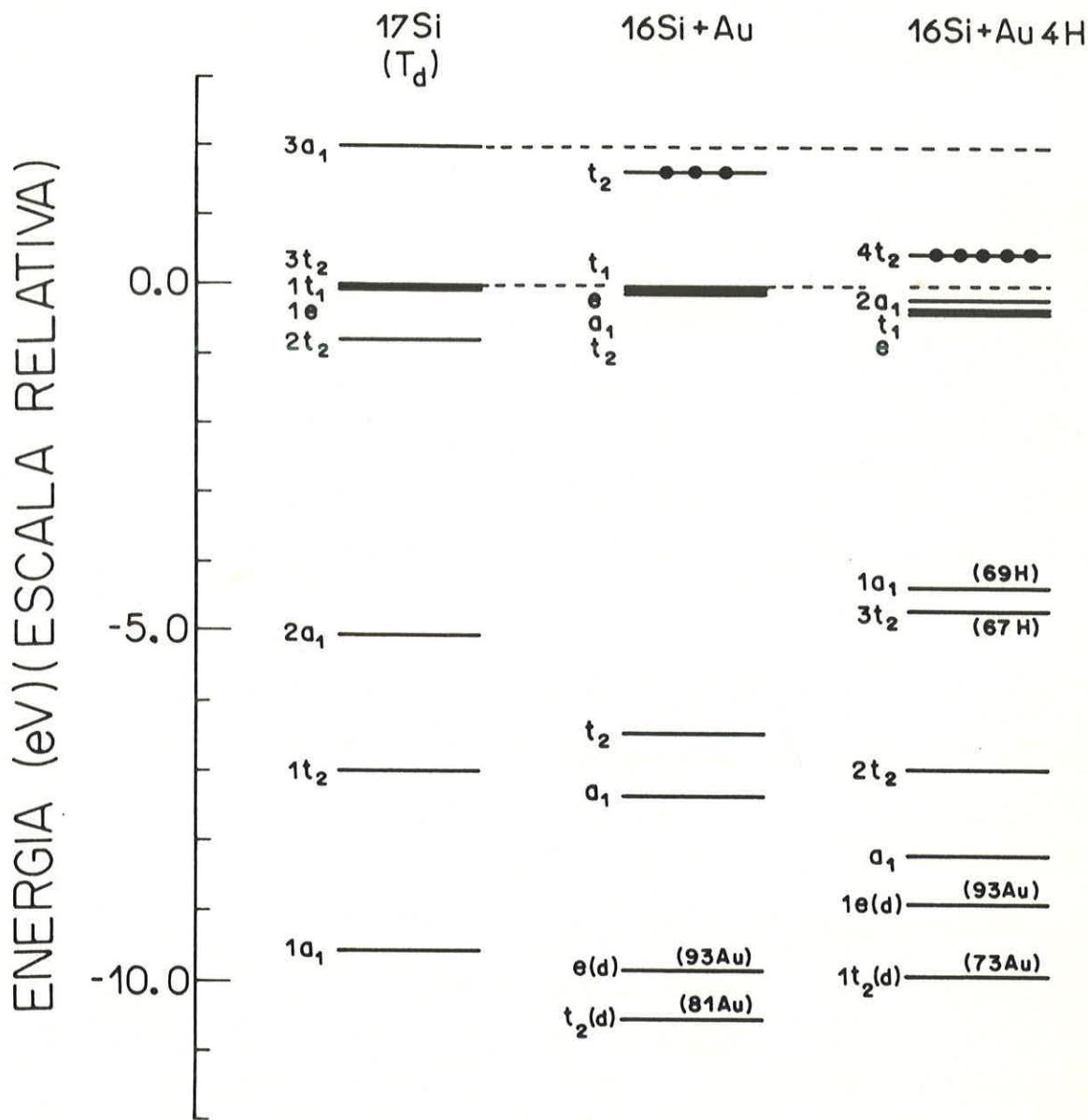


Fig.10 - Espectros de energia autoconsistentes para os aglomerados ^{17}Si , $^{16}\text{Si} + \text{Au}$ e $^{16}\text{Si} + \text{Au}4\text{H}$ em simetria T_d . As linhas tracejadas delimitam a faixa proibida. A ocupação do nível na faixa proibida é indicada pelo símbolo "•". Os números entre parênteses indicam a percentagem de carga, do respectivo nível, na esfera da impureza.

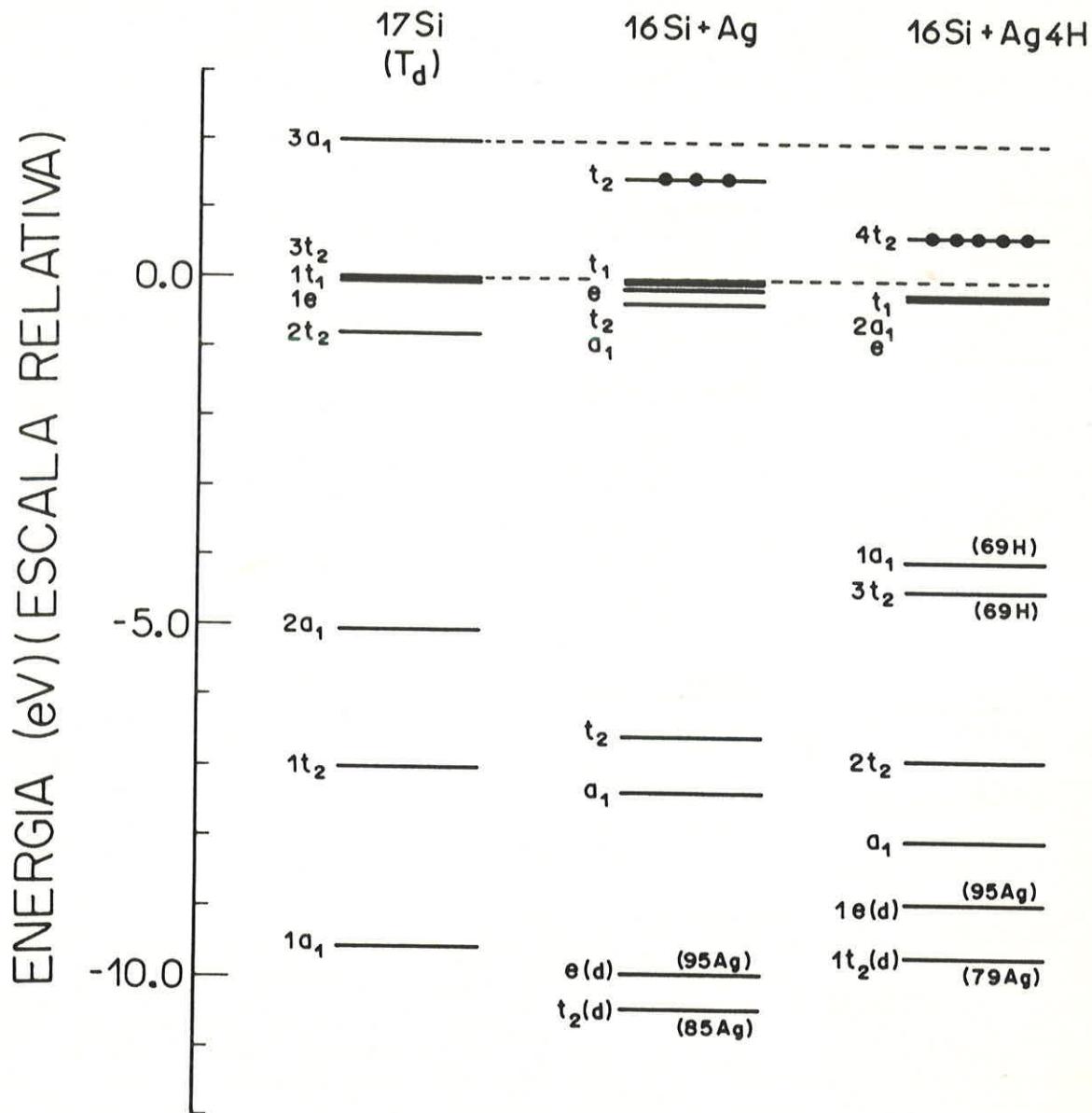


Fig.11 - Espectros de energia autoconsistentes para os aglomerados ^{17}Si , $^{16}\text{Si}+\text{Ag}$ e $^{16}\text{Si}+\text{Ag4H}$ em simetria T_d . As linhas tracejadas delimitam a faixa proibida. A ocupação do nível na faixa proibida é indicada pelo símbolo "•". Os números entre parênteses indicam a percentagem de carga, do respectivo nível, na esfera da impureza.

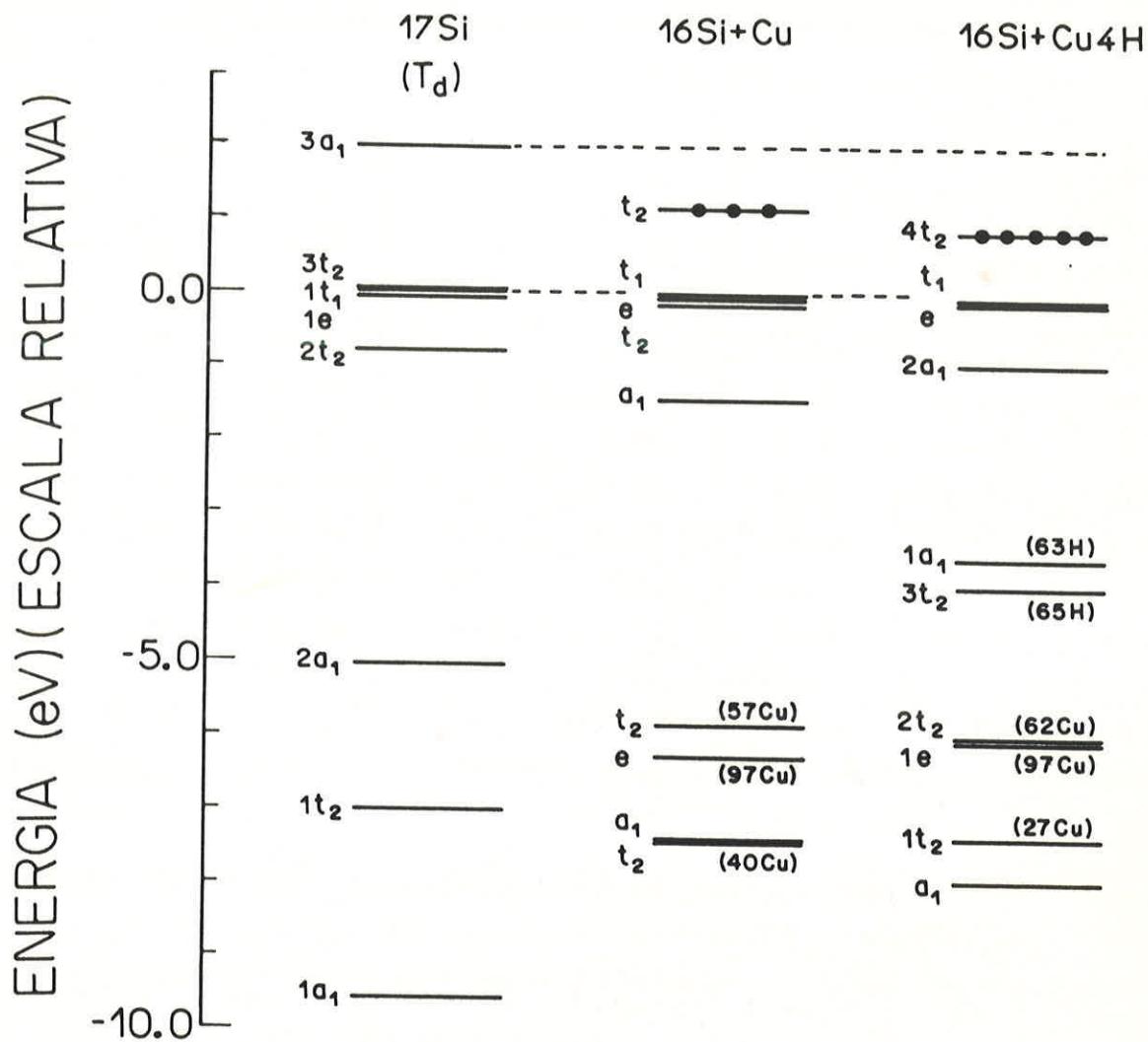


Fig.12 - Espectros de energia autoconsistentes para os aglomerados 17Si , $16\text{Si} + \text{Cu}$ e $16\text{Si} + \text{Cu}4\text{H}$ em simetria T_d . As linhas tracejadas delimitam a faixa proibida. A ocupação do nível na faixa proibida é indicada pelo símbolo "•". Os números entre parênteses indicam a percentagem de carga, do respectivo nível, na esfera da impureza.

Tab.10 - Energias e distribuição de carga, normalizada a um elétron, para o aglomerado $^{16}\text{Si} + \text{Au4H}$ com $\delta = 0.00$ u.a.

Orbital (Ocup.)	Energia (eV)	tipo 2 (Au)	tipo 3 (45i)	tipo 4 (125i)	tipo 5 (4H)	interes- fера
a_1 (2)	- 8.17	0.03	0.58	0.06	0.14	0.20
$1a_1$ (2)	- 4.32	0.00	0.19	0.02	0.69	0.10
$2a_1$ (2)	- 0.19	0.10	0.35	0.25	0.05	0.25
$1e$ (4)	- 8.84	0.93	0.00	0.00	0.00	0.07
e (4)	- 0.39	0.01	0.27	0.47	0.02	0.23
t_1 (6)	- 0.35	0.00	0.26	0.49	0.02	0.23
$1t_2$ (6)	- 9.89	0.73	0.15	0.00	0.02	0.09
$2t_2$ (6)	- 6.94	0.11	0.56	0.06	0.11	0.16
$3t_2$ (6)	- 4.68	0.06	0.09	0.06	0.67	0.11
$4t_2$ (5)	+ 0.48	0.00	0.27	0.43	0.10	0.19
Carga Total	77.43	12.77	10.70	1.82	6.79	

Tab.11 - Energias e distribuição de carga, normalizada a um elétron, para o aglomerado $^{16}\text{Si} + \text{Ag4H}$ com $\delta = 0.00$ u.a.

Orbital (Ocup.)	Energia (eV)	tipo 2 (Ag)	tipo 3 (45i)	tipo 4 (125i)	tipo 5 (4H)	interes- fера
a_1 (2)	- 8.02	0.04	0.58	0.06	0.13	0.20
$1a_1$ (2)	- 4.01	0.01	0.19	0.02	0.69	0.10
$2a_1$ (2)	- 0.26	0.12	0.34	0.24	0.05	0.25
$1e$ (4)	- 8.89	0.95	0.00	0.00	0.00	0.05
e (4)	- 0.27	0.01	0.27	0.47	0.02	0.23
t_1 (6)	- 0.22	0.00	0.26	0.49	0.02	0.23
$1t_2$ (6)	- 9.66	0.79	0.13	0.00	0.02	0.07
$2t_2$ (6)	- 6.85	0.10	0.59	0.06	0.08	0.16
$3t_2$ (6)	- 4.46	0.05	0.08	0.07	0.69	0.12
$4t_2$ (5)	+ 0.63	0.00	0.26	0.44	0.11	0.19
Carga Total	45.76	12.73	10.70	1.81	6.63	

Tab.12 - Energias e distribuição de carga, normalizada a um elétron, para o aglomerado $^{16}\text{Si} + \text{Cu}4\text{H}$ com $\delta = 0.00$ u.a.

Orbital (Ocup.)	Energia (eV)	tipo 2 (Cu)	tipo 3 (45i)	tipo 4 (125i)	tipo 5 (4H)	interes- fira
a_1 (2)	- 7.96	0.07	0.56	0.05	0.11	0.20
$1a_1$ (2)	- 3.55	0.02	0.21	0.02	0.63	0.11
$2a_1$ (2)	- 0.98	0.22	0.26	0.18	0.11	0.23
$1e$ (4)	- 6.04	0.97	0.00	0.00	0.00	0.03
e (4)	- 0.12	0.01	0.26	0.48	0.02	0.23
t_1 (6)	- 0.04	0.00	0.25	0.51	0.02	0.23
$1t_2$ (6)	- 7.37	0.27	0.55	0.04	0.00	0.14
$2t_2$ (6)	- 5.98	0.62	0.17	0.03	0.11	0.08
$3t_2$ (6)	- 3.97	0.09	0.07	0.07	0.65	0.12
$4t_2$ (5)	+ 0.84	0.00	0.24	0.45	0.12	0.19
Carga Total	28.36	12.63	10.71	1.78	6.42	

parênteses, ao lado do símbolo químico da impureza a eles associada.

Os níveis de energia dos aglomerados com complexo foram relacionados aos do aglomerado perfeito em escala absoluta, visto que todos os níveis do aglomerado foram perturbados com a introdução dos hidrogênios, não havendo a possibilidade da determinação de um nível de referência.

Assim, não usamos o orbital t_1 como orbital de referência, pois esse orbital possui projeções sobre as esferas de defeito dos hidrogênios para $l > 1$. Utilizamos o orbital $3t_2$ do aglomerado perfeito na determinação das posições dos níveis de energia dos aglomerados com complexo de hidrogê-

nio, em relação aos extremos das bandas. A energia de um dado orbital do aglomerado com defeito, relativamente ao zero de energia adotado, foi obtida fazendo-se:

$$\epsilon_i = \epsilon'_i - \epsilon_{t_2} (\text{perfeito})$$

$$\epsilon_{t_2} (\text{perfeito}) = -2.241 \text{ Ry}$$

onde, ϵ'_i é o valor do nível de energia obtido em nossos cálculos e ϵ_{t_2} (perfeito) representa a energia do nível $3t_2$, do aglomerado perfeito. Todo o espectro de energia fica então deslocado de um mesmo valor, igual ao valor do nível de energia $3t_2$, do aglomerado perfeito.

Obtidos os valores das energias orbitais dos aglomerados com complexo de hidrogênio, podemos compará-los com os do aglomerado com defeito isolado e com os do perfeito para analisar quais as modificações observadas com a introdução dos hidrogênios atômicos.

Analizando as figuras, Fig.10-12, podemos perceber que os níveis rotulados por $e(d)$ e $t_2(d)$ sofreram pouca alteração com a introdução dos hidrogênios. Houve um aumento nos valores de suas energias orbitais da ordem de 1 eV para o caso do Au e da Ag e da ordem de 0.2 eV no caso do Cu. A concentração de carga na esfera central de impureza para o nível $e(d)$ nos três casos permaneceu inalterada e para o nível $t_2(d)$ houve uma diminuição no valor percentual que variou de 6% a 13%.

Podemos perceber também o aparecimento de 2 níveis de energia a_1 e t_2 , dentro da faixa de valência, previstos pela teoria de grupos⁴⁸, e cujas simetrias são compatíveis

com as dos orbitais "s" dos 4 hidrogênios localizados em posições equivalentes segundo a simetria T_d . A concentração de carga nas esferas de H para esses níveis é elevada e varia de 63% a 69% para os três aglomerados.

Os resultados indicam que há uma interação não muito forte entre os hidrogênios e os átomos de Si do tipo 3. A ocupação desses níveis 1a, e 3t, introduzidos pelos H, localizados dentro da faixa de valência, deslocou 4 elétrons dos níveis mais externos, deixando desocupado o último nível t, do aglomerado com impureza isolada, antes ocupado com 3 elétrons e deixando com 5 elétrons o penúltimo nível t₂, antes totalmente ocupado. Este nível, que indicamos por 4t, foi deslocado para dentro da faixa proibida.

Resultados obtidos com a relaxação dos H para o centro.

Os átomos de hidrogênio foram deslocados gradualmente em direção ao centro de impureza através de variações sucessivas de $\delta = 0.25$ u.a., onde " δ " é denominado de parâmetro de aproximação ou parâmetro de distorção. A cada aproximação iniciamos novos cálculos iterativos até atingirmos a autoconsistência.

As Fig.13-15 representam os espectros de energia autoconsistentes dos aglomerados: 16Si+Au4H, 16Si+Ag4H e 16Si+Cu4H no estado de carga neutro, com os seguintes valores para o parâmetro de aproximação dos átomos de hidrogênio: $\delta = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.25$ e 1.50 (u.a.).

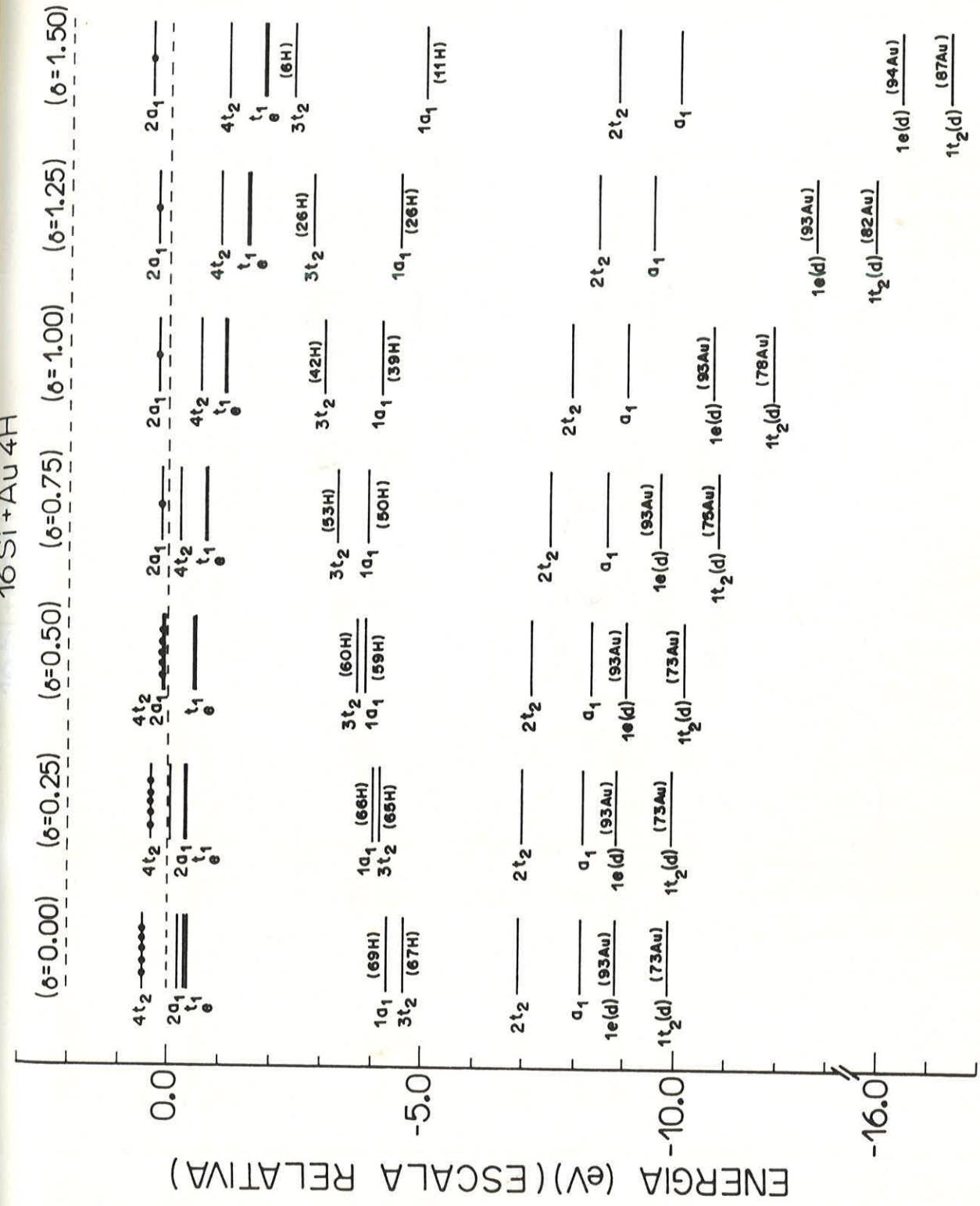


Fig. 13 - Espectros de energia autoconsistentes para o aglomerado $1S\text{Si} + \text{AuH}$ em simetria $\overline{\Gamma}\text{d}$. As linhas tracejadas delimitam a faixa proibida. A ocupação do nível na faixa proibida é indicada pelo símbolo "•". O parâmetro δ está em eV .

16 Si + Ag 4H

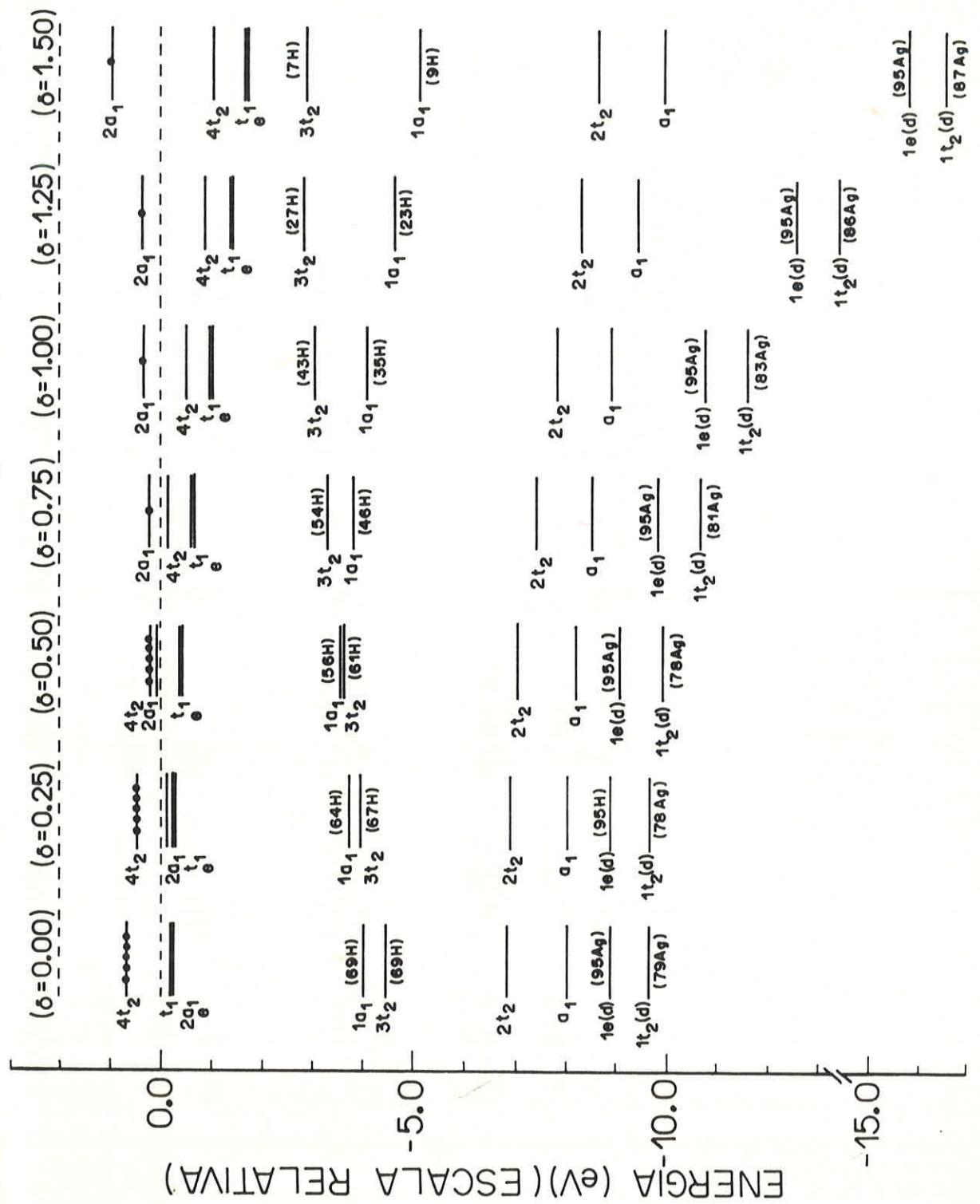


Fig. 14 - Espectros de energia autocoexistentes para o aglomerado $16\text{Si} + \text{Ag } 4\text{H}$ em sistema Td. As linhas tracejadas delimitam a faixa proibida. A ocupação do nível na faixa proibida é indicada pelo símbolo "n". O parâmetro δ está em u.a.

16 Si + Cu 4H

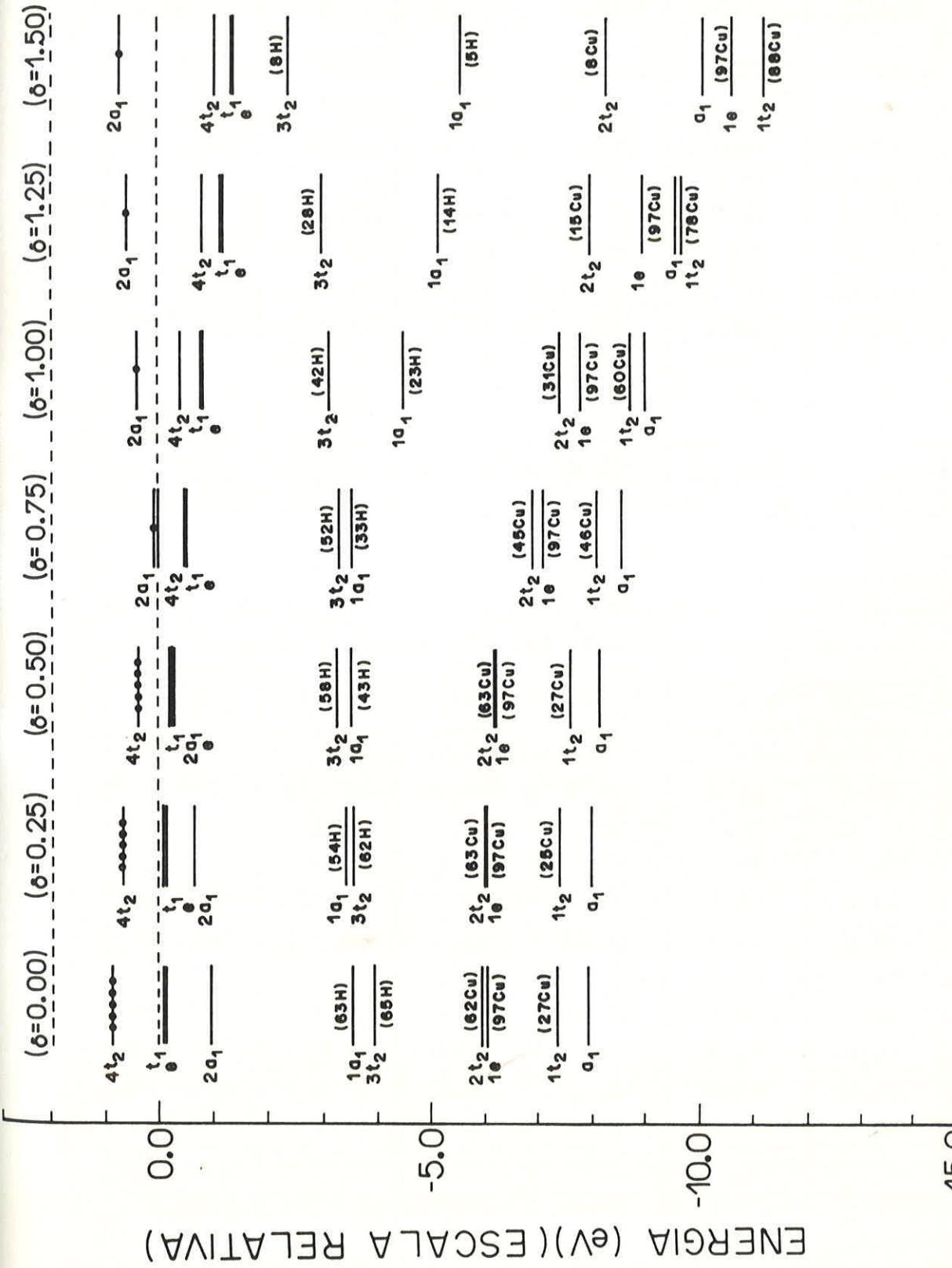


Fig. 15 - Espectros de energia autossistentes para o aglomerado $^{16}\text{Si} + \text{Cu 4H}$ em simulação Td. As linhas tracejadas delimitam a faixa proibida. A ocupação da nível na faixa proibida é indicada pelo símbolo "•". O parâmetro δ está em u.a.

Tab.13 - Energias e distribuição de carga, normalizada a um elétron,
para o aglomerado 165i+Au4H com $\delta = 0.75$ u.a.

Orbital (Ocup.)	Energia (eV)	tipo 2 (Au)	tipo 3 (45i)	tipo 4 (125i)	tipo 5 (4H)	interes- fera
a ₁ (2)	- 8.65	0.04	0.62	0.05	0.07	0.22
1a ₁ (2)	- 3.96	0.05	0.21	0.02	0.50	0.22
2a ₁ (1)	+ 0.12	0.04	0.26	0.36	0.10	0.23
1e (4)	- 9.72	0.93	0.00	0.00	0.00	0.07
e (4)	- 0.79	0.01	0.29	0.46	0.00	0.24
t ₁ (6)	- 0.78	0.00	0.28	0.48	0.00	0.24
1t ₂ (6)	-10.88	0.75	0.12	0.00	0.04	0.09
2t ₂ (6)	- 7.52	0.09	0.62	0.06	0.05	0.18
3t ₂ (6)	- 3.37	0.07	0.10	0.06	0.53	0.23
4t ₂ (6)	- 0.26	0.00	0.23	0.45	0.10	0.21
Carga Total	77.44	12.81	10.72	1.39	8.04	

Tab.14 - Energias e distribuição de carga, normalizada a um elétron,
para o aglomerado 165i+Au4H com $\delta = 1.50$ u.a.

Orbital (Ocup.)	Energia (eV)	tipo 2 (Au)	tipo 3 (45i)	tipo 4 (125i)	tipo 5 (4H)	interes- fera
a ₁ (2)	-10.08	0.10	0.58	0.04	0.03	0.25
1a ₁ (2)	- 5.06	0.19	0.32	0.07	0.11	0.32
2a ₁ (1)	+ 0.33	0.00	0.09	0.62	0.02	0.26
1e (4)	-16.43	0.94	0.00	0.00	0.00	0.06
e (4)	- 1.88	0.00	0.30	0.44	0.00	0.26
t ₁ (6)	- 1.85	0.00	0.29	0.46	0.00	0.25
1t ₂ (6)	-17.42	0.87	0.03	0.00	0.02	0.08
2t ₂ (6)	- 8.84	0.03	0.71	0.06	0.01	0.20
3t ₂ (6)	- 2.45	0.05	0.30	0.26	0.06	0.33
4t ₂ (6)	- 1.14	0.05	0.30	0.33	0.05	0.27
Carga Total	78.32	13.20	10.77	0.28	9.45	

Tab. 15 - Energias e distribuição de carga, normalizada a um elétron,
para o aglomerado $^{16}\text{Si} + \text{Ag}4\text{H}$ com $\delta = 0.75$ u.a.

Orbital (Ocup.)	Energia (eV)	tipo 2 (Ag)	tipo 3 (4S1)	tipo 4 (12S1)	tipo 5 (4H)	interes- fера
a_1 (2)	- 8.54	0.05	0.61	0.05	0.07	0.22
$1a_1$ (2)	- 3.82	0.07	0.22	0.03	0.46	0.22
$2a_1$ (1)	+ 0.18	0.04	0.24	0.35	0.13	0.23
$1e$ (4)	- 9.85	0.95	0.00	0.00	0.00	0.05
e (4)	- 0.69	0.00	0.28	0.47	0.00	0.24
t_1 (6)	- 0.67	0.00	0.27	0.49	0.00	0.24
$1t_2$ (6)	- 10.69	0.81	0.09	0.00	0.03	0.07
$2t_2$ (6)	- 7.47	0.08	0.64	0.06	0.04	0.18
$3t_2$ (6)	- 3.32	0.06	0.10	0.06	0.54	0.24
$4t_2$ (6)	- 0.14	0.00	0.23	0.46	0.10	0.21
Carga Total	45.81	12.76	10.73	1.36	7.88	

Tab. 16 - Energias e distribuição de carga, normalizada a um elétron,
para o aglomerado $^{16}\text{Si} + \text{Ag}4\text{H}$ com $\delta = 1.50$ u.a.

Orbital (Ocup.)	Energia (eV)	tipo 2 (Ag)	tipo 3 (4S1)	tipo 4 (12S1)	tipo 5 (4H)	interes- fера
a_1 (2)	- 10.00	0.12	0.56	0.03	0.03	0.26
$1a_1$ (2)	- 5.13	0.21	0.33	0.07	0.09	0.30
$2a_1$ (1)	+ 0.46	0.00	0.09	0.63	0.02	0.25
$1e$ (4)	- 15.87	0.95	0.00	0.00	0.00	0.05
e (4)	- 1.73	0.00	0.29	0.45	0.00	0.26
t_1 (6)	- 1.69	0.00	0.28	0.47	0.00	0.25
$1t_2$ (6)	- 16.61	0.90	0.02	0.00	0.02	0.06
$2t_2$ (6)	- 8.69	0.03	0.71	0.06	0.01	0.20
$3t_2$ (6)	- 2.41	0.07	0.29	0.24	0.07	0.34
$4t_2$ (6)	- 1.10	0.06	0.29	0.35	0.04	0.27
Carga Total	46.79	13.14	10.78	0.26	9.25	

Tab. 17 - Energias e distribuição de carga, normalizada a um elétron, para o aglomerado $^{165}\text{Si} + \text{Cu4H}$ com $\delta = 0.75$ u.a.

Orbital (Ocup.)	Energia (eV)	tipo 2 (Cu)	tipo 3 (45i)	tipo 4 (125i)	tipo 5 (4H)	interes- fira
a_1 (2)	- 8.62	0.10	0.55	0.04	0.09	0.23
$1a_1$ (2)	- 4.09	0.12	0.29	0.04	0.33	0.21
$2a_1$ (1)	- 0.01	0.08	0.18	0.27	0.24	0.23
$1e$ (4)	- 7.13	0.97	0.00	0.00	0.00	0.03
e (4)	- 0.56	0.00	0.27	0.48	0.00	0.24
t_1 (6)	- 0.52	0.00	0.26	0.50	0.00	0.24
$1t_2$ (6)	- 8.16	0.46	0.40	0.02	0.01	0.11
$2t_2$ (6)	- 6.95	0.45	0.33	0.03	0.07	0.12
$3t_2$ (6)	- 3.35	0.09	0.10	0.06	0.52	0.23
$4t_2$ (6)	- 0.05	0.01	0.22	0.48	0.07	0.22
Carga Total	28.46	12.69	10.74	1.28	7.69	

Tab. 18 - Energias e distribuição de carga, normalizada a um elétron, para o aglomerado $^{165}\text{Si} + \text{Cu4H}$ com $\delta = 1.50$ u.a.

Orbital (Ocup.)	Energia (eV)	tipo 2 (Cu)	tipo 3 (45i)	tipo 4 (125i)	tipo 5 (4H)	interes- fira
a_1 (2)	-10.17	0.23	0.45	0.02	0.04	0.26
$1a_1$ (2)	- 5.66	0.24	0.39	0.08	0.05	0.24
$2a_1$ (1)	+ 0.68	0.01	0.09	0.64	0.01	0.24
$1e$ (4)	-10.70	0.97	0.00	0.00	0.00	0.03
e (4)	- 1.46	0.00	0.28	0.46	0.00	0.25
t_1 (6)	- 1.41	0.00	0.26	0.49	0.00	0.25
$1t_2$ (6)	-11.29	0.88	0.06	0.00	0.01	0.05
$2t_2$ (6)	- 8.35	0.08	0.66	0.06	0.01	0.20
$3t_2$ (6)	- 2.42	0.13	0.28	0.17	0.08	0.34
$4t_2$ (6)	- 1.09	0.06	0.26	0.41	0.01	0.25
Carga Total	29.74	13.01	10.79	0.21	8.89	

Nas tabelas 13-18, apresentamos os valores das energias orbitais e distribuição de carga, normalizada a um elétron, para as diversas regiões dos aglomerados: $^{165}\text{Si+Au4H}$, $^{165}\text{Si+Ag4H}$ e $^{165}\text{Si+Cu4H}$ no estado de carga neutro com os seguintes valores para o parâmetro de distorção $\delta = 0.75$ e 1.50 u.a.

Comparando os espectros mostrados nas figuras, Fig.13-15, observamos que os níveis rotulados por $1e(d)$ e $1t_2(d)$, localizados abaixo do fundo da faixa de valência, vão adquirindo cada vez mais um caráter atômico. O nível $1t_2$ vai aumentando a sua concentração de carga na esfera central de impureza.

O nível $4t_2$, situado na faixa proibida, vai se deslocando para dentro da faixa de valência à medida que os átomos de hidrogênio se aproximam do centro de defeito. Observa-se também um deslocamento do nível indicado por $2a_1$ para dentro da faixa proibida.

Comparando os espectros de energia dos aglomerados com complexos, Fig.13-15, bem como suas distribuições de cargas, Tab.13-18, observamos que, de uma maneira geral, os hidrogênios interagem com os 4 orbitais internos dos 4 átomos de silício tipo 3, que assumiram um caráter flutuante com a introdução do centro de impureza, em vez de interagirem diretamente com o centro de impureza.

A simetria do nível localizado na faixa proibida depende do parâmetro de aproximação δ . Para δ variando de 0.00 até aproximadamente 0.50 u.a., ele tem simetria t_2 , ocupado com 5 elétrons e para δ maiores, ele tem simetria a_1 , ocupada

do com um elétron. Podemos verificar isso, observando as figuras Fig.13-15. Esses níveis, rotulados por $4t_2$, e $2a_1$, são delocalizados apresentando pouca, ou nenhuma, concentração de carga nas esferas de impureza, como pode ser comprovado pelas tabelas Tab.13-18.

Podemos observar que se acrescentarmos um elétron ao nível situado na faixa proibida, ele ficará totalmente ocupado. Então, refizemos os cálculos para o novo estado de carga, que representamos por $(165\text{Si}+\text{Au4H})^-$, $(165\text{Si}+\text{Ag4H})^-$ e $(165\text{Si}+\text{Cu4H})^-$, com os mesmos valores para o parâmetro de distorção $\delta = 0.00$ a 1.50 u.a. Para mantermos o sistema com carga total neutra retiramos um elétron da esfera de Watson, $Q_w = 35$.

Nas figuras Fig.16-21, podemos observar o comportamento dos níveis situados na faixa proibida em função da variação do parâmetro de aproximação δ para os complexos $165\text{Si}+\text{Au4H}$, $165\text{Si}+\text{Au4H}$ e $165\text{Si}+\text{Au4H}$, e estados de carga neutro e uma vez negativo. Em ambos os estados de carga, observamos que, com o aumento de δ , há uma inversão de posições entre os níveis t_2 e a_1 , com t_2 se deslocando para dentro da faixa de valência e a_1 para a faixa proibida.

Nas tabelas 19-27, apresentamos os valores das energias orbitais e distribuição de carga para os três aglomerados no estado de carga negativo $(165\text{Si}+\text{Au4H})^-$, $(165\text{Si}+\text{Ag4H})^-$ e $(165\text{Si}+\text{Cu4H})^-$, com os seguintes valores para o parâmetro de distorção $\delta = 0.00$, 0.75 e 1.50 u.a.

Comparando as figuras, notamos que os níveis

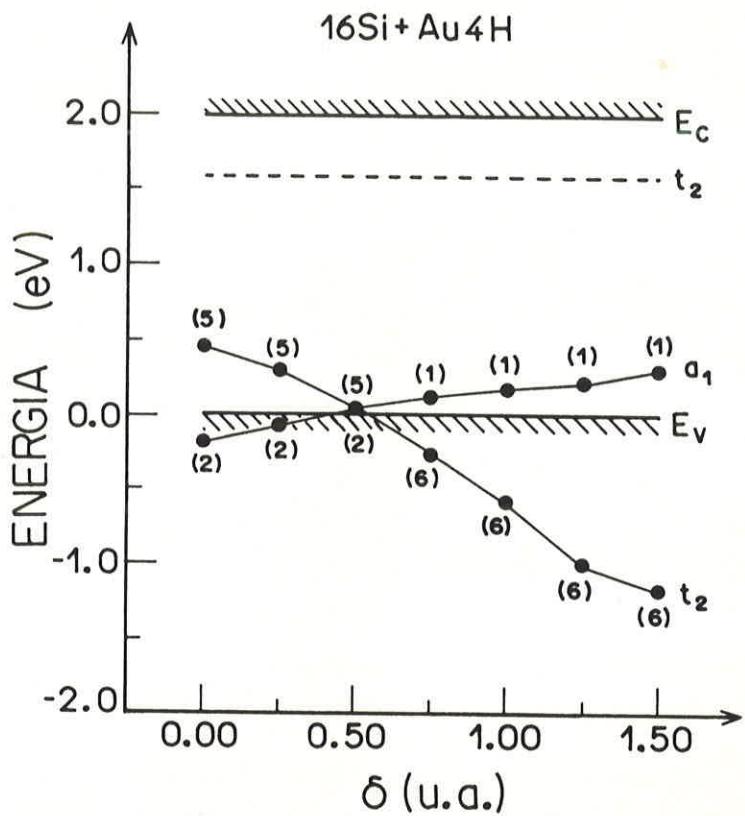


Fig.16 - Variação dos níveis de energia situados na faixa proposta para o aglomerado $^{16}\text{Si} + \text{Au4H}$ em função do parâmetro de deslocamento δ dos átomos de hidrogênio. A linha pontilhada indica a posição do nível de defeito t_2 do aglomerado com impureza isolada ($^{16}\text{Si} + \text{Au}$). Os números entre parênteses indicam a ocupação do nível.

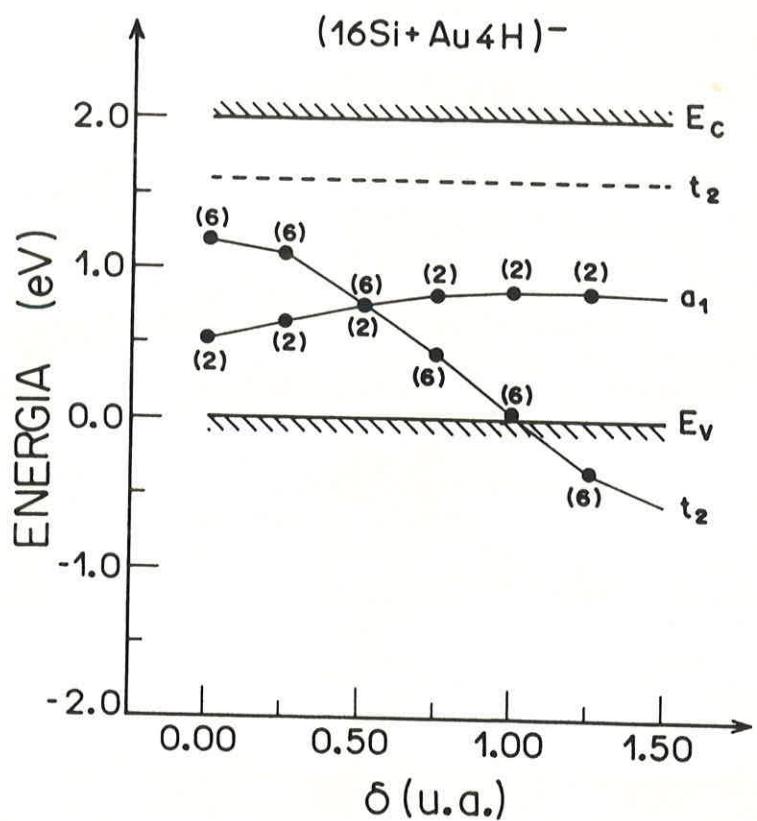


Fig.17 - Variação dos níveis de energia situados na faixa proposta para o aglomerado $(16\text{Si}+\text{Au}4\text{H})^-$ em função do parâmetro de deslocamento δ dos átomos de hidrogênio. A linha pontilhada indica a posição do nível de defeito t_2 do aglomerado com impureza isolada $(16\text{Si}+\text{Au})$. Os números entre parênteses indicam a ocupação do nível.

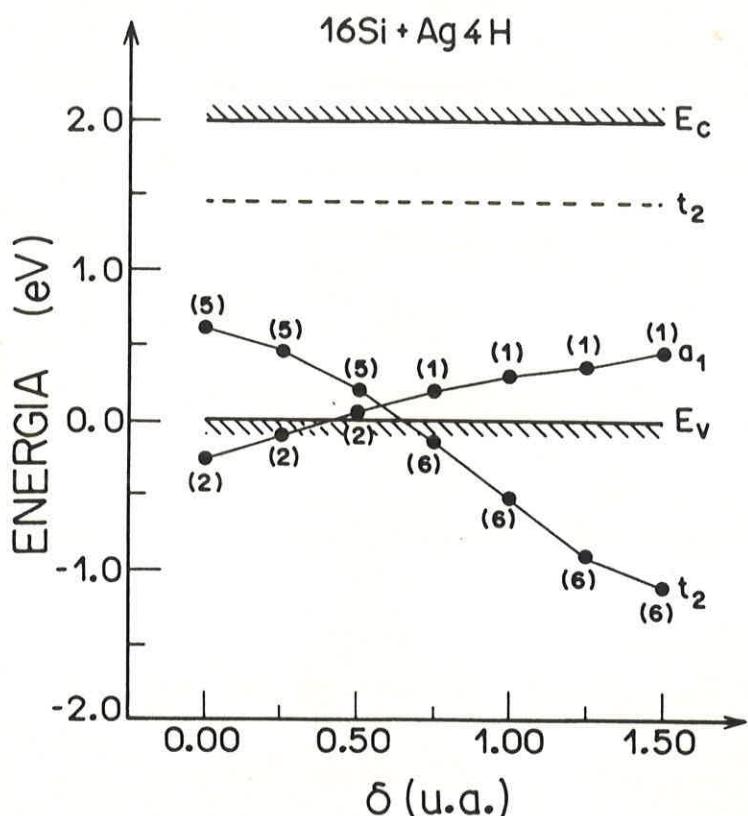


Fig.18 - Variação dos níveis de energia situados na faixa proposta para o aglomerado $16\text{Si} + \text{Ag} 4\text{H}$ em função do parâmetro de deslocamento δ dos átomos de hidrogênio. A linha pontilhada indica a posição do nível de defeito t_2 do aglomerado com impureza isolada ($16\text{Si} + \text{Ag}$). Os números entre parênteses indicam a ocupação do nível.

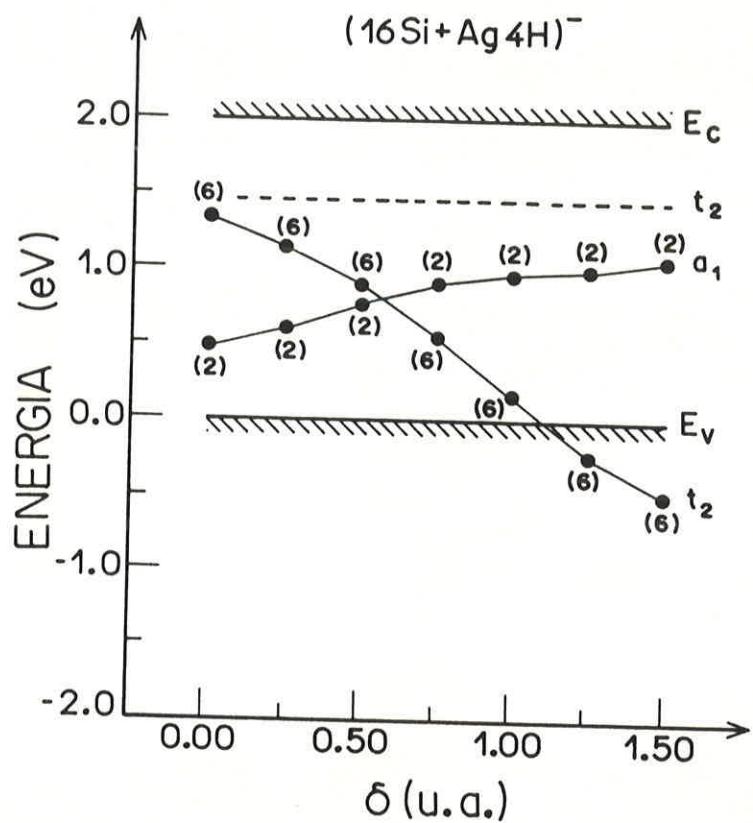


Fig.19 - Variação dos níveis de energia situados na faixa proposta para o aglomerado $(16\text{Si}+\text{Ag}4\text{H})^-$ em função do parâmetro de deslocamento δ dos átomos de hidrogênio. A linha pontilhada indica a posição do nível de defeito t_2 do aglomerado com impureza isolada $(16\text{Si}+\text{Ag})$. Os números entre parênteses indicam a ocupação do nível.

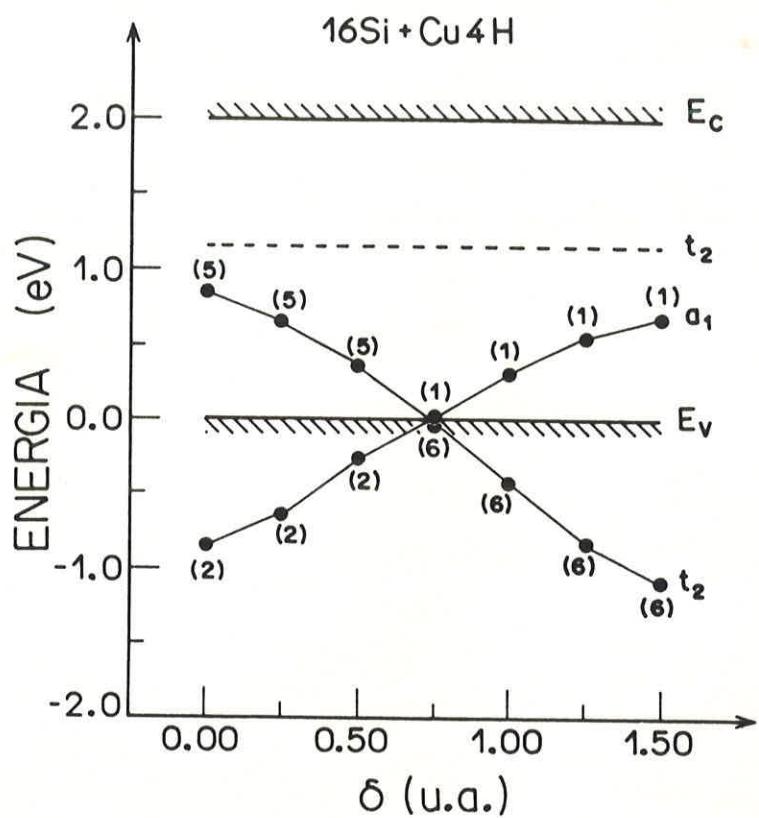


Fig.20 - Variação dos níveis de energia situados na faixa proposta para o aglomerado $^{16}\text{Si} + \text{Cu}_4\text{H}$ em função do parâmetro de deslocamento δ dos átomos de hidrogênio. A linha pontilhada indica a posição do nível de defeito t_2 do aglomerado com impureza isolada ($^{16}\text{Si} + \text{Cu}$). Os números entre parênteses indicam a ocupação do nível.

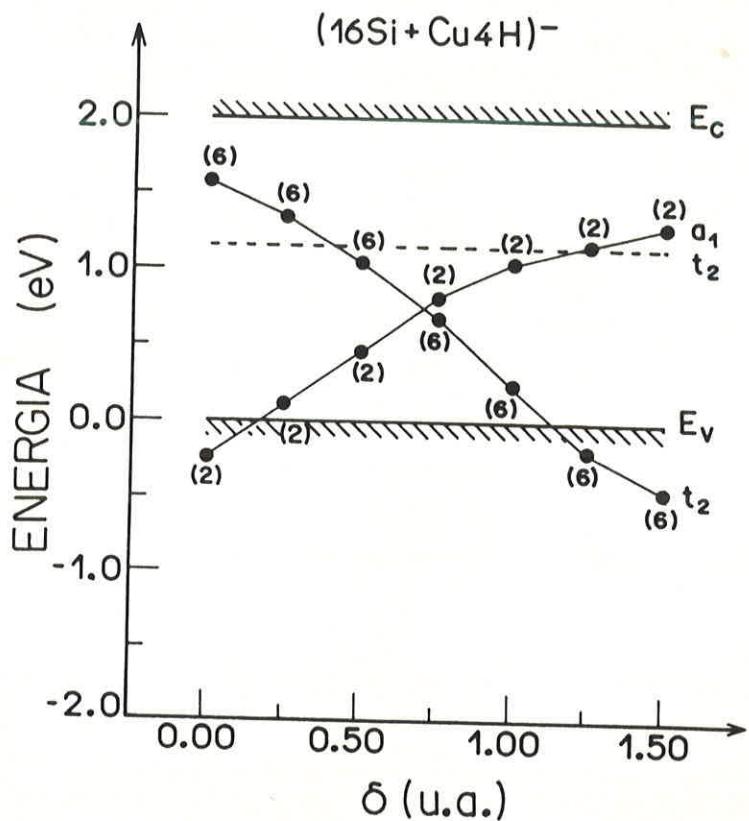


Fig. 21 - Variação dos níveis de energia situados na faixa proposta para o aglomerado $(16\text{Si} + \text{Cu}4\text{H})^-$ em função do parâmetro de deslocamento δ dos átomos de hidrogênio. A linha pontilhada indica a posição do nível de defeito t_2 do aglomerado com impureza isolada $(16\text{Si} + \text{Cu})$. Os números entre parênteses indicam a ocupação do nível.

Tab. 19 - Energias e distribuição de carga, normalizadas a um elétron, para o aglomerado (16Si+Au4H)- com $\delta = 0.00$ u.a.

Orbital (Ocup.)	Energia (eV)	tipo 2 (Au)	tipo 3 (45i)	tipo 4 (125i)	tipo 5 (4H)	interes- fira
a ₁ (2)	- 7.38	0.03	0.58	0.06	0.13	0.20
1a ₁ (2)	- 3.41	0.00	0.18	0.02	0.69	0.10
2a ₁ (2)	+ 0.53	0.09	0.34	0.27	0.05	0.25
1e (4)	- 8.00	0.93	0.00	0.00	0.00	0.07
e (4)	+ 0.29	0.01	0.26	0.47	0.02	0.23
t ₁ (6)	+ 0.33	0.00	0.25	0.49	0.02	0.23
1t ₂ (6)	- 9.04	0.73	0.16	0.01	0.02	0.09
2t ₂ (6)	- 6.12	0.12	0.55	0.06	0.10	0.17
3t ₂ (6)	- 3.78	0.06	0.09	0.07	0.66	0.12
4t ₂ (6)	+ 1.20	0.00	0.25	0.44	0.11	0.19
Carga Total	77.42	12.78	10.75	1.83	7.09	

Tab. 20 - Energias e distribuição de carga, normalizadas a um elétron, para o aglomerado (16Si+Au4H)- com $\delta = 0.75$ u.a.

Orbital (Ocup.)	Energia (eV)	tipo 2 (Au)	tipo 3 (45i)	tipo 4 (125i)	tipo 5 (4H)	interes- fira
a ₁ (2)	- 7.86	0.04	0.62	0.05	0.07	0.22
1a ₁ (2)	- 3.11	0.05	0.21	0.03	0.49	0.22
2a ₁ (2)	+ 0.83	0.03	0.24	0.38	0.10	0.24
1e (4)	- 8.74	0.93	0.00	0.00	0.00	0.07
e (4)	- 0.12	0.01	0.27	0.47	0.00	0.24
t ₁ (6)	- 0.12	0.00	0.26	0.49	0.00	0.24
1t ₂ (6)	- 9.93	0.74	0.13	0.00	0.04	0.09
2t ₂ (6)	- 6.72	0.09	0.61	0.06	0.05	0.18
3t ₂ (6)	- 2.54	0.07	0.11	0.07	0.51	0.24
4t ₂ (6)	+ 0.44	0.00	0.22	0.46	0.11	0.21
Carga Total	77.45	12.81	10.77	1.39	8.41	

Tab.21 - Energias e distribuição de carga, normalizadas a um elétron, para o aglomerado (16Si+Au4H)- com $\bar{U} = 1.50$ u.a.

Orbital (Ocup.)	Energia (eV)	tipo 2 (Au)	tipo 3 (4Si)	tipo 4 (12Si)	tipo 5 (4H)	interes- fera
a ₁ (2)	- 18.18	0.58	0.10	0.00	0.06	0.26
1a ₁ (2)	- 8.46	0.04	0.68	0.07	0.01	0.19
2a ₁ (2)	+ 0.15	0.00	0.14	0.56	0.03	0.26
1e (4)	- 44.43	0.97	0.00	0.00	0.00	0.02
e (4)	- 2.12	0.00	0.35	0.38	0.00	0.27
t ₁ (6)	- 2.01	0.00	0.33	0.41	0.00	0.26
1t ₂ (6)	- 10.54	0.15	0.53	0.03	0.04	0.25
2t ₂ (6)	- 6.96	0.21	0.30	0.05	0.14	0.31
3t ₂ (6)	- 0.15	0.02	0.33	0.38	0.00	0.27
4t ₂ (6)	- 0.46	0.05	0.30	0.27	0.11	0.27
Carga Total	75.72	13.51	10.80	0.49	10.68	

Tab.22 - Energias e distribuição de carga, normalizada a um elétron, para o aglomerado (16Si+Ag4H)- com $\delta = 0.00$ u.a.

Orbital (Ocup.)	Energia (eV)	tipo 2 (Ag)	tipo 3 (4Si)	tipo 4 (12Si)	tipo 5 (4H)	interes- fera
a ₁ (2)	- 7.24	0.04	0.58	0.06	0.12	0.20
1a ₁ (2)	- 3.09	0.01	0.19	0.02	0.68	0.11
2a ₁ (2)	+ 0.48	0.12	0.32	0.25	0.05	0.25
1e (4)	- 8.02	0.95	0.00	0.00	0.00	0.05
e (4)	+ 0.41	0.01	0.26	0.48	0.02	0.23
t ₁ (6)	+ 0.46	0.00	0.25	0.50	0.02	0.23
1t ₂ (6)	- 8.80	0.78	0.13	0.00	0.02	0.07
2t ₂ (6)	- 6.05	0.11	0.59	0.06	0.07	0.17
3t ₂ (6)	- 3.56	0.04	0.08	0.07	0.68	0.12
4t ₂ (6)	+ 1.36	0.00	0.24	0.44	0.12	0.19
Carga Total	45.75	12.73	10.76	1.82	6.93	

Tab.23 - Energias e distribuição de carga, normalizada a um elétron, para o aglomerado (165i+Ag4H)⁻ com $\delta = 0.75$ u.a.

Orbital (Ocup.)	Energia (eV)	tipo 2 (Ag)	tipo 3 (45i)	tipo 4 (125i)	tipo 5 (4H)	interes- fera
a ₁ (2)	- 7.75	0.05	0.61	0.05	0.07	0.22
1a ₁ (2)	- 2.95	0.07	0.22	0.03	0.45	0.23
2a ₁ (2)	+ 0.91	0.04	0.22	0.38	0.12	0.24
1e (4)	- 8.80	0.95	0.00	0.00	0.00	0.05
e (4)	- 0.01	0.00	0.27	0.48	0.00	0.24
t ₁ (6)	0.00	0.00	0.26	0.50	0.00	0.24
1t ₂ (6)	- 9.68	0.79	0.11	0.00	0.03	0.07
2t ₂ (6)	- 6.65	0.09	0.63	0.06	0.04	0.18
3t ₂ (6)	- 2.46	0.06	0.10	0.07	0.52	0.24
4t ₂ (6)	+ 0.56	0.01	0.21	0.46	0.11	0.21
Carga Total	45.82	12.76	10.78	1.36	8.25	

Tab.24 - Energias e distribuição de carga, normalizada a um elétron, para o aglomerado (165i+Ag4H)⁻ com $\delta = 1.50$ u.a.

Orbital (Ocup.)	Energia (eV)	tipo 2 (Ag)	tipo 3 (45i)	tipo 4 (125i)	tipo 5 (4H)	interes- fera
a ₁ (2)	- 9.33	0.12	0.55	0.03	0.03	0.26
1a ₁ (2)	- 4.46	0.21	0.33	0.07	0.09	0.30
2a ₁ (2)	+ 1.07	0.00	0.09	0.62	0.02	0.26
1e (4)	-15.10	0.95	0.00	0.00	0.00	0.05
e (4)	- 1.10	0.00	0.29	0.45	0.00	0.26
t ₁ (6)	- 1.06	0.00	0.27	0.47	0.00	0.26
1t ₂ (6)	-15.84	0.90	0.02	0.00	0.02	0.06
2t ₂ (6)	- 8.01	0.03	0.70	0.06	0.01	0.20
3t ₂ (6)	- 1.78	0.07	0.29	0.24	0.07	0.34
4t ₂ (6)	- 0.48	0.06	0.28	0.35	0.04	0.27
Carga Total	46.78	13.13	10.83	0.26	9.61	

Tab.25 - Energias e distribuição de carga, normalizada a um elétron, para o aglomerado (165i+Cu4H)⁻ com $\delta = 0.00$ u.a.

Orbital (Ocup.)	Energia (eV)	tipo 2 (Cu)	tipo 3 (45i)	tipo 4 (125i)	tipo 5 (4H)	interes- fera
a ₁ (2)	- 7.15	0.07	0.56	0.05	0.11	0.20
1a ₁ (2)	- 2.64	0.03	0.22	0.02	0.62	0.12
2a ₁ (2)	- 0.22	0.21	0.25	0.20	0.12	0.23
1e (4)	- 5.20	0.97	0.00	0.00	0.00	0.03
e (4)	+ 0.56	0.01	0.25	0.49	0.02	0.23
t ₁ (6)	+ 0.63	0.00	0.24	0.51	0.02	0.23
1t ₂ (6)	- 6.57	0.25	0.56	0.04	0.00	0.15
2t ₂ (6)	- 5.14	0.63	0.16	0.03	0.10	0.08
3t ₂ (6)	- 3.07	0.08	0.08	0.08	0.64	0.12
4t ₂ (6)	+ 1.58	0.00	0.22	0.45	0.13	0.19
Carga Total	28.35	12.64	10.76	1.79	6.71	

Tab.26 - Energias e distribuição de carga, normalizada a um elétron, para o aglomerado (165i+Cu4H)⁻ com $\delta = 0.75$ u.a.

Orbital (Ocup.)	Energia (eV)	tipo 2 (Cu)	tipo 3 (45i)	tipo 4 (125i)	tipo 5 (4H)	interes- fera
a ₁ (2)	- 7.77	0.09	0.56	0.04	0.08	0.23
1a ₁ (2)	- 3.13	0.13	0.28	0.05	0.32	0.22
2a ₁ (2)	+ 0.82	0.06	0.17	0.31	0.23	0.23
1e (4)	- 5.94	0.97	0.00	0.00	0.00	0.03
e (4)	+ 0.12	0.00	0.26	0.49	0.00	0.24
t ₁ (6)	+ 0.16	0.00	0.24	0.51	0.00	0.24
1t ₂ (6)	- 7.19	0.34	0.49	0.03	0.00	0.13
2t ₂ (6)	- 5.93	0.56	0.23	0.03	0.07	0.10
3t ₂ (6)	- 2.37	0.09	0.10	0.07	0.49	0.24
4t ₂ (6)	+ 0.68	0.01	0.20	0.48	0.08	0.22
Carga Total	28.49	12.68	10.79	1.30	8.06	

Tab.27 - Energias e distribuição de carga, normalizada a um elétron, para o aglomerado (165i+Cu4H)⁻ com $\delta = 1.50$ u.a.

Orbital (Ocup.)	Energia (eV)	tipo 2 (Cu)	tipo 3 (45i)	tipo 4 (125i)	tipo 5 (4H)	interes- fira
a ₁ (2)	- 9.51	0.23	0.45	0.02	0.04	0.26
1a ₁ (2)	- 4.98	0.23	0.39	0.08	0.05	0.25
2a ₁ (2)	+ 1.29	0.01	0.09	0.64	0.01	0.25
1e (4)	- 9.97	0.97	0.00	0.00	0.00	0.03
e (4)	- 0.84	0.00	0.27	0.46	0.00	0.26
t ₁ (6)	- 0.79	0.00	0.26	0.49	0.00	0.25
1t ₂ (6)	-10.55	0.88	0.06	0.00	0.01	0.05
2t ₂ (6)	- 7.67	0.08	0.66	0.06	0.01	0.20
3t ₂ (6)	- 1.78	0.13	0.28	0.18	0.08	0.34
4t ₂ (6)	- 0.45	0.06	0.26	0.41	0.02	0.26
Carga Total	29.72	13.00	10.84	0.21	9.24	

a₁ e t₁ dos aglomerados com complexo no estado de carga negativo tiveram suas energias acrescidas de um valor da ordem de 0.8 eV em relação aos aglomerados no estado neutro. No estado negativo ocorre também a inversão de posição entre os níveis t₁ e a₁, mas com os níveis totalmente ocupados dentro da faixa proibida. Assim, apesar dos níveis permanecerem dentro da faixa proibida, o centro tem sua atividade eletrônica neutralizada.

É possível obtermos resultados para os aglomerados com complexo no estado de carga positivo a partir de $\delta = 0.75$ u.a., retirando o único elétron do nível a₁, deixando-o deste modo totalmente desocupado. Ao fazermos esses cál-

culos não obtivemos resultados fisicamente aceitáveis pois os níveis a_1 desocupados se deslocam para dentro da faixa de valência, exceto para o caso do aglomerado $(165\text{Si}+\text{Cu}_4\text{H})^+$, com $\delta = 1.50$ u.a.

Nossos resultados para o espectro de energia deste complexo são mostrados na Fig.22, onde podemos observar que o nível $4t$, encontra-se na faixa de valência, totalmente ocupado e o nível $2a_1$, desocupado dentro da faixa proibida e próximo ao topo da faixa de valência. As energias e distribuição de carga, normalizada a um elétron, para as diversas regiões do aglomerado $(165\text{Si}+\text{Cu}_4\text{H})^+$, são mostradas na tabela Tab.28. Neste caso, podemos observar que realmente obtivemos a neutralização do centro. Devemos ressaltar aqui que para os aglomerados $(165\text{Si}+\text{Au}_4\text{H})^-$, $(165\text{Si}+\text{Ag}_4\text{H})^-$ e $(165\text{Si}+\text{Cu}_4\text{H})^-$ existe também a neutralização só que com o nível $2a_1$ totalmente ocupado na faixa proibida.

O presente estudo não inclui efeitos de relaxação ou distorção da rede que acarretem alterações na simetria tetraédrica de nossos aglomerados. Em alguns de nossos aglomerados, podem ocorrer distorções do tipo Jahn-Teller, abaixando a simetria dos sistemas e quebrando a degenerescência dos níveis de energia. Semelhantes distorções podem alterar a posição dos níveis de impureza. Entretanto, não há como predizer quais seriam esses efeitos sem refazer os cálculos autoconsistentes na nova configuração estrutural.

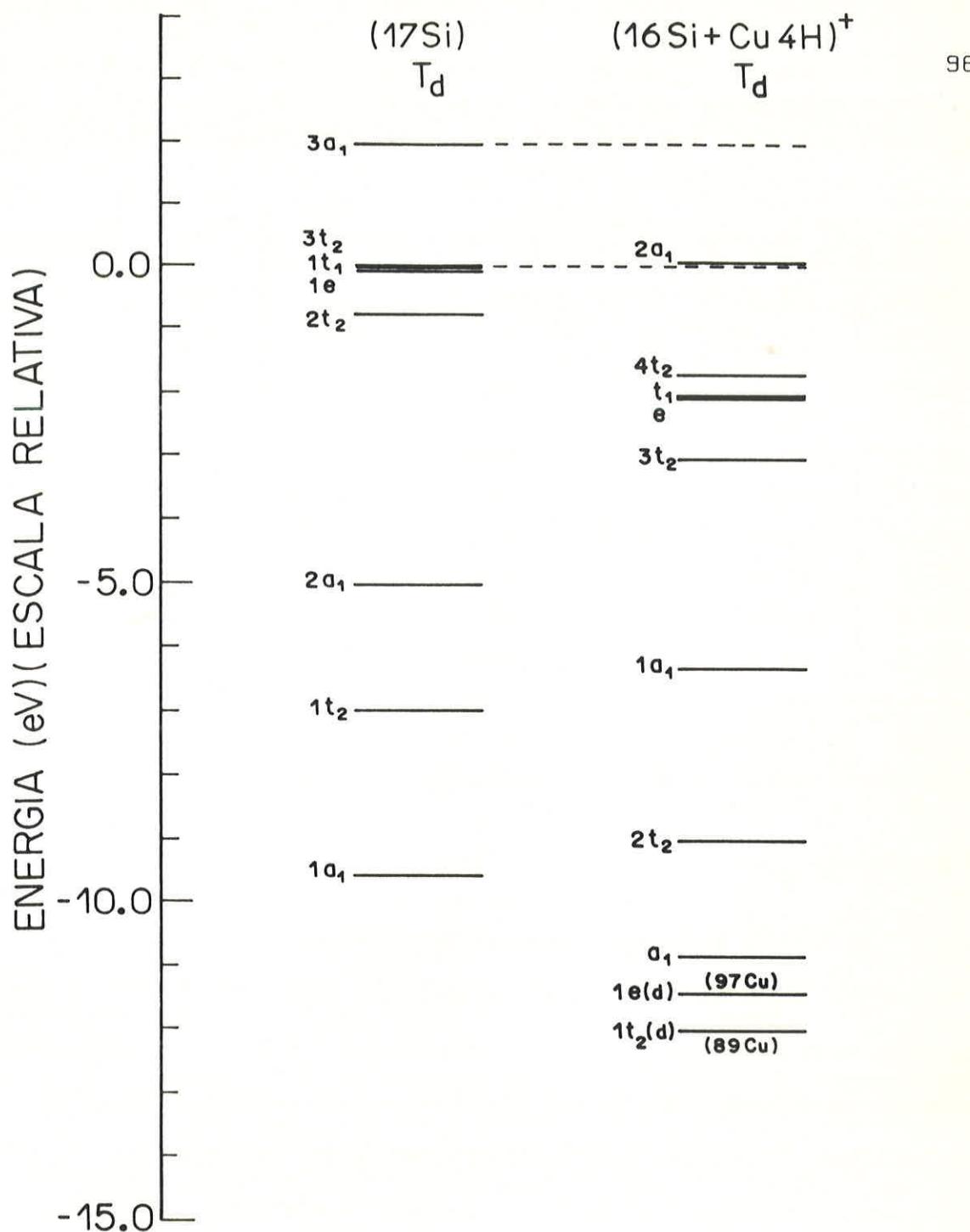


Fig.22 - Espectros de energia autoconsistentes para os aglomerados 17Si e $(16\text{Si} + \text{Cu4H})^+$ em simetria T_d . As linhas tracejadas delimitam a faixa proibida. O nível na faixa proibida se encontra desocupado. Os números entre parênteses indicam a percentagem de carga, do respectivo nível, na esfera da impureza.

Tab.28 - Energias e distribuição de carga, normalizadas a um elétron, para o aglomerado $(165\text{Si}+\text{Cu4H})^+$ com $\delta = 1.50$ u.a.

Orbital (Ocup.)	Energia (eV)	tipo 2 Cu	tipo 3 45i	tipo 4 125i	tipo 5 4H	interes- fera
a_1 (2)	-10.85	0.23	0.46	0.02	0.04	0.26
$1a_1$ (2)	-6.34	0.24	0.40	0.08	0.05	0.24
$2a_1$ (0)	+0.07	0.01	0.09	0.65	0.01	0.24
$1e$ (4)	-11.45	0.97	0.00	0.00	0.00	0.03
e (4)	-2.09	0.00	0.28	0.46	0.00	0.25
t_1 (6)	-2.04	0.00	0.26	0.49	0.00	0.25
$1t_2$ (6)	-12.02	0.89	0.05	0.00	0.01	0.05
$2t_2$ (6)	-9.03	0.07	0.67	0.05	0.08	0.19
$3t_2$ (6)	-3.05	0.14	0.28	0.17	0.08	0.33
$4t_2$ (6)	-1.73	0.06	0.27	0.41	0.01	0.25
Carga Total	29.75	13.02	10.73	0.21	8.54	

IV.4 - CONCLUSÃO :

Comparando nossos resultados da estrutura eletrônica dos aglomerados $165\text{Si}+X$ e $165\text{Si}+X4\text{H}$ com $\delta = 0.00$ u.a., podemos observar que a introdução dos 4 átomos de hidrogênio nos primeiros interstícios tetraédricos, introduz dois níveis na faixa de valência de simetrias a_1 e t_2 (rotulados por $1a_1$ e $3t_2$) os quais apresentam elevada concentração de carga nas esferas de hidrogênio. Além disso, podemos perceber que os níveis derivados dos orbitais d das impurezas isoeletroâmicas de Au, Ag e Cu sofrem uma influência muito pequena na presença dos hidrogênios. Obtivemos, para os três complexos, um nível t_2 na faixa proibida ocupado com 4 elétrons. Podemos concluir que há uma pequena interação dos hidrogênios com os silícios

e com a impureza substitucional e que nesta configuração estrutural não há possibilidade de termos neutralização do centro, a menos que distorções ou relaxações sejam introduzidas.

Adotamos então, o procedimento de relaxar simetricamente os átomos de hidrogênio através de deslocamentos sucessivos com intervalos de 0.25 u.a. O que pudemos observar foi uma maior interação entre os átomos de H com a rede e uma menor interação destes com a impureza substitucional, pois os níveis relacionados com os orbitais atômicos d, das impurezas substitucionais, possuem gradativamente energias mais baixas. Por outro lado, observamos um aumento gradativo no desdobramento dos níveis $1a_1$ e $3t_2$, e uma menor concentração de carga nas esferas de H.

Dependendo do valor do parâmetro de aproximação obtemos um nível de simetria t, ocupado com 5 elétrons ou um nível de simetria a, ocupado com 1 elétron.

Dessa análise, podemos concluir que se o modelo microscópico proposto para explicar a neutralização está correto, então o estado de carga do complexo não pode ser neutro. Assim, simulamos os mesmos complexos em estados de carga positivo e negativo.

De nossos resultados concluímos que não há possibilidade de obtermos, dentro do modelo microscópico proposto, a passivação dos centros. Entretanto, podemos inferir que a neutralização dos centros de Au, Ag e Cu acontecem já que os níveis de energia encontrados na faixa proibida sofrem fortes alterações com a introdução dos átomos de hidrogênio. Os

complexos em estado de carga negativo tornam-se centros doadores profundos. A simulação do complexo $(^{165}\text{I} + \text{Cu}^{4+})^*$, para $\delta = 1.50$ u.a., é um centro aceitador, provavelmente raso.



100

CONCLUSÕES

O modelo teórico que utilizamos neste trabalho para estudos da estrutura eletrônica de impurezas pontuais simples e complexas em silício foi o do aglomerado molecular com o tratamento dos orbitais de superfície através da esfera de Watson dentro do formalismo do método do Espalhamento Múltiplo-Xα.

Apresentamos, em primeiro lugar, os resultados da estrutura eletrônica do aglomerado perfeito representativo do cristal de silício, mostrando que é bem descrita pelo modelo, sendo, portanto, apropriada para o estudo de defeitos profundos.

As impurezas isoeletrônicas substitucionais de Au, Ag e Cu foram estudadas com intuito de verificarmos a posterior neutralização destes mesmos centros de defeito através da introdução de hidrogênio atômico no sistema. De nossos cálculos, pudemos comprovar que essas impurezas substitucionais em silício apresentam um nível de defeito profundo do tipo vacância e que os níveis relacionados com os orbitais "d" de valência interagem pouco com a rede, desempenhando um pequeno papel na descrição das propriedades físicas relevantes dos centros. Além disso, pudemos comparar nossos resultados da estrutura eletrônica da impureza de Cu com um cálculo de aglomerado molecular o qual utiliza o mesmo formalismo por nós adotado só que trata os orbitais de superfície através da saturação por átomos de hidrogênio. Dessa comparação, concluímos

que não é o tratamento dos orbitais de superfície que acarreta a observação de níveis hiperprofundos derivados do orbital d de valência das impurezas de Au e Ag. Sugerimos que correções relativísticas devem ser importantes para uma descrição destas impurezas.

Quanto ao modelo microscópico proposto para explicar a neutralização dos centros de Au, Ag e Cu em silício, acreditamos que nossos resultados mostram que a posição anti-ligante, em sítios intersticiais, considerada para os átomos de hidrogênio, é altamente viável uma vez que os espectros de energia obtidos para os complexos mostram uma forte interação entre os átomos de hidrogênio e os átomos de silício. Permanecem entretanto, muitas controvérsias relacionadas com o modelo microscópico apropriado para explicar os mecanismos de neutralização observados.

Finalizando, podemos ressaltar que o estudo das impurezas, principalmente das complexas, têm, no modelo de aglomerado molecular uma opção viável, pois fornecem informações precursoras seguras, tornando investigações como as apresentadas neste trabalho, altamente satisfatórias.

REFErencIAS

- [1] KOHN, W. e LUTTINGER, J.M. - Phys. Rev. 98, 915 (1955).
- [2] KOSTER, G.F. e SLATER, J.C. - Phys. Rev. 95, 1167 (1954).
- [3] BERNHOLC, J. e PANTELIDES, S.T. - Phys. Rev. B 18, 1780 (1978).
- [4] BERNHOLC, J., LIPARI, N.O. e PANTELIDES, S.T. - Phys. Rev. B 21, 3545 (1980).
- [5] BARAFF, G.A., KANE, E.O. e SCHLÜTER, M. - Phys. Rev. B 25, 548 (1982).
- [6] JAROS, M. e BRAND, S. - Phys. Rev. B 14, 4494 (1976).
- [7] SANKEY, O.F. e DOW, J.D. - Phys. Rev. B 26, 3243 (1982).
- [8] HOFFMANN, R. - J. Chem. Phys. 39, 137 (1963).
- [9] POPLE, J.A. e BEVERIDGE, D.L. - "Approximate Molecular Orbital Theory", New York, McGraw-Hill (1970).
- [10] DEWAR, M.J.S. e THIEL, W. - J. Amer. Chem. Soc. 99, 4899 (1977).
- [11] MESSMER, R.P. e WATKINS, G.D. - Phys. Rev. B 7, 2568 (1973).
- [12] AMMERLAAN, C.A.J. e WOLFRAT, J.C. - Phys. Stat. Sol. (b) 89, 85 (1978).
- [13] JOHNSON, K.H. -
 - a) J. Chem. Phys. 45, 3085 (1966)
 - b) Int. J. Quant. Chem. 51, 361 (1967)
 - c) Ann. Rev. Phys. Chem. 26, 39 (1975).
- [14] SMITH, Jr., F.C. e JOHNSON, K.H. - Phys. Rev. Lett. 22, 1168 (1969).

- [15] SLATER, J.C. - "Quantum Theory of Molecules and Solids", vol.4, New York, McGraw-Hill (1974).
- [16] CARTLING, B., ROOS, B. e WAHLGREN, U. - Chem. Phys. Lett. 21, 380 (1973).
- [17] HEMSTREET, L.A. -
a) Phys. Rev. B 12, 1212 (1975)
b) Phys. Rev. B 15, 834 (1977)
c) Phys. Rev. B 22, 4590 (1980)
d) Physica 116B, 116 (1983).
- [18] HEMSTREET, L.A. e DIMNOCK, J.O. - Solid State Commun. 31, 461 (1979).
- [19] DeLEO, G.G., FOWLER, W.B. e WATKINS, G.D. -
a) Phys. Rev. B 29, 1819 (1984)
b) Phys. Rev. B 29, 3193 (1984).
- [20] DeLEO, G.G., FOWLER, W.B. e WATKINS, G.D. -
a) Phys. Rev. B 31, 6861 (1985)
b) J. Electron. Mater. 14a, 745 (1985).
- [21] SCOLFARO, L.M.R. e FAZZIO, A. -
a) Phys. Rev. B 36, 7542 (1987)
b) Rev. Bras. Física 18, 174 (1988).
c)"19th International Conference on the Physics of Semiconductors" vol.2 (Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, 1988) ed. W. Zawadzki, pág. 1079.
- [22] FAZZIO, A., LEITE, J.R. e De SIQUEIRA, M.L. -
a) J. Phys. C 12, 513 (1979)
b) J. Phys. C 14, 3469 (1979).

- [23] GOMES, V.M.S., ASSALI, L.V.C., LEITE, J.R., FAZZIO, A. e CALDAS, M.J. - Solid State Commun. 53, 841 (1985).
- [24] LEITE, J.R., GOMES, V.M.S., ASSALI, L.V.C. e SCOLFARO, L.M.R. - J. Electron. Mat. 14a, 885 (1985).
- [25] ASSALI, L.V.C. e LEITE, J.R. -
a) Phys. Rev. Lett. 55, 980 (1985)
b) Mater. Sci. Forum, 10-12, 55 (1986)
c) Solid State Commun. 58, 577 (1986)
d) Phys. Rev. B 36, 1296 (1987)
e) Int. J. Quant. Chem. 521, 89 (1987)
f) Mater. Sci. Forum, 38-41, 409 (1989).
- [26] GOMES, V.M.S. e LEITE, J.R. -
a) Appl. Phys. Lett. 47, 824 (1985)
b) Mater. Sci. Forum, 10-12, 905 (1986).
- [27] GOMES, V.M.S., ASSALI, L.V.C. e LEITE, J.R. - Int. J. Quant. Chem. 520, 749 (1986).
- [28] ASSALI, L.V.C., LEITE, J.R. e FAZZIO, A. - Phys. Rev. B 32, 8085 (1985).
- [29] CALDAS, M.J., FIGUEIREDO, S.K. e FAZZIO, A. - Phys. Rev. B 33, 7102 (1986).
- [30] MAKIUCHI, N., FAZZIO, A. e CALDAS, M.J. - Phys. Rev. B 33, 2690 (1986).
- [31] LEITE, J.R., ASSALI, L.V.C. e GOMES, V.M.S. - Lect. Notes in Physics 301, 75 (1988).
- [32] SCOLFARO, L.M.R., FAZZIO, A. e MOTA, R. - Solid State Commun 66, 1031 (1988).

- [33] SCOLFARO, L.M.R., PINTANEL, R., GOMES, V.M.S., LEITE, J.R. e CHAVES, A.S. - Phys. Rev. B 34, 7135 (1986).
- [34] GOMES, V.M.S., PINTANEL, R., SCOLFARO, L.M.R., LEITE, J.R. e MENEZES, E.A. - Mater. Sci. Forum, 38-41, 833 (1989).
- [35] ALVES, J.L.A., LEITE, J.R., ASSALI, L.V.C., GOMES, V.M.S. e GONÇALVES DA SILVA, C.E.T. - J. Phys. C 17, L771 (1984).
- [36] ALVES, J.L.A. e LEITE, J.R. - Phys. Rev. B 30, 7284 (1984).
- [37] FAZZIO, A., CALDAS, M.J. e LEITE, J.R. - Int. J. Quant. Chem 513, 349 (1979).
- [38] CHANG, K.J. e CHADI, D.J. - Phys. Rev. Lett. 60, 1422 (1988)
- [39] VAN de WALLE, C.G., DENTENEER, P.J.H., BAR-YAM, Y. e PANTELIDES, S.T. - Inst. Phys. Conf. Ser. 95, 405 (1989).
- [40] WATSON, R.E. - Phys. Rev. 111, 1108 (1958).
- [41] KORRINGA, J. - Physica 13, 392 (1947).
- [42] KOHN, W. e ROSTOKER, N. - Phys. Rev. 94, 1111 (1954).
- [43] SLATER, J.C. - J. Chem. Phys. 43, 5228 (1965).
- [44] HERMAN, F. e SKILLMAN, S. - "Atomic Structure Calculations", Prentice Hall, New Jersey (1963).
- [45] SIEGERT, H. e BECKER, P. - Acta Cryst. A40 (suppl.), C340 (1984).
- [46] FROVA, A. e HANDLER, P. - Phys. Rev. Lett. 14, 178 (1965).
- [47] HARRISON, W.A. - "Electronic Structure and the Properties of Solids", Freeman, San Francisco (1980).
- [48] TINKHAN, M. - "Group Theory and Quantum Mechanics", McGraw-Hill, New York (1964).
- [49] SCHWARZ, K. - Phys. Rev. B 5, 2466 (1972).

- [50] GROBMAN, W.D. e EASTMAN, D.E. - Phys. Rev. Lett. 29, 1508 (1972).
- [51] CALDAS, M.J. - "Teoria de Níveis Profundos em Silício", Tese de Doutoramento, IFUSP (1981).
- [52] KOHN, W. e SHAM, L.J. - Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [53] THIEL, F.L. e GHANDHI, S.K. - J. Appl. Phys. 41, 254 (1970).
- [54] YAU, L.D. e SAH, C.T. - J. Appl. Phys. 21, 157 (1972).
- [55] TAVENDALE, A.J. e PEARTON, S.J. - J. Phys. C 16, 1665 (1983)
- [56] LANG, D.V., GRIMMEISS, H.G., MEIJER, E. e JAROS, M. - Phys. Rev. B 22, 3917 (1980).
- [57] CHEN, J.W. e MILNES, A.G. - Annu. Rev. Mater. Sci. 10, 157 (1980).
- [58] LOWTHER, J.E. - J. Phys. C 13, 3665 (1980).
- [59] FAZZIO, A., CALDAS, M.J. e ZUNGER, A. - Phys. Rev. B 32, 934 (1985).
- [60] PEARTON, S.J., CORBETT, J.W. e SHI, T.S. - Appl. Phys. A 43, 153 (1987).
- [61] CORBETT, J.W., LINDSTRON, J.L. e PEARTON, S.J. - Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 104, 229 (1988).
- [62] PEARTON, S.J., STAVOLA, M. e CORBETT, J.W. - Mater. Sci. Forum 38-41, 25 (1989).
- [63] SCHEGG, A., PRIGGER, H., GRUNDER, A., HAHN, P.O. e JACOB, H. - Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 104, 291 (1988).
- [64] TAVENDALE, A.J., WILLIAMS, A.A. e PEARTON, S.J. - Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 104, 285 (1988).
- [65] PANKOVE, J.I., LAMPERT, M.A. e TARNG, M.L. - Appl. Phys. Lett. 32, 439 (1978).

- [66] YAMASAKI, S., KURODA, S., TANAKA, K. e HAYASHI, S. - Solid State Commun. 50, 9 (1984).
- [67] JOHNSON, N.M., BIEGELSEN, D.K. e MOYER, M.D. - Appl. Phys. Lett. 40, 882 (1982).
- [68] SEAGER, C.H., SHARP, D.J., PANITZ, J.K.G. e D'AVIELLO, R.V. - J. Vac. Sci. Technol. 20, 430 (1982).
- [69] PANKOVE, J.J., CARLSON, D.J., BERKEYHEISER, J.E. e WANCE, R.O. - Phys. Rev. Lett. 51, 2224 (1983).
- [70] SAH, C.T., SUN, J.Y.C. e TZOU, J.J.T. - Appl. Phys. Lett. 43, 204 (1983).
- [71] PANKOVE, J.J., ZANZUCCHI, P.J. e MAGEE, C.W. - Appl. Phys. Lett. 46, 421 (1985).
- [72] STAVOLA, M., PEARTON, S.S., LOPATA, J. e DAUTREMONT-SMITH, W.C. - Appl. Phys. Lett. 50, 1086 (1987).
- [73] STUTZMANN, M. - Phys. Rev. B 35, 5921 (1987).
- [74] MARWICK, A.D., DEHRLEIN, G.S. e JOHNSON, N.M. - Phys. Rev. B 36, 4539 (1987).
- [75] WICHERT, Th., SKUDLIK, H., DEICHER, M., GRÜBEL, G., KELLER, R., RECKNAGEL, E. e SONG, L. - Phys. Rev. Lett. 59, 2087 (1987).
- [76] BECHNIELSEN, B., ANDERSEN, J.U. e PEARTON, S.S. - Phys. Rev. Lett. 60, 321 (1988).
- [77] STUTZMANN, M. e HERRERO, C.P. - "19th International Conference on the Physics of Semiconductors" vol.2 (Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, 1988) ed. W. Zawadzki, pág. 1147.

- [78] BAURICHTER, A., DEUBLER, S., FORKEL, D., UHRMACHER, M. WOLF, H. e WITTHUHN, W. - Inst. Phys. Conf. Ser. 95, 471 (1989).
- [79] STAVOLA, M., BERGMAN, K., PEARTON, S.J., LOPATA, J. e HAYES, T.H. - Inst. Phys. Conf. Ser. 95, 447 (1989).
- [80] JONNSON, N.M., HERRING, C. e CHADI, D.J. - Phys. Rev. Lett. 56, 769 (1986).
- [81] BERGMAN, K., STAVOLA, M., PEARTON, S.J. e LOPATA, J. - Phys. Rev. B 37, 2770 (1988).
- [82] HALLER, E.E. - Festkorperprobleme XXVI, 203 (1986).
- [83] KAHN, J.M., McMURRAY, Jr., R.E., HALLER, E.E. e FALICOV, L.M. - Phys. Rev. B 36, 8001 (1987).
- [84] HALLER, E.E. - Inst. Phys. Conf. Ser. 95, 425 (1989).
- [85] BENTON, J.L., DOHERTY, C.J., FERRIS, S.D., FLAMM, D.L., KIMERLING, L.C. e LEAMY, H.J. - Appl. Phys. Lett. 36, 670 (1980).
- [86] PEARTON, S.J. - Appl. Phys. Lett. 40, 253 (1982).
- [87] PEARTON, S.J. e TAVENDALE, A.J. -
 - a) Phys. Rev. B 26, 7105 (1982)
 - b) J. Phys. C 17, 6701 (1984)
 - c) J. Appl. Phys. 54, 1375 (1983).
- [88] TAVENDALE, A.J. e PEARTON, S.J. - J. Phys. C 16, 1665 (1983)
- [89] PEARTON, S.J., HANSEN, W.L., HALLER, E.E. e KAHN, J.M. - J. Appl. Phys. 55, 1221 (1984).
- [90] PEARTON, S.J. - J. Electron. Mater. 14a, 759 (1985).
- [91] HASEN, W.L., PEARTON, S.J. e HALLER, E.E. - Appl. Phys. Lett. 44, 606 (1984).
- [92] LANG, D.V. - J. Appl. Phys. 45, 3023 (1974).

- [93] BUEHLER, M.G. - Solid State Electron. 15, 69 (1972).
- [94] SAH, C.T., CHEN, W.W., FU, H.S. e WALKER, J.W. - Appl. Phys. Lett. 20, 193 (1972).
- [95] FEENSTRA, R.M., e PANTELIDES, S.T. - Phys. Rev. B 31, 4083 (1985).