UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA

SBI-IFUSP

305M810T1945

ESTRUTURA ELETRÔNICA DE IMPUREZAS RELACIONADAS COM COBRE EM GERMÂNIO

WALTER MANUEL ORELLANA MUÑOZ

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
1945
e.1
INSTITUTO DE FÍSICA

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

ORIENTADORA : Profa. LUCY V.C. ASSALI

SÃO PAULO
1992

537.622
M967e
M
e. 1

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Muñoz, Walter Manuel Orellana
Estrutura eletrônica de impurezas relacionadas com cobre em germânio. São Paulo, 1992.

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 Vitoria Credidio Assali

Unitermos: 1. Semicondutores; 2. Impurezas de cobre em germânio; 3. Defeitos simples e complexos; 4. Níveis profundos; 5. Aglomerado molecular.

USP/IF/SBI - 28/92

AGRADECIMENTOS

Agradeço

- *À Profa.Dra. Lucy Assali pela orientação, colaboração e confiança.*

- *Ao Giancarlo e ao Ricardo por materializar minha vinda ao Brasil.*

- *Aos amigos Jarci; Claudino; Hiroki; Renato e Rogério pela ajuda, apoio e alegre convivência.*

- *À Bia pelo excelente trabalho datilográfico.*

- *Aos desenhistas do instituto pela confecção das figuras.*

- *Ao CNPq pelo apoio financeiro.*

- *E a todas as pessoas que contribuiram para a realização deste trabalho.*

Obrigado

ÍNDICE

RESUMO

ABSTRACT

INTRODUÇÃO GERAL

I. MODELO DE AGLOMERADO NO ESTUDO DE NÍVEIS PROFUNDOS EM SEMICONDUTORES

I.1 - Introdução 1

I.2 - Defeitos Pontuais 2

I.3 - Níveis Rasos em Semicondutores 3

I.4 - Níveis Profundos em Semicondutores 5

I.5 - Modelo de Aglomerado Molecular 10

I.6 - Método do Espalhamento Múltiplo-X_α (EM-X_α) 12

I.7 - Tratamento dos Orbitais de Superfície 18

II. ESTRUTURA ELETRÔNICA DO CRISTAL DE GERMÂNIO

II.1 - Introdução 20

II.2 - Cristal de Germânio e Modelos de Aglomerados 21

II.3 - Estrutura de Bandas do Cristal de Germânio 27

III. IMPUREZAS ISOLADAS DE COBRE E LÍTIO EM GERMÂNIO

III.1 - Introdução 36

III.2 - Aglomerados que Simulam Defeitos Isolados 38

III.3 - Monovacância Ideal 41

III.4 - Cobre Substitucional 45

III.5 - Cobre Intersticial 58

III.6 - Lítio Intersticial 65

IV. IMPUREZAS COMPLEXAS RELACIONADAS COM COBRE E LÍTIO EM GERMÂNIO

IV.1 - Introdução 71

IV.2 - Aglomerado que Simula Defeitos Complexos 72

IV.3 - Par de Impurezas de Cobre Intersticial-Cobre Substitucional 75

IV.4 - Par de Impurezas de Lítio Intersticial-Cobre Substitucional 87

V. CONCLUSÕES 99

REFERÊNCIAS 104

RESUMO

Neste trabalho apresentamos estudos sobre a estrutura eletrônica de impurezas isoladas e complexas em Germânio as quais são responsáveis pela introdução de níveis de energia profundos na banda proibida do semicondutor. O modelo utilizado é o do aglomerado molecular, dentro do formalismo autoconsistente do método do Espalhamento Múltiplo-X_α com o tratamento dos orbitais de superfície através da esfera de Watson. Efeitos de polarização de spin e de relaxação eletrônica são incluídos.

Aplicamos o método para analisar impurezas isoladas de Cobre substitucional ($Ge:Cu_s$); Cobre intersticial ($Ge:Cu_i$) e de Lítio intersticial ($Ge:Li_i$) e as impurezas complexas de Cobre Substitucional - Cobre Intersticial ($Ge:Cu_iCu_s$) e Cobre Substitucional - Lítio Intersticial ($Ge:Li_iCu_s$). Nossos resultados são comparados com dados experimentais existentes na literatura.

ABSTRACT

In this work we report results for the electronic structure of isolated and complex impurities in Germanium which introduce deep levels in the crystal band gap. The calculations are carried out by using the Multiple-Scattering-X_α theory within the framework of the Watson-sphere-terminated molecular-cluster method. The self-consistent calculations are carried out by taking into account the spin-polarization and electronic relaxation effects.

The following isolated and complexes impurities are studied: substitutional Copper ($Ge:Cu_s$); Interstitial Copper ($Ge:Cu_i$); Interstitial Lithium ($Ge:Li_i$); Substitutional Copper - Interstitial Copper ($Ge:Cu_iCu_s$); Substitutional Copper - Interstitial Lithium ($Ge:Li_iCu_s$). Our results are compared with available experimental data in the literature.

INTRODUÇÃO GERAL

O desenvolvimento de cristais de Germânio ultra puros (uma impureza eletricamente ativa em 4×10^{12} átomos de Ge)[1], utilizados nos detectores de radiação, possibilitou um grande impulso na descoberta e compreensão dos mecanismos de formação de pares e complexos de impurezas em semicondutores. Este grau de pureza permite a utilização de técnicas de caracterização de semicondutores de alta sensibilidade e resolução para a descrição dos estados eletrônicos de um grande número de defeitos complexos.

Tratamentos térmicos de amostras de Germânio ultra puro induzem a formação de impurezas simples e complexas as quais são responsáveis pela introdução de níveis de energia rasos e profundos na banda proibida do material. A contaminação do cristal por átomos de Cobre presentes como impurezas térmicas em Germânio, constitui um problema, pois induzem armadilhas indesejadas. Sabe-se que este átomo se difunde pelos interstícios do cristal a temperaturas elevadas e que após resfriamentos rápidos da amostra (*quenching*), ele pode ocupar vários sítios no semicondutor. Quando o átomo de Cobre ocupa um sítio regular da rede ele introduz três níveis de energia profundos aceitadores e quando situa-se no interstício tetraédrico pode comportar-se como uma impureza isolada profunda doadora ou, preferencialmente, forma complexos com impurezas substitucionais presentes no cristal.

Sabe-se também que a impureza de Lítio, quando introduzida no cristal de Germânio, apresenta um alto coeficiente de difusão

intersticial e tem merecido atenção pela sua grande habilidade em formar complexos com impurezas substitucionais existentes no material.

O mecanismo de formação dos complexos permanece ainda como um fato desconhecido. Entretanto, têm surgido alguns modelos para explicar a interação entre impurezas e o mais utilizado é o chamado modelo iônico. De acordo com este modelo a configuração do par corresponde a um sistema clássico de impurezas ionizadas as quais se ligam através de uma interação puramente eletrostática em um meio dielétrico. Esta aproximação, bastante popular entre os pesquisadores experimentais, mostra-se contraditória quando comparada com nossos resultados, devido principalmente ao fato de que o modelo assume uma transferência de carga entre as impurezas, não observada em nossos resultados. Podemos ressaltar também que a aplicação desta teoria não é válida para alguns complexos observados.

No capítulo I, fazemos uma descrição geral dos tipos de impurezas que introduzem níveis rasos e profundos em semicondutores e mencionamos alguns métodos teóricos que são utilizados comumente em sua caracterização. O método do Espalhamento Múltiplo-X_α por nós utilizado é descrito com maior detalhe.

No capítulo II, descrevemos os aglomerados utilizados na simulação do cristal perfeito de Germânio e obtemos o espectro de energias deste semicondutor.

No capítulo III, apresentamos os cálculos da estrutura eletrônica de defeitos e impurezas isoladas em Germânio. Os sistemas estudados são: vacância ideal (Ge:V); Cobre substitucional ($Ge:Cu_s$);

Cobre intersticial ($Ge:Cu_i$) e Lítio intersticial ($Ge:Li_i$).

No capítulo IV, são apresentados os estudos dos pares de impurezas em Germânio, estes são: Cobre intersticial - Cobre substitucional ($Ge:Cu_iCu_s$) e Lítio intersticial - Cobre substitucional ($Ge:Li_iCu_s$).

CAPÍTULO I

MODELO DE AGLOMERADO NO ESTUDO DE NÍVEIS PROFUNDOS EM SEMICONDUTORES

I.1 - Introdução

O estudo de defeitos e impurezas em semicondutores tem permanecido vigente através do tempo devido principalmente a sua importância tecnológica na construção de dispositivos para a indústria eletrônica. A primeira grande conquista nesta área foi obtida no final dos anos quarenta com a invenção do transistor de estado sólido, e deve-se em grande parte ao estudo das profundas modificações nas propriedades elétricas que sofre um material semicondutor covalente quando é dopado com certo tipo de impurezas, comumente chamadas de "aceitadoras e doadoras rasas". No caso de semicondutores tipo IV (Si, Ge, etc...), os átomos do grupo III e do grupo V da tabela periódica, quando incorporados substitucionalmente, geram níveis rasos aceitadores e doadores respectivamente. Estes tipos de impurezas têm sido bem entendidas em termos do modelo hidrogênico.

No entanto existem outros tipos de impurezas e defeitos, presentes nos materiais semicondutores, que podem ser remanescentes da sua formação natural ou devidos à difusão não desejada de átomos estranhos ao material. Estas impurezas e defeitos introduzem "níveis profundos" que afetam significativamente o funcionamento dos dispositivos semicondutores,

e sua descrição rigorosa é um problema aberto da Física do Estado Sólido.

Neste capítulo fazemos uma descrição geral de níveis rasos e profundos introduzidos por defeitos pontuais em semicondutores e descrevemos algumas técnicas teóricas usualmente utilizadas em sua caracterização. Dentro destas técnicas está o método do Espalhamento Múltiplo-X_α no modelo de aglomerado molecular, que é utilizado por nós no estudo de defeitos relacionados com Cobre em Germânio.

I.2 - Defeitos Pontuais

Um defeito pontual é uma anomalia que causa a perda da simetria translacional em uma rede periódica. Esta anomalia pode ser do tipo vacância, intersticial, substitucional ou complexa.

Um defeito tipo vacância ocorre quando um átomo é removido de seu sítio regular da rede, ficando um espaço vazio em seu lugar. Um defeito intersticial ocorre quando um átomo está em um sítio diferente dos sítios regulares da rede, se este átomo é da mesma espécie que os átomos da rede, o defeito é chamado de autointerstício e se é de natureza diferente é chamado de impureza. Um defeito substitucional ocorre quando uma impureza ocupa o lugar de um sítio regular da rede.

A combinação de defeitos substitucionais, intersticiais e vacâncias quando ocupam sítios vizinhos na rede, forma o que se chama de um defeito complexo. Como exemplo destes defeitos complexos podemos citar uma vacância próxima de um autointerstício (par de Frenkel), duas vacâncias

vizinhas (divacância), o par intersticial - substitucional de átomos distintos aos da rede, etc.

Os defeitos pontuais produzem perturbações localizadas na rede que envolvem um sítio atômico e algumas camadas de átomos vizinhos em torno deste sítio. No entanto a perturbação eletrônica associada pode estender-se a grandes distâncias e ser, no limite, completamente delocalizada. O principal efeito produzido pelos defeitos pontuais é a introdução de níveis de energia na banda proibida do cristal puro. Estes estados ligados são classificados como rasos ou profundos dependendo de sua posição com respeito ao topo da banda de valência e fundo da banda de condução.

Os níveis rasos podem ser estados aceitadores se ficam próximos à banda de valência (semicondutores tipo p) ou doadores se ficam próximos à banda de condução (semicondutores tipo n). Estes níveis influem diretamente na condutividade do material.

Os níveis profundos se localizam distantes das fronteiras das bandas, *i.e.*, próximos da metade da banda proibida, e influenciam na vida média dos portadores de carga, produzindo importantes alterações nos dispositivos semicondutores.

I.3 - Níveis Rasos em Semicondutores

No momento atual não existe nenhuma teoria geral que descreva o aparecimento de estados ligados na banda proibida. Entretanto existem

diversos métodos aproximados que podem ser aplicados em certos casos limites. Um deles, e o de maior sucesso, é a teoria da massa efetiva[2] usada na descrição de níveis rasos característicos das impurezas aceitadoras e doadoras. Neste modelo a equação de estados ligados se reduz a uma equação de Schrödinger hidrogênica, na qual se fazem as seguintes correções:

i) Devido ao meio possuir uma constante dielétrica ε, a carga nuclear +e polariza o sólido, produzindo um efeito de blindagem. O potencial sentido pelos elétrons não ligados será então atenuado pela constante dielétrica estática do meio $\left(V(r) = -\frac{e^2}{\varepsilon r} \right)$.

ii) A energia dos estados ligados são obtidas, para o caso de níveis doadores, considerando-se como origem das energias o fundo da banda de condução, que corresponde ao contínuo no caso do átomo de Hidrogênio.

iii) O potencial periódico influencia a propagação dos elétrons livres na banda de condução, o que é levado em conta introduzindo-se uma massa efetiva $\mathbf{m}^*$, que geralmente depende da direção e é escrita em função da massa do elétron $\mathbf{m}$.

Para o cristal de Germânio temos que $\mathbf{m}^* \sim 0{,}12\ \mathbf{m}$ e $\varepsilon \sim 16$[3], obtendo-se para a energia do estado fundamental doador $E_{1S} = 6{,}6$ meV abaixo da banda de condução; uma quantidade muito pequena em comparação com a largura da banda proibida ($\sim 0{,}8$ eV)[4].

O raio de Bohr efetivo $\left(\mathbf{a} = \mathbf{a}_0 \frac{\mathbf{m}}{\mathbf{m}^*} \varepsilon \right)$ para o Germânio é $\mathbf{a} \sim 70$Å, o que mostra que as funções de onda são bastante espalhadas do sítio de defeito. Este modelo tem sido bem sucedido na descrição qualitativa dos efeitos associados aos estados doadores e aceitadores

rasos, onde o potencial **V** é dominado por seu termo de longo alcance (coulombiano). No entanto, valores experimentais do estado fundamental para vários semicondutores[3] mostram que a descrição quantitativa não é satisfatória. Melhores resultados são obtidos pela introdução de potenciais mais realísticos em versões recentes desta teoria[5].

I.4 - Níveis Profundos em Semicondutores

A principal característica dos níveis profundos é uma função de onda correspondente bem localizada e que decresce exponencialmente quando nos afastamos do sítio defeituoso, sendo sua extensão bem menor que a devido a níveis rasos, e portanto a teoria da massa efetiva não é apropriada para sua descrição.

A solução do problema dos níveis profundos pode ser obtida unicamente resolvendo-se a equação de Schrödinger para um potencial V que inclua um termo forte e de curto alcance. Como não se tem uma solução analítica, o problema é tratado por diversos métodos que tem sido desenvolvidos nos últimos tempos. Esses métodos, em geral, são agrupados em duas categorias: métodos de estrutura de bandas e métodos de aglomerado molecular.

Nos métodos de bandas, o problema principal é escolher um conjunto de funções base e gerar um subespaço dentro do qual o potencial de defeito **V** seja efetivo. A escolha da base tem que ser cuidadosa de modo a relacionar **V** e o potencial dos átomos hospedeiros da rede de forma realista.

A exploração mais eficiente do caráter localizado do potencial de defeito é obtida pela técnica da função de Green, especificamente em problemas de defeitos pontuais isolados tais como impurezas substitucionais[6]. Neste método a descrição da estrutura de bandas está contida em uma função de Green e o potencial de defeito é introduzido como uma perturbação localizada. Cálculos de função de Green empíricos, semiempíricos e de primeiros princípios têm sido aplicados ao estudo de uma variedade de sistemas simples[7-16].

Outro método de cálculo de estrutura de bandas mais recente e que vem sendo utilizado na atualidade é o modelo da supercélula ou célula unitária aumentada LUC *(Large Unit Cell)*, este modelo está baseado em uma construção hipotética do cristal a partir de aglomerados atômicos idênticos ou supercélulas, cada uma destas consiste de uma impureza envolvida por um grande número de átomos hospedeiros, formando um "arranjo periódico de defeitos pontuais" e sua principal característica é que contorna os problemas de superfície típicos dos modelos de aglomerado molecular, focalizando a atenção no ambiente local do defeito. Estudos preliminares usando esta técnica foram aplicados ao problema de vacância neutra e Nitrogênio intersticial em Diamante[17] e à divacância em Silício[18], ambos utilizando a semiempírica Teoria de Hückel Extendida (EHT)[19]. Posteriormente têm sido usado métodos de pseudopotencial local, expandindo as funções de Bloch em ondas planas, no estudo da vacância neutra em Silício[20]. Esta forma de calcular a estrutura de bandas para cristais com muitos átomos por supercélula, leva consequentemente a uma matriz secular muito grande. Uma maneira de tratar este problema é expandir as soluções em

funções aproximadas às funções de Bloch do cristal perfeito[21] que leva geralmente a uma redução da dimensão da matriz secular. Outros métodos de cálculo têm sido utilizado dentro do modelo de supercélula no estudo do autointerstício em Silício[22] e impurezas de Hidrogênio em Silício[23]. Recentemente tem-se renovado o interesse neste modelo devido a sua aplicabilidade em cálculos de defeitos em redes relaxadas usando dinâmica molecular[24,25].

Nos métodos de aglomerado molecular explora-se as características localizadas do potencial de defeito, resolvendo-se a equação de Schrödinger diretamente, sem invocar o caráter extendido, no espaço recíproco, das autofunções do cristal perfeito. O cristal que contém o defeito é representado por um aglomerado finito de átomos, com os potenciais dos átomos hospedeiros e da impureza usados explicitamente na construção do hamiltoniano do aglomerado. Condições de contorno adequadas são utilizadas na simulação do resto do cristal.

A estrutura eletrônica desses aglomerados podem ser calculados por métodos semiempíricos convencionais de Química Quântica. Entre os mais utilizados podemos citar: CNDO *(Complete Neglected of Differential Overlap)*[26] e EHT *(Extended Huckel Theory)*[19]. Ambos os métodos são LCAO *(Linear Combination of Atomic Orbitals)*.

Um outro método bastante utilizado na descrição da estrutura eletrônica de aglomerados moleculares é o método do Espalhamento Múltiplo X_α *(Multiple Scattering-*X_α*)*[27-29] de primeiros princípios, que é uma extensão do formalismo KKR[30] de estrutura de bandas, ao problema de sistemas moleculares.

Nos métodos LCAO, na prática, os orbitais atômicos φ_i não são ortogonais de modo que têm que ser consideradas as integrais de superposição, definidas por: $S_{ij} = < \varphi_i | \varphi_j >$. A grande desvantagem é que em geral S_{ij} não é sempre pequena e decresce lentamente com a distância interatômica, de modo que sua inclusão no cálculo da energia do sistema requer um grande esforço computacional.

No método CNDO, as integrais S_{ij} são omitidas e o hamiltoniano é separado em uma parte de caroço, que contém a energia cinética e o potencial devido aos núcleos, e outra parte eletrônica que contém a repulsão entre os elétrons de valência. Os elementos de matriz correspondentes são obtidos por regras semiempíricas e a energia do sistema é então obtida resolvendo-se a equação secular:

$$\det | H - \varepsilon I | = 0$$

No método EHT, as integrais de superposição são incluídas no tratamento completo LCAO. O hamiltoniano total do *cluster* inclui o defeito e os elementos de matriz são obtidos semiempiricamente. A energia do sistema é obtida pela equação secular incluindo a superposição:

$$\det | H - \varepsilon S | = 0$$

Logo a validade destes métodos depende de sua habilidade para predizer mais propriedades que as usadas para determinar os parâmetros.

Todos estes métodos estão baseados no princípio variacional, partindo de uma função tentativa escrita em termos de funções de onda monoeletrônicas, as quais são os parâmetros de variação. A minimização da energia total com respeito a esses parâmetros nos levam a um conjunto de equações de um elétron, as quais são resolvidas autoconsistentemente,

permitindo a determinação numérica dessas funções de onda monoeletrônicas. O que se faz é reduzir um problema de muitos corpos em um conjunto de equações de um elétron, onde é necessário fazer uso da aproximação de Born-Oppenheimer[31] com o propósito de separar o movimento nuclear do eletrônico.

O mais simples dos procedimentos variacionais é a aproximação de Hartree, onde a função tentativa é escrita como um simples produto de funções de onda monoeletrônicas. O hamiltoniano efetivo de um elétron obtido desta forma contém a energia cinética, a energia potencial de interação com os núcleos e a interação do elétron em questão com a densidade de carga de todos os outros elétrons.

Um procedimento mais complicado é a aproximação de Hartree-Fock, onde agora a função tentativa é expressa como um determinante de Slater (a combinação mais geral de produtos de funções monoeletrônicas que satisfazem a antissimetria da função de onda). O procedimento variacional leva às equações monoeletrônicas que diferem das de Hartree por um termo adicional conhecido como termo de troca *(exchange)*. A complexidade introduzida por este termo é considerável e faz com que as equações de Hartree-Fock sejam, em geral, intratáveis.

Uma simplificação usualmente utilizada é a "aproximação de densidade local" que deriva do limite de considerar o sistema como sendo um gás de elétrons livres. A esta classe de aproximação pertence o método X_α[32], onde o potencial de *exchange* é substituído por um termo dependente da densidade local.

É importante notar que este procedimento é completamente válido para o estado fundamental e que no caso Hartree-Fock os orbitais monoeletrônicos correspondentes são ortogonais, tornando o método apropriado para uma descrição realística de níveis profundos em semicondutores.

O método de Espalhamento Múltiplo é autoconsistente e de primeiros princípios, com aproximação de densidade local X_α para o potencial de *exchange*. Ele vem sendo aplicado com sucesso na descrição de níveis profundos em semicondutores[33-51], e em geral provê uma descrição adequada de algumas propriedades físicas importantes tais como a densidade de carga total.

I.5 - Modelo de Aglomerado Molecular

O curto alcance do potencial de defeito e sua interação com a vizinhança imediata no cristal, motivou a introdução do modelo de aglomerado molecular no estudo de níveis profundos em semicondutores. Neste modelo o ambiente cristalino com defeito é substituído por uma sucessão regular de camadas de átomos hospedeiros em torno do sítio defeituoso formando uma grande molécula.

Um problema central neste modelo são as condições de contorno na superfície do aglomerado que devem simular o resto do cristal. Como devemos considerar um número finito de átomos no *cluster*, os átomos da superfície ficarão com ligações incompletas, contribuindo diretamente com uma carga

indesejada no aglomerado.

Tem-se desenvolvido algumas técnicas para o tratamento destas ligações flutuantes, a mais popular é a saturação por átomos monovalentes com eletronegatividade similar aos átomos hospedeiros (em geral Hidrogênio para semicondutores tipo IV)[35-39,50,51], estes átomos completam as ligações fazendo com que o aglomerado fique neutro e os orbitais correspondentes direcionados.

Outra forma de tratar o problema é transferir o excesso de carga das ligações incompletas para uma esfera que envolve totalmente o aglomerado, a esfera de Watson[52], este excesso de carga do aglomerado é distribuído uniformemente nesta esfera e não participa do processo de autoconsistência.

O número de ligações flutuantes de superfície aumenta aproximadamente com a metade do número de átomos considerados no *cluster* para cristais covalentes com estrutura de Diamante. Assim se por um lado desejamos incluir um grande número de átomos hospedeiros para melhor descrever o cristal, por outro devemos ter cuidado com as condições de contorno utilizadas, que podem influir na descrição do defeito. A dimensão do aglomerado e um tratamento adequado dos orbitais de superfície podem ser ajustados[53] a fim de simular uma estrutura de bandas do cristal perfeito, entendendo por cristal perfeito um aglomerado construído somente de átomos hospedeiros.

Identificando os orbitais ligantes e antiligantes da teoria do orbital molecular como sendo as bandas de valência e condução respectivamente, a separação entre estes orbitais define a banda proibida.

I.6 - Método do Espalhamento Múltiplo-X_α (EM-X_α)

Este método foi desenvolvido por Slater, Johnson e Smith[27-29] na segunda metade da década de 60 (em plena era *hippie*), e calcula a estrutura eletrônica de sistemas moleculares resolvendo as equações de Hartree-Fock autoconsistentemente, usando as aproximações de densidade local X_α para o potencial de *exchange* e um modelo *muffin-tin*, familiar da teoria KKR[30], para o potencial efetivo de um elétron.

As equações de Hartree-Fock com aproximação X_α, em unidades Rydberg, são:

$$\left[- \nabla_{\mathbf{r}}^2 + V_H(\mathbf{r}) + V_{X_\alpha}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \, \psi_i(\mathbf{r}) \tag{1.1}$$

com:

$$V_H(\mathbf{r}) = - 2 \sum_{\mathbf{R}} \frac{Z}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} + \sum_j \int d\mathbf{r}' \frac{\rho_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \tag{1.2}$$

sendo a energia potencial eletrostática, na posição $\mathbf{r}$ do elétron devido às cargas eletrônicas e nucleares, conhecido como o potencial de Hartree.

e

$$V_{X_\alpha}(\mathbf{r}) = - 6\alpha \left[\frac{3}{8\pi} \rho(\mathbf{r}) \right]^{1/3} \tag{1.3}$$

sendo a energia potencial de *exchange* na aproximação X_α, onde α é o parâmetro de *exchange*[54] ($2/3 \leq \alpha \leq 1$) e $\rho(\mathbf{r})$ a densidade eletrônica de carga total:

$$\rho(\mathbf{r}) = -\sum_{i} \rho_i(\mathbf{r}) \qquad \left(\rho_i(\mathbf{r}) = -2^{1/2} \, |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \right)$$

Todo este procedimento é feito dentro da aproximação de Born-Oppenheimer[31] e, portanto, o orbital molecular $\psi_i(\mathbf{r})$ e sua energia correspondente ε_i dependem das posições dos núcleos como parâmetros.

No método do EM-X_α fazemos com que o espaço molecular seja dividido em três regiões distintas conforme a Figura 1.1.

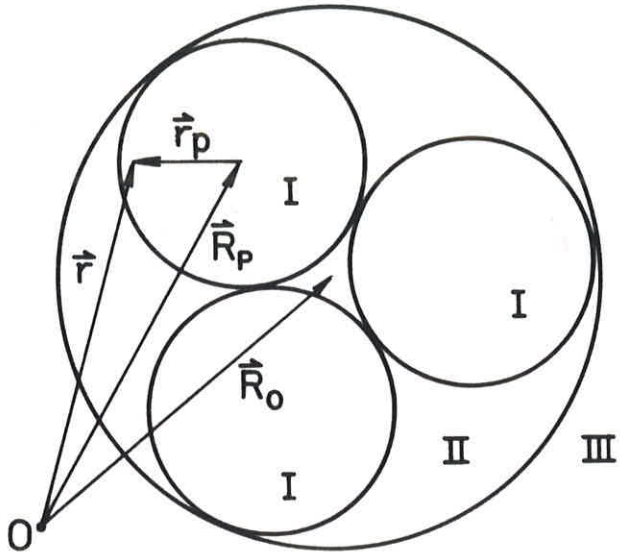

Figura 1.1 - *Representação bidimensional da divisão do espaço molecular no método do Espalhamento Múltiplo.*

Região I ou de esferas atômicas: é o espaço interior das esferas, centradas em cada um dos "p" átomos do aglomerado, sem permitir superposição entre elas.

Região III ou externa: é o espaço externo à esfera que circunda o aglomerado (a esfera externa é rotulada por p = 0).

Região II ou interesférica: 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 (a média esférica do potencial) e na região II é suposto constante. Fazendo:

$$V(\mathbf{r}) = V_H(\mathbf{r}) + V_{X_\alpha}(\mathbf{r}) \tag{1.4}$$

para cada uma das regiões do aglomerado, temos então:

$$V_I(r_p) = \frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} V(\mathbf{r}_p)\, d\Omega_p \qquad (0 \le r_p \le b_p) \tag{1.5a}$$

$$V_{III}(r_0) = \frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} V(\mathbf{r}_0)\, d\Omega_0 \qquad (r_0 \ge b_0) \tag{1.5b}$$

$$V_{II} = \frac{1}{v} \int_{v} V(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} \qquad (b_p < r < b_0) \tag{1.5c}$$

onde:

$d\Omega = \text{sen}\ \theta\ d\theta\ d\varphi$

$p = 1, 2, \ldots, N$ (átomos do aglomerado).

b_0 = raio da esfera externa.

b_p = raio da esfera atômica "p".

v = volume da região interatômica:

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

Os potenciais atômicos são obtidos resolvendo-se de forma autoconsistente as equações de Hartree-Fock para cada átomo independente, pelo procedimento numérico desenvolvido por Herman e Skillman[55], modificado para incorporar o uso da aproximação X_α com diferentes parâmetros de *exchange* α. O potencial dentro de cada esfera atômica é expandido em harmônicas esféricas, assim em um ponto **r** dentro da esfera atômica "p" temos:

$$V(\mathbf{r}_p) = \sum_{\ell,m} V_{\ell m}(r)\ Y_{\ell m}(\Omega) \qquad (1.6)$$

onde é aplicado o teorema da expansão em harmônicas esféricas[56] para evaluar a componente radial $V_{\ell m}(r)$.

O potencial molecular $V(\mathbf{r})$ é então construido a partir dos potenciais de cada esfera atômica $V(\mathbf{r}_p)$, utilizando a aproximação *muffin-tin*, onde somente é mantido o termo esfericamente simétrico da expansão, *i.e.*, para $(\ell,m) = (0,0)$. Esta construção é feita a partir das posições das esferas atômicas com relação ao centro do aglomerado. Substituindo esse potencial nas equações (1.5), as equações de Hartree-Fock

são resolvidas para cada uma das regiões do espaço molecular:

Região I: $$\left[- \nabla^2_{\mathbf{r}} + V_I(r_p) \right] \psi^p_I (\mathbf{r}_p) = \varepsilon \, \psi_I{}^p(\mathbf{r}_p) \qquad (p = 1, 2, \ldots, N) \qquad (1.7)a$$

Região II: $$\left[- \nabla^2_{\mathbf{r}} + V_{II} \right] \psi_{II}(\mathbf{r}) = \varepsilon \, \psi_{II}(\mathbf{r}) \qquad (V_{II} = \text{cte.}) \qquad (1.7)b$$

Região III: $$\left[- \nabla^2_{\mathbf{r}_0} + V_{III} (r_0) \right] \psi^0_{III} (\mathbf{r}_0) = \varepsilon \, \psi^0_{III} (\mathbf{r}_0) \qquad (1.7)c$$

A divisão do espaço molecular em regiões com potenciais médio esféricos torna possível a introdução de autofunções de orbital molecular expansíveis em série de ondas parciais. Para a p-ésima esfera atômica podemos escrever:

$$\psi^p_I (\mathbf{r}_p) = \sum_{\ell, m} C^p_{\ell m} \, R^p(\varepsilon, r_p) \, Y_{\ell m} (\Omega_p) \qquad (0 \leq r_p \leq b_p) \qquad (1.8)$$

onde $R^p(\varepsilon, r_p)$ é a solução da equação radial de Schrödinger com um potencial dado por (1.6) e energia ε, *i.e.*:

$$\left[\frac{d^2}{dr_p^2} + \left(\frac{2}{r_p} \right) \frac{d}{dr_p} - \frac{\ell(\ell + 1)}{r_p^2} - V_I(r_p) + \varepsilon \right] R^p_\ell (\varepsilon, r_p) = 0 \qquad (1.9)$$

Para um estado localizado, $R^p_\ell(\varepsilon, r_p)$ deve ser regular em $r_p = 0$.

Na região externa III, a autofunção é expandida com respeito ao centro do aglomerado:

$$\psi^0_{III}(\mathbf{r}_0) = \sum_{\ell,m} C^0_{\ell m}\, R^0(\varepsilon,\, r_0)\, Y_{\ell m}(\Omega_0) \qquad \left(r_0 > b_0\right) \tag{1.10}$$

Para um estado localizado, $R^0_\ell(\varepsilon,\, r_0)$ deve decrescer exponencialmente quando $r_0 \to \infty$.

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

$$\left[\nabla^2_{\mathbf{r}} + \varepsilon - V_{II}\right] \psi_{II}(\mathbf{r}) = 0 \tag{1.11}$$

As condições de continuidade da função $\psi_{II}(\mathbf{r})$ e a sua derivada normal, nas fronteiras, tornam-se consistentes com as soluções das outras regiões se $\psi_{II}(\mathbf{r})$ é expandida em uma representação de multicentros, nas variáveis de uma dada esfera "q", *i.e.*:

$$\psi_{II}(\mathbf{r}) = \sum_{q=0}^{N} \sum_{\ell,m} \varphi_{\ell m}(r_q)\, Y_{\ell m}(\Omega_q) \tag{1.12}$$

onde para $\varepsilon > V_{II}$:

$$\varphi_{\ell m} = A^0_{\ell m}\, j_\ell(\kappa\, r_0)\ ,\ A^p_{\ell m}\, n_\ell(\kappa\, r_p) \qquad \left(\kappa = (\varepsilon - V_{II})^{1/2}\right)$$

e para $\varepsilon < V_{II}$:

$$\varphi_{\ell m} = A^0_{\ell m}\, i_\ell(\kappa\, r_0)\ ,\ A^p_{\ell m}\, k^{(1)}_\ell(\kappa\, r_p) \qquad \left(\kappa = (V_{II} - \varepsilon)^{1/2}\right)$$

onde j_ℓ e n_ℓ são as funções esféricas de Bessel e Neumann ordinarias e i_ℓ e k_ℓ são as funções de Bessel e Hankel modificadas, respectivamente.

Impondo continuidade da derivada logarítmica das funções de onda nas distintas regiões do espaço molecular, para a dada esfera "q" :

$$\left.\frac{\varphi'_{\ell m}(r_q)}{\varphi_{\ell m}(r_q)}\right|_{b_q} = \left.\frac{R^{q\,\prime}_{\ell}(r_q)}{R^{q}_{\ell}(r_q)}\right|_{b_q} \tag{1.13}$$

é possível obter as relações entre os coeficientes de expansão $C^q_{\ell m}$ e $A^q_{\ell m}$ as quais forman um conjunto de equações lineares cuja condição para existir a solução não trivial, para uma dada energia ε, nos levam à equação secular do sistema.

I.7 - Tratamento dos Orbitais de Superfície

Como já foi mencionado, o tratamento adequado dos orbitais de superfície que não completam ligações no aglomerado é fundamental na descrição de níveis profundos. Neste trabalho os orbitais de superfície são saturados utilizando o modelo da esfera de Watson, proposto por Fazzio *et al*[40]. Neste modelo os elétrons que não participam das ligações covalentes são transferidos para a esfera de Watson que coincide com a esfera externa do formalismo EM-X_α, obtendo-se uma distribuição de carga uniforme em sua superfície e um potencial constante e repulsivo dentro dela, dado por:

$$V_w(r) = \begin{cases} -\dfrac{2n_s}{b_0} & \left(r \leq b_0\right) \\ -\dfrac{2n_s}{r} & \left(r > b_0\right) \end{cases}$$

onde:

$n_s = N - n$, é a carga eletrônica transferida.

N = número total de elétrons de valência do aglomerado.

n = número de elétrons que não participam de ligações covalentes.

Os elétrons transferidos são mantidos fixos na esfera, não participando do processo de autoconsistência.

O principal objetivo da introdução da esfera de Watson é eliminar os efeitos de superfície, próprios do modelo de aglomerado molecular, que em geral manifestam-se em níveis de energia localizados na banda proibida, logo a idéia é remover estes níveis, porém sem incluí-los na banda de valência. Assim este procedimento fornece uma banda de valência totalmente ocupada e uma banda de condução vazia, tornando o modelo de aglomerado molecular, com este tratamento dos orbitais de superfície, apropriado na descrição do cristal perfeito.

Por último, devemos mencionar que o modelo da esfera de Watson já havia sido utilizado anteriormente[57] no estudo de centros de cor, em aglomerados iônicos com excesso de carga dentro do formalismo do EM-X_α.

CAPÍTULO II

ESTRUTURA ELETRÔNICA DO CRISTAL DE GERMÂNIO

II.1 - Introdução

No modelo de aglomerado molecular, o problema de descrever defeitos pontuais é resolvido obtendo-se primeiro a estrutura eletrônica do cristal perfeito, simulado por um aglomerado de átomos hospedeiros, para logo introduzir o defeito e repetir o procedimento de cálculo. No espectro de energia do cristal perfeito definimos a banda de valência como sendo o intervalo de energia entre o primeiro e o último estado ocupado e o fundo da banda de condução corresponde ao primeiro estado vazio, o espaço entre elas é entendido como uma banda proibida. Assim as posições dos novos estados do aglomerado introduzidos pelo defeito, podem ser determinados em relação às fronteiras da banda proibida.

Ao considerar o modelo de aglomerado molecular no estudo de defeitos pontuais, perdemos a simetria translacional da rede cristalina, no entanto podemos explorar a simetria pontual do aglomerado através do grupo de rotação. Para estudar impurezas substitucionais e intersticiais isoladas em Germânio, devemos centrar o aglomerado nos sítios ocupados pelas impurezas que consideraremos como nossos sítios pontuais e que nos levam, estudando suas simetrias, ao grupo pontual tetraédrico (Td). A teoria de grupos fornece uma série de teoremas gerais que permitem fatorizar o hamiltoniano, por intermédio de um operador definido no aglomerado, de uma

maneira sistemática obtendo-se com isto uma descrição dos estados do aglomerado em termos das representações irredutíveis do grupo Td.

Este capítulo está dedicado exclusivamente à descrição do cristal perfeito de Germânio, simulado por aglomerados de 17 e 26 átomos que designaremos por (17 Ge) e (26 Ge) respectivamente. A estrutura eletrônica destes aglomerados foi obtida por Alves[58] que também estuda impurezas isoladas de Cobre em Germânio, porém dentro de um contexto geral dos metais de transição.

II.2 - Cristal de Germânio e Modelos de Aglomerados

O cristal de Germânio possui uma estrutura cristalina de Diamante, ilustrada na Figura 2.1, e pertence ao grupo de simetria espacial octaédrico O_h^7 que contém 24 operações de simetria associadas ao grupo pontual Td mais 24 operações de simetria translacional do vetor **d**, não primitivas.

O parâmetro de rede experimental extrapolado a 0° K é **a** = 5,657 Å[59], a largura da banda de valência no ponto Γ (**k** = 0), $\Gamma_{1V} \rightarrow \Gamma_{25'V}$ é de 12,6 eV, e a largura da banda proibida de transição indireta $\Gamma_{25'V} \rightarrow L_{1C}$ é de 0,8 eV, estes valores têm sido obtidos por espectros de fotoemissão[4] a 300^0K, onde o desdobramento spin-órbita, em média da ordem de 0,3 eV tem sido desprezado, o que é consistente com nosso formalismo que não considera esta interação.

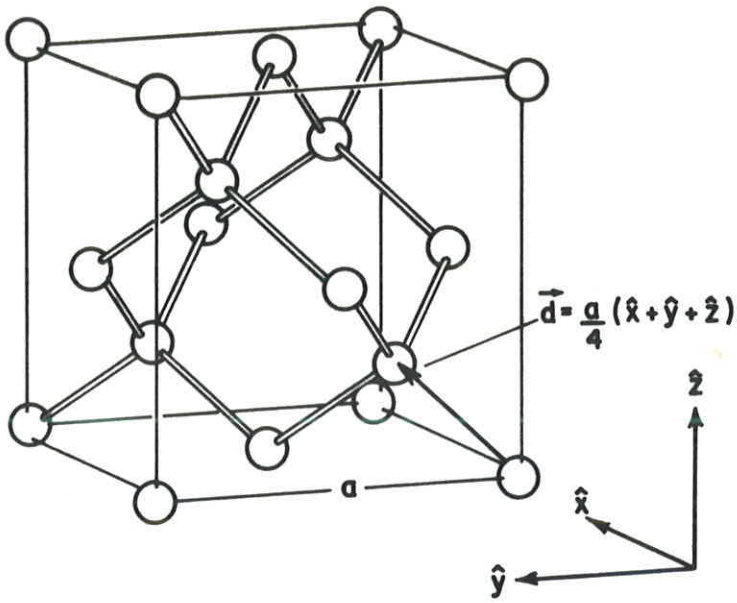

Figura 2.1 - *Estrutura Cristalina do Germânio*

Para estudar impurezas substitucionais é apropriado utilizar um aglomerado de 17 átomos em simetria tetraédrica (Td), centrado no sítio atômico, onde posteriormente será implantada a impureza, e envolvida por duas camadas não equivalentes de átomos hospedeiros, como é ilustrado na Figura 2.2. O átomo central é rotulado de tipo 2, os quatro átomos da primeira camada serão do tipo 3 e os doze átomos da segunda camada, do tipo 4. A denominação dos átomos em camadas de equivalência é apropriada uma vez que átomos do mesmo tipo não mudam de configuração quando são aplicadas as operações de simetria do grupo pontual. A exploração da simetria é um fato bastante importante uma vez que reduz o tamanho da matriz secular, como veremos adiante.

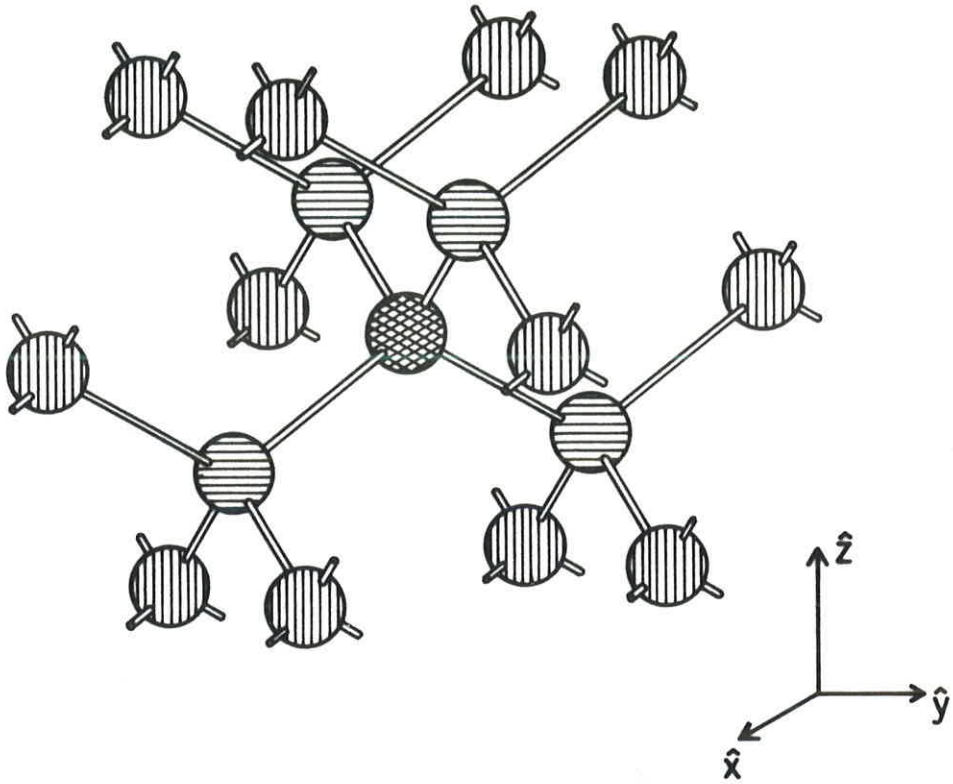

Figura 2.2 - *Aglomerado de 17 átomos em simetria Td centrado no sítio atômico. Hachuras indicam camadas de átomos equivalentes.*

As posições dos átomos do aglomerado (17 Ge) com respeito ao átomo central são fornecidas na Tabela 2.1.

Para estudar impurezas intersticiais usamos um aglomerado de 26 átomos em simetria Td, centrado no sítio intersticial tetraédrico que será o lugar que ocupará a impureza, este sítio está rodeado por quatro camadas não equivalentes de átomos hospedeiros como é ilustrado na Figura 2.3. Os quatro átomos da primeira camada serão do tipo 2; os seis átomos da segunda

Tabela 2.1 - *Posições dos átomos do aglomerado (17 Ge) com respeito ao átomo central.*

Camada (tipo de 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)	4,6305	2,6734	2,6734	2,6734
		2,6734	-2,6734	-2,6734
		-2,6734	-2,6734	2,6734
		-2,6734	2,6734	-2,6734
2ª Camada (tipo 4)	7,5616	5,3469	5,3469	0,0
		5,3469	-5,3469	0,0
		-5,3469	5,3469	0,0
		-5,3469	-5,3469	0,0
		5,3469	0,0	5,3469
		5,3469	0,0	-5,3469
		-5,3469	0,0	5,3469
		-5,3469	0,0	-5,3469
		0,0	5,3469	5,3469
		0,0	5,3469	-5,3469
		0,0	-5,3469	5,3469
		0,0	-5,3469	-5,3469

camada, do tipo 3; os doze átomos da terceira camada, do tipo 4 e os quatro átomos de quarta camada, do tipo 5. As posições dos 26 átomos do aglomerado perfeito (26 Ge) com respeito ao sítio intersticial tetraédrico central são fornecidas na Tabela 2.2.

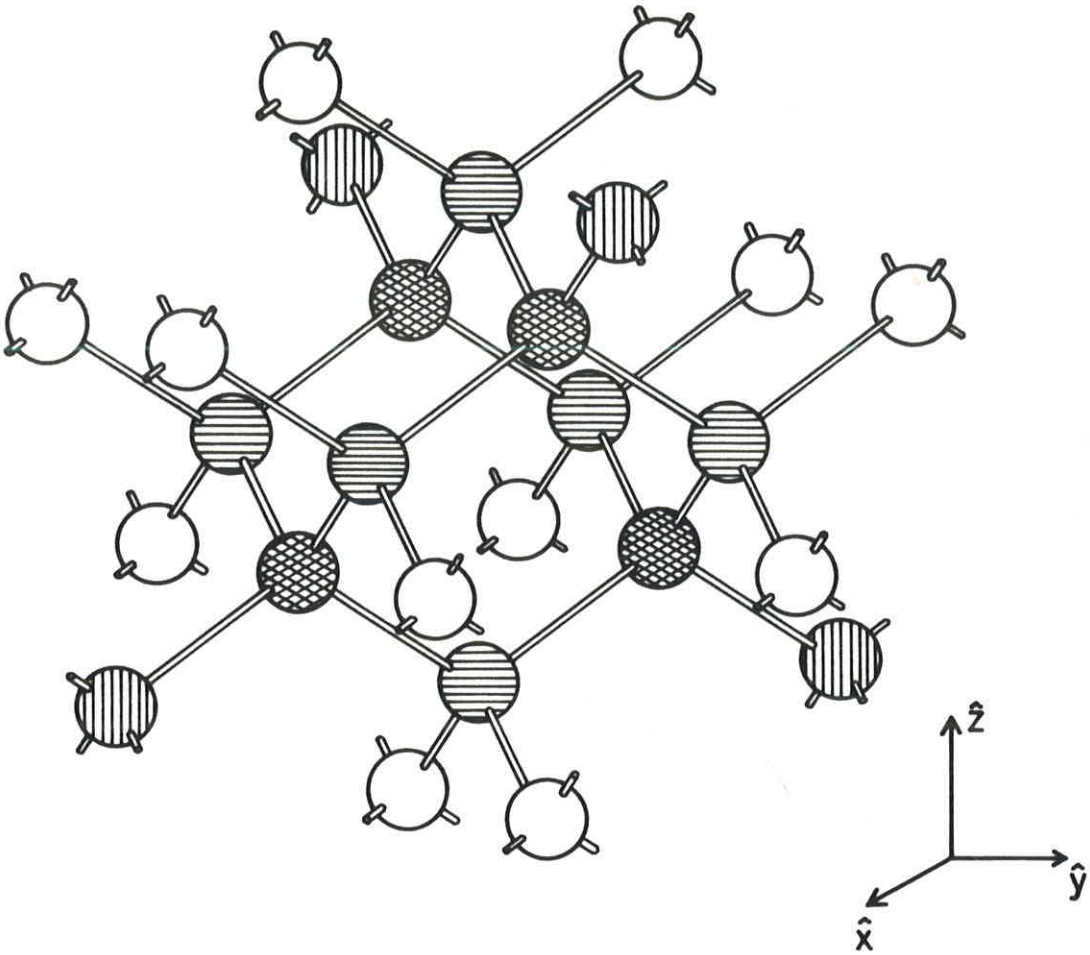

Figura 2.3 - *Aglomerado de 26 átomos em simetria Td centrado no sítio intersticial. Hachuras indicam camadas de átomos equivalentes.*

Em concordância com o esquema de divisão do espaço molecular do método EM-X_α, as esferas atômicas terão um raio igual à metade da

Tabela 2.2 - *Posições dos átomos do aglomerado (26 Ge) com respeito ao sítio intersticial central.*

Camada (tipo de átomo)	Distância ao centro (u.a.)	Posição (u.a)		
		x	y	z
1ª Camada (tipo 2)	4,6305	2,6734 -2,6734 2,6734 -2,6734	2,6734 -2,6734 -2,6734 2,6734	2,6734 2,6734 -2,6734 -2,6734
2ª Camada (tipo 3)	5,3469	5,3469 -5,3469 0,0 0,0 0,0 0,0	0,0 0,0 5,3469 -5,3469 0,0 0,0	0,0 0,0 0,0 0,0 5,3469 -5,3469
3ª Camada (tipo 4)	8,8667	2,6734 -2,6734 2,6734 -2,6734 8,0203 -8,0203 8,0203 -8,0203 2,6734 -2,6734 2,6734 -2,6734	-2,6734 2,6734 2,6734 -2,6734 -2,6734 2,6734 2,6734 -2,6734 -8,0203 8,0203 8,0203 -8,0203	8,0203 8,0203 -8,0203 -8,0203 2,6734 2,6734 -2,6734 -2,6734 2,6734 2,6734 -2,6734 -2,6734
4ª Camada (tipo 5)	9,2611	5,3469 -5,3469 -5,3469 -5,3469	-5,3469 5,3469 -5,3469 -5,3469	-5,3469 -5,3469 5,3469 -5,3469

distância internuclear do Germânio cristalino, *i.e.*, r = 2,315 (u.a.) e no caso do aglomerado de 17 átomos, a esfera externa terá um raio de R = 9,877 (u.a.), enquanto que para o aglomerado de 26 átomos, este é de R = 11,576 (u.a.). O parâmetro de *exchange* utilizado em cada uma das regiões do aglomerado foi α = 0,70684 que é o valor correspondente ao Germânio no cálculo de Schwartz[54]. O conjunto base utilizado na expansão das funções de onda de cada esfera atômica é constituído por funções com ℓ = 0, 1, excetuando as esferas atômicas tipo 2 que juntamente com a esfera externa, têm suas funções expandidas com ℓ = 0, 1, 2. Nestes cálculos se consideram como caroço os orbitais atômico **1s**, **2s**, **2p**, **3s**, **3p** e **3d** do Germânio que permaneceram congelados durante o processo de autoconsitência, enquanto que os orbitais **4s** e **4p** ocupados com dois elétrons cada um, são considerados como estados de valência do átomo livre.

II.3 - Estrutura de Bandas do Cristal de Germânio

Para a obtenção dos orbitais moleculares que compõem a banda de valência no caso do aglomerado de 17 átomos, escolhemos o átomo central como nosso sítio pontual, assim é possível ver que cada uma das operações de simetria do grupo tetraédrico (Td) quando são aplicadas no aglomerado, não alteram a configuração de seus átomos. Definindo um operador Γ em termos dessas operações de simetria e assumindo que comuta com o hamiltoniano do sistema, é possível obter sua descomposição em blocos

independentes os quais são conhecidos como as representações irredutíveis do grupo Td, a saber { $\mathbf{a}_1,\mathbf{a}_2,\mathbf{e},\mathbf{t}_1,\mathbf{t}_2$ }. Se Γ é escrita em forma matricial, então esta fica diagonalizada em blocos unidimensionais ($\mathbf{a}_1$ e $\mathbf{a}_2$); bidimensional (**e**) e tridimensionais ($\mathbf{t}_1$ e $\mathbf{t}_2$), obtendo-se em conseqüência a diagonalização automática do hamiltoniano do sistema devido a que este comuta com Γ. Cada uma das representações irredutíveis correspondem a um dado subconjunto de autoestados de Γ que levam a um mesmo autovalor, ou seja, estas representações irredutíveis especificam completamente os estados do aglomerado.

Um átomo de Germânio livre possui quatro elétrons de valência com configuração $\mathbf{s}^2\mathbf{p}^2$. O conjunto base considerado na descrição dos orbitais moleculares estará constituído pelos orbitais de valência do átomo livre, *i.e.*, um orbital **s** e três orbitais **p** para cada átomo do aglomerado, logo a função de onda do sistema será uma combinação linear destes orbitais, formando o que se conhece como uma hibridização $\mathbf{sp}^3$. No aglomerado cada átomo terá quatro ligações equivalentes com seus primeiros vizinhos compartilhando um elétron para cada ligação. Estas ligações covalentes ficam direcionadas ao longo dos eixos principais de um tetraédro regular centrado no átomo em questão, assim se definirmos um conjunto de funções equivalentes $\{\phi_i\}$ que representam igual número de ligações atômicas, e assumindo que são suficientes para descrever o hamiltoniano do sistema; por meio da teoria de grupo é possível decompor o operador Γ em representações irredutíveis considerando as funções ϕ_i que não mudam de configuração quando são aplicadas operações de simetria do grupo, em uma determinada camada de equivalência do aglomerado. A

matriz de transformação correspondente à operação de simetria aplicada será uma das representações irredutíveis, e sua dimensionalidade fornecerá a degenerescência do autovalor. Cada camada de equivalência terá uma certa decomposição de acordo com sua simetria e a soma das representações das diferentes camadas formará a estrutura de bandas do aglomerado. Estas representações, que começaremos a chamar de orbitais moleculares do aglomerado, quando estão completamente ocupados com os elétrons das ligações covalentes, delimitaram a banda de valência. Em todo este procedimento, as ligações flutuantes de superfície são completamente omitidas, tanto na obtenção dos orbitais do aglomerado como no número de elétrons de valência considerados.

Para o aglomerado de 17 átomos centrado no sítio atômico, obtem-se os seguintes orbitais por camada de ligações equivalentes:

1ª camada: Composta por 4 ligações covalentes entre o átomo central (tipo 2) e seus 4 primeiros vizinhos (tipo 3).

$$a_1 + t_2$$

2ª camada: Composta por 12 ligações covalentes entre os 4 átomos primeiros vizinhos (tipo 3) e os 12 átomos segundos vizinhos (tipo 4).

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

Assim a banda de valência deste aglomerado é:

$$\Gamma^{V}_{17Td} = 2a_1 + e + t_1 + 3t_2$$

onde temos 7 estados ocupados por 32 elétrons. Como o aglomerado de 17 átomos contém no total 68 elétrons, de acordo com a seção I.7, os elétrons dos orbitais de superfície a serem transferidos para a esfera de Watson são 36.

Para o aglomerado de 26 átomos, escolhendo o interstício tetraédrico central como sítio pontual, o procedimento é completamente análogo, obtendo-se os seguintes estados por camada de ligações equivalentes:

1ª Camada: Composto por 12 ligações entre os 4 átomos primeiros vizinhos ao sítio intersticial (tipo 2) e os 6 átomos segundos vizinhos (tipo 3) ao mesmo sítio.

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

2ª Camada: Composta por 12 ligações entre os 6 átomos segundos vizinhos (tipo 3) e os 12 átomos terceiros vizinhos (tipo 4).

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

3ª Camada: Composta por 4 ligações entre os 4 primeiros vizinhos (tipo 2) e os 4 quartos vizinhos (tipo 5).

$$a_1 + t_2$$

Temos então que a banda de valência do aglomerado de 26 átomos é:

$$\Gamma^{V}_{26Td} = 3a_1 + 2e + 2t_1 + 5t_2$$

onde temos 12 estados ocupados com 56 elétrons. Este aglomerado contém um total de 104 elétrons, assim os elétrons dos orbitais de superfície a serem

transferidos dos orbitais flutuantes para a esfera de Watson são 48. O procedimento de transferência é feito gradualmente com o propósito de não provocar variações bruscas no potencial do aglomerado, uma vez completada a transferência o processo de autoconsistência é iniciado.

Na Figura 2.4 apresentamos os espectros de energia autoconsistentes de um elétron para os aglomerados (17 Ge) e (26 Ge), conjuntamente com a largura da banda de valência e da banda proibida obtidas experimentalmente. A energia zero é ajustada no topo da banda de valência que é definida pelo orbital mais alto ocupado, enquanto que o fundo da banda de condução é definido pelo primeiro orbital desocupado.

Nas tabelas 2.3 e 2.4 são apresentadas as energias dos orbitais e suas distribuições de carga normalizadas a um elétron, como também a carga total (em elétrons) para a região interesférica (II) e a região de esferas atômicas (I) representada nos distintos tipos de átomos do aglomerado. Na região externa (III) a distribuição de carga normalizada é menor que 1% e portanto não é incluída. A ordem de apresentação dos orbitais nas tabelas foi colocada em concordância com os espectros e os orbitais de um aglomerado não estão relacionados a outros aglomerados apesar da mesma numeração.

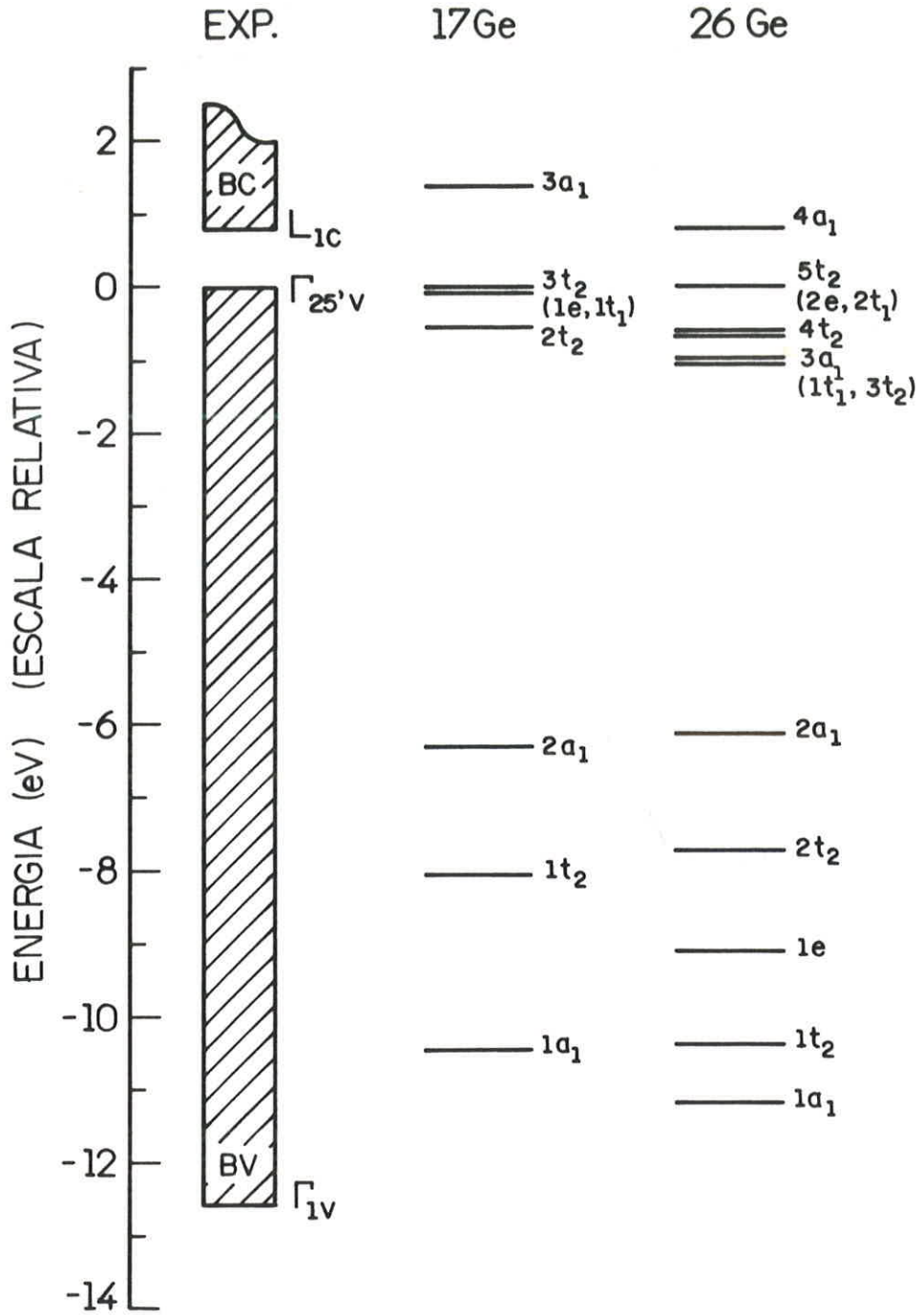

Figura 2.4 - *Espectros de energia dos aglomerados perfeitos (17 Ge) e (26 Ge) comparados com resultados experimentais das larguras das bandas de valência e proibida.*

Tabela 2.3 - *Energia e distribuição de carga normalizada dos orbitais do aglomerado (17 Ge) nas regiões I e II.*

Orbital (ocupação)	Energia (eV)	1Ge tipo 2	4Ge tipo 3	12Ge tipo 4	Região II
$3a_1$ (0)	+ 1,37	0,01	0,07	0,72	0,18
$3t_2$ (6)	0,00	0,06	0,21	0,51	0,22
$1t_1$ (6)	- 0,05	0,00	0,18	0,60	0,22
1e (4)	- 0,07	0,00	0,20	0,58	0,22
$2t_2$ (6)	- 0,54	0,23	0,29	0,24	0,24
$2a_1$ (2)	- 6,28	0,25	0,54	0,05	0,14
$1t_2$ (6)	- 8,04	0,03	0,76	0,04	0,16
$1a_1$ (2)	-10,43	0,52	0,30	0,01	0,17
Carga Total (e)		31,46	30,74	28,86	6,51

Analisando os resultados podemos notar que os orbitais moleculares obtidos nos espectros, são exatamente os esperados pela teoria de grupo para a banda de valência. O topo da banda de valência é representado por um orbital t_2 de degenerescência três (tripleto) e o fundo por um orbital a_1 não degenerado (singleto), tanto para o aglomerado de 17 átomos como para o de 26. Também notamos que os orbitais mais profundos no espectro da banda de valência, apresentam em geral, uma carga maior nas esferas atômicas internas do aglomerado (tipo 2 e tipo 3) enquanto que os orbitais mais perto do topo da banda apresentam carga maior nas esferas atômicas externas (tipo 4 e tipo 5). A distribuição de carga na interesfera (região II) se

mantém em um valor aproximado de 20% da carga total do nível, para ambos aglomerados.

Tabela 2.4 - *Energia e distribuição de carga normalizada dos orbitais do aglomerado (26 Ge) nas regiões I e II.*

Orbital (ocupação)	Energia (eV)	4Ge tipo 2	6Ge tipo 3	12Ge tipo 4	4Ge tipo 5	Região II
$4a_1$ (0)	+ 0,82	0,07	0,05	0,52	0,17	0,18
$5t_2$ (6)	0,00	0,31	0,11	0,05	0,31	0,21
2e (4)	- 0,61	0,13	0,27	0,39	0,00	0,21
$2t_1$ (4)	- 0,61	0,08	0,24	0,47	0,00	0,21
$4t_2$ (6)	- 0,68	0,09	0,21	0,42	0,04	0,22
$3a_1$ (2)	- 0,98	0,27	0,17	0,16	0,16	0,24
$3t_2$ (6)	- 1,06	0,11	0,28	0,37	0,01	0,23
$1t_1$ (6)	- 1,09	0,31	0,34	0,11	0,00	0,24
$2a_1$ (2)	- 6,27	0,38	0,44	0,04	0,01	0,13
$2t_2$ (6)	- 7,70	0,38	0,44	0,02	0,01	0,15
1e (4)	- 9,04	0,04	0,77	0,03	0,00	0,16
$1t_2$ (6)	-10,35	0,43	0,39	0,01	0,00	0,17
$1a_1$ (2)	-11,18	0,42	0,40	0,01	0,00	0,18
Carga Total (e)		31,22	31,00	28,87	28,60	11,12

Na tabela 2.5 são mostradas as larguras das banda de valência (LBV) e banda proibida (LBP) as quais são comparadas com nossa referência experimental

que omite a interação spin-órbita, fato altamente favorável para nós. Estes resultados mostram em geral uma boa concordância, especialmente para o aglomerado de 26 átomos.

Tabela 2.5- *Largura da banda de valência (LBV) e banda proibida (LBP), e simetria dos níveis extremos da banda de valência (BV).*

Aglomerado	LBV (eV)	LBP (eV)	BV fundo	BV topo
17 Ge	10.43	1,37	a_1	t_2
26 Ge	11.18	0,82	a_1	t_2
Exp[4].	12,6 ± 0,3	0,8 ± 0,2	Γ_{1v}	$\Gamma_{25'v}$

Comparações das larguras da banda de valência e da banda proibida com resultados obtidos por outros cálculos, tanto de bandas como de aglomerado molecular[58], mostram que o método do Espalhamento Múltiplo consegue descrever com realismo as principais características do cristal de Germânio tornando-o um bom ponto de partida para o estudo de defeitos e impurezas.

CAPÍTULO III

IMPUREZAS ISOLADAS DE COBRE E LÍTIO EM GERMÂNIO

III.1 - Introdução

É sabido que o método do Espalhamento Múltiplo-X_α não nos fornece cálculos de energia total confiáveis para o sistema, sendo portanto inadequado para descrever efeitos de distorção da rede. Também é sabido que os níveis de energia eletrônicos, as densidades de carga e as relaxações de carga do defeito são calculadas de maneira confiável por este método e justificam sua utilização na obtenção de informações quantitativas para uma variedade de problemas, onde cálculos mais elaborados não possuem ainda um esquema prático. Os cálculos da estrutura eletrônica dos defeitos apresentados neste trabalho são feitos em sua configuração estrutural ideal, no entanto foram aplicadas correções consistentes com o formalismo de maneira a se obter informações mais detalhadas sobre os sistemas em estudo.

Primeiramente é necessário ressaltar que consideramos efeitos de polarização de spin nos resultados autoconsistentes da estrutura eletrônica de cada aglomerado utilizado para simular os defeitos. Este é um efeito bastante importante quando estamos tratando níveis de energia de defeito com ocupação incompleta ("camada aberta"). Como a interação de *exchange* existe apenas entre elétrons de mesmo spin, então se a situação é de camada aberta os elétrons associados ao orbital não totalmente ocupado estão sujeitos a termos de *exchange* diferentes e desse modo cada elétron obedece a

um campo que é dependente do spin. Este efeito é introduzido considerando-se a densidade de carga total $\rho(\mathbf{r})$ como tendo duas componentes: uma para elétrons com *spin up* $\rho_{\uparrow}(\mathbf{r})$ e outra para elétrons com *spin down* $\rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$ tal que $\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) + \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$. As equações são então resolvidas autoconsistentemente para as duas situações, uma com o potencial de *exchange* para os elétrons com *spin up* e outra para os elétrons com *spin down*. Com isso podemos avaliar os desdobramentos de *exchange* nos orbitais eletrônicos dos aglomerados, assim como comparar suas energias totais nas várias configurações eletrônicas possíveis e decidir qual delas é mais favorável, uma vez que a estrutura e o número de elétrons do aglomerado não mudam, determinando assim o spin total efetivo do centro.

Em segundo lugar é importante dizer que consideramos relaxações eletrônicas para obter as energias de transição da impureza, utilizando o esquema proposto por Slater[32], onde o cálculo da primeira energia de ionização, a partir do estado fundamental de um certo espectro de energia monoeletrônico autoconsistente, com polarização de spin, leva diretamente à uma relaxação de seus orbitais, quando os estados onde ocorre a transição têm meia ocupação, os quais são chamados "estados de transição".

Finalmente, devemos evidenciar que, apesar de não considerarmos os efeitos de distorção da rede no estudo de defeitos profundos, uma análise de nossos resultados baseada no teorema de Jahn-Teller[60] nos permite verificar se distorções devem ou não ocorrer. Este teorema diz que estados globais degenerados são instáveis e o sistema remove esta degenerescência abaixando sua simetria, *i.e.*, provocando distorções na rede. Entretanto, além da degenerescência, devemos levar também em consideração a localização

do nível de energia associado ao defeito. Se ele é um orbital delocalizado o efeito Jahn-Teller pode ser considerado desprezível, levando à possibilidade de ter-se estados globais degenerados.

Neste capítulo estudamos a estrutura eletrônica das impurezas isoladas de Cobre substitucional e intersticial tetraédrico em Germânio em vários estados de carga. São mostrados também resultados para a monovacância ideal e para a impureza intersticial de Lítio em Germânio.

III.2 - Aglomerados que Simulam Defeitos Isolados

Como foi mencionado em capítulos anteriores, a descrição das alterações produzidas pelas impurezas no modelo de aglomerado molecular baseiam-se na caracterização prévia do cristal perfeito. Assim para estudar defeitos isolados em Germânio são usados como referência os resultados obtidos para os aglomerados perfeitos (17Ge) e (26Ge).

Para estudar impurezas substitucionais isoladas utilizamos o aglomerado de 17 átomos em simetria tetraédrica (Td), onde o átomo central (tipo 2) é substituido pelo átomo-impureza, como está esquematizado na Figura 3.1. O raio da esfera atômica do átomo substitucional é considerado igual ao do átomo hospedeiro e o parâmetro de *exchange* α é mudado para o valor correspondente a esse átomo.

Para a região interatômica o parâmetro de *exchange* α_{II} é calculado fazendo-se uma média ponderada entre os valores atômicos de cada esfera do aglomerado com defeito. Para a região extramolecular α é considerado igual

ao do aglomerado perfeito.

No tratamento das impurezas intersticiais isoladas, é utilizado o aglomerado perfeito de 26 átomos em simetria Td, onde a impureza é adicionada no interstício tetraédrico central, como é mostrado na Figura 3.2. O raio desta nova esfera atômica (rotulada de tipo 6) é escolhido igual ao dos átomos hospedeiros. Assim o aglomerado passa a ter agora 27 átomos mas continua com a mesma simetria.

A introdução da impureza não modifica o número de elétrons que devem ser transferidos para a esfera de Watson. Para o caso de defeitos

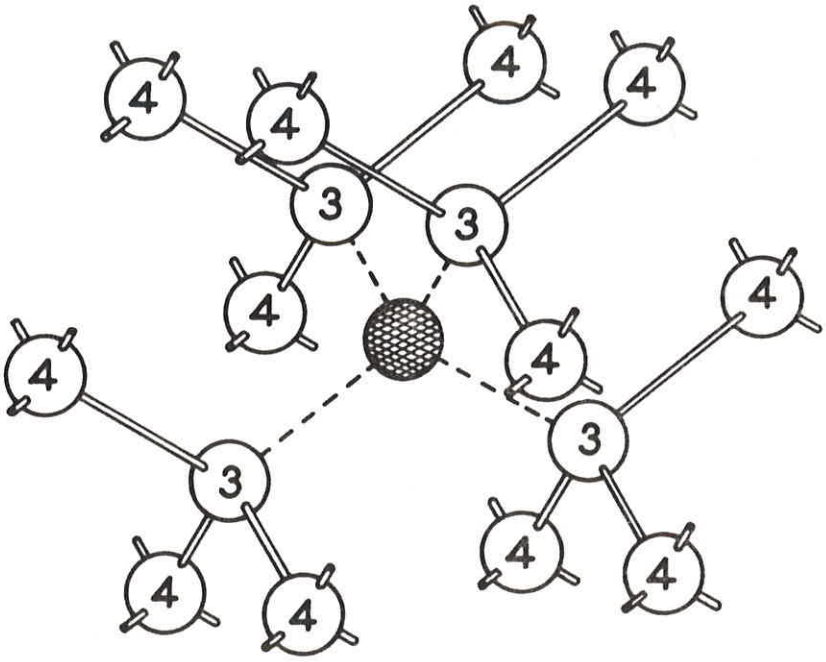

Figura 3.1 - *Aglomerado de 17 átomos utilizado no estudo de impurezas substitucionais isoladas, mesma numeração indica tipo de átomos equivalentes.*

ionizados o valor do número de elétrons na esfera de Watson deve ser modificado para manter a neutralidade de carga do aglomerado.

O resultado dos cálculos dos orbitais eletrônicos dos aglomerados com defeito deve ser comparado com os do aglomerado perfeito correspondente para sabermos quais foram as alterações causadas pela introdução da impureza. Essa comparação é feita utilizando-se um dos orbitais do espectro de energia como referência. Para o caso de impurezas substitucionais tomamos

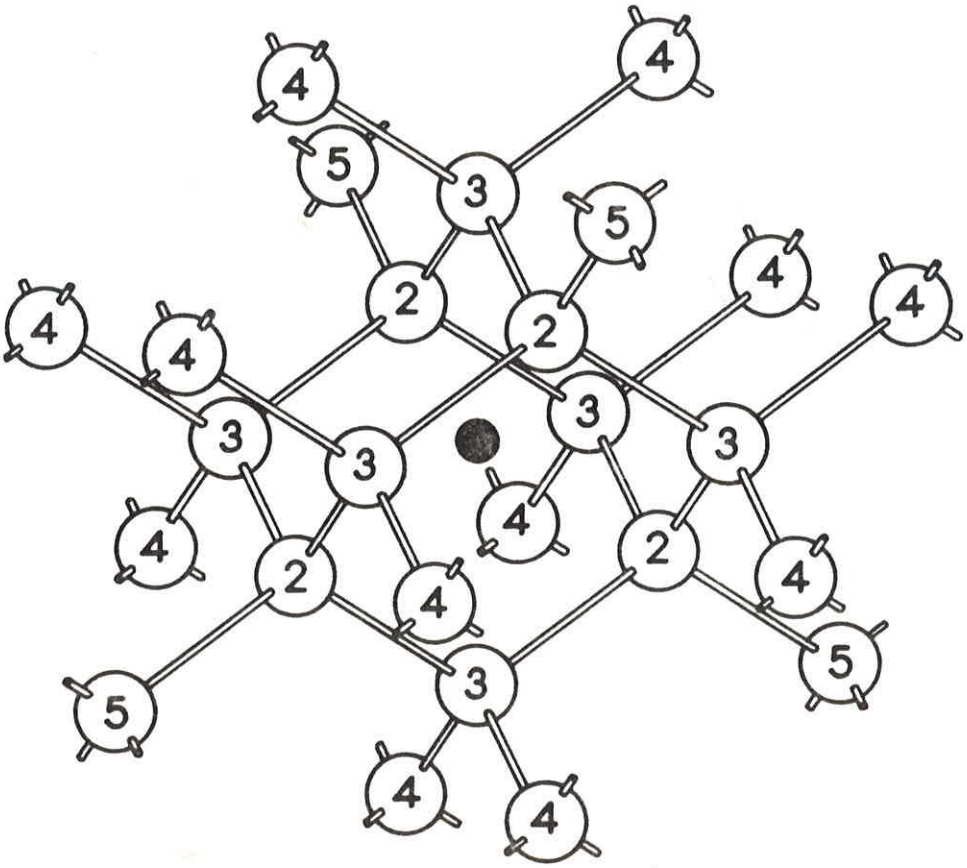

Figura 3.2 - *Aglomerado de 27 átomos utilizado no estudo de impurezas intersticiais isoladas. Mesma numeração indica tipo de átomos equivalentes.*

o orbital $1t_1$ como referência visto que ele não apresenta projeções sobre a esfera central para $\ell \leq 2$ e pode ser identificado como um orbital de valência do aglomerado perfeito (17 Ge). Para as impurezas intersticiais tetraédricas escolhemos o orbital $1t_1$ como referência, uma vez que ele também não apresenta projeções sobre a esfera central e devido a sua distribuição de carga apresentar uma concentração bem definida como um orbital de valência do aglomerado perfeito (26 Ge).

A energia de um dado orbital no aglomerado com defeito, relativamente ao zero de energia, foi obtida fazendo-se:

$$\varepsilon_i = E_i - E_{t_1} + \varepsilon_{t_1}$$

onde E_i é a energia desse orbital no aglomerado com defeito em escala absoluta; E_{t_1} é a energia do orbital de referência de simetria t_1, em escala absoluta, no aglomerado com defeito e ε_{t_1} é a energia do orbital de referência de simetria t_1 no aglomerado perfeito em relação ao topo da banda de valência. Todo o espectro de energia dos diferentes aglomerados com defeitos são deslocados de modo a termos $E_{t_1} = \varepsilon_{t_1}$.

III.3 - Monovacância Ideal

Apresentamos nesta seção os resultados obtidos anteriormente para a monovacância ideal neutra de Germânio[58], que designaremos por $(16Ge + V)^0$, com o propósito de facilitar a discussão e análise de nossos resultados para a impureza substitucional isolada de Cobre.

Para estudar este defeito é utilizado o aglomerado de 17 átomos onde a esfera atômica central é substituída por uma esfera vazia, o potencial nesta esfera é assumido constante e igual ao da região interatômica. O parâmetro de *exchange* foi suposto igual em todas as regiões do espaço molecular, sendo seu valor o do Germânio e para o potencial de partida foi considerado o potencial convergido do aglomerado perfeito (17Ge).

Na Figura 3.3 são mostrados os espectros de energia autoconsistentes para os aglomerados (17 Ge) e $(16\ Ge + V)^0$. Vemos que o defeito desloca um nível t_2 para a banda proibida ocupado com dois elétrons e afeta significativamente as posições dos níveis do fundo da banda de valência onde um nível a_1 é deslocado para o topo. Isto é esperado devido ao fato de que as ligações covalentes entre o átomo central e seus quatro primeiros vizinhos se decompõem de acordo com sua simetria, em representações $a_1 + t_2$ logo, ao tirar o átomo central, esperamos que estes níveis sejam os mais afetados.

Na tabela 3.1 são apresentadas as energias orbitais, distribuições de carga normalizadas a um elétron e a carga total (em elétrons) nas regiões I e II do aglomerado $(16\ Ge + V)^0$, as quais foram transcritas da referência 58. Se compararmos as distribuições de carga da esfera atômica central (tipo 2) para os distintos orbitais dos aglomerados (17 Ge) e $(16\ Ge + V)^0$ (Tabelas 2.3 e 3.1) é possível identificar os orbitais que foram deslocados observando a variação em sua distribuição de carga. Assim vemos que o nível $2t_2$ da banda de valência do aglomerado perfeito, ocupado com 6 elétrons, passa a ser o nível $3t_2$ do aglomerado com defeito ocupado com dois elétrons

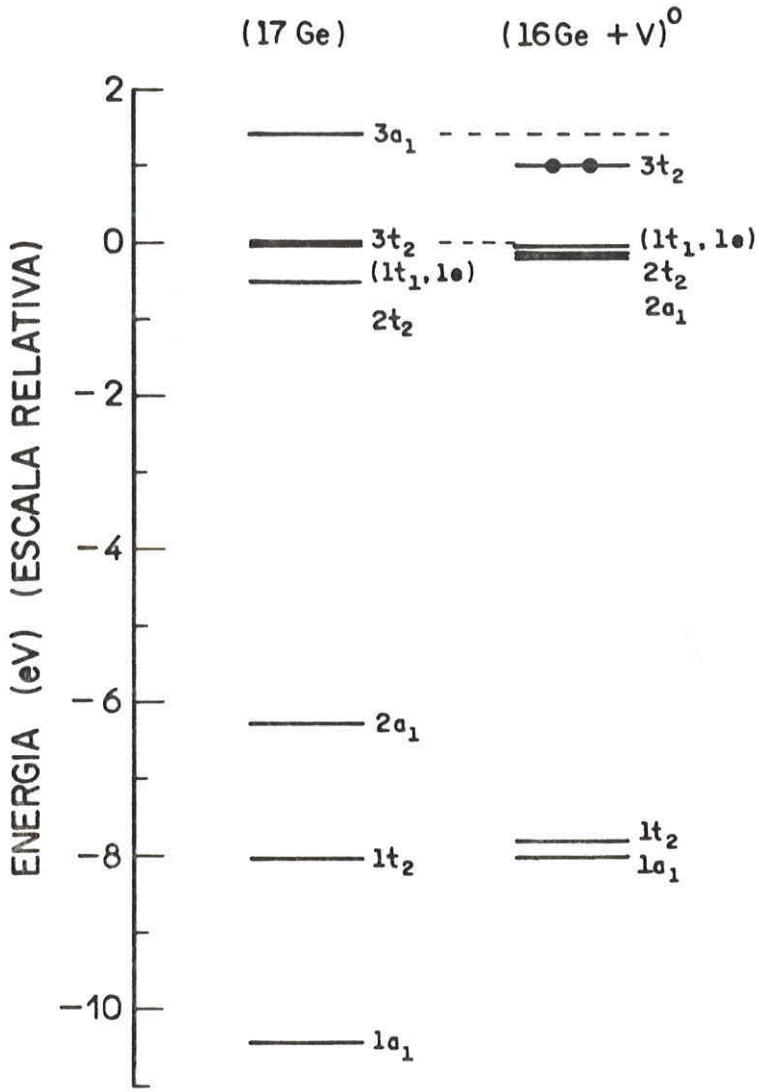

Figura 3.3 - *Espectros de energia dos aglomerados (17 Ge) e (16 Ge + V)^0. A linha tracejada delimita a banda proibida e os círculos indicam a ocupação do nível nessa banda.*

e localizado na banda proibida. Este nível sofre uma drástica diminuição na porcentagem de carga na esfera central (tipo 2) e nos primeiros vizinhos (tipo 3). O outro nível fortemente afetado é o $1a_1$ do aglomerado (17 Ge) que passa a ser $2a_1$ no aglomerado $(16\ Ge + V)^0$, ressonante na banda de valência a E_v - 0,2 eV. Também podemos verificar que os níveis com simetria **e** e t_1 quase não sofrem alterações.

Tabela 3.1 - *Energia e distribuição de carga normalizada dos orbitais do aglomerado $(16Ge + V)^0$ nas regiões I e II.*

Orbital (ocupação)	Energia (eV)	V tipo 2	4Ge tipo 3	12Ge tipo 4	Região II
$3t_2$ (2)	+ 1,02	0,02	0,18	0,61	0,19
$1t_1$ (6)	- 0,05	0,00	0,18	0,61	0,21
1e (4)	- 0,06	0,00	0,19	0,59	0,22
$2t_2$ (6)	- 0,13	0,00	0,19	0,59	0,22
$2a_1$ (2)	- 0,20	0,28	0,29	0,20	0,23
$1t_2$ (6)	- 7,81	0,01	0,79	0,05	0,15
$1a_1$ (2)	- 8,02	0,03	0,76	0,04	0,17
Carga Total (e)		0,70	30,50	28,92	5,59

Não existem até o momento na literatura resultados experimentais sobre a vacância em Germânio. Os resultados reportados nesta seção foram

discutidos e comparados com outros resultados teóricos, extensivamente, na referência 58 e sua inclusão neste trabalho tem como finalidade facilitar e tornar mais clara a interpretação dos resultados por nós apresentados assim como para dar um sentido de completeza.

III.4 - Cobre Substitucional

Estudamos a impureza substitucional isolada de Cobre em Germânio nos estados de carga neutro e negativo, utilizando o aglomerado de 17 átomos (17 Ge) onde o átomo central (tipo 2) é substituído pela impureza de Cobre com parâmetro de *exchange* $\alpha_{Cu} = 0{,}70697$[54]. A construção do potencial molecular foi efetuada considerando-se, para o átomo de Cobre, como estados de valência os orbitais atômicos 3d e 4s ocupados com 11 elétrons, todos os outros orbitais foram considerados como caroço e mantidos congelados durante o processo de autoconsistência.

O estado de carga negativo foi calculado a partir do aglomerado neutro convergido, onde colocamos um elétron no último orbital semiocupado tirando-o da esfera de Watson, para logo reiniciar o processo de autoconsistência até atingir a convergência.

Na Figura 3.4 apresentamos os espectros de energia dos aglomerados em estado de carga neutro $(16\ Ge + Cu_s)^0$ e negativo $(16\ Ge + Cu_s)^-$, também incluímos a vacância neutra em Germânio $(16\ Ge + V)^0$, descrita na seção anterior. A delimitação da banda de valência e da banda proibida corresponde ao aglomerado perfeito (17 Ge). Os números entre parênteses, que aparecem à

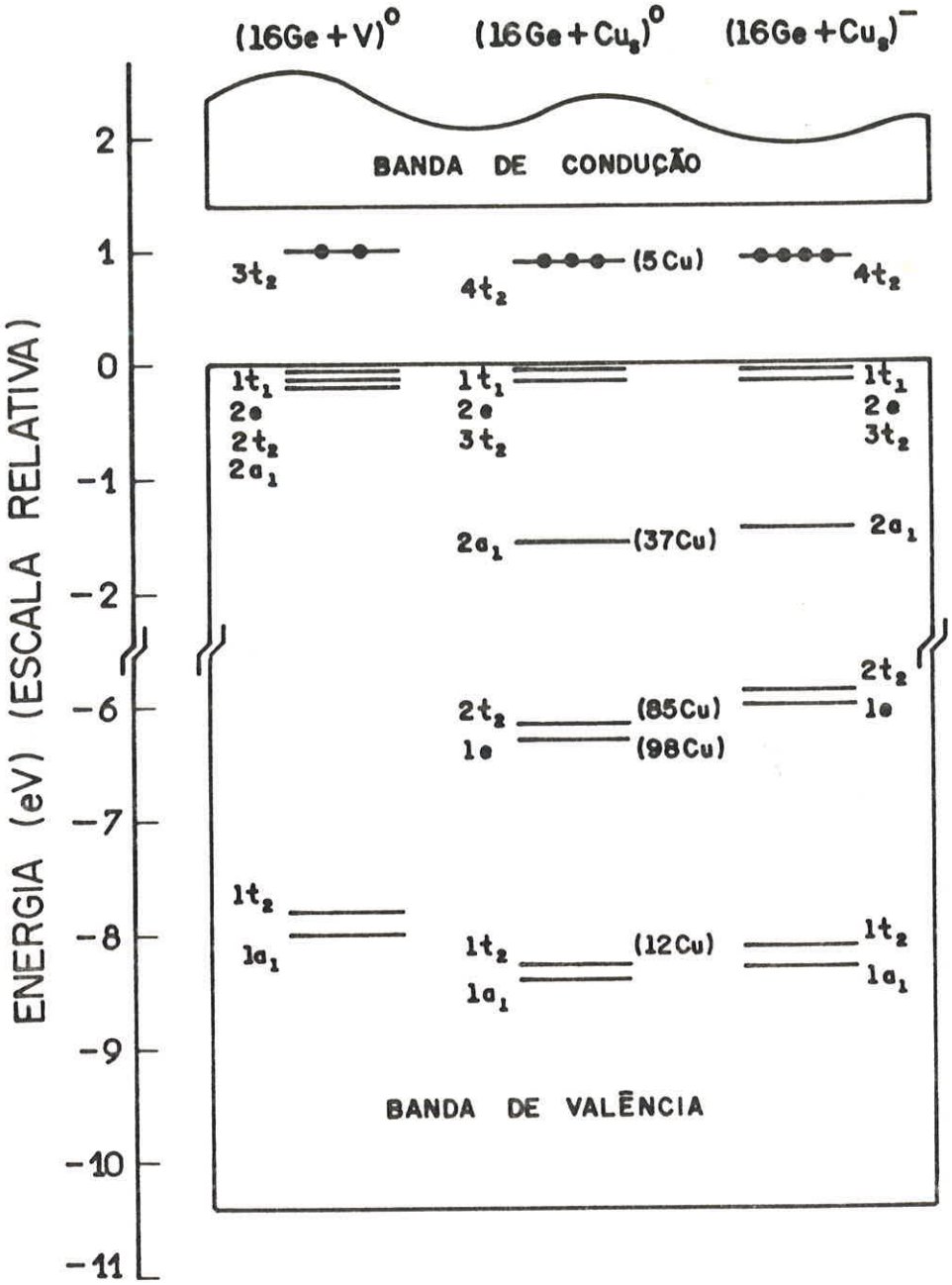

Figura 3.4 - *Espectros de energia dos aglomerados* $(16\ Ge + V)^0$ *e* $(16\ Ge + Cu_s)$ *em estado de carga neutro e negativo. Os circulos indicam a ocupação dos níveis na banda proibida.*

direita de alguns orbitais no espectro neutro, indicam porcentagens de carga relevantes na esfera central (tipo 2) correspondente ao átomo de Cobre. Nas Tabelas 3.2 e 3.3 são apresentadas as energias orbitais, distribuições de carga normalizadas a um elétron e a carga total (em elétrons) nas regiões I e II dos aglomerados neutro e negativo, respectivamente.

Analisando os espectros de energia apresentados na Figura 3.4 notamos, em primeiro lugar, que a impureza substitucional neutra de Cobre em Germânio apresenta um nível de simetria t_2, ocupado com três elétrons na

Tabela 3.2 - *Energia e distribuição de carga normalizada dos orbitais do do aglomerado* $(16Ge + Cu_s)^0$ *nas regiões I e II.*

Orbital (ocupação)	Energia (eV)	Cu tipo 2	4Ge tipo 3	12Ge tipo 4	Região II
$3a_1$ (0)	+ 1,73	0,04	0,08	0,68	0,19
$4t_2$ (3)	+ 0,91	0,05	0,23	0,51	0,20
2e (4)	- 0,05	0,00	0,21	0,57	0,22
$1t_1$ (6)	- 0,05	0,00	0,19	0,59	0,22
$3t_2$ (6)	- 0,15	0,00	0,21	0,56	0,23
$2a_1$ (2)	- 1,56	0,37	0,30	0,09	0,24
$2t_2$ (6)	- 6,15	0,85	0,10	0,01	0,04
1e (4)	- 6,30	0,98	0,00	0,00	0,02
$1t_2$ (6)	- 8,27	0,12	0,70	0,04	0,14
$1a_1$ (2)	- 8,40	0,05	0,74	0,04	0,17
Carga Total (e)		28,77	30,66	28,89	6,16

banda proibida, rotulado como $4t_2$. Também notamos o surgimento de dois níveis ressonantes na banda de valência designados por $2t_2$ e **1e**, localizados a E_v - 6,15 eV e E_v - 6,30 eV, com 85% e 98% de carga na esfera de Cobre, respectivamente. Como a decomposição dos orbitais atômicos nas representações irredutíveis do grupo de simetria pontual tetraédrico para o átomo central (que tem simetria esférica total) é tal que: $\ell = 0$ (orbital atômico **s**) corresponde à um nível de simetria a_1; $\ell = 1$ (orbital atômico **p**) corresponde à um nível de simetria t_2 e $\ell = 2$ (orbital atômico **d**) corresponde à dois níveis, de simetrias **e** e t_2, podemos concluir que os dois níveis ressonantes que aparecem localizados aproximadamente na metade da banda de valência ($2t_2$ e **1e**) têm origem no orbital atômico **3d** do Cobre o qual foi desdobrado pelo campo cristalino. O desdobramento entre estes níveis é da ordem de 0,15 eV, indicando uma fraca interação entre a impureza e o cristal. O orbital $4t_2$ introduzido na banda proibida com três elétrons é bastante delocalizado, apresentando distribuições de carga correspondentes a 5% no átomo de Cobre central (tipo 2), 23% nos átomos de Germânio da primeira camada (tipo 3) e 51% nos átomos de Germânio da segunda camada (tipo 4). Se compararmos esses resultados com os da vacância de Germânio (tabela 3.1), cujo orbital de defeito $3t_2$, ocupado com 2 elétrons, apresenta concentrações de carga correspondentes a 2% na esfera central "vazia", 18% nos átomos de Germânio da primeira camada (tipo 3) e 61% nos átomos de Germânio da segunda camada (tipo 4), podemos concluir que o orbital $4t_2$ de defeito da impureza de Cobre em Germânio é do tipo vacância.

Tabela 3.3 - *Energia e distribuição de carga normalizada dos orbitais do aglomerado (16Ge + Cu_s)$^-$ nas regiões I e II.*

Orbital (ocupação)	Energia (eV)	Cu tipo 2	4Ge tipo 3	12Ge tipo 4	Região II
$3a_1$ (0)	+ 1,73	0,05	0,73	0,04	0,18
$4t_2$ (4)	+ 0,94	0,05	0,21	0,53	0,21
2e (4)	- 0,05	0,00	0,20	0,58	0,22
$1t_1$ (6)	- 0,05	0,00	0,19	0,59	0,22
$3t_2$ (6)	- 0,15	0,00	0,20	0,56	0,23
$2a_1$ (2)	- 1,44	0,36	0,29	0,10	0,24
$2t_2$ (6)	- 5,86	0,86	0,09	0,01	0,04
1e (4)	- 5,98	0,98	0,00	0,00	0,02
$1t_2$ (6)	- 8,12	0,10	0,71	0,04	0,15
$1a_1$ (2)	- 8,28	0,05	0,73	0,04	0,18
Carga Total (e)		28,78	30,66	28,95	6,46

Por último, notamos a existência de um nível rotulado por $2a_1$, ressonante na banda de valência e localizado a E_V - 1,56 eV, com 37% de carga na esfera de Cobre. Interpretamos esse nível como sendo o orbital $2a_1$ da vacância que foi deslocado de sua posição em E_V - 0,20 eV devido à sua interação com o orbital atômico 4s do Cobre.

Resumindo, os dez elétrons 3d do Cobre passam a ocupar os orbitais $2t_2$ e 1e introduzidos na banda de valência enquanto que o elétron 4s do Cobre interage com o nível de simetria a_1 da vacância tentando recompô-lo e

fornece o elétron a mais que na estrutura eletrônica do defeito passa a ocupar o nível $4t_2$ tipo vacância na banda proibida. Essa interação pode ser visualizada pela representação esquemática dada na Figura 3.5.

Observando o espectro de energia do aglomerado $(16\ Ge + Cu_s)^-$ podemos notar que a adição de um elétron no nível $4t_2$ não provoca alterações significativas no espectro de energia do aglomerado, apenas um

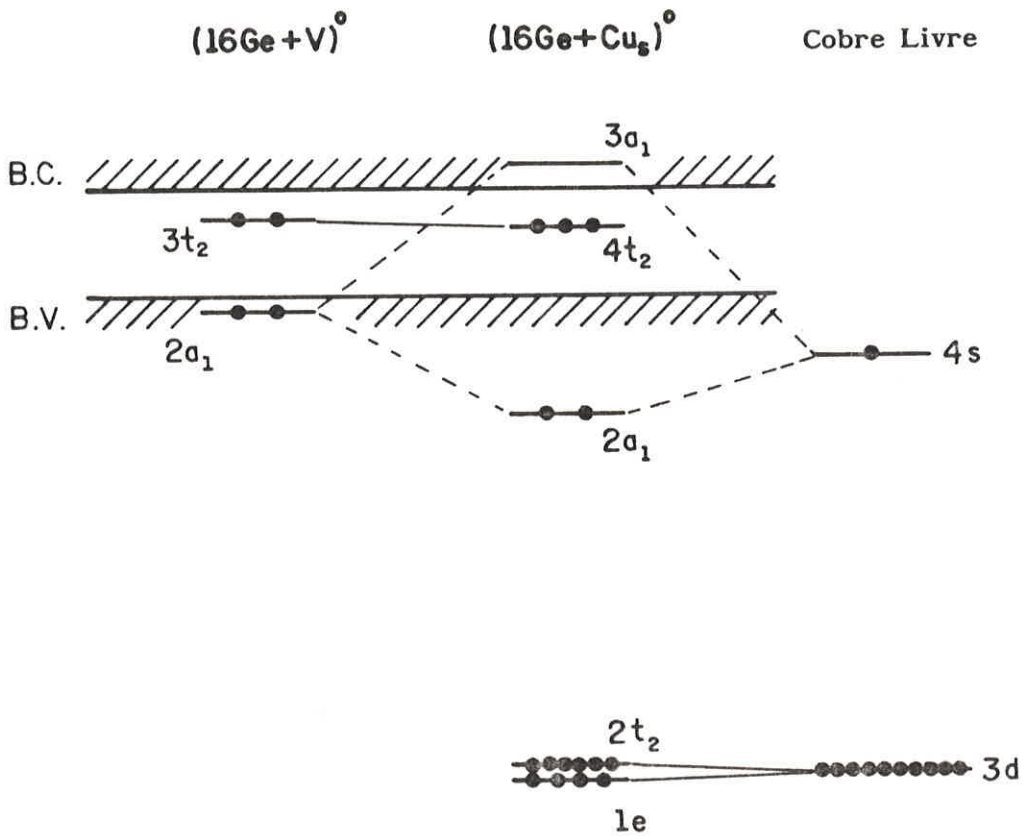

Figura 3.5 - *Representação esquemática da formação do espectro do aglomerado $(16\ Ge + Cu_s)^0$ a partir da vacância $(16\ Ge + V)^0$ e do átomo de Cobre livre. Os círculos indicam a ocupação dos níveis.*

reordenamento de carga nos distintos orbitais e um leve deslocamento dos níveis associados ao Cobre. As conclusões, portanto, permanecem as mesmas, só que o nível de defeito $4t_2$, agora, fica ocupado com 4 elétrons.

A configuração t_2^3 encontrada para a impureza isolada neutra de Cobre substitucional em Germânio possibilita a formação dos estados globais $^4A_2 \oplus {}^2E \oplus {}^2T_1 \oplus {}^2T_2$ com spins efetivos totais 3/2 ou 1/2. A configuração t_2^4 encontrada para a impureza isolada negativa de Cobre em Germânio possibilita a formação dos estados globais $^1A_1 \oplus {}^3T_1$ com spins efetivos totais 0 ou 1. Para sabermos como se comporta os alinhamentos dos spins e portanto qual estado global é favorecido, efetuamos cálculos onde efeitos de polarização de spin foram levados em consideração.

Na Figura 3.6 apresentamos o espectro de energia do aglomerado $(16\ Ge + Cu_s)^0$ com polarização de spin onde evidenciamos somente os orbitais que apresentam uma porcentagem de carga importante na esfera de Cobre. Na Tabela 3.4 são apresentadas as energias destes orbitais para *spin up* (↑) e *spin down* (↓), como também as densidades de carga normalizadas a um elétron para as regiões I e II.

Comparando os resultados apresentados nas Tabelas 3.2 e 3.4 podemos observar que as distribuições de carga nas diversas regiões dos aglomerados não se modificam muito com a incorporação de spin. Deste modo, o nível de defeito $4t_2$ continua sendo um nível do tipo vacância e apresenta um desdobramento de *exchange* da ordem de 0,33 eV, levando o centro à uma configuração de alto spin, implicando nos valores L = 0 e S = 3/2 para o momento angular efetivo total e o spin efetivo total do sistema, respectivamente. Com o propósito de achar a configuração do estado

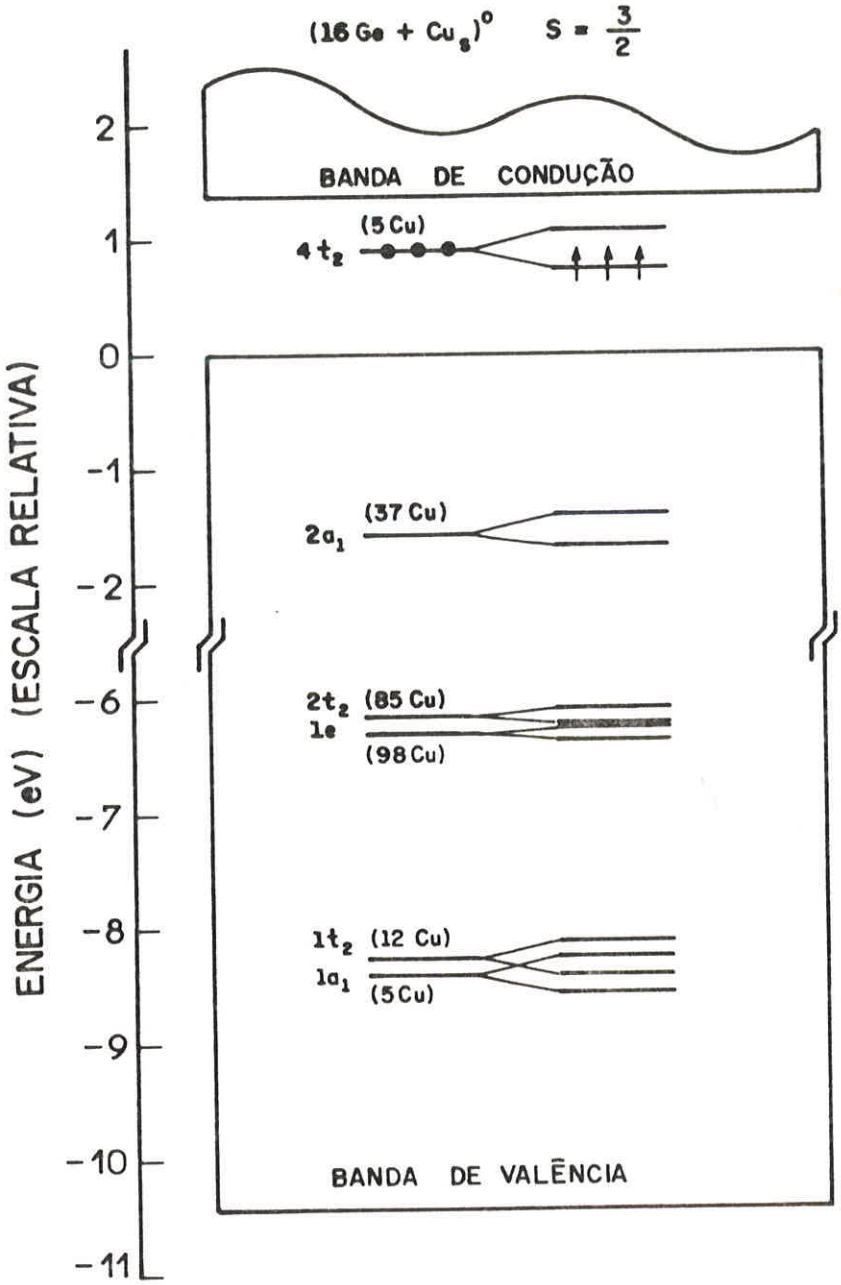

Figura 3.6 - *Espectro de energia do aglomerado* $(16\ Ge + Cu_s)^0$ *com polarização de spin. Evidenciamos orbitais com porcentagem relevante na esfera de Cobre.*

Tabela 3.4 - *Energia e distribuições de carga normalizadas dos orbitais do aglomerado* $(16Ge + Cu_s)^0$ *com polarização de spin.*

Orbital (ocupação)	Energia (eV)	Cu tipo 2	4Ge tipo 3	12Ge tipo 4	Região II
$4t_2$ $(0^{\downarrow})$	+ 1,08	0,05	0,23	0,51	0,21
$4t_2$ $(3^{\uparrow})$	+ 0,75	0,05	0,23	0,52	0,20
$2a_1$ $(1^{\downarrow})$	- 1,41	0,37	0,30	0,09	0,24
$2a_1$ $(1^{\uparrow})$	- 1,70	0,37	0,30	0,10	0,24
$2t_2$ $(3^{\downarrow})$	- 6,09	0,84	0,11	0,01	0,04
$2t_2$ $(3^{\uparrow})$	- 6,21	0,86	0,09	0,01	0,04
$1e$ $(2^{\downarrow})$	- 6,24	0,98	0,00	0,00	0,02
$1e$ $(2^{\uparrow})$	- 6,35	0,98	0,00	0,00	0,02
$1t_2$ $(3^{\downarrow})$	- 8,12	0,13	0,69	0,04	0,14
$1t_2$ $(3^{\uparrow})$	- 8,40	0,11	0,71	0,04	0,15
$1a_1$ $(1^{\downarrow})$	- 8,25	0,05	0,74	0,04	0,17
$1a_1$ $(1^{\uparrow})$	- 8,55	0,05	0,74	0,04	0,17

fundamental, o spin total efetivo **S** = 1/2 foi simulado promovendo-se o elétron do mais alto nível de energia ocupado $(4t_2^{\uparrow})$ para o mais baixo nível de energia desocupado $(4t_2^{\downarrow})$. Os resultados indicam que a configuração eletrônica com spin **S** = 1/2 é um estado excitado, uma vez que a energia total deste aglomerado é 0,64 eV mais alta do que aquela configuração para o qual **S** = 3/2. O desdobramento de *exchange* neste caso é de 0,1 eV, assim a característica interessante que emerge dos cálculos com polarização de spin é que o estado fundamental apresenta um orbital singleto $^4A_2$ como estado

global. Isto indica que o centro de Cobre substitucional em Germânio não deve apresentar distorções do tipo Jahn-Teller[60], permanecendo na simetria tetraédrica.

Efetuamos também cálculos da estrutura eletrônica, com polarização de spin, para o aglomerado $(16Ge + Cu_S)^-$. As distribuições de carga nas diversas regiões do aglomerado não se modificam quando comparadas com as do aglomerado sem efeitos de polarização de spin. O nível de defeito $4t_2$ apresenta um desdobramento de *exchange* de 0,20 eV e deixa o sistema com uma configuração de alto spin, implicando em um spin efetivo total **S** = 1. Assim, uma outra conclusão interessante que pode ser extraída de nossos resultados é que o estado fundamental para o centro de Cobre ionizado negativamente apresenta um orbital tripleto $^3T_1$. Este estado global deveria, em princípio, apresentar distorções do tipo Jahn-Teller. Entretanto, como o nível de defeito é do tipo vacância, sendo portanto um orbital delocalizado, e devido ao fato do átomo de Cobre estar no sítio de um Germânio, acreditamos que estas distorções não devam ocorrer e o centro permaneça em sua simetria tetraédrica. Essa análise permite-nos dizer que o momento angular efetivo total deve ser apagado (*quenched)* pelo campo cristalino.

Efetuamos, ainda, cálculos da estrutura eletrônica, sem e com efeitos de polarização de spin, para os aglomerados $(16Ge + Cu_S)^{2-}$ e $(16Ge + Cu_S)^{3-}$. O nível de defeito $4t_2$, para o caso duplamente ionizado, continua sendo um orbital do tipo vacância e se localiza na banda proibida à E_v + 0,96 eV. O desdobramento de *exchange* encontrado é de 0,1 eV e a configuração t_2^5 possibilita a formação do estado global tripleto $^2T_2$, apresentando desse modo um spin efetivo total **S** = 1/2. Apesar de ser um

estado degenerado não acreditamos que haja distorções pelos mesmos motivos discutidos anteriormente. Para o centro triplamente ionizado o orbital de defeito $4t_2$, ocupado com seis elétrons, localiza-se na banda proibida à E_v + 0,98 eV, seu desdobramento de *exchange* é zero, naturalmente, e a configuração t_2^6 possibilita a formação do estado global singleto $^1A_1$, apresentando portanto spin e momento angular efetivos totais zero. Este estado de carga também deve manter sua simetria tetraédrica. O orbital t_2, localizado na banda proibida, para os vários estados de carga estudados, assim como seus desdobramentos de *exchange* são mostrados na Figura 3.7.

Usando o procedimento de Slater[32], calculamos as diferenças das energias totais entre as configurações eletrônicas com o intuito de obter várias energias de transição associadas à impureza de Cobre substitucional em Germânio. As transições de energia aceitadora (-/0) e dupla aceitadora (-2/-) foram obtidas à partir do cálculo da estrutura eletrônica do

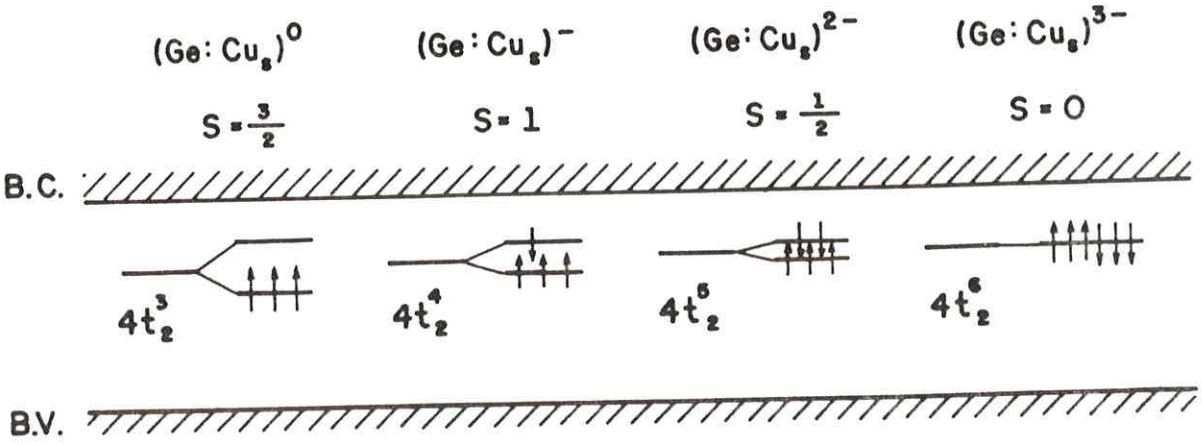

Figura 3.7 - *Orbital $4t_2$ com desdobramento de exchange, localizado na banda proibida, para os diferentes estados de carga estudados no aglomerado (16Ge + Cu_S).*

aglomerado em estado de carga negativo $(16Ge + Cu_s)^-$ e estão mostradas na Figura 3.8(b). Obtivemos também as transições de energia dupla aceitadora (-2/-) e tripla aceitadora (-3/-2) tendo como base os resultados da estrutura eletrônica do aglomerado em estado de carga duplamente negativo e são mostradas na Figura 3.8(a). Analisando os resultados podemos dizer que as três transições consideradas são possíveis, assim a existência das transições (-3/-2), (-2/-) e (-/0) são garantidas por nossos resultados.

Como a transição duplamente aceitadora (-2/-) obtida a partir de cálculos independentes da estrutura eletrônica dos aglomerados uma e duas vezes ionizado apresenta a mesma energia em escala absoluta, fixamos seu valor em E_v + 0,70 eV; assim, a transição (-/0) passa a se localizar em E_v + 0,02 eV e as outras duas transições nas localizações dadas na Figura 3.8(a).

Com esses resultados calculamos as diferenças de energia entre as três transições, tomando o cuidado de normalizar a largura da banda proibida para o valor experimental (~ 0,8 eV)[4]. Feito isso encontramos que a diferença de energia entre as transições (-3/-2) e (-2/-) é de 0,36 eV e entre as transições (-2/-) e (-/0) é de 0,39 eV. Experimentalmente os três níveis aceitadores associados à impureza de Cobre em Germânio foram medidos utilizando-se as técnicas de medida de coeficiente Hall[61,62], fotocondutividade[62] e DLTS *(Deep Level Transient Spectroscopy)*[63-66]. O modelo microscópico proposto para explicar os resultados experimentais considera o fato da impureza estar em um sítio substitucional o que levaria a uma hibridização de seus orbitais atômicos com os átomos da rede. Desse modo, como a configuração atômica do Cobre é s^1p^0, sua tendência, quando

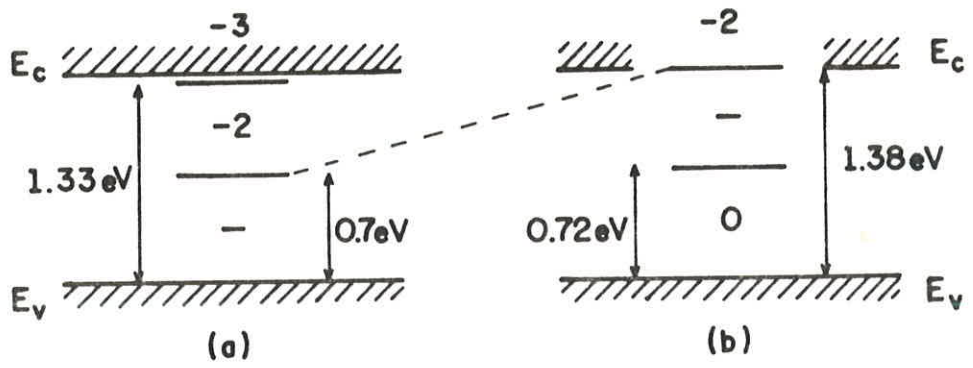

Figura 3.8 - *Resultados dos estados de multicarga para a decrição das transições de energia* **(a)** *dupla aceitadora (-2/-) e tripla aceitadora (-3/-2),* **(b)** *aceitadora (-/0) e dupla aceitadora (-2/-) da impureza de Cobre Substitucional em Germânio.*

introduzido no cristal seria capturar três elétrons para completar as ligações tetraédricas com os quatro primeiros vizinhos de Germânio, dando o carácter triplo aceitador observado. Entretanto, nossos resultados indicam que o nível de defeito associado à impureza substitucional é do tipo vacância, não estando, portanto, associado aos orbitais atômicos da impureza. Apesar disso, nossos resultados indicam a ação tripla aceitadora observada experimentalmente.

A posição dos níveis associados à impureza de Cobre em Germânio obtidos experimentalmente são: Cu^{-} (-/0): E_v + 0,04 eV; Cu^{2-} (-2/-): E_v + 0,33 eV; Cu^{3-} (-3/-2): E_v + 0,54 eV. Desse modo, a diferença de energia entre as transições (-3/-2) e (-2/-) é de 0,21 eV e entre as transições (-2/-) e (-/0) é de 0,29 eV.

Comparando esses resultados com os obtidos pelos nossos cálculos, que dão os valores 0,36 eV e 0,39 eV, respectivamente, podemos dizer que eles concordam e que apresentam a mesma tendência pois a diferença de energia entre as transições (-3/-2) e (-2/-) é menor do que a diferença entre as transições (-2/-) e (-/0) em ambos os resultados.

Finalmente, podemos afirmar que nossos resultados corroboram a hipótese de que a impureza é substitucional e nos fornece uma interpretação diferente para o nível de defeito, identificado como do tipo vacância, não estando, portanto, associado aos orbitais atômicos da impureza.

III.5 - Cobre Intersticial

Estudamos a impureza intersticial tetraédrica isolada de Cobre Germânio nos estados de carga neutro e positivo, a partir do aglomerado perfeito (26Ge) onde a impureza é colocada no sítio intersticial tetraédrico central; denotaremos este aglomerado de 27 átomos por (26Ge + Cu_i).

Na Figura 3.9 apresentamos os espectros de energia em estados de carga neutro e positivo; a delimitação da banda de valência e da banda proibida correspondem ao aglomerado perfeito (26 Ge), e indicado entre parênteses em alguns orbitais do aglomerado neutro $(26Ge + Cu_i)^0$ estão as porcentagens de de carga relevantes na esfera de defeito. Nas Tabelas 3.5 e 3.6 são mostradas as energias orbitais, distribuições de carga normalizadas a um elétron e a carga total (em elétrons) nas regiões I e II dos aglomerados neutro e positivo, respectivamente.

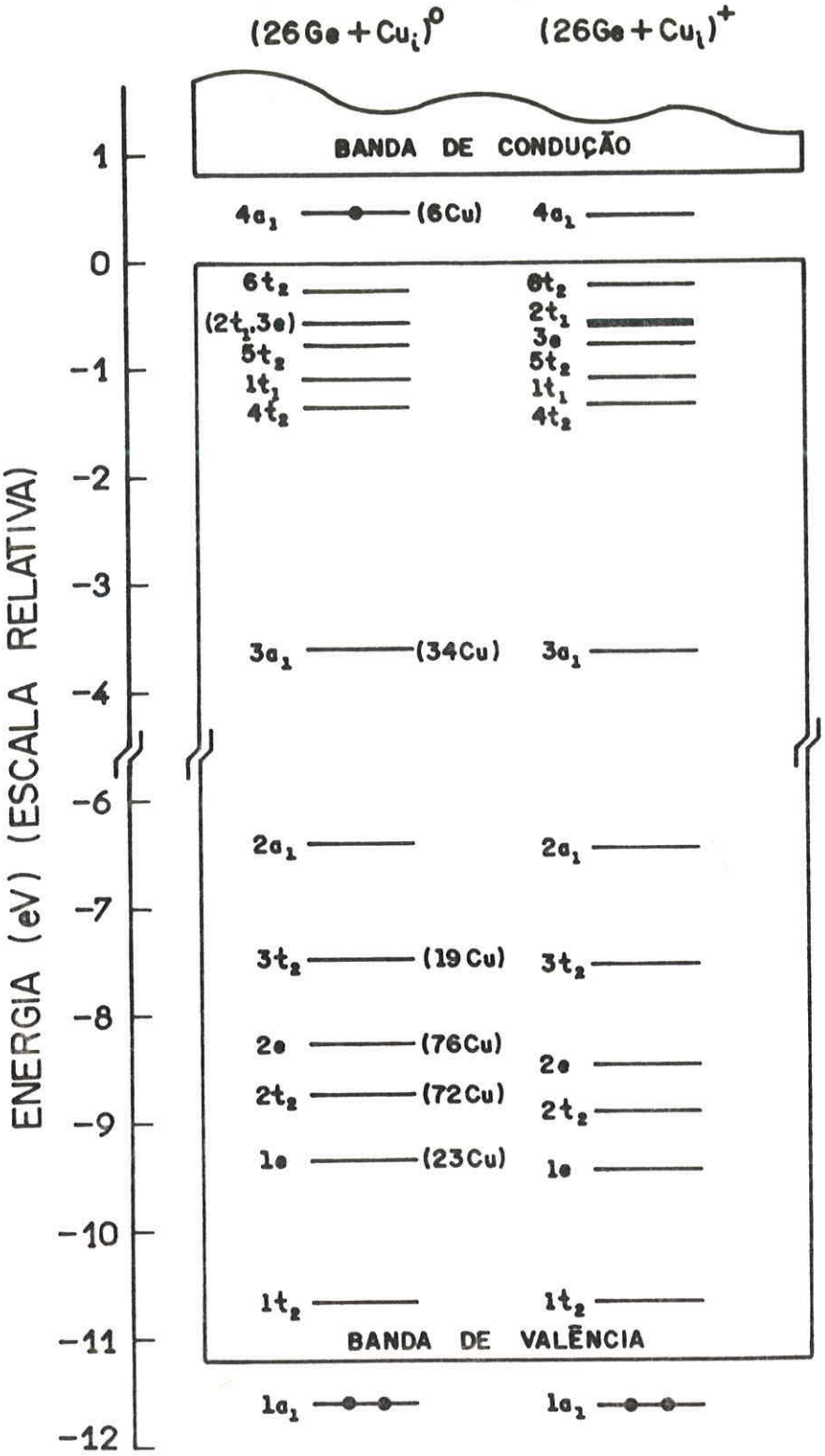

Figura 3.9 - *Espectro de energia do aglomerado (26Ge + Cu$_i$) em estados de carga neutro e positivo. Os círculos indicam a ocupação dos níveis fora da banda de valência.*

Comparando os espectros de energia autoconsistentes para os aglomerados perfeito (26 Ge) e com defeito $(26Ge + Cu_i)^0$, que estão apresentados nas Figuras 2.4 e 3.6, podemos observar que a introdução da impureza de Cobre dá origem a dois níveis de energia ressonantes na banda de valência, rotulados por $2t_2$ e 2e, os quais apresentam uma grande concentração de carga na esfera de defeito, com t_2 abaixo de e. Estes níveis têm origem no desdobramento do orbital atômico 3d do Cobre pelo campo cristalino tetraédrico que é da ordem de 0,45 eV e apresentam sua carga compartilhada principalmente com os 6 átomos de Germânio coordenados octaédricamente (tipo 3). Podemos também observar que os níveis do Cobre interagem com o cristal de maneira mais efetiva na configuração intersticial que na substitucional, pois os níveis $3t_2$ e 1e apresentam pequenas mas consideráveis concentrações de carga na esfera de impureza.

Continuando com a análise do espectro notamos que o nível $3a_1$, ressonante na banda de valência e localizado a E_v - 3,59 eV, apresenta 34% de carga na esfera da impureza. Podemos inferir que ele é originado pelo deslocamento do nível $3a_1$ do cristal perfeito devido à interação deste com o orbital atômico 4s do Cobre, este deslocamento é estendido aos níveis $1a_1$ e $4a_1$. A perturbação no orbital $1a_1$ é tal que ele passa a se localizar abaixo do fundo da banda de valência, passando a ser um nível hiperprofundo. O orbital $4a_1$ que definia o fundo da banda de condução é deslocado para a banda proibida e fica ocupado com um elétron.

Resumindo, os dez elétrons do orbital 3d do Cobre introduzem os níveis 2e e $2t_2$ enquanto que o elétron do orbital 4s produz algumas alterações na estrutura eletrônica do cristal perfeito fazendo com que um

Tabela 3.5 - *Energia e distribuições de carga normalizada dos orbitais do aglomerado* $(26Ge + Cu_i)^0$ *na regiões I e II.*

Orbital (ocupação)	Energia (eV)	4Ge tipo 2	6Ge tipo 3	12Ge tipo 4	4Ge tipo 5	Cu tipo 6	Região II
$5a_1$ (0)	+ 3,92	0,05	0,45	0,12	0,06	0,13	0,18
$4a_1$ (1)	+ 0,45	0,01	0,09	0,62	0,03	0,07	0,18
$6t_2$ (6)	- 0,26	0,23	0,16	0,18	0,22	0,01	0,20
$2t_1$ (6)	- 0,57	0,04	0,23	0,52	0,00	0,00	0,21
3e (4)	- 0,58	0,13	0,27	0,38	0,00	0,01	0,21
$5t_2$ (6)	- 0,79	0,07	0,20	0,45	0,06	0,01	0,22
$1t_1$ (6)	- 1,09	0,24	0,37	0,06	0,00	0,00	0,23
$4t_2$ (6)	- 1,35	0,22	0,24	0,18	0,07	0,05	0,24
$3a_1$ (2)	- 3,59	0,34	0,04	0,07	0,06	0,34	0,22
$2a_1$ (2)	- 6,41	0,28	0,50	0,04	0,01	0,03	0,13
$3t_2$ (6)	- 7,48	0,35	0,32	0,02	0,01	0,19	0,12
2e (4)	- 8,27	0,01	0,19	0,01	0,00	0,75	0,04
$2t_2$ (6)	- 8,72	0,03	0,19	0,01	0,00	0,72	0,06
1e (4)	- 9,34	0,04	0,58	0,02	0,00	0,23	0,13
$1t_2$ (6)	-10,65	0,44	0,31	0,01	0,00	0,08	0,16
$1a_1$ (2)	-11,61	0,42	0,34	0,01	0,00	0,05	0,18
Carga Total (e)		31,23	30,99	28,54	28,87	29,12	11,34

nível de simetria a_1 apareça na banda proibida ocupado com um elétron. Essa análise da formação dos níveis de impureza como uma interação entre os orbitais atômicos do Cobre e o cristal de Germânio está mostrado esquematicamente na Figura 3.10.

Tabela 3.6 - *Energia e distribuição de carga normalizada dos orbitais do aglomerado (26Ge + Cu_i)$^+$ nas regiões I e II.*

Orbital (ocupação)	Energia (eV)	4Ge tipo 2	6Ge tipo 3	12Ge tipo 4	4Ge tipo 5	Cu tipo 6	Região II
$4a_1$ (0)	+ 0,43	0,01	0,09	0,63	0,02	0,06	0,18
$6t_2$ (6)	- 0,22	0,25	0,15	0,16	0,22	0,01	0,20
$2t_1$ (6)	- 0,57	0,04	0,23	0,52	0,00	0,00	0,20
3e (4)	- 0,60	0,12	0,28	0,38	0,00	0,01	0,20
$5t_2$ (6)	- 0,77	0,06	0,20	0,46	0,05	0,01	0,22
$1t_1$ (6)	- 1,09	0,33	0,37	0,06	0,00	0,00	0,23
$4t_2$ (6)	- 1,33	0,22	0,25	0,19	0,06	0,05	0,23
$3a_1$ (2)	- 3,63	0,34	0,03	0,06	0,05	0,35	0,22
$2a_1$ (2)	- 6,45	0,28	0,50	0,04	0,01	0,03	0,13
$3t_2$ (6)	- 7,53	0,37	0,34	0,02	0,01	0,14	0,12
2e (4)	- 8,46	0,01	0,25	0,01	0,00	0,67	0,05
$2t_2$ (6)	- 8,91	0,02	0,18	0,01	0,00	0,74	0,05
1e (4)	- 9,44	0,04	0,52	0,01	0,00	0,30	0,12
$1t_2$ (6)	-10,68	0,43	0,31	0,01	0,00	0,09	0,15
$1a_1$ (2)	-11,63	0,41	0,34	0,01	0,00	0,05	0,18
Carga Total (e)		31,24	30,99	28,50	28,82	29,10	11,05

A configuração a_1^1 deste centro leva ao estado global $^2A_1$ apresentando portanto spin total efetivo S = 1/2 e momento angular efetivo zero, levando à conclusão que a impureza de Cobre intersticial tetraédrica é estável nesta configuração estrutural.

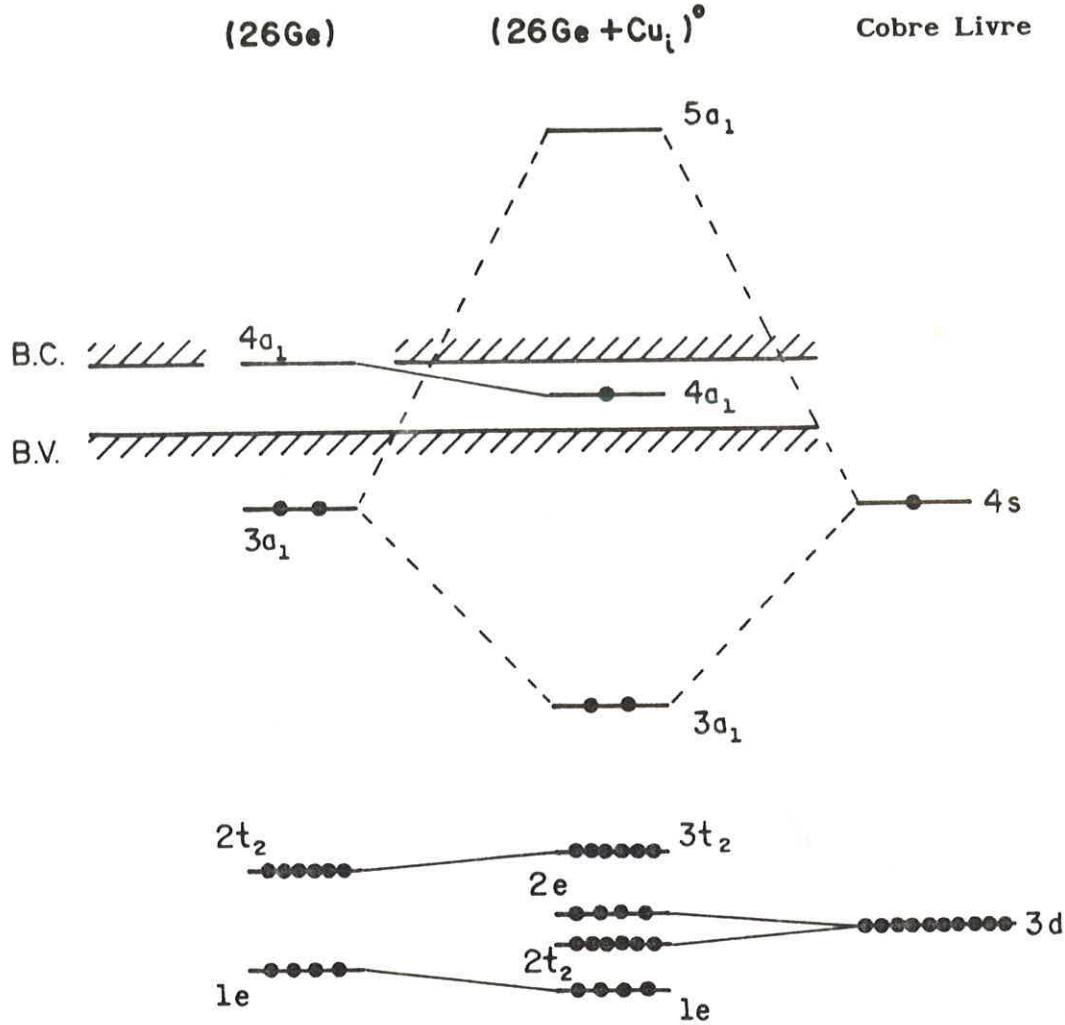

Figura 3.10 - *Representação esquemática da formação do espectro do aglomerado (26Ge + Cu_i)^0 a partir do aglomerado perfeito (26Ge) e do átomo de Cobre livre.*

A estrutura eletrônica do aglomerado (26 Ge + Cu_i)$^+$, o qual descreve a impureza de Cobre em seu estado de carga positivo, não apresenta modificações relevantes quando comparadas com o estado de carga neutro. O nível de defeito $4a_1$ agora está desocupado e se localiza na banda proibida à

E_v + 0,43 eV. A configuração eletrônica apresenta um estado global $^1A_1$ e este nível pode, portanto, ser caracterizado como uma armadilha de elétrons.

Efeitos de polarização de spin foram introduzidos nos cálculos da estrutura eletrônica do aglomerado $(26Ge + Cu_i)^0$. O desdobramento de *exchange* obtido para o orbital $4a_1$ é de 0,12 eV, todos os outros níveis de energia praticamente não apresentam desdobramento, evidenciando com isto uma fraca interação de spin no aglomerado com a impureza intersticial. Isto é devido principalmente a que os efeitos de spin são importantes quando temos espectros que apresentam orbitais de alta simetria não totalmente ocupados, como no caso da impureza substitucional.

Obtivemos as energias doadora (0/+) e aceitadoras (-/0) associadas à impureza intersticial de Cobre em Germânio utilizando o procedimento de Slater[32], tendo como base os resultados do aglomerado $(26Ge + Cu_i)^0$. A transição doadora (0/+) encontrada, está localizada à E_v + 0,12 eV enquanto que a transição aceitadora (-/0) não foi observada uma vez que sua energia aparece localizada à E_v + 0,80 eV. Com estes resultados podemos concluir que a impureza intersticial tetraédrica de Cobre em Germânio tem ação doadora.

Evidências experimentais[67,68] concordam com a idéia de que a rápida difusão de Cobre em Germânio, para temperaturas acima de 750°C, é devida à migração do íon positivamente carregado se difundindo intersticialmente. Recentemente, análises dos espectros de DLTS[69] levaram à identificação de um nível de carácter doador, localizado à E_v + 0,23 eV, associado à impureza intersticial de Cobre.

Comparando nossos resultados com os experimentais concluímos que

eles concordam muito bem e confirmam a suposição de que a impureza intersticial tetraédrica de Cobre em Germânio é uma impureza profunda doadora.

III. Lítio Intersticial

Estudamos a estrutura eletrônica da impureza intersticial tetraédrica de Lítio em Germânio em seu estado de carga neutro. A simulação deste centro foi feita de maneira análoga à da impureza intersticial de Cobre, adicionando-se uma esfera atômica no centro do aglomerado (26Ge) e utilizando como parâmetro de *exchange* $\alpha_{Li} = 0{,}78147$[54], denotaremos este aglomerado como $(26Ge + Li_i)^0$. Consideramos para o átomo de Lítio o orbital atômico **1s** como estado de caroço e o orbital **2s** ocupado com um elétron como estado de valência.

Na Figura 3.11 apresentamos o espectro de energia autoconsistente do aglomerado $(26Ge + Li)^0$ e na Tabela 3.7 a energia dos distintos orbitais, suas respectivas distribuições de carga normalizadas a um elétron e a carga total (em elétrons) para as regiões I e II. Analisando o espectro de energias podemos notar que a impureza intersticial neutra de Lítio em Germânio apresenta um nível de defeito de simetria a_1 ocupado com um elétron, na banda proibida. Esse orbital, rotulado por $4a_1$, é bastante delocalizado, apresentando concentração de carga de 2% no átomo central de Lítio (tipo 6) e de 65% nos átomos de Germânio da última camada (tipo 5),

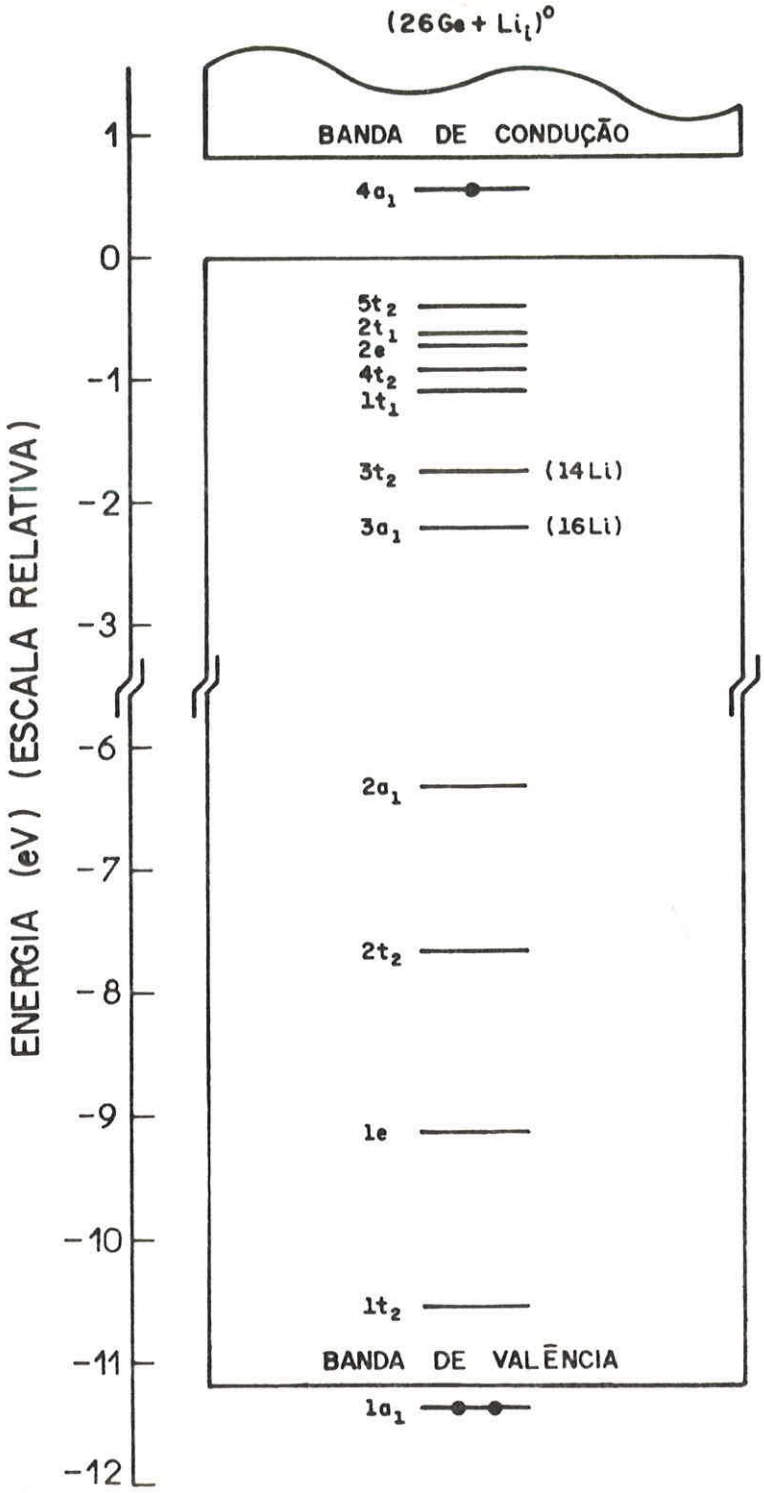

Figura 3.11 - *Espectro de energia do aglomerado (26Ge + Li)^0. Os círculos indicam a ocupação dos níveis fora da banda de valência.*

enquanto que nas camadas intermediárias a porcentagem não chega a 10%, como pode ser visto na Tabela 3.7. Comparando esses resultados com os do orbital desocupado $4a_1$ do aglomerado perfeito (26Ge) que define o fundo da banda de condução (Tabela 2.4) e que apresenta concentração de carga correspondente à 7% nos átomos da primeira camada (tipo 2); 5% nos átomos da segunda camada (tipo 3); 17% nos átomos da terceira camada (tipo 4) e 52% nos átomos da última camada (tipo 5), podemos concluir que a introdução do átomo central de Lítio perturba o nível $4a_1$ do cristal, deslocando-o para a banda proibida.

Continuando com a análise do espectro, notamos que o nível $3a_1$, ressonante na banda de valência e localizado a E_v - 2,22 eV, apresenta 16% de carga na esfera da impureza. Podemos dizer que ele é originado pelo deslocamento do orbital $3a_1$ do aglomerado perfeito (26Ge) devido à sua interação com o orbital atômico 2s do Lítio. Essa interação também influencia no deslocamento dos níveis $4a_1$, já analisado e $1a_1$, que passa a ser um orbital hiperprofundo. Podemos notar, além disso, a existência do nível $3t_2$ ressonante na banda de valência, localizado a E_v - 1,75 eV, o qual apresenta 14% de carga na esfera da impureza. Como esse nível tem um carácter p, podemos dizer que a interação da impureza de Lítio com os átomos de Germânio não envolve somente orbitais atômicos s, indicando uma hibridização sp do átomo de Lítio quando introduzido na matriz de Germânio. A formação dos orbitais da impureza analizada como uma interação entre os níveis de energia do cristal e os orbitais atômicos 2s e 2p do Lítio está mostrada esquematicamente na Figura 3.12.

Tabela 3.7 - *Energia e distribuições de carga normalizadas dos orbitais do aglomerado (26Ge + Li_i) nas regiões I e II.*

Orbital (ocupação)	Energia (eV)	4Ge tipo 2	6Ge tipo 3	12Ge tipo 4	4Ge tipo 5	Li tipo 6	Região II
$6t_2$ (0)	+ 1,13	0,07	0,13	0,51	0,04	0,07	0,18
$4a_1$ (1)	+ 0,57	0,03	0,07	0,65	0,06	0,02	0,19
$5t_2$ (6)	- 0,41	0,19	0,17	0,26	0,17	0,01	0,20
$2t_1$ (6)	- 0,64	0,06	0,24	0,49	0,00	0,00	0,21
2e (4)	- 0,72	0,12	0,28	0,38	0,00	0,04	0,21
$4t_2$ (6)	- 0,92	0,07	0,21	0,44	0,05	0,01	0,22
$1t_1$ (6)	- 1,09	0,31	0,36	0,09	0,00	0,00	0,23
$3t_2$ (6)	- 1,75	0,25	0,18	0,11	0,09	0,14	0,23
$3a_1$ (2)	- 2,22	0,33	0,10	0,04	0,13	0,16	0,24
$2a_1$ (2)	- 6,31	0,34	0,46	0,04	0,01	0,01	0,13
$2t_2$ (6)	- 7,72	0,37	0,45	0,02	0,01	0,00	0,14
1e (4)	- 9,13	0,05	0,77	0,02	0,00	0,01	0,15
$1t_2$ (6)	-10,54	0,43	0,37	0,00	0,01	0,02	0,17
$1a_1$ (2)	-11,38	0,41	0,37	0,01	0,00	0,02	0,18
Carga Total (e)		31,20	30,97	28,87	28,52	3,40	11,20

Concluíndo, nossos resultados sugerem que a impureza intersticial tetraédrica de Lítio em Germânio se comporta como um centro doador.

Análises de dados experimentais[67,70-72] mostram que a impureza de Lítio em Germânio é intersticial e atua como um doador raso da mesma maneira

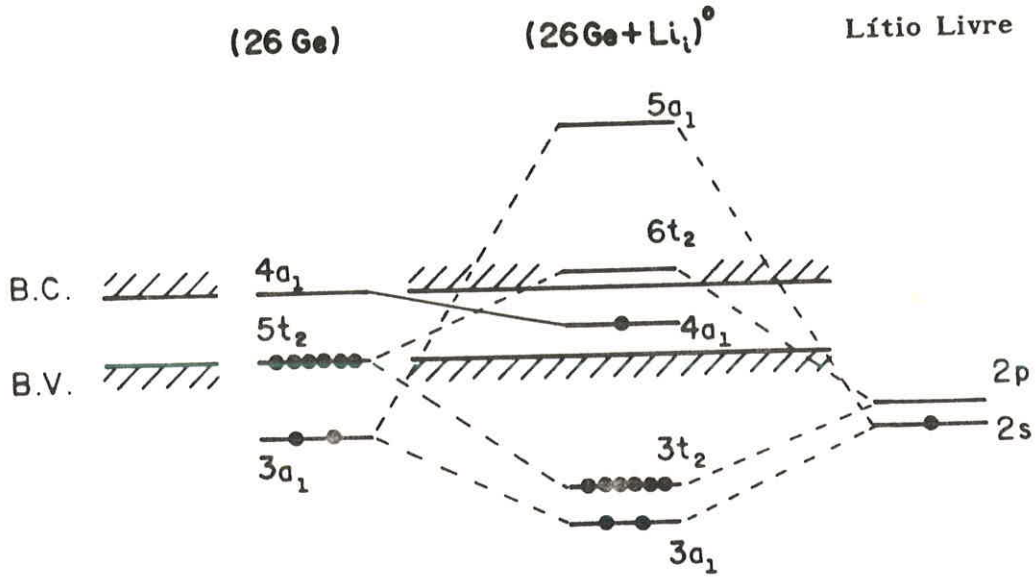

Figura 3.12 - *Representação esquemática da formação do espectro do aglomerado (26Ge + Li$_i$)^0 a partir do aglomerado perfeito (26Ge) e do átomo de Lítio livre.*

que as impurezas do grupo V, da tabela periódica, em semicondutores do tipo IV. Apesar de nossos cálculos, utilizando o modelo de aglomerado, serem válidos para impurezas profundas, podemos observar que nossos resultados são bastante bons, pois mostram um nível de defeito do tipo doador e caracterizado como sendo uma perturbação do fundo da banda de condução. Como as experiências indicam que a impureza de Lítio em Germânio apresenta uma rápida difusão e migra como um íon positivo na rede, para temperaturas entre 150-600°C, sua habilidade para formar complexos com outras impurezas químicas é grande. Seu estudo e caracterização é importante pois estamos interessados em estudar a estrutura eletrônica do complexo de Lítio e Cobre

e antes de mais nada precisamos saber se a impureza isolada é bem descrita pelo nosso método. Como vimos neste item sua descrição é confiável e no próximo capítulo apresentaremos resultados para o par citado.

CAPÍTULO IV

IMPUREZAS COMPLEXAS RELACIONADAS COM COBRE E LÍTIO EM GERMÂNIO

IV.1 - Introdução

Várias publicações têm sido encontradas na literatura sobre estudos de níveis aceitadores e doadores rasos produzidos por pares de impurezas em semicondutores do tipo IV, especificamente Germânio e Silício. Em geral estas impurezas envolvem um átomo de Hidrogênio formando um par com impurezas substitucionais mais pesadas (C, O, Cu, Be)[73,74] para o caso do Germânio. A maioria destes complexos tem sido descobertas e analisados em cristais de Germânio ultra puro. A extrema pureza reduz as técnicas típicas de caracterização de defeitos em semicondutores à um número relativamente pequeno e sensitivo, onde a espectroscopia infravermelha de alta resolução tem-se mostrado altamente eficiente na investigação dos estados eletrônicos de um grande número de impurezas complexas eletricamente ativas em Germânio[75,76]. De maneira diferente, os níveis profundos introduzidos por centros complexos têm sido pouco estudados. Estes níveis são introduzidos de modo não intensional devido aos tratamentos térmicos das amostras, onde a contaminação por átomos de Cobre, presentes no cristal como impurezas nativas, que têm um alto coeficiente de difusibilidade a temperaturas elevadas, tem-se constituído em um problema nos cristais de Germânio.

O mecanismo de formação de complexos envolvendo as impurezas substitucionais aceitadoras do grupo I da tabela periódica com defeitos intersticiais é ainda desconhecido, no entanto, um modelo teórico simples tem sido utilizado e é chamado de modelo iônico[77]. De acordo com este modelo a configuração estável do par corresponde à um sistema clássico consistindo de um íon D_i^+ eletrostaticamente ligado a uma impureza próxima A_s^-, embebido em um meio dielétrico. Desse modo a impureza aceitadora substitucional, a qual se origina pela ocupação de uma vacância da rede, se ligaria via interação eletrostática com a impureza doadora que migra pelos sítios intersticiais do cristal. O alto coeficiente de difusão intersticial dos átomos de Cobre e Lítio em Germânio fazem com que eles sejam bons candidatos para formar complexos com impurezas nativas, como Oxigênio e Cobre, este último introduzindo níveis profundos aceitadores quando substitucional em Germânio.

Neste capítulo estudamos a estrutura eletrônica dos complexos formados por Cobre substitucional - Cobre intersticial e Cobre substitucional - Lítio intersticial em Germânio, em vários estados de carga. Nossos resultados são comparados com os dados experimentais disponíveis.

IV. 2 - Aglomerado que Simula Defeitos Complexos

Os complexos estudados compõem-se do par de impurezas substitucional-intersticial tetraédrica. A simulação destes centros é feita acrescentando-se um átomo de impureza no centro intersticial do aglomerado de 26 átomos de Germânio (26 Ge) e substituindo-se um dos

quatro primeiros vizinhos ao interstício pelo átomo da outra impureza. Essa disposição abaixa a simetria pontual tetraédrica (Td) do centro que passa a ter uma simetria trigonal (C_{3v}). Com isso passamos a ter o eixo [111] como referência para as operações de simetria do grupo e definimos novas camadas de equivalência, como esquematizado na Figura 4.1. A impureza intersticial é rotulada de tipo 2 e a substitucional de tipo 3. Os átomos hospedeiros ficam divididos em 8 tipos diferentes cujas posições são invariantes sob as operações de simetria do grupo C_{3v}.

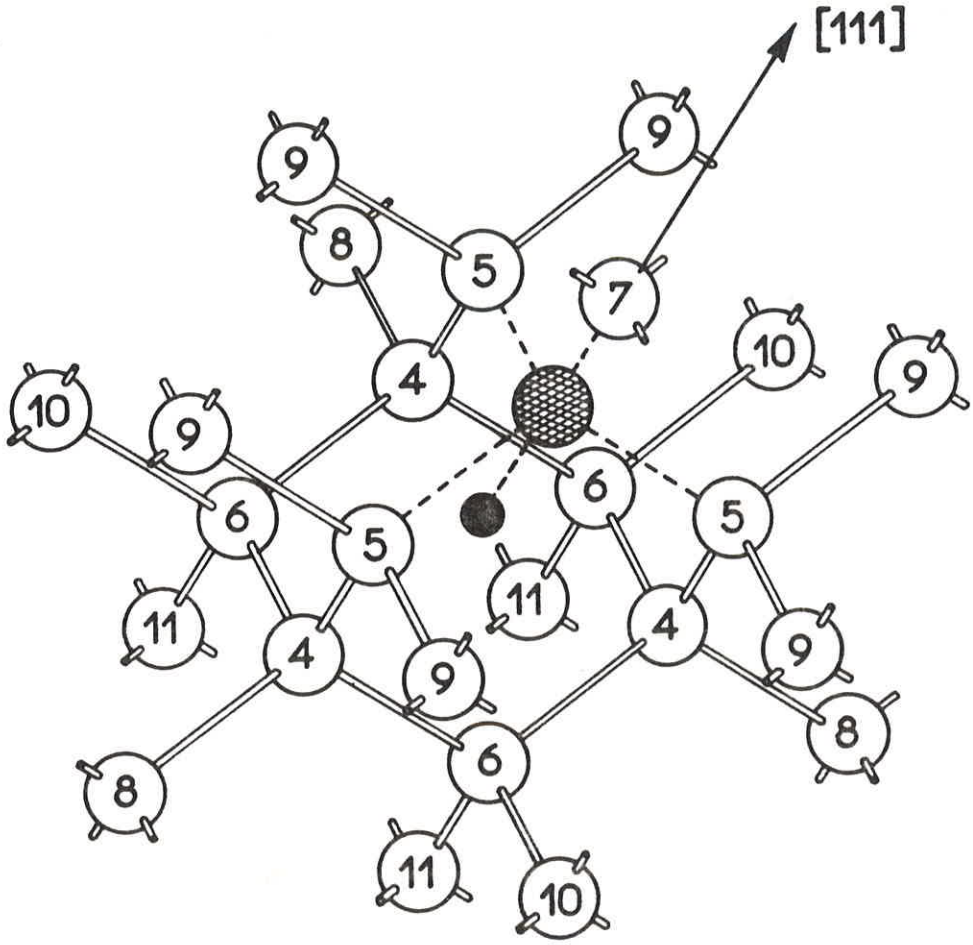

Figura 4.1 - *Aglomerado de 27 átomos em simetria C_{3v} utilizado no estudo do par de impurezas substitucional - intersticial. Mesma numeração indica tipo de átomos equivalentes.*

O grupo C_{3v} possui três representações irredutíveis, duas unidimensionais ($\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$) e uma bidimensional ($\mathbf{e}$), e como C_{3v} é um subgrupo do grupo Td, eles têm uma correspondência unívoca entre suas respectivas representações irredutíveis, a saber:

Td		C_{3v}
a_1	$\longrightarrow$	a_1
a_2	$\longrightarrow$	a_2
e	$\longrightarrow$	e
t_1	$\longrightarrow$	$a_2 + e$
t_2	$\longrightarrow$	$a_1 + e$

Assim os orbitais moleculares com simetrias $\mathbf{t}_1$ e $\mathbf{t}_2$ serão desdobrados em orbitais de simetria ($\mathbf{a}_2$, $\mathbf{e}$) e ($\mathbf{a}_1$, $\mathbf{e}$) respectivamente, devido a simetria mais baixa do campo.

Como na comparação entre os aglomerados com defeito isolado e perfeito (26 Ge) utilizamos o orbital $1\mathbf{t}_1$ como referência, para sermos coerentes, devemos utilizar o mesmo orbital no caso dos defeitos complexos, somente que agora a simetria mais baixa do campo desdobra-o nos orbitais $\mathbf{a}_2$ e $\mathbf{e}$. Escolhemos como referência o orbital $1\mathbf{a}_2$ do aglomerado com defeito visto que ele não apresenta projeções sobre as duas esferas de impureza para $\ell \leq 2$. Assim identificamos este orbital com o orbital $1\mathbf{t}_1$ do aglomerado perfeito (26 Ge).

A energia de um dado orbital no aglomerado com defeito complexo, relativa ao zero de energia, foi obtida de forma similar à que foi utilizada para o caso do aglomerado com defeito isolado,

considerando-se agora E_{a_2} como sendo a energia do orbital de referência $1a_2$, do aglomerado com defeito complexo, em escala absoluta.

IV.3 - Par de Impurezas de Cobre Intersticial e Cobre Substitucional

Estudamos o par de impurezas de Cobre intersticial e Cobre substitucional em Germânio utilizando um aglomerado de 27 átomos em simetria C_{3V}. Os raios das esferas de impureza foram tomados, novamente, iguais aos dos átomos de Germânio (r = 2,315 *u.a.*), outras considerações tais como parâmetro de *exchange* e orbitais atômicos de valência das impurezas de Cobre foram tomados como sendo os mesmos que no caso das impurezas isoladas.

Na Figura 4.2 apresentamos o espectro de energia monoeletrônico autoconsistente deste aglomerado em estado de carga neutro, que denotaremos por $(25\ Ge + Cu_i Cu_s)^0$. A delimitação das bandas de valência e proibida correspondem ao aglomerado perfeito (26 Ge); os números entre parênteses à direita dos orbitais no espectro, indicam porcentagens de carga relevantes nas esferas de defeito onde "i" refere-se à impureza de Cobre intersticial (tipo 2) e "s" à impureza de Cobre substitucional (tipo 3). Na tabela 4.1 são apresentadas as energias dos orbitais; distribuições de carga normalizadas a um elétron e a carga total (em elétrons) nas regiões I e II do aglomerado.

Observando os resultados apresentados na Figura 4.2 notamos, primeiramente, que este par de impurezas introduz três níveis de

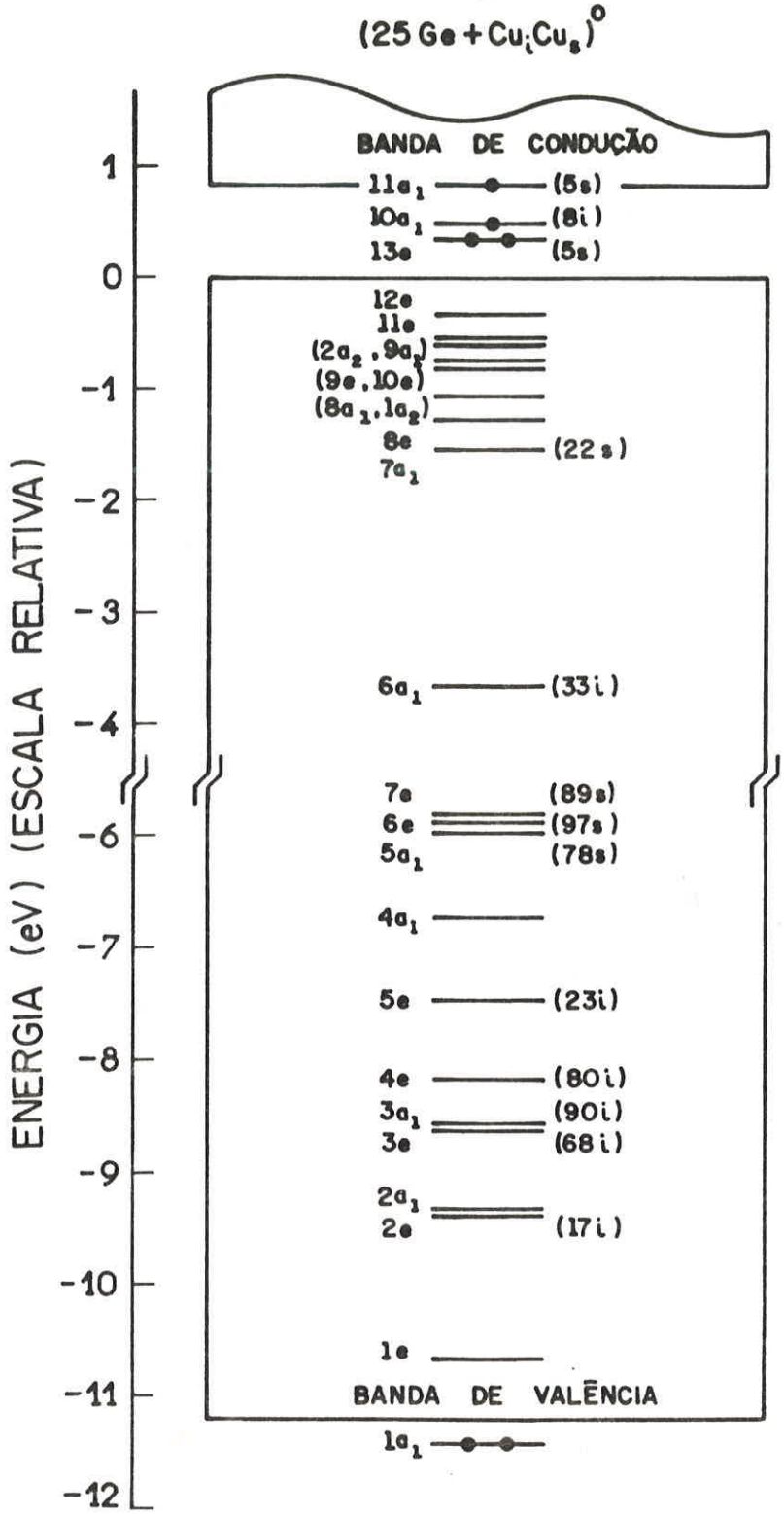

Figura 4.2 - *Espectro de energia do aglomerado (25 Ge + Cu_iCu_s)^0. Os círculos indicam a ocupação dos níveis fora da banda de valência.*

Tabela 4.1 - *Energia e distribuições de carga normalizadas dos orbitais do aglomerado* $(25\ Ge + Cu_i Cu_s)^0$ *nas regiões I e II.*

Orbital (ocupação)	Energia (eV)	Cu_i tipo 2	Cu_s tipo 3	3Ge tipo 4	3Ge tipo 5	3Ge tipo 6	1Ge tipo 7	3Ge tipo 8	6Ge tipo 9	3Ge tipo 10	3Ge tipo 11	Região II
$11a_1$ (1)	+ 0,82	0,02	0,05	0,04	0,01	0,01	0,41	0,20	0,01	0,02	0,03	0,20
$10a_1$ (1)	+ 0,48	0,08	0,00	0,01	0,04	0,04	0,01	0,04	0,27	0,17	0,15	0,18
13e (2)	+ 0,38	0,00	0,05	0,06	0,23	0,00	0,00	0,09	0,35	0,00	0,01	0,20
12e (4)	- 0,39	0,01	0,00	0,21	0,02	0,19	0,00	0,13	0,02	0,22	0,00	0,21
11e (4)	- 0,57	0,00	0,00	0,06	0,10	0,14	0,00	0,00	0,17	0,03	0,29	0,21
$2a_2$ (2)	- 0,59	0,00	0,00	0,05	0,17	0,06	0,00	0,00	0,51	0,00	0,00	0,21
$9a_1$ (2)	- 0,60	0,00	0,01	0,05	0,08	0,15	0,01	0,00	0,05	0,06	0,36	0,21
10e (4)	- 0,78	0,00	0,00	0,06	0,22	0,02	0,00	0,02	0,44	0,00	0,02	0,22
9e (4)	- 0,82	0,01	0,00	0,20	0,06	0,19	0,00	0,06	0,02	0,22	0,02	0,22
$8a_1$ (2)	- 1,06	0,01	0,02	0,15	0,13	0,16	0,01	0,00	0,05	0,22	0,02	0,23
$1a_2$ (2)	- 1,09	0,00	0,00	0,33	0,04	0,32	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,23
8e (4)	- 1,29	0,04	0,00	0,24	0,11	0,14	0,00	0,07	0,07	0,01	0,08	0,23
$7a_1$ (2)	- 1,55	0,05	0,22	0,11	0,18	0,03	0,03	0,06	0,06	0,01	0,01	0,23
$6a_1$ (2)	- 3,70	0,32	0,09	0,19	0,09	0,03	0,00	0,03	0,02	0,00	0,00	0,22
7e (4)	- 5,85	0,00	0,89	0,01	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03
6e (4)	- 5,88	0,00	0,97	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
$5a_1$ (2)	- 5,97	0,06	0,78	0,06	0,01	0,03	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04
$4a_1$ (2)	- 6,75	0,03	0,12	0,26	0,09	0,34	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,12
5e (4)	- 7,48	0,23	0,03	0,33	0,11	0,16	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,11
4e (4)	- 8,16	0,80	0,00	0,00	0,07	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04
$3a_1$ (2)	- 8,57	0,90	0,04	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03
3e (4)	- 8,62	0,68	0,01	0,03	0,09	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06
$2a_1$ (2)	- 9,32	0,02	0,03	0,03	0,59	0,16	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,16
2e (4)	- 9,34	0,17	0,02	0,03	0,32	0,30	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,14
1e (4)	-10,66	0,07	0,01	0,44	0,17	0,15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,16
$1a_1$ (2)	-11,44	0,05	0,00	0,41	0,09	0,26	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,18
Carga Total (e)		29,10	28,60	31,23	30,90	31,00	28,50	28,53	28,88	28,87	28,87	11,00

energia na banda proibida, dois não degenerados de simetria a_1 e um duplamente degenerado de simetria **e**, com a configuração eletrônica $13e^2 + 10a_1^1 + 11a_1^1$. A energia do orbital mais alto ocupado ($11a_1$) coincide com a do fundo da banda de condução. Devemos ressaltar que a configuração observada é a única que apresenta convergência em nossos cálculos, mesmo sem efeitos de polarização de spin. Podemos notar também a existência de seis níveis ressonantes na banda de valência os quais apresentam grande concentração de carga nas esferas de defeitos. Três destes níveis de energia estão associados à impureza substitucional de Cobre (tipo 3), localizam-se à E_v - 5,85; - 5,88 e - 5,97 eV e são rotulados por 7**e**, 6**e** e $5a_1$, respectivamente. Os outros três níveis de energia estão associados à impureza intersticial de Cobre (tipo 2), localizam-se à E_v - 8,16; - 8,57 e - 8,62 eV e estão rotulados por 4**e**, $3a_1$ e 3**e**, respectivamente. Estes níveis têm origem no desdobramento dos orbitais atômicos 3**d** das impurezas, pelo campo trigonal, que é 0,12 eV para Cu_s e de 0,46 eV para o Cu_i.

Notamos, ainda, nos resultados obtidos a existência de dois níveis de energia de simetria a_1 que apresentam significativas concentrações de carga nas impurezas. O orbital $6a_1$ localizado à E_v - 3,70 eV apresenta 32% de carga na esfera da impureza intersticial e é originado pela interação do nível $3a_1$ do cristal perfeito (26 Ge) com o orbital atômico 4**s** do Cu_i. O orbital $7a_1$ localizado à E_v - 1,55 eV apresenta 22% de carga na esfera da impureza substitucional e é originado pela interação do orbital $2a_1$ da vacância de Germânio com o orbital atômico 4**s** do Cu_s.

As principais características da formação dos níveis de energia, induzidas pelas impurezas na estrutura eletrônica do complexo, podem ser explicadas a partir dos orbitais moleculares das impurezas isoladas de Cobre substitucional e Cobre intersticial em Germânio, extensamente estudadas no capítulo anterior. Este modelo microscópico esta mostrado esquematicamente na Figura 4.3, onde os níveis do par de impurezas $(25\ Ge + Cu_i Cu_s)^0$ estão associados aos orbitais eletrônicos da impureza substitucional $(16\ Ge + Cu_s)^0$ e da impureza intersticial $(26\ Ge + Cu_i)^0$. O nível rotulado por $4t_2$ no aglomerado $(16\ Ge + Cu_s)^0$ ocupado com três elétrons que aparece localizado na banda de condução está, na realidade, na banda proibida. Ele apresenta esta localização na figura por que a largura da banda proibida para o aglomerado (17 Ge) é maior que para o aglomerado (26 Ge), este último tomado como referência para o par. A largura da banda proibida para o aglomerado (17 Ge) está indicada com uma linha tracejada. Selecionamos, para mostrar o modelo proposto, somente os níveis de energia derivados dos orbitais atômicos 3d e 4s das impurezas assim como os níveis localizados na banda proibida, que continuam a ter um carácter delocalizado. Nossos cálculos indicam uma fraca interação covalente entre os orbitais moleculares das impurezas isoladas uma vez que os níveis do complexo continuam tendo quase as mesmas características que nos espectros das impurezas individuais, apresentando desdobramentos menores que 0,1 eV devido ao abaixamento da simetria pontual. A única excessão é o orbital $4t_2$, relacionado com a impureza substitucional, o qual dá origem aos níveis 13e e $11a_1$, apresentando um desdobramento devido ao campo de 0,44 eV.

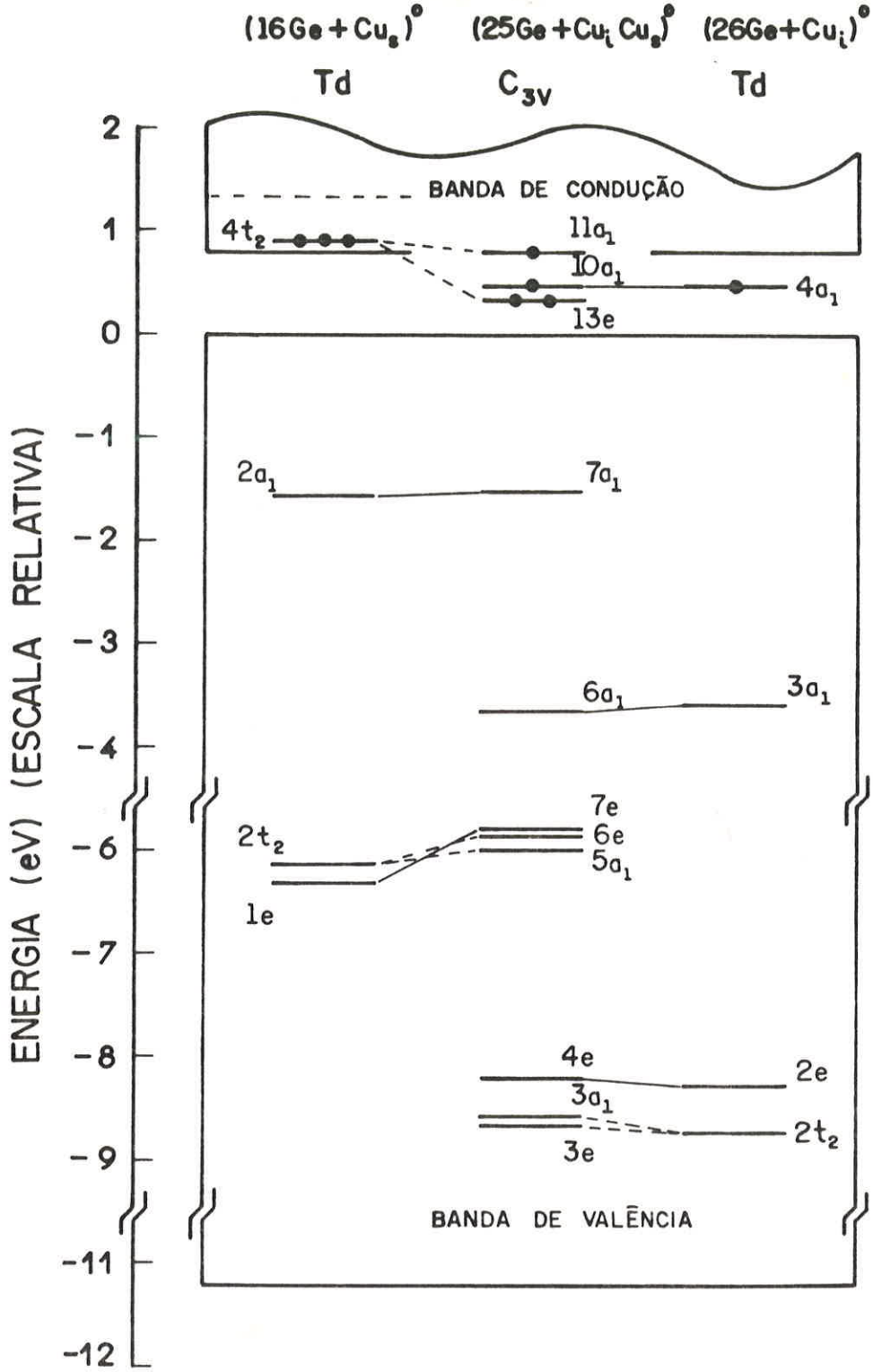

Figura 4.3 - *Representação esquemática da formação dos níveis de energia do aglomerado (25 Ge + $Cu_i Cu_s$)^0 a partir dos níveis de energia associados às impurezas isoladas dos aglomerados (16 Ge + Cu_s)^0 e (26 Ge + Cu_i)^0.*

Podemos concluir, também, que não há transferência de carga entre as impurezas uma vez que a carga total, em elétrons, nas esferas dos aglomerados são praticamente as mesmas tanto para as impurezas isoladas quanto para o par (Tabelas 3.2, 3.4 e 4.1).

Como o resultado autoconsistente do espectro de energias do aglomerado (25 Ge + $Cu_iCu_s)^0$, sem efeitos de polarização de spin, mostra uma estrutura eletrônica com configuração de alto spin, efetuamos cálculos onde estes efeitos foram introduzidos para uma descrição mais detalhada. Estes resultados estão apresentados na Figura 4.4, onde são mostrados apenas os orbitais relevantes para nosso modelo microscópico. Na tabela 4.2 estão dadas as energias orbitais e suas distribuições de carga normalizadas a um elétron nas regiões I e II do aglomerado.

Podemos observar que os níveis $6a_1$ e $7a_1$ apresentam desdobramentos de *exchange* de 0,16 eV e 0,71 eV, respectivamente, os quais são maiores que os obtidos para as impurezas isoladas de Cu_i (0,04 eV) e Cu_s(0,29 eV). Atribuímos essa diferença ao fato de a impureza complexa apresentar um spin total efetivo maior e portanto efeitos de polarização mais acentuados.

Os níveis associados aos orbitais 3d das impurezas apresentam desdobramentos de *exchange* da ordem de 0,1 eV, em concordância com os obtidos para as impurezas isoladas, o que demonstra mais uma vez que estes orbitais não desempenham papel fundamental na descrição das propriedades elétricas, magnéticas e ópticas dos centros.

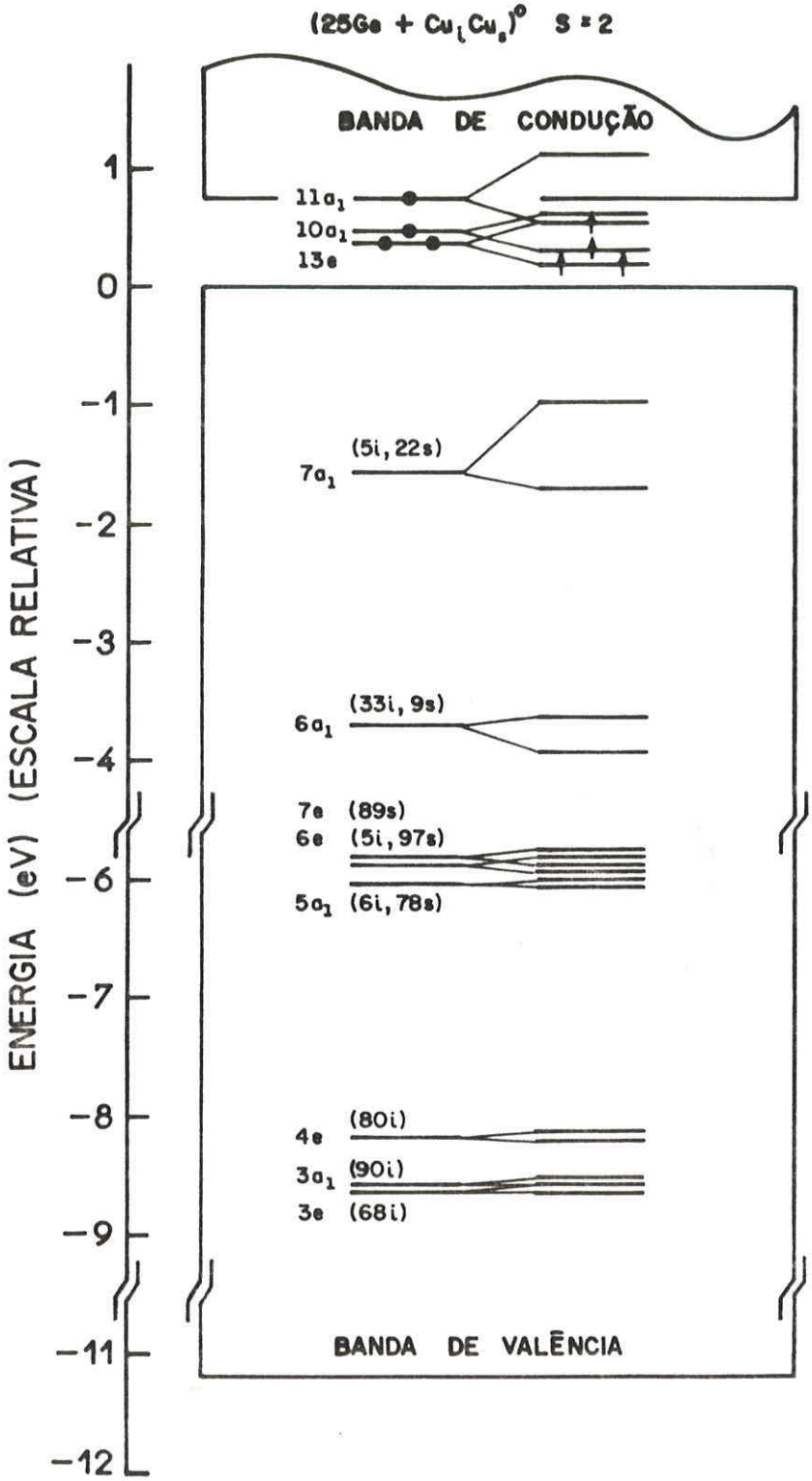

Figura 4.4 - *Espectro de energia do aglomerado (25 Ge + $Cu_iCu_s)^0$ com polarização de spin, para níveis associados às impurezas intersticiais (i) e substitucionais (s).*

Tabela 4.2 - *Energia e distribuições de carga normalizadas dos orbitais do aglomerado $(25\ Ge + Cu_i Cu_s)^0$ com polarização de spin.*

Orbital (ocupação)	Energia (eV)	Cu_i tipo 2	Cu_s tipo 3	3Ge tipo 4	3Ge tipo 5	3Ge tipo 6	1Ge tipo 7	3Ge tipo 8	6Ge tipo 9	3Ge tipo 10	3Ge tipo 11	Região II
$11a_1$ $(0\downarrow)$	+ 1,21	0,06	0,04	0,05	0,00	0,01	0,11	0,44	0,00	0,05	0,04	0,20
$11a_1$ $(1\uparrow)$	+ 0,56	0,01	0,05	0,04	0,02	0,01	0,44	0,15	0,02	0,03	0,05	0,20
$10a_1$ $(0\downarrow)$	+ 0,61	0,07	0,00	0,01	0,05	0,04	0,00	0,03	0,26	0,19	0,16	0,19
$10a_1$ $(1\uparrow)$	+ 0,33	0,09	0,01	0,01	0,03	0,04	0,02	0,06	0,27	0,15	0,14	0,19
$13e$ $(0\downarrow)$	+ 0,56	0,00	0,05	0,06	0,24	0,00	0,00	0,08	0,36	0,00	0,01	0,20
$13e$ $(2\uparrow)$	+ 0,22	0,00	0,05	0,07	0,23	0,01	0,00	0,08	0,34	0,00	0,02	0,20
$7a_1$ $(1\downarrow)$	- 0,98	0,01	0,02	0,14	0,12	0,17	0,01	0,01	0,03	0,23	0,03	0,23
$7a_1$ $(1\uparrow)$	- 1,69	0,05	0,22	0,11	0,17	0,03	0,04	0,07	0,06	0,01	0,01	0,23
$6a_1$ $(1\downarrow)$	- 3,63	0,32	0,09	0,20	0,09	0,03	0,00	0,03	0,02	0,00	0,00	0,22
$6a_1$ $(1\uparrow)$	- 3,79	0,32	0,10	0,19	0,10	0,03	0,00	0,03	0,02	0,00	0,00	0,22
$7e$ $(2\downarrow)$	- 5,78	0,00	0,89	0,01	0,06	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,03
$7e$ $(2\uparrow)$	- 5,88	0,00	0,90	0,01	0,05	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,03
$6e$ $(2\downarrow)$	- 5,82	0,01	0,97	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
$6e$ $(2\uparrow)$	- 5,90	0,01	0,97	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
$5a_1$ $(1\downarrow)$	- 5,90	0,06	0,79	0,06	0,01	0,03	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04
$5a_1$ $(1\uparrow)$	- 6,00	0,06	0,79	0,06	0,01	0,03	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04
$4e$ $(2\downarrow)$	- 8,16	0,78	0,01	0,00	0,08	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04
$4e$ $(2\uparrow)$	- 8,23	0,80	0,00	0,00	0,07	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04
$3a_1$ $(1\downarrow)$	- 8,57	0,91	0,03	0,01	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03
$3a_1$ $(1\uparrow)$	- 8,62	0,90	0,04	0,01	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03
$3e$ $(2\downarrow)$	- 8,61	0,69	0,01	0,03	0,10	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06
$3e$ $(2\uparrow)$	- 8,68	0,68	0,01	0,04	0,08	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06

Nossos resultados mostram que a ocupação dos níveis favorece uma configuração de alto spin. Os orbitais 13e, $10a_1$ e $11a_1$ apresentam desdobramentos de *exchange* de 0,34; 0,28 e 0,65 eV, respectivamente, obtendo-se para o centro um spin efetivo total S = 2. Apresentamos na Figura 4.5 os níveis de energia localizados na banda proibida em uma escala maior. Como podemos observar, os orbitais $13e_{\downarrow}$ e $11a_{1\uparrow}$ são degenerados e estão localizados a E_V + 0,56 eV, onde o nível $11a_{1\uparrow}$ está populado com um elétron. Devido à degenerescência seria possível, em princípio, obter-se outra configuração eletrônica para o centro, com spin total efetivo S = 1, promovendo-se o elétron do orbital $11a_{1\uparrow}$ para o orbital $13e_{\downarrow}$. Esses cálculos foram efetuados e essa configuração mostrou-se instável uma vez que durante o processo de autoconsistência os dois níveis ficam trocando de posição. Entretanto, se a ocupação do orbital $13e_{\downarrow}$ for mantida, o orbital $11a_{1\uparrow}$ passa a localizar-se abaixo deste e o cálculo converge com um nível de energia desocupado abaixo de um ocupado.

Assim, nossos resultados para o aglomerado $(25\ Ge + Cu_i Cu_S)^0$ indicam que o centro apresenta um momento angular efetivo total zero e um spin efetivo total S = 2, designando um estado global singleto $^5A_1$ o qual indica que o par de impurezas Cu_i - Cu_S em Germânio é estável nessa configuração estrutural.

Os níveis de defeito relacionados com a impureza complexa Cu_i - Cu_S em estado de carga neutro, são delocalizados e provém de dois orbitais do tipo vacância (13e e $11a_1$) e um orbital delocalizado derivado do fundo da banda de condução ($10a_1$), não estando portanto

relacionados com os níveis atômicos 3d das impurezas. Podemos concluir também que os níveis $13e_{\downarrow}$ desocupado e $11a_{1\uparrow}$ ocupado com um elétron, seriam responsáveis pelo caráter aceitador e doador, respectivamente, do centro.

Com o intuito de obter uma descrição realista sobre a ação aceitadora ou doadora do centro, efetuamos cálculos da estrutura eletrônica com efeitos de polarização de spin para o aglomerado $(25Ge + Cu_i Cu_s)^-$. Neste espectro os orbitais 13e, $10a_1$ e $11a_1$ apresentam desdobramento de *exchange* de 0,22; 0,22 e 0,63 eV, respectivamente, levando o centro à um estado global dupleto ^4E, apresentando portanto, um spin efetivo total S = 3/2. Apesar de ser um estado degenerado, não acreditamos que o centro apresente distorções estruturais devido ao caráter delocalizado dos níveis de impureza situados na banda proibida, como analisado anteriormente para outros centros.

A transição de energia aceitadora (-/0) associada ao par de impurezas foi obtida tendo como base o aglomerado em estado de carga negativo. O valor encontrado foi E_v + 0,30 eV. Tomando este resultado como referência, calculamos a transição doadora (0/+) utilizando o aglomerado em estado de carga neutro e encontramos sua localização na banda de valência. Desse modo concluímos que nossos resultados indicam uma ação aceitadora para o par de Cobre substitucional - Cobre intersticial em Germânio em simetria trigonal.

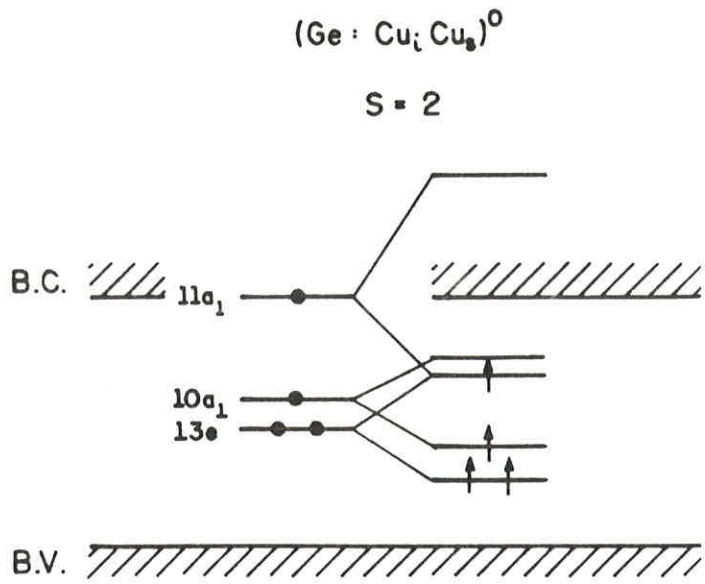

Figura 4.5 - *Níveis associados ao aglomerado* $(25\ Ge + Cu_i Cu_s)^0$ *localizados na banda proibida, com polarização de spin.*

Utilizando a técnica DLTS, Kamiura e Hashimoto[66,69] encontraram uma armadilha de buracos relacionada com Cobre em Germânio, à E_v + 0,09 eV, a qual foi identificada com o par Cu_i - Cu_s. Eles assinalaram essa armadilha como o nível aceitador $(Cu_i^+ Cu_s^{2-})^- / (Cu_i^+ Cu_s^-)^0$, e estimaram a energia de ligação entre Cu_i e Cu_s em 0,85 eV, a partir de medidas da energia de ativação. Este valor é consistente com a energia coulombiana entre duas cargas pontuais de sinais opostos (modelo iônico)[77], supondo as impurezas como primeiros vizinhos em uma simetria trigonal.

Comparando esta análise com nossos cálculos, podemos dizer que

nossos resultados concordam quanto ao caráter aceitador do centro. Entretanto não podemos concordar com a análise feita, baseada no modelo iônico, uma vez que nossos resultados não evidenciam uma transferência de carga entre as impurezas e mostram que os níveis de defeito do complexo são delocalizados, não corroborando com a hipótese de interação coulombiana entre cargas pontuais.

IV.4 - Par de Impurezas de Lítio Intersticial e Cobre Substitucional

Estudamos o par de impurezas de Lítio intersticial tetraédrico e Cobre substitucional em Germânio utilizando o aglomerado de 27 átomos em simetria C_{3V}. Lembramos que os orbitais atômicos de valência das impurezas, consideradas para o cálculo do potencial molecular, foram 4d e 4s para o Cobre, ocupados com 10 e 1 elétron, respectivamente, e 2s para o Lítio, ocupado com 1 elétron. Novamente, os raios das esferas de impureza foram escolhidos iguais aos dos átomos hospedeiros.

Na Figura 4.6 apresentamos o espectro de energias do aglomerado com impurezas de Cobre substitucional e Lítio intersticial em Germânio em seu estado de carga neutro, que denotaremos por $(25Ge + Li_i Cu_s)^0$, onde indicamos entre parênteses, à direita dos orbitais, as porcentagens de carga relevantes nos átomos de impureza intersticial (i) (tipo 2) e substitucional (s) (tipo 3). A delimitação das bandas de valência e proibida corresponde às obtidas no cálculo do aglomerado perfeito (26 Ge).

Na Tabela 4.3 apresentamos as energias dos orbitais, suas distribuições de carga normalizadas a um elétron e a carga total (em elétrons) nas distintas camadas de átomos equivalentes e na região interesférica (II) do aglomerado.

Notamos no espectro da Figura 4.6 o surgimento de três níveis na banda proibida. Um de simetria **e** ocupado com três elétrons; outro de de simetria a_1 ocupado com um elétron e um terceiro, também de simetria a_1, que se encontra desocupado. Estes orbitais apresentam uma distribuição de carga bastante delocalizada, como podemos verificar pelos valores dados na Tabela 4.3. O fato de terem uma ocupação parcial e apresentarem a configuração eletrônica $11e^3 + 9a_1^1 + 10a_1^0$ leva-nos a concluir que o centro tem um spin efetivo total S = 1, mesmo sem a inclusão de efeitos de polarização de spin.

Notamos, também, a existência de três níveis ressonantes na banda de valência, localizados à E_V - 5,66; -5,70 e -5,92 eV, rotulados por 5e, 4e e $4a_1$, com 90%, 97% e 91% de carga na esfera de Cobre, respectivamente. Eles têm origem no orbital atômico 3d da impureza substitucional o qual foi desdobrado pelo campo cristalino trigonal. Este desdobramento é de 0,26 eV. Outros níveis de energia que merecem atenção são os rotulados por 6e, $6a_1$ e $5a_1$, localizados a E_V - 1,70; - 1,80 e - 2,43 eV, os quais apresentam 13%, 12% e 14% de carga na esfera de Lítio e 0%, 13% e 15% de carga na esfera de Cobre, respectivamente. Os orbitais 6e e $6a_1$ advém do orbital $3t_2$ da impureza de Lítio intersticial isolada, que apresentava 14% de carga na esfera de defeito. Os orbitais $5a_1$ e $6a_1$, os quais têm suas concentrações de carga

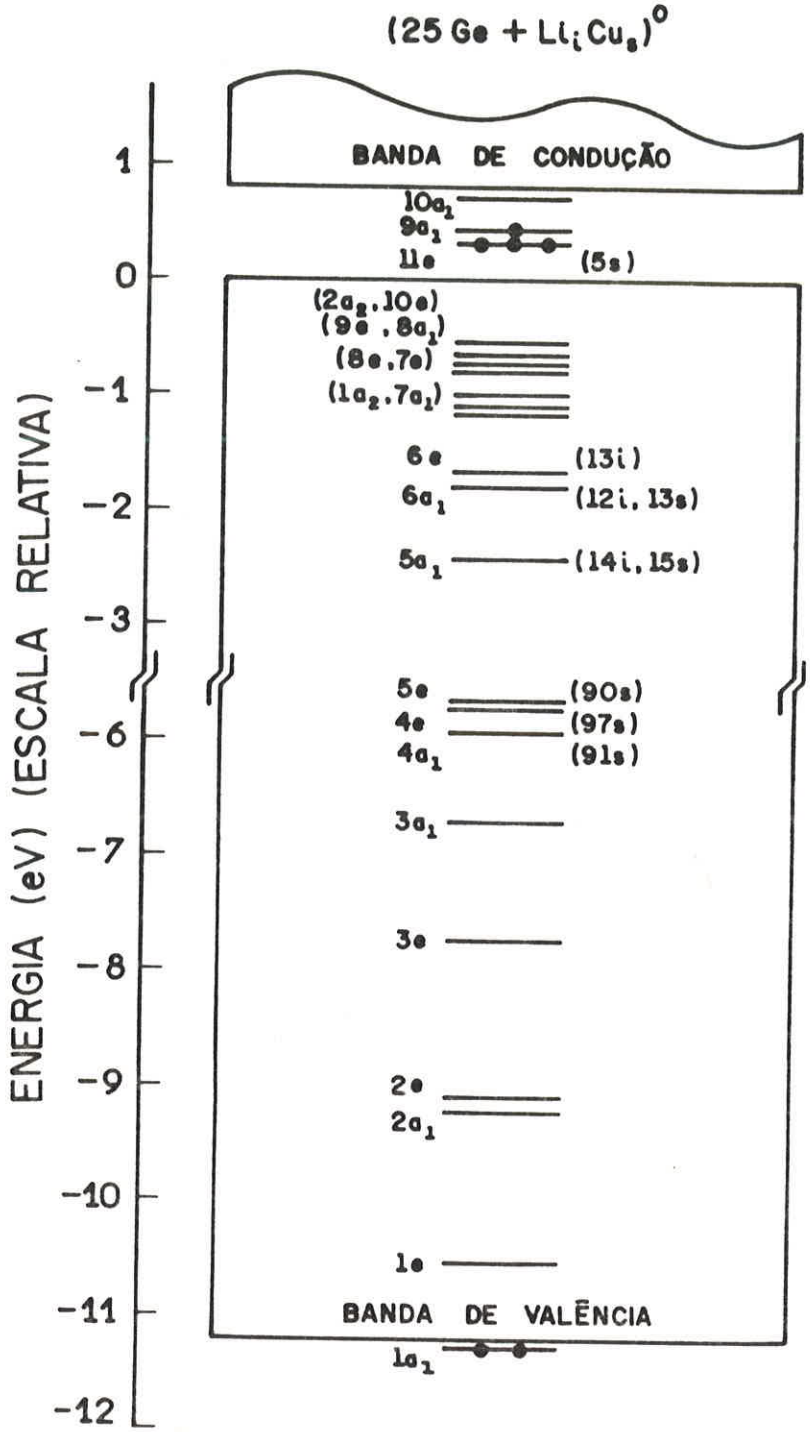

Figura 4.6 - *Espectro de energia do aglomerado (25 Ge + Li$_i$ Cu$_s$)^0. Os círculos indicam a ocupação dos níveis fora da banda de valência.*

Tabela 4.3 - *Energia e distribuições de carga normalizadas dos orbitais do aglomerado $(25\ Ge + Li_i Cu_s)^0$ nas regiões I e II.*

Orbital (ocupação)	Energia (eV)	Li_i tipo 2	Cu_s tipo 3	3Ge tipo 4	3Ge tipo 5	3Ge tipo 6	1Ge tipo 7	3Ge tipo 8	6Ge tipo 9	3Ge tipo 10	3Ge tipo 11	Região II
$10a_1$ (0)	+ 0,72	0,04	0,02	0,03	0,05	0,03	0,24	0,00	0,16	0,15	0,09	0,19
$9a_1$ (1)	+ 0,45	0,02	0,04	0,02	0,01	0,02	0,36	0,06	0,03	0,11	0,12	0,20
$11e$ (3)	+ 0,39	0,00	0,05	0,06	0,23	0,01	0,00	0,07	0,36	0,00	0,01	0,20
$2a_2$ (2)	- 0,56	0,00	0,00	0,04	0,17	0,05	0,00	0,00	0,53	0,00	0,00	0,21
$10e$ (4)	- 0,56	0,01	0,00	0,18	0,04	0,18	0,00	0,09	0,08	0,20	0,01	0,21
$9e$ (4)	- 0,65	0,00	0,00	0,06	0,15	0,09	0,00	0,01	0,30	0,02	0,17	0,21
$8a_1$ (2)	- 0,71	0,01	0,02	0,08	0,12	0,10	0,03	0,02	0,06	0,04	0,30	0,22
$8e$ (4)	- 0,79	0,00	0,00	0,12	0,19	0,08	0,00	0,02	0,27	0,05	0,06	0,22
$7e$ (4)	- 0,98	0,01	0,00	0,12	0,04	0,19	0,00	0,04	0,03	0,20	0,14	0,22
$1a_2$ (2)	- 1,09	0,00	0,00	0,34	0,04	0,34	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,23
$7a_1$ (2)	- 1,14	0,01	0,02	0,12	0,10	0,16	0,01	0,02	0,03	0,22	0,08	0,23
$6e$ (4)	- 1,70	0,13	0,00	0,26	0,06	0,11	0,00	0,11	0,03	0,02	0,05	0,23
$6a_1$ (2)	- 1,80	0,12	0,13	0,17	0,10	0,07	0,01	0,09	0,04	0,03	0,01	0,23
$5a_1$ (2)	- 2,43	0,14	0,15	0,14	0,17	0,05	0,01	0,04	0,05	0,01	0,01	0,25
$5e$ (4)	- 5,66	0,00	0,90	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,03
$4e$ (4)	- 5,70	0,00	0,97	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
$4a_1$ (2)	- 5,92	0,02	0,91	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03
$3a_1$ (2)	- 6,70	0,01	0,04	0,34	0,09	0,35	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,13
$3e$ (4)	- 7,74	0,00	0,04	0,35	0,22	0,22	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,14
$2e$ (4)	- 9,11	0,00	0,02	0,04	0,38	0,38	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,15
$2a_1$ (2)	- 9,22	0,01	0,03	0,03	0,60	0,15	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,16
$1e$ (4)	-10,53	0,02	0,01	0,43	0,17	0,21	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,17
$1a_1$ (2)	-11,23	0,02	0,00	0,41	0,08	0,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,18
Carga Total (e)		3,40	28,60	31,23	30,90	30,97	28,40	28,53	28,88	28,87	28,87	10,90

compartilhadas entre as duas impurezas provêm da interação entre os orbitais $3a_1$ do Li_i e $2a_1$ do Cu_s.

A interpretação da formação dos orbitais moleculares do par Li_i - Cu_s feita à partir dos orbitais das impurezas isoladas é mostrada esquematicamente na Figura 4.7, onde os níveis de energia analisados anteriormente, obtidos dos cálculos da estrutura eletrônica do aglomerado $(25\ Ge + Li_i\ Cu_s)^0$ estão relacionados com os orbitais dos aglomerados $(16\ Ge + Cu_s)^0$ e $(26\ Ge + Li_i)$. Através do modelo microscópico proposto podemos dizer que quando o Lítio é introduzido no cristal de Germânio na situação intersticial, seus orbitais atômicos 2s e 2p se hibridizam dando origem aos níveis de energia $3a_1$ e $3t_2$ os quais interagem com o orbital atômico 4s do Cobre substitucional através do nível de energia $2a_1$, compondo os níveis de energia $6a_1$ e $5a_1$ do complexo. Apesar de pequena, a interação entre as impurezas existe e é maior do que para o caso do par Cu_i - Cu_s analisado anteriormente. Devemos notar também que nossos cálculos não mostram nenhuma indicação de que existe transferência de carga entre as impurezas, uma vez que a carga total nas esferas das impurezas não se modifica quando comparamos os valores obtidos pelos nossos cálculos para os defeitos isolados e para o complexo (Tabelas 3.2, 3.4, 4.3).

Os níveis $10a_1$ e 11e, localizados na banda proibida do espectro de defeito complexo, são originados pelo desdobramento do nível $4t_2$ do aglomerado $(16\ Ge + Cu_s)^0$ que é de 0,33 eV enquanto que o orbital $9a_1$ é o proprio nível $4a_1$ do aglomerado $(26\ Ge + Li_i)^0$. Para descrever em detalhe a configuração dos níveis de energia da banda

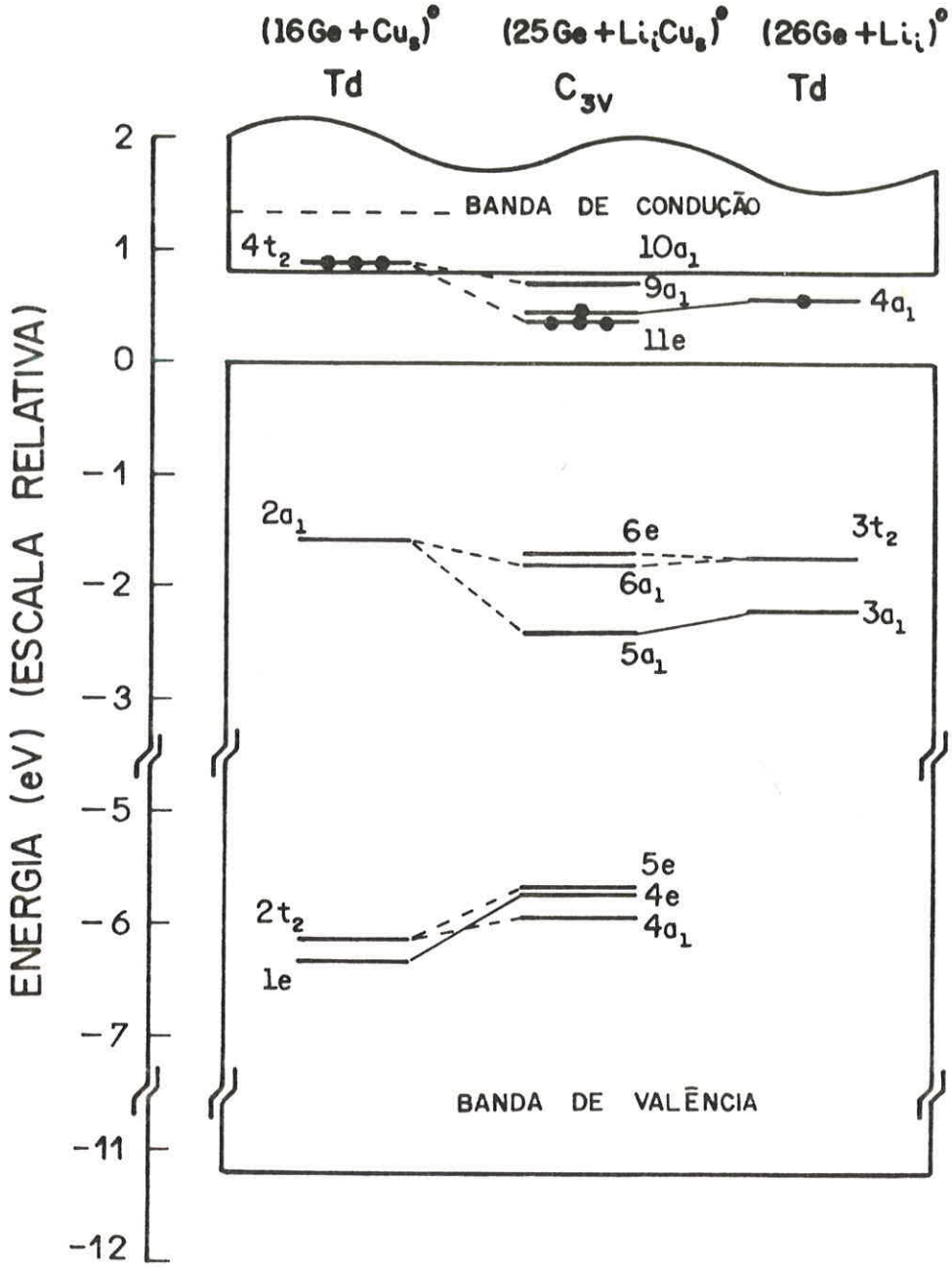

Figura 4.7 - *Representação esquemática da formação dos orbitais do aglomerado* $(25\ Ge + Li_i\ Cu_s)^0$ *a partir dos níveis associados às impurezas isoladas dos aglomerados* $(16\ Ge + Cu_s)^0$ *e* $(26\ Ge + Li_i)^0$.

proibida, efetuamos cálculos da estrutura eletrônica onde foram considerados efeitos de polarização de spin.

Na Figura 4.8 apresentamos o espectro de energias do aglomerado $(25\ Ge + Li_i\ Cu_s)^0$ com polarização de spin onde são mostrados somente os níveis relevantes ao nosso modelo. Na Tabela 4.4 relacionamos as energias destes orbitais e suas distribuições de carga normalizadas a um elétron nas regiões I e II do aglomerado.

Analisando o espectro mostrado na Figura 4.8, vemos que a ocupação dos níveis de defeito na banda proibida é tal que o centro apresenta um spin efetivo total S = 1. Os orbitais 11e, $9a_1$ e $10a_1$ apresentam desdobramentos de *exchange* de 0,15; 0,30 e 0,71 eV, respectivamente. Podemos observar ainda que o desdobramento de *exchange* dos orbitais 11e e $10a_1$, provenientes do nível $4t_2$ da impureza de Cobre substitucional, favorecem uma configuração de baixo spin, como podemos ver na Figura 4.9, onde a banda proibida é mostrada em uma escala maior. Notamos também que os níveis $11e_\uparrow$ e $9a_{1\uparrow}$ ocupados com dois e um elétrons, respectivamente, são degenerados e localizam-se a E_v + 0,31 eV e que o nível $11e_\downarrow$ apresenta ocupação um, indicando um caráter aceitador para o centro.

Acreditamos que o ordenamento obtido para os níveis da banda proibida tem influência direta no comportamento que apresentam os níveis 6e, $6a_1$ e $5a_1$ da banda de valência, provenientes da interação entre as impurezas. Podemos ainda comparar estes resultados com os obtidos para o par Cu_i-Cu_s (Figura 4.3) que apresenta spin efetivo S = 2. Neste caso não há a presença de um orbital p do Cu_i no espectro,

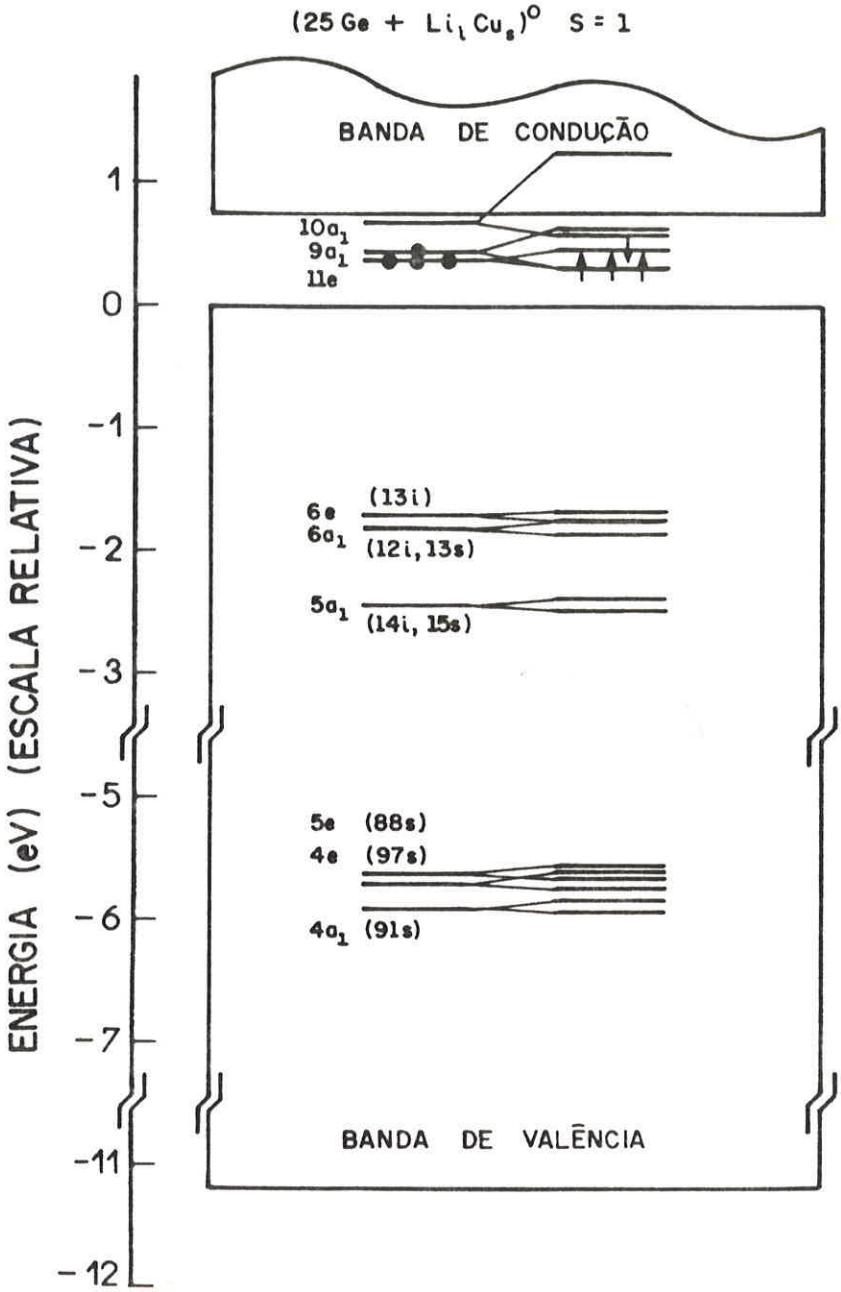

Figura 4.8 - *Espectro de energia do aglomerado* $(25\ Ge + Li_i\ Cu_s)^0$ *com polarização de spin, mostrando os níveis associados às impurezas intersticial (i) e substitucional (s).*

Tabela 4.4 - *Energia e distribuições de carga normalizadas dos orbitais do aglomerado* $(25\ Ge + Li_i Cu_s)^0$ *com polarização de spin.*

Orbital (ocupação)	Energia (eV)	Li_i tipo 2	Cu_s tipo 3	3Ge tipo 4	3Ge tipo 5	3Ge tipo 6	1Ge tipo 7	3Ge tipo 8	6Ge tipo 9	3Ge tipo 10	3Ge tipo 11	Região II
$10a_1$ $(0^{\downarrow})$	+ 1,31	0,10	0,05	0,01	0,02	0,00	0,28	0,12	0,19	0,00	0,00	0,21
$10a_1$ $(0^{\uparrow})$	+ 0,60	0,03	0,02	0,03	0,05	0,03	0,16	0,00	0,17	0,18	0,11	0,21
$9a_1$ $(0^{\downarrow})$	+ 0,61	0,02	0,01	0,03	0,03	0,04	0,02	0,03	0,14	0,27	0,21	0,19
$9a_1$ $(1^{\uparrow})$	+ 0,31	0,02	0,04	0,02	0,01	0,02	0,43	0,05	0,02	0,08	0,10	0,20
$11e$ $(1^{\downarrow})$	+ 0,46	0,00	0,05	0,06	0,23	0,01	0,00	0,07	0,36	0,00	0,00	0,20
$11e$ $(2^{\uparrow})$	+ 0,31	0,00	0,05	0,06	0,23	0,01	0,00	0,07	0,36	0,00	0,00	0,20
$6e$ $(2^{\downarrow})$	- 1,69	0,13	0,00	0,26	0,06	0,11	0,00	0,11	0,03	0,02	0,05	0,23
$6e$ $(2^{\uparrow})$	- 1,75	0,13	0,00	0,26	0,06	0,11	0,00	0,11	0,03	0,02	0,05	0,23
$6a_1$ $(1^{\downarrow})$	- 2,91	0,12	0,14	0,14	0,12	0,07	0,01	0,08	0,05	0,03	0,01	0,23
$6a_1$ $(1^{\uparrow})$	- 2,92	0,12	0,13	0,17	0,10	0,15	0,01	0,09	0,04	0,03	0,01	0,23
$5a_1$ $(1^{\downarrow})$	- 2,95	0,15	0,13	0,16	0,15	0,06	0,00	0,05	0,04	0,01	0,01	0,25
$5a_1$ $(1^{\uparrow})$	- 2,96	0,14	0,15	0,13	0,17	0,05	0,01	0,42	0,05	0,01	0,01	0,25
$5e$ $(2^{\downarrow})$	- 5,58	0,00	0,90	0,01	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03
$5e$ $(2^{\uparrow})$	- 5,67	0,00	0,90	0,01	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03
$4e$ $(2^{\downarrow})$	- 5,62	0,00	0,97	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
$4e$ $(2^{\uparrow})$	- 5,71	0,00	0,97	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
$4a_1$ $(1^{\downarrow})$	- 5,83	0,02	0,92	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03
$4a_1$ $(1^{\uparrow})$	- 5,93	0,02	0,91	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03

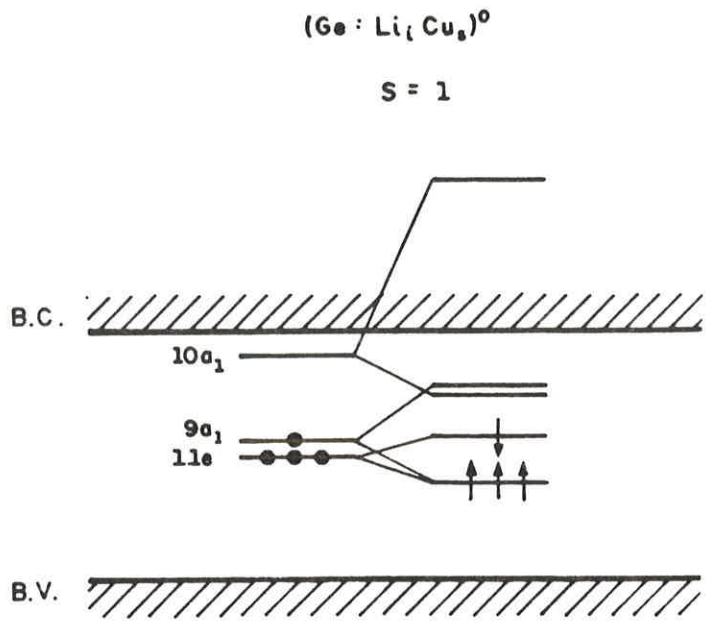

Figura 4.9 - *Níveis associados ao aglomerado* $(25\ Ge + Li_i\ Cu_s)^0$ *localizados na banda proibida, com polarização de spin.*

indicando que não existe uma hibridização **sp** como no caso do par Li_i-Cu_s. O desdobramento de *exchange* dos orbitais 13**e** e 11$\mathbf{a}_1$, no par Cu_i-Cu_s, provenientes do nível 4$\mathbf{t}_2$ do Cu_s, continuam a obedecer um ordenamento que favorece a configuração de alto spin para o par, como o era para a impureza substitucional isolada de Cobre.

Resumindo, o defeito complexo de Lítio intersticial - Cobre substitucional em Germânio apresenta uma configuração eletrônica na qual o spin efetivo total do centro é S = 1 e o momento angular efetivo L é diferente de zero. O estado global do centro é um orbital dupleto ^3E. Os níveis de defeito são delocalizados e o nível mais alto ocupado, o qual

está relacionado com as transições pertinentes, é do tipo vacância. Mais uma vez, dadas as características dos níveis associados ao par de impurezas Li_i-Cu_s, não acreditamos que ocorram distorções e portanto o centro é estável nesta configuração estrutural, mesmo apresentando um estado fundamental degenerado.

Obtivemos as energias doadora (0/+) e aceitadora (-/0) associadas ao par utilizando o mesmo esquema descrito na seção anterior. Os valores encontrados indicam uma ação aceitadora do centro uma vez que a energia de transição (-/0) foi encontrada à E_v + 0,10 eV e a doadora encontra-se na banda de valência.

Resultados experimentais obtidos pela técnica de DLTS[65] assinalam uma ação aceitadora (-/0) à E_v + 0,02 eV, rotulada por $(CuLi)^-$, e uma ação dupla aceitadora (-2/-) à E_v + 0,18 eV rotulada por $(CuLi)^{2-}$. Os autores estimaram ser da ordem de 0,3 eV a mudança na energia de ligação do par, em função desta mesma quantidade para a impureza substitucional isolada. Interpretando seus resultados através do modelo iônico, eles concluem que o complexo se forma ao longo da direção [100], tendo portanto uma simetria ortorrômbica (grupo pontual C_{2v}), e sendo formado pelas impurezas localizadas como segundas vizinhas na rede.

Nossos cálculos foram efetuados para o par na simetria C_{3v}, ao longo da direção [111], uma vez que a estimativa feita pelos autores não é conclusiva. Nossos resultados mostram que se o par visto fosse na simetria C_{3v}, portanto impurezas localizadas na rede como primeiras vizinhas, a ação aceitadora do par seria bem descrita. Pelo fato de os

orbitais do defeito apresentarem o nível $10a_{1\uparrow}$ desocupado muito próximo do orbital $11e_{\downarrow}$, ocupado com um elétron (Figura 4.9), nossos resultados indicam a possibilidade de uma ação dupla aceitadora, concordando muito bem com os dados experimentais. Investigações neste sentido estão sendo levados em consideração.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

Apresentamos os resultados das estruturas eletrônicas dos dois aglomerados representativos do cristal perfeito de Germânio, mostrando que eles dão uma boa descrição do material sendo, portanto, apropriados para o estudo de defeitos profundos.

As impurezas simples estudadas foram: Cobre substitucional ($Ge:Cu_s$), Cobre intersticial ($Ge:Cu_i$) e Lítio intersticial ($Ge:Li_i$).

Os complexos estudados foram: par de impurezas de Cobre substitucional - Cobre insterticial ($Ge: Cu_s Cu_i$) e Cobre substitucional - Lítio intersticial ($Ge: Cu_s Li_i$).

Foram introduzidos, nos cálculos, efeitos de polarização de spin e de relaxação eletrônica. Expomos, a seguir, as conclusões derivadas do estudo de cada um dos centros:

1. - Impureza Substitucional de Cobre

Dos resultados da estrutura eletrônica da impureza substitucional de Cobre em Germânio podemos dizer que os níveis derivados do orbital **3d** da impureza interagem pouco com a rede e que o orbital atômico **4s** interage com um nível a_1 da vacância indicando uma fraca ligação do Cobre com a rede. O resultado mais importante que podemos

extrair dos nossos cálculos é que o nível de defeito profundo é do tipo vacância e é ele que desempenha papel relevante na descrição das propriedades ópticas, elétricas e magnéticas do centro.

Dos estudos dos vários estados de carga possíveis e das energias de transição eletrônicas, inferimos que o centro apresenta ação aceitadora tripla, como verificado experimentalmente, corroborando nossas conclusões que a impureza de Cobre em Germânio não deve apresentar distorções estruturais, assinalamos os seguintes estados globais para os vários estados de carga estudados:

$$(Ge{:}Cu_s)^0 \longrightarrow {}^4A_2;\ (Ge{:}Cu_s)^- \longrightarrow {}^3T_1;\ (Ge{:}Cu_s)^{2-} \longrightarrow {}^2T_2;\ (Ge{:}Cu_s)^{3-} \longrightarrow {}^1A_1$$

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
1945
e.1
INSTITUTO DE FÍSICA

2. - Impureza Intersticial de Cobre

Os estados eletrônicos da impureza intersticial tetraédrica de Cobre em Germânio mostram que os orbitais **3d** do Cobre permanecem praticamente atômicos e que a pequena interação da impureza com a rede é via orbital **4s**. O nível de defeito deste centro é caracterizado como sendo um orbital do fundo da banda de condução que é deslocado para a banda proibida devido à interação dos orbitais **s** do Cobre e **sp** do Germânio, indicando uma ação doadora, consistente com dados experimentais sobre o mecanismo de difusão de Cobre e Germânio e com a existência de um nível doador associado à este centro. Além disso, os estados globais ${}^2A_1$ e ${}^1A_1$ obtidos para os sistemas $(Ge{:}Cu_i)^0$ e $(Ge{:}Cu_i)^+$, respectivamente,

mostram que a impureza intersticial de Cobre é estável na configuração estrutural analisada.

3. - Impureza Intersticial de Lítio

Nossos resultados da estrutura eletrônica mostram bem a impureza intersticial tetraédrica de Lítio, interage com a rede de Germânio através de um hibridização **sp** de seus orbitais de valéncia. O orbital de defeito é uma perturbação do fundo da banda de condução e apresenta um carácter doador. Nossos resultados estão consistentes com dados experimentais de difusão.

4. - Par de Impurezas de Cobre Substitucional - Cobre Intersticial

Baseados nos resultados obtidos para a estrutura eletrônica do par de Cobre substitucional - Cobre intersticial em Germânio, propomos um modelo microscópico que explica muito bem as medidas de DLTS as quais são atribuídas ao complexo ($Ge:Cu_iCu_s$). Ele mostra as similaridades existentes entre este centro e a impureza isolada de Cobre substitucional. O modelo foi construído baseado no fato de que todas as propriedades que possam estar associadas aos níveis de defeito do complexo Cu_s-Cu_i estão diretamente ligadas a orbitais delocalizados e que os níveis derivados dos orbitais **3d** dos átomos de Cobre desempenham

um pequeno papel na determinação destas propriedades.

Os estados globais obtidos para os dois estados de carga estudados foram: $(Ge: Cu_i Cu_s)^0 \longrightarrow {}^5A_1$ e $(Ge:Cu_i Cu_s)^- \longrightarrow {}^4E$. Propomos que, apesar de apresentar um estado degenerado, o sistema em estado de carga negativo não apresente distorções estruturais.

As energias de transição obtidas indicam que o par se comporta como um centro aceitador, corroborando a hipótese feita por estudos experimentais de DLTS. Entretanto, nossos resultados indicam também que o centro não pode ser descrito como uma interação entre duas impurezas ionizadas, como proposto, uma vez que os níveis de defeito são orbitais moleculares que se estendem sobre todo o aglomerado.

5. - Par de Impurezas de Cobre Substitucional - Lítio Intersticial

Nós assumimos que o par de impurezas de Cobre substitucional - Lítio intersticial se forma em simetria trigonal. Baseados nesta hipótese calculamos a estrutura eletrônica do complexo e observamos que os estados de defeitos do par assim formado são delocalizados e que existe uma pequena interação covalente entre as impurezas, e entre elas e os átomos hospedeiros. O orbital **3d** do Cobre permanece praticamente atômico e a interação existente se dá através do orbital **s** do Cobre e de uma hibridização **sp** do Lítio.

Estudos das energias de transição mostram uma ação aceitadora para o centro, compatível com dados de DLTS, apesar destes terem sido

interpretados como estando associados ao par em simetria ortorrômbica.

Esperamos que nossos resultados possibilitem futuras investigações teóricas e experimentais, permitindo um entendimento mais completo deste e de outros centros relacionados com Lítio em Germânio.

Finalizando, podemos ressaltar que o estudo de impurezas pontuais profundas, principalmente as complexas, tem no modelo de aglomerado molecular, utilizado neste trabalho, uma opção bastante animadora e promissora dentro do contexto atual dos métodos de primeiros princípios. Através dos resultados aqui apresentados, notamos que a teoria serve ao propósito de corroborar, predizer e auxiliar na interpretação de resultados experimentais.

REFERÊNCIAS

(1) Hansen, W.L. e Haller, E.E. - Proc. Mat. Res. Symp. Vol. **16**, 1. Editado por: E.E. Haller; H.W. Kramer e W.A. Higginbotham. Elsevier Sci. Publ.,1983.

(2) Kohn, W. e Luttinger, J.M. - Phys. Rev. **98**, 915 (1955).
Kohn, W. - Phys. Rev. **105**, 509 (1957).

(3) Lannoo, M. e Bourgoin, J. - "Point Defects in Semiconductor I", Springer-Verlag, Berlim (1981), pág. 62.

(4) Grobman, W.D.; Eastman, D.E. e Freeouf, J.L. - Phys. Rev. **B12**, 4405 (1975).

(5) Pantelides, S.T. - Rev. Mod. Phys. **50**, 797 (1978).

(6) Koster, G.J. e Slater, J.C. - Phys. Rev. **95**, 1167 (1954).

(7) Callaway, J. e Hughes, A.J.
a) Phys. Rev. **156**, 860 (1967)
b) Phys. Rev. **164**, 1043 (1967)

(8) Jaros, M. e Brand, S. - Phys. Rev. **B14**, 4494 (1976).

(9) Bernholc, J. e Pantelides. S.T. - Phys. Rev. **B18**, 1780 (1978).

(10) Bernholc, J.; Lipari, N.O. e Pantelides, S.T.
a) Phys. Rev. Lett. **41**, 895 (1978)
b) Phys. Rev. **B21**, 3545 (1980).

(11) Bernholc, J.; Lipari, N.O.; Pantelides, S.T. e Scheffler, M. - Phys. Rev. **B26**, 5706 (1982).

(12) Baraff, G.A. e Schlüter, M.

a) Phys. Rev. Lett. **41**, 892 (1978)

b) Phys. Rev. **B19**, 4965 (1979)

c) Phys. Rev. **B30**, 3456 (1984).

(13) Hjalmarson, H.P.; Vogl, P.; Wolford, D.J. e Dow, J.D. - Phys. Rev. Lett. **44**, 810 (1980).

(14) Singh, V.A.; Lindefelt, U. e Zunger, A.

a) Phys. Rev. **B25**, 2781 (1982)

b) Phys. Rev. **B27**, 4909 (1983).

(15) Katayama-Yoshida, H. e Shindo, K.

a) Phys. Rev. Lett. **51**, 207 (1983)

b) J. Phys. Soc. Jpn. **53**, 1114 (1984)

c) J. Electron. Mat. **14a**, 773 (1985).

(16) Katayama-Yoshida, H. e Zunger, A. - Phys. Rev. Lett. **53**, 1156 (1984).

(17) Watkins, G.D. e Messmer, R.P. - "Computational Method of Large Moleculas and Localized States in Solids".

Eds. F. Herman, A.D. McLean e R.K. Nesbet, Plenum Press, New York(1973), pág. 133.

(18) Lee, T.F. e McGill, T.C. - J. Phys. C: Solid St. Phys. **6**, 3438 (1973).

(19) Hoffman, R. - J. Chem. Phys. **39**, 137 (1963)

(20) Louie, S.G.; Schlüter, M.; Chelikowsky, J.R. e Cohen, M.L. - Phys. Rev. **B13**, 1654 (1976).

(21) Lindefelt, U. - J. Phys. C: Solid St. Phys. **11**, 85 (1978).

(22) Bar-Yam, Y. e Joannopoulos, J.D. - Phys. Rev. Lett. **52**, 1129 (1984).

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

(24) Sasaki, T. e Oguchi, T. - Phys. Rev. **B43**, 9362 (1991).

(25) Laasonen, K.; Nieminen, R.M. e Puska, M.J. - Phys. Rev. **B45**, 4122 (1992).

(26) Pople, J.A. e Segal, G.A. - J. Chem. Phys. **44**, 3289 (1966).

(27) Slater, J.C. - J. Chem. Phys. **43**, 5228 (1965).

(28) Johnson. K.H.

(a) J. Chem. Phys. **45**, 3085 (1966)

(b) Int. J. Quant. Chem. **S1**, 361 (1967)

(c) Ann. Rev. Phys. Chem. **26**, 39 (1975)

(29) Smith Jr., F.C. e Johnson, K.H. - Phys. Rev. Lett. **22**, 1168 (1969).

(30) Korringa, J. - Physica **13**, 392 (1947)

Kohn, W. e Rostoker, N. - Phys. Rev. **94**, 1111 (1954).

(31) Born, M. e Oppenheimer, J.R. - Ann. Physik **84**, 457 (1927).

(32) Slater, J.C. - "Quantum Theory of Molecules and Solids", vol. 4, McGraw-Hill, New York (1974) pág. 56 e 293.

(33) Cartling, B.; Ross, B. e Wahlgren, U. - Chem. Phys. Lett. **21**, 380 (1973).

(34) Watkins, G.D. e Messmer, R.P. - Phys. Rev. Lett. **32**, 1244 (1974).

(35) Cartling, B.

(a) J. Phys. C8, 3171 (1975)

(b) J. Phys. C8, 3183 (1975)

(36) Hemstreet, L.A. e Dimmock, J.O. - Solid State Comm. **31**, 461 (1979).

(37) Hemstreet, L.A.

a) Phys. Rev. **B12**, 1212 (1975)

b) Phys. Rev. **B15**, 834 (1977)

c) Phys. Rev. **B22**, 4590 (1980)

d) Physica **116B**, 116 (1983)

(38) De Leo, G.G.; Watkins, G.D. e Fowler, W.B.

a) Phys. Rev. **B23**, 1851 (1981)

b) Phys. Rev. **B25**, 4962 (1982)

c) Phys. Rev. **B25**, 4972 (1982).

(39) De Leo, G.G.; Fowler, W.B. e Watkins, G.D.

a) Phys. Rev. **B29**, 1819 (1984)

b) Phys. Rev. **B29**, 3193 (1984).

(40) Fazzio, A.; Leite, J.R. e De Siqueira, M.L.

a) J. Phys. **C12**, 513 (1979)

b) J. Phys. **C12**, 3469 (1979).

(41) Fazzio, A, e Leite, J.R. - Phys. Rev. **B21**, 4710 (1980).

(42) Fazzio, A.; Leite, J.R. e Caldas, M.J. - Physica **116B**, 90 (1983).

(43) Gomes, V.M.S.; Assali, L.V.C.; Leite, J.R.; Caldas, M.J. e Fazzio, A. - Solid State Comm. **49**, 537 (1984).

(44) Alves, J.L.A. e Leite, J.R. - Phys. Rev. **B30**, 7284 (1984)

(45) Bunin, M.A.; Matveev, Yu. A.; Petrov, N.A. e Sukhetskii, Yu. V. - Sov. Phys. Semicond. **17**, 1291 (1983).

(46) Assali, L.V.C.; Leite, J.R. e Fazzio, A. - Phys. Rev. B32, 8085 (1985).

(47) Scolfaro, L.M.R.; Pintanel, R.; Gomes, V.M.S.; Leite, J.R. e Chaves, A.S. - Phys. Rev. **B34**, 7135 (1986).

(48) Assali, L.V.C. e Leite, J.R.

a) Mater. Sci. Forum. **10-12**, 55 (1986)

b) Phys. Rev. Lett. **55**, 980 (1985)

c) Phys. Rev. Lett. **56**, 403 (1986).

(49) Leite, J.R.; Assali, L.V.C.; Lino, A.T. - Mater. Sci. Forum **83-87**, 221 (1992).

(50) Moore, E.P. e Carlson, C.M. - Solid. State Comm. **4**, 47 (1965).

(51) Alves, H.W.L.; Borges, A.N.; Alves, J.L.A.; Leite, J.R. e Del Pino Jr, A. - Solid State Comm. **51**, 939 (1984).

(52) Watson, R.E. - Phys. Rev. **111**, 1108 (1958).

(53) Messmer, R.P. e Watkins, G.D. - Phys. Rev. **B7**, 2568 (1973).

(54) Schwartz, K. - Phys. Rev. **B5**, 2466 (1972).

(55) Herman, F. e Skillman, S. - "Atomic Estructure Calculations", Prentice Hall, New Jersey (1963).

(56) Löwdin, P.O. - Advan. Phys. **5**, 96 (1956).

(57) Weber, J. e Bill, H. - Chem. Phys. Lett. **52**, 562 (1977).

Oliveira, L.E.; Mafeo, B.; Brandi, H.S. e De Siqueira, M.L. - Phys. Rev. **B18**, 1977 (1978).

(58) Alves, H.W.L. - "Níveis Profundos de Defeitos e Impurezas em Diamante e Germânio". Tese de Doutoramento (I.F.-USP) 1988, págs. 72-83 e 190-194.

(59) Singh, H.P. - Acta Crystallogr. **24a**, 816 (1968).

(60) Sturge, M.D. - "The Jahn-Teller Effect in Solids", Solid State Physics **20**, 91 (1967).

(61) Woodbury, H.H. e Tyler, W.W. - Phys. Rev. **105**, 84 (1957).

(62) Dunlap Jr, W.C. - Phys. Rev. **96**, 40 (1954).

(63) Pearton, S.J.; Haller, E.E. e Kahn, J.M. - J. Phys. C**17**, 2375 (1984).

(64) Kotina, I.M.; Kurytov, V.V.; Novikov, S.R. e Pirozhkova, T.I. - Sov. Phys. Semicond. **21**, 635 (1987).

(65) Kotina. I.M.; Kurytov, V.V.; Novikov, S.R. e Prokof'eva, T.I. - Sov. Phys. Semicond. **22**, 1366 (1988).

(66) Kamiura, Y. e Hashimoto, F. - Jpn. J. Appl. Phys. **28**, 763 (1989).

(67) Fuller, C.S. e Severiens, J.C. - Phys. Rev. **96**, 21 (1954).

(68) Hall, R.N. e Racette, J.H. - J. Appl. Phys. **35**, 379 (1964).

(69) Kamiura, Y. e Hashimoto, F. - Mater. Sci. Forum **38-41**, 537 (1989).

(70) Aggarwal, R.L.; Fisher, P.; Mourzine, V. e Ramdas, A.K. - Phys. Rev. **138**, A882 (1965).

(71) Seccombe, S.D. e Korn, D.M. - Solid State Commun. **11**, 1539 (1972).

(72) Darken, L.S. Phys. Rev. B**27**, 6564 (1983).

(73) Haller, E.E.; Hansen, W.L. e Goulding, F.S. - Adv. Phys. **30**, 93 (1981).

(74) Haller, E.E. - Festkörperprobleme (Advances in Solid State Physics) **26**, 203 (1986).

(75) Jones, R.L e Fisher, P. - J. Phys. Chem. Solids **26**, 1125 (1965).

(76) Reuszer, J.H. e Fisher, P. - Phys. Rev. **135**, A1125 (1964).

(77) Ludwig, G.H. e Woodbury, H.H. - "Solid State Physics", vol. 13, Academic, New York(1962), págs. 223-304