

N.T. 717

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

SBI-IFUSP



305M810T0717

EXCITAÇÕES E IONIZAÇÕES DE METAIS
DE TRANSIÇÃO EM SEMICONDUTORES

ADALBERTO FAZZIO

TESE APRESENTADA AO INSTITUTO
DE FÍSICA DA UNIVERSIDADE DE
SÃO PAULO, PARA OBTENÇÃO DO
TÍTULO DE LIVRE-DOCENTE.

SÃO PAULO

1985



Agradeço aos Professores ALEX ZUNGER
e MARÍLIA JUNQUEIRA CALDAS que parti-
ciparam diretamente deste trabalho.

Í N D I C E

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
INTRODUÇÃO	1
PARTE I, <u>METAIS DE TRANSIÇÃO EM SEMICONDUTORES DOS TIPOS III-V E II-VI</u>	
I-1. Introdução	3
I-2. Teoria de Um-Elétron para Impurezas	10
I-3. Metodologia: Inclusão dos Efeitos de Multipletos	16
I-4. Separabilidade dos Efeitos de Um-Elétron dos de Muitos -Elétrons	22
I-5. Comportamento de λ_e , λ_t e Δ_{eff}	27
I-6. Correções de Multipletos	32
a) Introdução	32
b) Excitações d-d*	35
c) Energias de Ionização: Doador e Aceitador	39
d) Sobre o Potencial de Mott-Hubbard	45
e) É Possível MT com $U < 0$?	47
f) Sobre a Estabilização do Campo Cristalino	50
g) Luminescência de Cr em GaAs	53
I-7. Comparação entre "Campo Médio Ideal" e "Campo Médio Real"	59
PARTE II: <u>ESTRUTURA ELETRÔNICA DE Cu, Ag E Au EM SILÍCIO</u>	
II-1. Introdução	63
II-2. O Método - "Quasi-Band Crystal-Field"	66
a) Geral	66
b) Derivação das Equações Operacionais	69
II-3. Discussão e Resultados	72
a) Ressonâncias na Faixa de Valência	72

b) Orbital na Faixa Proibida	76
c) Níveis de Energia	80
d) Au Intersticial em Silício	83
CONCLUSÕES	86
APÊNDICE I-A	87
APÊNDICE I-B	89
REFERÊNCIAS	95

RESUMO

Este trabalho trata do comportamento de metais de transição quando impurezas em semicondutores tetraédricos, com objetivo principal de obter uma visão crítica dos fenômenos envolvidos e da aplicabilidade a esse estudo dos métodos teóricos contemporâneos.

A primeira parte é dedicada ao estudo sistemático de metais da série 3d (V ao Ni) em semicondutores II-VI (ZnS, ZnSe) e III-V (InP, GaP, GaAs); esse estudo mostra a necessidade, para uma boa descrição dos processos de excitação e ionização desses sistemas, da inclusão de efeitos de muitos elétrons. A separabilidade de efeitos de um-elétron (campo-médio) e muitos elétrons torna-se possível com o uso de um novo método de separação de multipletos que focaliza apenas os orbitais (e^{CFR} e t_2^{DBH}) envolvidos nas excitações/ionizações e que leva em conta explicitamente as aproximações da teoria de campo médio. Apresento ainda aplicações ao estudo de potenciais de Mott-Hubbard, fotoluminescência em GaAs:Cr e energias de estabilização de campo cristalino.

A segunda parte cobre o estudo de impurezas de metais do grupo IB (Cu, Ag e Au) em Si, dentro da aproximação do campo médio através de um método *ab initio* de funções de Green (QBCF). Entre os resultados importantes que transparecem desse estudo, podemos incluir a relativa desimportância de efeitos de muitos corpos frente a efeitos de distorção JT, a conclusão de que a impureza substitucional isolada de Au pode por si só gerar o caráter anfoterico do centro de Au em Si, e a proposta de um mecanismo que explica a não observação desse centro por técnicas de RPE; finalmente, a descrição do comportamento da impureza intersticial de Au em Si.

ABSTRACT

This work focuses on the behavior of transition metal impurities in tetrahedral semiconductors, with emphasis at obtaining insight on the physical phenomena involved and on the applicability of state-of-the-art theoretical methods designed for this study.

The first part is devoted to the systematic study of 3d-series impurities (V to Ni) in II-VI (ZnS, ZnSe) and III-V (InP, GaP, GaAs) hosts; this study reveals that many-electron effects must necessarily be included if a good description of excitation and ionization processes is wanted. The separation of one- and many-electron effects is obtained through the use of a new multiplet method which singles out the orbitals (e_{CFR} and t_2^{DBH}) involved in the excitation/ionization processes, and takes explicit account of the approximations inherent to mean-field theory. I further present specific applications to the study of Mott-Hubbard potentials, photoluminescence in GaAs:Cr and crystal field stabilization energies.

The second part of this work covers the study of group IB impurities (Cu, Ag, Au) in Si, within the mean-field approximation through an "*ab initio*" Green's function method (QBCF). Among other results, emerges from this study that many-electron effects should be overridden by Jahn-Teller distortions; that the unrelaxed isolated Au substitutional can, by itself, generate the amphoteric character ascribed to the gold center in Si, and also a suggestion for the mechanism which precludes the center to be seen in EPR; finally the behavior of the interstitial Au impurity is described.

INTRODUÇÃO

Este trabalho consiste de um estudo sistemático de impurezas substitucionais de metais de transição (MT) em semicondutores dos tipos IV, III-V e II-VI. Esses átomos quando presentes em um semicondutor, como impureza substitutional ou intersticial, introduzem na região da faixa proibida estados eletrônicos [1] que se convencionou chamar de níveis profundos [2]. Por este nome pre^tende-se uma distinção de outros tipos de impurezas que produzem estados eletrônicos a alguns meV da faixa de valência ou faixa de condução do cristal, e que podem ser descritos através da teoria da massa efetiva [2,3]. As "impurezas profundas", por outro lado, perturbam fortemente as ligações covalentes do cristal, produzindo estados bem localizados que não podem ser descritos a partir de poucos estados de Bloch.

Como é amplamente divulgado as impurezas rasas em semicondutores (exemplo Si:P - tipo n e Si:B - tipo p) formam hoje uma área especial da Física de semicondutores, da qual se originou toda a indústria de transistores [4] que, do ponto de vista tecnológico, ocasionou uma das grandes revoluções na área de ciência aplicada.

E as impurezas profundas, que papel desempenham num semicondutor? A grande razão de se estudar impurezas profundas em semicondutores é entender, do ponto de vista de ciência básica, o que realmente os elétrons estão fazendo, pois estes estados localizados funcionam como armadilhas de portadores de cargas. Uma pequena concentração de MT em um semicondutor pode danificar completamente um dispositivo eletrônico. Poderíamos dizer que, em geral, gostaríamos de ter sempre um semicondutor livre de impurezas que introduzissem níveis profundos. A par dessa intenção existem conhecidas aplicações tecnológicas para semicondutores dopados com impurezas profundas, tais como a produção de semicondutores semiisolantes (InP:Fe, GaAs:Cr) [5], diodos de emissão de luz (GaP:Zn~O) [6], detectores no infravermelho II-VI:MT, etc.

Dividiremos este trabalho em duas partes: Parte I, estu

daremos o metal de transição como impureza quando variamos a coluna a que pertence na tabela periódica, particularmente sistemas que apresentam a configuração $3d^n$ onde $n = 2, 3, \dots 8$ (Titânio ao Níquel). Sabemos que a mudança de coluna implica em mudança nas propriedades químicas do material, já que a configuração eletrônica de valência é diferente. Estudaremos essas impurezas em semicondutores III-V e II-VI, onde foram extensivamente analisadas do ponto de vista experimental [1].

Na segunda parte do trabalho estudaremos metais de transição substitucionais em silício mas agora variando a linha na tabela periódica, isto é, Nd^n onde $N = 3, 4$ e 5 ; esperamos nesse caso que as propriedades químicas não mudem, pois está envolvida a mesma configuração eletrônica nas camadas de valência. Estamos especialmente interessados nos metais Cu, Ag e Au; a razão da escolha desses sistemas ficará clara no decorrer do trabalho.

Na parte I utilizamos um modelo recentemente desenvolvido por Fazzio, Caldas e Zunger [7], com o qual procuramos estudar os efeitos de muitos elétrons nos processos de excitação e ionização dos sistemas de impureza; na parte II aplicamos um método *ab initio* de Funções de Green ("Quasi Band Crystal Field") [8], na aproximação de um-elétron, para o estudo de Cu, Ag e Au em silício.

PARTE I: METAIS DE TRANSIÇÃO EM SEMICONDUTORES DOS TIPOS III-V E II-VI

I-1. INTRODUÇÃO

Nesta parte do trabalho discutiremos as impurezas de metais de transição em semicondutores dos tipos III-V e II-VI. Essas impurezas ocupam preferencialmente o sítio substitucional nesses semicondutores (GaAs, GaP, InP, ZnS, ZnSe, CdTe, ...), substituindo sempre o cation (Ga, In, Zn ou Cd) [9,10].

Antes de discutirmos os efeitos desses átomos de impureza em semicondutores, vamos analisar como o sistema responderia se os MT's interagissem fracamente com o cristal hospedeiro, isto é, supondo que a identidade atômica do MT não fosse afetada pela rede como acontece frequentemente quando esses metais entram como impurezas em materiais iônicos [11].

Na Figura 1 apresentamos resultados atômicos para as energias orbitais do Ni ao V dentro do formalismo de densidade local com polarização de spin (LSD) [12]. Na figura as linhas cheias designam estados de "spin down" e as linhas pontilhadas "spin up", e temos 3 estados de oxidação +4, +3 e +2; o estado +3 equivale a um estado de carga neutro em semicondutores III-V, quando substituindo o cation (ou seja, supondo que três dos elétrons do MT sejam cedidos às ligações). Consequentemente, os estados +2 e +4 equivalem a estados de carga -1 e +1, respectivamente.

Notemos primeiramente que a energia de ligação dos orbitais 3d cresce com o número atômico Z, com um crescimento da ordem de 1.5 a 3.0 eV por número atômico. Como essa taxa de crescimento é da ordem de magnitude da largura da faixa proibida (FP) de um semicondutor, esperaríamos que somente 1 ou 2 metais de transição apresentassem estados na FP. Entretanto, é conhecido experimentalmente que todas as impurezas de metais de transição apresentam estados localizados na faixa proibida [1] desses semicondutores. Um outro fato a ser notado é que a troca no estado de oxida-

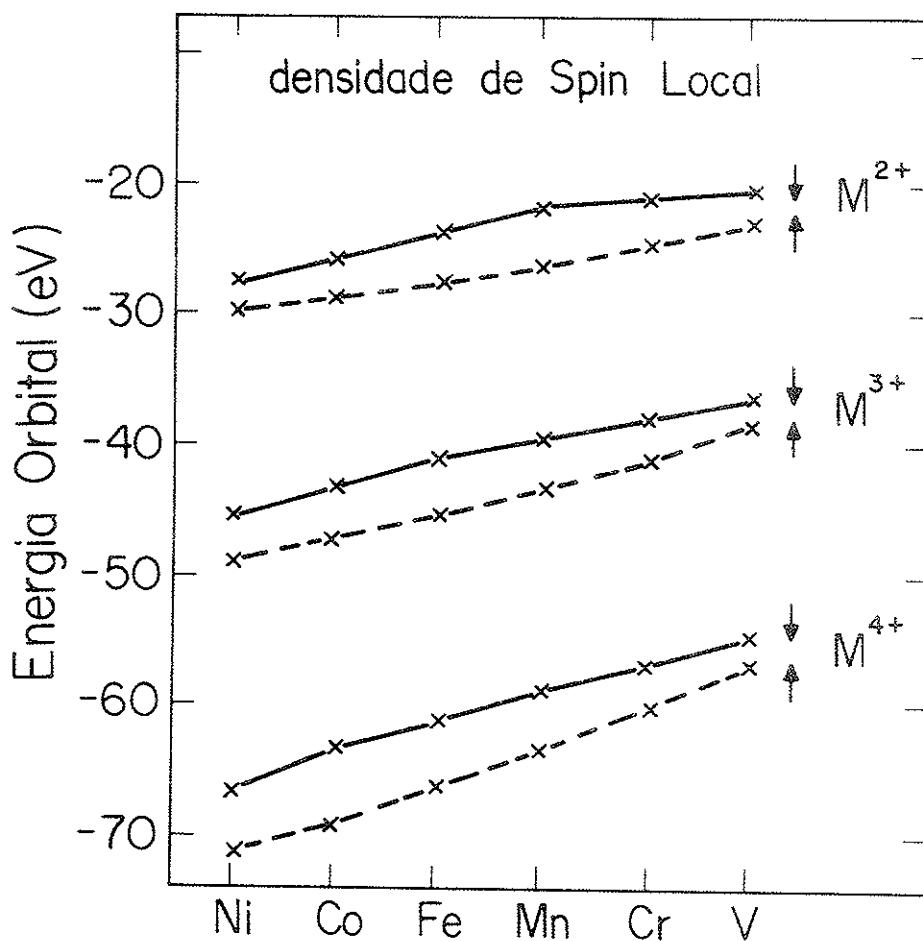


FIGURA I-1 Resultado para energias orbitais de íons livres de metais de transição dentro do enfoque de densidade local. As linhas pontilhadas seguem a energia orbital para spin "up" e a linha cheia para spin "down". M^{+2} , M^{+3} e M^{+4} designam os diferentes estados de oxidação.

cão, por exemplo $+3 \rightarrow +2$, envolve um acréscimo na energia de aproximadamente 15 a 20 eV, logo se um determinado MT existe num estado de carga na FP de um semicondutor, por exemplo $+3$, o estado de oxidação $+2$ estaria seguramente localizado na faixa de condução. Ora, também é conhecido experimentalmente que um dado MT pode aparecer em diferentes estados de carga em um mesmo semicondutor [1], por exemplo Cr já foi observado em 4 diferentes estados de oxidação (Cr^{+4} , Cr^{+3} , Cr^{+2} e Cr^{+1}) em GaAs [13,14], e a grande maioria das impurezas de MT apresentam-se em 2 ou mais estados de carga. Dessas observações poderíamos concluir que os estados orbitais 3d são fortemente delocalizados, ou apenas ressonâncias na faixa de valência não envolvidas nas propriedades eletrônicas do sistema.

Por outro lado, experiências de absorção ótica de metais de transição em semicondutores III-V e II-VI mostram um rico espetro com linhas bem resolvidas, que são familiares do estudo de transições de multipletos envolvendo os orbitais tipo-d [15], isto é, transições intra-d ($d \rightarrow d^*$). E ainda, experiências de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) nesses sistemas mostram que o estado fundamental ocorre para configuração de máximo spin [1]. Embora a repulsão intereletrônica seja reduzida substancialmente comparada com o íon livre, o desdobramento de "exchange" deve permanecer grande para que a regra de Hund seja dominante, fornecendo estado de alto spin.

Assim, os orbitais 3d das impurezas de MT, dentro do exemplo acima, parecem exibir um comportamento dual com respeito à sua localização.

Na Figura 2 temos como exemplo vários espectros de absorção para a impureza de Co^{+2} em diferentes semicondutores coordenados tetraédricamente [11,16-18]. O estado fundamental é 4A_2 e as transições eletrônicas bem resolvidas observadas são ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$, ${}^4T_1(F)$ e ${}^4T_1(P)$. Os cálculos de estrutura eletrônica dentro do modelo de partículas não interagentes (campo médio), predizem a existência de níveis orbitais t_2 localizados na metade inferior da FP ou mesmo dentro da faixa de valência, assumindo a configuração $e^4 t^3$ para o estado fundamental; as excitações nesse modelo

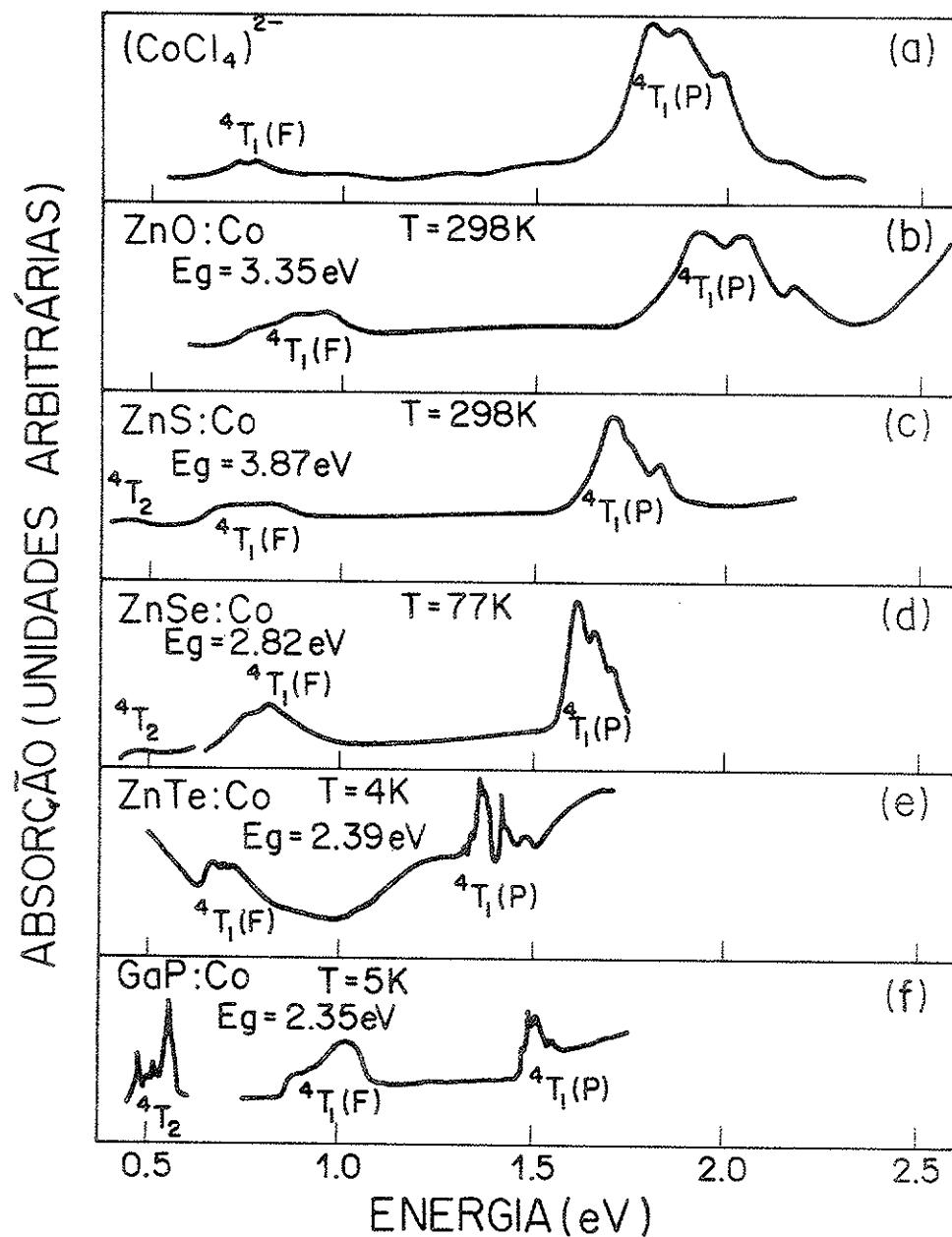


FIGURA I-2 Espectro de absorção ótica da impureza Co^{2+} em materiais coordenados tetraédricamente.

devem ser descritas por $e_t^4 \rightarrow e_t^3 e_t^4$, ou $e_t^4 \rightarrow e_t^2 e_t^5$. Observe que na aproximação de campo médio (CM) não é possível diferenciar a transição ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ da transição ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(F)$ já que ambos os estados finais envolvem a mesma configuração predominante $e_t^3 e_t^4$. Essa limitação da aproximação de CM ocorre, obviamente, para outras impurezas. Na Tabela I-1 fornecemos dados experimentais de absorção ótica [16-50] de transições intra-d nos semicondutores ZnS, ZnSe, GaP, GaAs e InP (as simetrias colocadas entre parenteses foram as determinadas neste trabalho como discutiremos no capítulo I-6).

Uma discordância entre teoria e experiência também aparece no cálculo das energias de ionização. Cálculos autoconsistentes e de primeiros princípios no modelo de um-elétron [12,51,52] mostram sempre um comportamento monotônico para os orbitais e_t^2 com o número atômico Z da impureza, e aparecem entretanto situações onde não se explica o comportamento detetado experimentalmente. Nos semicondutores III-V, por exemplo, os estados aceitadores detetados para essas impurezas não mostram um comportamento monotônico, ao contrário apresentam um mínimo para Mn e um máximo para Fe. O mesmo ocorre para estados doadores em semicondutores II-VI. E por fim, em teoria de CM frequentemente o estado fundamental predito para as impurezas Cr, Mn e Fe (mesmo incluindo a polarização de spin) é de baixo spin, em contradição com resultados experimentais de RPE que indicam sempre uma configuração de alto spin, para todas as impurezas de MT no estado de oxidação +2, em semicondutores III-V e II-VI. Na Tabela I-2 fornecemos uma compilação [13,14,18-20,22,27,29,40b,53-69] das energias de ionização detetadas experimentalmente para doadores e aceitadores nos semicondutores ZnS, ZnSe, GaAs, InP e GaP, provocados por impurezas de MT.

Admite-se que toda discrepância entre a teoria e a experiência vem do fato de que quando tratamos de orbitais 3d semi-preenchidos as interações elétron-elétron são importantes, assim os efeitos de multipletos devem ser considerados! Se \hat{H}_o é a parte de um elétron da Hamiltoniana, isto é, a interação do elétron

TABELA I-1 Energias de transições intrinsecas entre metais de transição 3d em semicondutores II-VI (ZnS, ZnSe) e III-V (GaP, InP, GaAs), utilizadas para ajuste do espectro de multipletos teórico. Todas as transições se referem ao metal no estado de oxidação +2 (com exceção do V em III-V, estado de oxidação +3). A simetria dos estados envolvidos em cada transição foi determinada neste trabalho. Todos os dados em eV.

IMPUREZA	ESTADO FUNDAMENTAL	t_i	v	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
ZnS	$3A_2$	$4T_1$	$5T_2$	$6A_1$	$5E$	$4A_2$	$3T_1$	
HOSPEDEIRO								
ZnS		0.533 ^a ($4T_2$) 1.141 ^a ($4A_2$) 1.389 ^a ($4T_1$)	0.645 ^b ($5E$) 1.364 ^b ($3T_2$) 1.748 ^b ($3T_1$)	2.338 ^c ($4T_1$) 2.529 ^c ($4T_2$) 2.666 ^c ($4E$)	0.442 ^d , ^e ($5T_2$) 2.073 ^d , ^e ($3A_2$) 2.138 ^d , ^e ($3A_1$)	0.459 ^f ($4T_2$) 0.769 ^f ($4T_1$) 1.761 ^f , ^g ($4T_1$)	0.543 ^h ($3T_2$) 1.130 ^h ($3A_2$) 1.536 ^h ($3T_1$)	
ZnSe		0.738 ⁱ ($3T_1$) 1.223 ⁱ ($3T_1$)	0.500 ^a ($4T_2$) 1.085 ^a ($4A_2$) 1.240 ^a ($4T_1$)	0.685 ^j ($5E$) 1.606 ^j ($3T_2$) 1.853 ^j ($3T_1$)	2.309 ^k ($4T_1$) 2.467 ^k ($4T_2$) 2.666 ^k ($4E$)	0.365 ^l ($5T_2$) 1.26 ^m ($3T_1$)	0.434 ^f , ¹ ($4T_2$) 0.781 ^f , ¹ ($4T_1$) 1.674 ^f , ¹ ($4T_1$)	0.502 ⁱ ($3T_2$) 1.109 ⁱ ($3A_2$) 1.464 ⁱ ($3T_1$)
ESTADO FUNDAMENTAL	$3A_2$	$3A_2$ *	$5T_2$	$6A_1$	$5E$	$4A_2$	$3T_1$	
Gap								
InP								
GaAs								

- a) Ref. [19]
b) Ref. [20]
c) Ref. [21]
d) Ref. [22]
e) Ref. [23]
f) Ref. [16]
- g) Ref. [24]
h) Ref. [25]
i) Ref. [26]
j) Ref. [27]
k) Ref. [28]
l) Ref. [17]
- m) Ref. [29]
n) Ref. [30]
o) Ref. [31]
p) Ref. [32]
q) Ref. [33]
r) Ref. [34]
- s) Ref. [18]
t) Ref. [35]
u) Ref. [36]
v) Ref. [37]
w) Ref. [38]
x) Ref. [39]
- y) Ref. [40]
z) Ref. [42]
aa) Ref. [43]
bb) Ref. [44]
cc) Ref. [45]
dd) Ref. [46]
- ee) Ref. [46]
ff) Ref. [47]
gg) Ref. [48]
hh) Ref. [49]
ii) Ref. [50]
jj) Ref. [51]

TABELA I-2 Níveis de energia introduzidos na faixa proibida de semicondutores II-VI (ZnS, ZnSe) e III-V (GaP, InP, GaAs) por metais de transição da série 3d. Todas as energias são dadas em eV, em relação ao topo da faixa de valência do semicondutor. O tipo de nível envolvido é extraído do trabalho experimental original [(0/+): primeiro doador; (-/0): primeiro aceitador; (=/-): segundo aceitador] e o estado neutro (0) refere-se ao estado de oxidação +2 em semicondutores II-VI e +3 em semicondutores III-V.

Hospedeiro \ Impureza	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	TIPO DE NÍVEL
ZnS	2.11 ^a	1.0 ^b		1.75 ^d		0.75 ^e	(0/+)
		2.78 ^c				2.48 ^f	(-/0)
ZnSe		0.44 ^g		1.25 ^h	0.3 ⁱ	0.16 ^j	(0/+)
		2.26 ^c				1.85 ^f	(-/0)
GaP		0.5±0.1 ^k					(0/+)
		1.12 ^l	0.4 ⁿ	0.85 ^o	0.41 ^q	0.5 ^r	(-/0)
		1.85 ^m		2.25 ^p		1.55 ^s	(=/-)
InP				0.25 ^v			(0/+)
	0.94 ^{t,u}	0.24 ^{t,u}	0.7 ^{t,u}	0.24 ^{t,u}			(-/0)
GaAs		0.45±0.1 ^x					(0/+)
		{ 0.73 ^y 0.81 ^{t,u}	0.1 ^{t,u}	0.46 ^{t,u}	0.16 ^{t,u}	0.22 ^z	(-/0)
		1.56 ^y				{ 1.13 ^z 1.11 ^{aa}	(=/-)

a) Ref. [19]

n) Ref. [61]

b) Ref. [20]

o) Ref. [62]

c) Ref. [53]

p) Ref. [63]

d) Ref. [22]

q) Ref. [64]

e) Ref. [54]

r) Ref. [65]

f) Ref. [55]

s) Ref. [18]

g) Ref. [27]

t) Ref. [66]

h) Estimado da Ref. [29]

u) Ref. [67]

i) Ref. [56]

v) Ref. [92a]

j) Ref. [57]

x) Ref. [13]

k) Ref. [58]

y) Ref. [14]

l) Ref. [59]

z) Ref. [68]

m) Ref. [60]

aa) Ref. [69]

com os caroços atômicos e por $\langle \hat{H}_1 \rangle$ a interação coulombiana média entre elétrons, a teoria de CM num espaço com restrição de spin fornece soluções de $\hat{H}_0 + \langle \hat{H}_1 \rangle$ deixando de fora o que denominamos de correção de multipletos (MC) e que corresponde a $\hat{H}_1 - \langle \hat{H}_1 \rangle$, onde \hat{H}_1 é a interação completa elétron-elétron.

Neste trabalho apresentarei um modelo desenvolvido de forma a incluir esses efeitos dentro de um enfoque perturbativo [7]. Esse modelo permite a separabilidade entre efeitos de multipletos (MC) e efeitos de campo médio (CM). O objetivo é, a partir de cálculos de CM, podermos prever as MC, utilizando informações obtidas também do campo médio; os resultados corrigidos podem então ser comparados a resultados experimentais. Ou, inversamente, podermos a partir de resultados experimentais utilizar o modelo para obter informações relativas ao CM. Dessa forma procuramos clarear a obscurecida comparação entre teoria e experiência nessa área de impurezas de MT em semicondutores.

Primeiramente farei, na próxima seção, uma descrição breve do que se subentende por resultados de CM.

I-2. TEORIA DE UM-ELÉTRON PARA IMPUREZAS

Nesta seção discutirei apenas alguns aspectos de cálculo de energia de excitação e ionização no modelo do elétron independente (CM).

Em cálculos de estrutura eletrônica com orbitais sempre enchedos sempre se assume uma população igual para cada parceiro do orbital. Por exemplo, para um orbital t_2 ocupado com 2 elétrons, a densidade de carga de um corpo é calculada assumindo uma população de 2/6 de elétron em cada parceiro do orbital com degenerescência de ordem 6 (se não tiver vínculo de spin). A densidade de carga resultante se transforma segundo a representação a_1 do grupo em questão, isto é, em toda teoria moderna para o cálculo de estrutura eletrônica de impurezas a simetrização a_1 é comum, e a Hamiltoniana tem a interação intereletrônica $\langle \hat{H}_1 \rangle$.

Uma representação esquemática de níveis orbitais sobre metais de transição em semicondutores é apresentada na Figura I-3, percorrendo do Cu ao V. Esta figura mostra os níveis introduzidos por um MT na estrutura de faixas do semicondutor quando incorporado substitucionalmente na rede cristalina. Este esquema geral de níveis foi obtido por diferentes técnicas de cálculos. O caso de impureza substitucional em silício foi primeiramente apresentado por Hemstreet [70], que utilizou o método do Multiple Scattering-X α (MS-X α) [71]; posteriormente Fazzio e Leite [52] mostraram, também utilizando o MS-X α , que esse comportamento também era representativo para o GaAs. Uma análise mais detalhada desse comportamento foi realizada por Zunger e Lindefelt [51a] e Singh e Zunger [51b] utilizando um método mais sofisticado de funções de Green [8].

O importante a observar é que temos um sistema de 3 orbitais produzidos pela impureza, que decrescem em energia monotonicamente com o número atômico Z. Temos um orbital t_2 ressonante com a faixa de valência, denominado como t_2 ressonante ("crystal field resonant, t_2^{CFR} ") com caráter predominantemente 3d. Um orbital de simetria e que dependendo da impureza pode ser ressonante na faixa de valência ou aparecer na faixa proibida; este orbital tem alto caráter 3d e é denominado e ressonante ("crystal field resonant", e t_2^{CFR}). Finalmente um outro orbital t_2 , denominado t_2 híbrido por conter uma contribuição dos orbitais p do anion hospedeiro ("dangling bond hybrid, t_2^{DBH} "), parceiro antiligante do orbital t_2^{CFR} . No limite de altos números atómicos (Z), por exemplo Cu ou Zn, os orbitais atómicos 3d são bem profundos; t_2^{CFR} aparece no fundo da faixa de valência (Cu) ou mesmo abaixo, "hyperdeep" (Zn), em semicondutores III-V. Consequentemente esses orbitais interagirão fracamente com os orbitais tipo-p do cristal derivados do anion, fornecendo orbitais t_2^{DBH} que tem alto caráter p, posicionando-se justamente a alguns meV acima da faixa de valência. Exemplo típico é GaP:Zn, quando este orbital localiza-se a aproximadamente 0.05 eV do topo da faixa de valência [1]. Esse estado é formado quase que exclusivamente por autofunções do topo da faixa de valência. Quando nos deslocamos na direção de impurezas mais

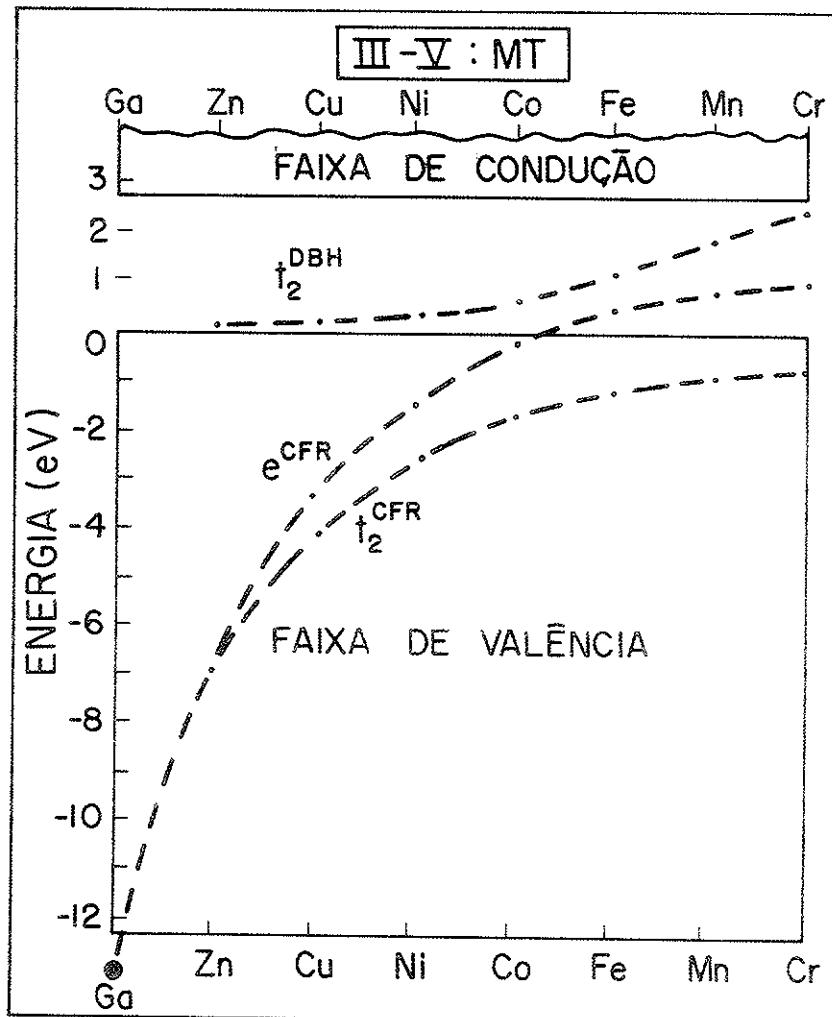
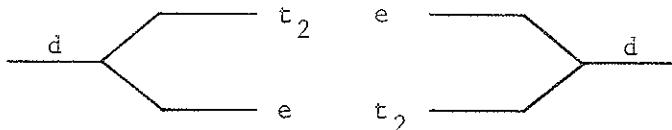


FIGURA I-3 Representação esquemática de níveis orbitais característicos de Metais de Transição quando impurezas substitucionais em semicondutores tetraédricos. A notação CFR sobre os orbitais vem de "crystal field resonant" e DBH "dangling bond hybrids" (ver texto).

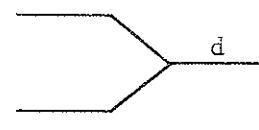
leves, o orbital t_2^{CFR} torna-se próximo aos estados p do anion, levando-os a interagirem mais fortemente, acarretando um orbital t_2^{DBH} altamente localizado na faixa proibida, contendo um alto caráter $3d$.

Podemos então analisar metais de transição em semicondutores em termos de 3 orbitais: t_2^{CFR} , e^{CFR} e t_2^{DBH} . O primeiro (t_2^{CFR}) sempre aparece totalmente ocupado com 6 elétrons e localiza do abaixo do orbital e^{CFR} . Consequentemente o estudo de excitações e ionizações deve envolver os orbitais e^{CFR} e t_2^{DBH} (isto é, para uma configuração $d^{N+1} s^2$ teremos ocupação $e^m t^n$ onde $m+n = N$, para MT substitucional neutro em materiais III-V). É esperado que num campo tetraédrico o desdobramento dos orbitais d coloque o orbital e abaixo do orbital t_2 , pois o orbital e com maior caráter d , interage somente com os segundos vizinhos enquanto o orbital antiligante t_2 interage já com a primeira camada de vizinhos.

TETRAÉDRICO



OCTAÉDRICO



Dentro das limitações das teorias de campo médio é possível calcular energias de excitação e ionização como diferenças de energia total E_T . No primeiro caso, definimos como energia de excitação a diferença de energia entre duas configurações $e^m t^n$ e $e^{m'} t^{n'}$ onde $m+n = m'+n'$:

$$\Delta_{\text{eff}}(m', n'; m, n) = E_T(e^{m'} t^{n'}) - E_T(e^m t^n) \quad (\text{I-1})$$

Também podemos calcular usando teoria de campo médio a energia do primeiro aceitador ("single-acceptor") $H_{\text{MF}}(-/0)$ relativo à faixa de valência, num processo onde uma impureza neutra A° é transformada em uma impureza carregada negativamente A^- pela transferência de um elétron da faixa de valência (FV) ao nível- t_2 ou nível- e (emissão de buraco):

para nível-t

$$H_{MF}^{(t)}(-/0) = E_T(FV^{p-1}t^{n+1}) - E_T(FV^p t^n)$$

para nível-e

(I-2)

$$H_{MF}^{(e)}(-/0) = E_T(FV^{p-1}e^{m+1}) - E_T(FV^p e^m)$$

Podemos também definir expressões para o primeiro doador ("single donor") relativas à faixa de condução $E_{MF}(0/+)$ onde a impureza neutra A^0 é transformada numa impureza positivamente carregada A^+ pela transferência de um elétron do orbital t_2 ou e à faixa de condução (FC) (emissão de elétron)

$$E_{MF}^{(t)}(0/+) = E_T(FC^1 t^{n-1}) - E_T(FC^0 t^n)$$

(I-3)

$$E_{MF}^{(e)}(0/+) = E_T(FC^1 e^{m-1}) - E_T(FC^0 e^m)$$

Claramente podemos definir outra expressão para aceitadores, por exemplo envolvendo elétron da faixa de condução (captura de elétron) e uma outra expressão para doadores, envolvendo transferência para a faixa de valência (captura de buraco). Observe que para transformações no equilíbrio (como por exemplo em experimentos de transporte) as energias totais das expressões (I-1) a (I-3) são calculadas para os sistemas já incluindo relaxações na rede e funções de onda; para situações de não equilíbrio, tais como excitações verticais (absorção ótica, luminescência), as energias são calculadas com as funções de onda orbitais relaxadas, mas mantendo a rede fixa.

A energia de repulsão coulombiana de Mott-Hubbard ($U_{MF}^{(tt)}$ e $U_{MF}^{(ee)}$), que é a energia necessária para ionizar um elétron de um orbital e ou t de um sítio e colocá-lo num mesmo nível num sítio distante, pode ser obtida simplesmente da diferença entre energias de doadores e aceitadores [72]

$$\begin{aligned} U_{MF}^{(tt)} &= E_{MF}^{(t)}(0/+) + H_{MF}^{(t)}(-/0) - E_g \\ U_{MF}^{(ee)} &= E_{MF}^{(e)}(0/+) + H_{MF}^{(e)}(-/0) - E_g \end{aligned} \quad (I-4)$$

onde E_g é a energia da largura da FP ("gap"). Em um cálculo de densidade local é usual usar a aproximação do estado de transição [73], quando as equações (I-2) a (I-4) são transformadas em:

$$H_{MF}^{(t)}(-/0) \approx (\varepsilon_t - \varepsilon_{FV})_{FV}^{P-0.5} t^{n+0.5} \quad (I-2')$$

$$E_{MF}^{(t)}(0/+) \approx (\varepsilon_{FC} - \varepsilon_t)_{FC}^{0.5} t^{n-0.5} \quad (I-3')$$

$$U_{MF}^{(tt)} \approx \varepsilon(t^{n+0.5}) - \varepsilon(t^{n-0.5}) \quad (I-4')$$

sendo ε_t o autovalor orbital para o orbital t_2 . Se relaxações da rede estão ausentes, a teoria de campo médio sempre fornece $U_{MF} > 0$, decorrente do fato que um acréscimo da população eletrônica sempre aumenta a repulsão eletrônica.

Concluindo, dentro da teoria de campo médio, o conjunto das expressões (I-2') a (I-4') fornecem uma maneira direta de calcular ionizações e o potencial de Mott-Hubbard simplesmente utilizando os autovalores dos orbitais e t_2 para ocupação variando de 0.5 e⁻. Também as expressões para duplo-aceitador e duplo-doador são derivadas da mesma maneira sem nenhuma complicação adicional.

Estas expressões se utilizadas para o caso de impurezas de caráter s e p, tais como selênio em GaAs, GaP ou vacâncias em GaP, fornecem resultados quase exatos [74] pois os efeitos de multipletos são desprezíveis, porém, quando estamos tratando de metais de transição, a situação é bem diferente. Como iremos mostrar, tais expressões são então incompletas pois as correções de multipletos não podem ser desprezadas, devido ao número muito grande de estados distintos que é possível criar, em se tratando de estados altamente localizados, a partir de configurações abertas $e^m t^n$.

I-3. METODOLOGIA: INCLUSÃO DOS EFEITOS DE MULTIPLETO

Como discutimos na seção anterior, as expressões para excitação e ionização devem ser corrigidas pela inclusão das correções de multipletos. Isto é, há uma correção $\delta E_{GS}^{\Gamma}(m,n)$ à energia da configuração $e^{m \ t^n}$ diferente para cada estado global Γ dentre a multiplicidade de estados possíveis. Observe que o estado total Γ geralmente é formado por interações de diferentes configurações $e^{m \ t^n}$. Esta correção está associada com a troca de energia devida à parte anisotrópica das repulsões elétron-elétron $\hat{H}_1 - \langle \hat{H}_1 \rangle$. A expressão para a energia do estado fundamental deve agora ser escrita na forma:

$$E_{GS}^{\Gamma} = E_T^{MF}(m,n) + \delta E_{GS}^{\Gamma}(m,n) \quad (I-5)$$

onde E_T^{MF} se obtém via cálculo de CM. A energia de excitação entre os multipletos $|\Gamma\rangle$ e $|\Gamma'\rangle$ é dada por

$$\Delta E(\Gamma \rightarrow \Gamma') = \Delta_{eff}(m',n';m,n) + [\delta E_{GS}^{\Gamma'}(m',n') - \delta E_{GS}^{\Gamma}(m,n)] \quad (I-6)$$

A equação para primeiro-aceitador, (I-2), modifica-se para:

$$\begin{aligned} H^{(\mu)}(-/0) &= H_{MF}^{(\mu)}(-/0) + [\delta E_{GS}^{\Gamma'}(A^-) - \delta E_{GS}^{\Gamma}(A^0)] \\ &\equiv H_{MF}^{(\mu)}(-/0) + \Delta H(-/0) \end{aligned} \quad (I-7)$$

onde $\delta E_{GS}^{\Gamma}(A^0)$ e $\delta E_{GS}^{\Gamma'}(A^-)$ são as correções de multipletos ao estado fundamental de A^0 e A^- respectivamente, e o índice μ denota que o orbital t_2 ou e está envolvido na ionização.

Para o primeiro-doador as equações ficam

$$\begin{aligned} E^{(\mu)}(0/+)&= E_{MF}^{(\mu)}(0/+) + [\delta E_{GS}^{\Gamma''}(A^+) - \delta E_{GS}^{\Gamma}(A^0)] \\ &\equiv E_{MF}^{(\mu)}(0/+) + \Delta E(0/+) \end{aligned} \quad (I-8)$$

e as energias de Mott-Hubbard são recolocadas por

$$\begin{aligned}
 U^{(\mu\mu)} &= U_{MF}^{(\mu\mu)} + \left[\Delta E(0/+) + \Delta H(-/0) \right] \\
 &\equiv U_{MF}^{(\mu\mu)} + \Delta U^{(\mu\mu)}
 \end{aligned} \tag{I-9}$$

As correções $\Delta E(\Gamma \rightarrow \Gamma')$, $\Delta H(-/0)$, $\Delta E(0/+)$ e ΔU são quantidades que não são consideradas no cálculo de um-elétron (CM). Estas quantidades têm-se mostrado importantes para o estudo das propriedades de metais de transição em semicondutores, particularmente III-V e II-VI. Por exemplo, é impossível dentro da teoria padrão de CM obter o rico espectro de absorção envolvendo transições intra-d. A obtenção dos níveis aceitadores em III-V e II-VI, como comentado na seção I-1, apresenta erros muito grandes, o estado fundamental muitas vezes discorda de experiências de RPE. Todos esses fatores nos levaram ao objetivo de desenvolver um modelo que seria capaz de incluir correções de multipletos aos efeitos de campo médio.

A inclusão dos efeitos de multipletos torna-se impossível se tentarmos trabalhar com todos os orbitais envolvidos, isto é, toda faixa de valência do cristal mais os estados ressonantes. Vamos assumir que todos os espectros das energias de multipletos envolvidos, para ionização e excitação, são resultados de interações entre dois orbitais e t_2^{CFR} e t_2^{DBH} , como discutimos na seção anterior. Consequentemente um método determinantal, do tipo de Tanabe-Sugano [15,75], é apropriado para o sistema de 2 orbitais com configurações $e^m t^n$. Antes de discutir nosso modelo para o tratamento de impurezas em semicondutores, farei uma breve discussão do método de Tanabe-Sugano.

A função de onda de muitos elétrons pode ser construída como combinação de determinantes de Slater tal que:

$$R \psi(p, S, \Gamma, M, \gamma) = \sum_{\gamma'} \psi(p, S, \Gamma, M, \gamma') D_{\gamma\gamma'}^{(\Gamma)}(R)$$

$$S^2 \psi(p, S, \Gamma, M, \gamma) = S(S+1) \psi(p, S, \Gamma, M, \gamma)$$

$$S_z \psi(p, S, \Gamma, M, \gamma) = M \psi(p, S, \Gamma, M, \gamma)$$

A primeira expressão diz que para qualquer operação de simetria R do grupo G (por exemplo T_d) do sistema, a função deve ser transformada da mesma maneira que as bases da representação irreduzível $D(\Gamma)$ (deve ser uma base para a representação irreduzível Γ). As duas últimas implicam que ψ é uma autofunção de S^2 e S_z . O índice p indica a configuração orbital $e^m t^n$ envolvida na geração de ψ .

Neste método a parametrização é feita para $\hat{H}_0 + \hat{H}_1$. O elemento da diagonal numa base determinantal é dado para o α -ésimo estado da representação Γ por:

$$\Gamma_{D_{\alpha\alpha}(p)} = E_{SC}^\alpha(p) + K_{\alpha\alpha}(p) \Delta_{CF} \quad (I-10)$$

e os elementos não-diagonais representaremos por

$$\Gamma_{D_{\alpha\beta}(p, p')} = E_{IC}^{\alpha\beta}(p, p') \quad (I-11)$$

onde os termos $E_{SC}^\alpha(p)$ e $E_{IC}^{\alpha\beta}(p, p')$ são provenientes da interação completa elétron-elétron (\hat{H}_1) e $K_{\alpha\alpha}(p) \Delta_{CF}$ vem da parte elétron-caroço \hat{H}_0 .

Somente para exemplificar tomemos um caso bem simples: 2 elétrons e o estado total 3T_1 . Esse estado pode ser gerado das configurações t_2^2 e $e^1 t_2^1$. As autofunções são:

$$\psi(t_2^2, {}^3T_1, M=0, \gamma) = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\xi\bar{\eta}| - |\eta\bar{\xi}|] \quad (I-12)$$

$$\psi(e t_2, {}^3T_1, M=1, \gamma) = |\zeta\theta|$$

onde os parceiros da representação t_2 são $\{\eta, \xi, \zeta\}$ e os da representação e são $\{\theta, \epsilon\}$ com

$$\phi_\xi = \left(\frac{15}{4\pi} \right)^{1/2} \frac{yz}{r^2} R_{3d}(r)$$

$$\phi_\eta = \left(\frac{15}{4\pi} \right)^{1/2} \frac{xz}{r^2} R_{3d}(r)$$

$$\begin{aligned}\phi_{\zeta} &= \left(\frac{15}{4\pi} \right)^{1/2} \frac{xy}{r^2} R_{3d}(r) \\ \phi_{\varepsilon} &= \left(\frac{15}{16\pi} \right)^{1/2} \left[(3z^2 - r^2)/r^2 \right] R_{3d}(r) \\ \phi_{\theta} &= \left(\frac{15}{16\pi} \right)^{1/2} \left[(x^2 - y^2)/r^2 \right] R_{3d}(r)\end{aligned}\quad (I-13)$$

Utilizando (I-12) os termos de energia serão:

$$\begin{aligned}\langle t_2^2, {}^3T_1, M=0, \gamma | \hat{H}_1 | t_2^2, {}^3T_1, M=0, \gamma \rangle &= J(\xi\eta) - K(\xi\eta) \\ \langle t_2^1 e^1, {}^3T_1, M=1, \gamma | \hat{H}_1 | t_2^1 e^1, {}^3T_1, M=1, \gamma \rangle &= J(\zeta\theta) - K(\zeta\theta) \\ \langle t_2^2, {}^3T_1, M=0, \gamma | \hat{H}_o | t_2^2, {}^3T_1, M=0, \gamma \rangle &= 2 \langle \zeta | \hat{H}_o | \zeta \rangle \quad (I-14) \\ \langle t_2^1 e^1, {}^3T_1, M=1, \gamma | \hat{H}_o | t_2^1 e^1, {}^3T_1, M=1, \gamma \rangle &= \langle \zeta | \hat{H}_o | \zeta \rangle - \langle \theta | \hat{H}_o | \theta \rangle \\ \langle t_2^2, {}^3T_1, M=0, \gamma | \hat{H}_1 | t_2^1 e^1, {}^3T_1, M=1, \gamma \rangle &= 2 \langle \xi\eta | \hat{H}_1 | \zeta\theta \rangle\end{aligned}$$

onde os termos J e K são integrais tipo Coulomb e "exchange", respectivamente.

Todos os parceiros orbitais $\{\xi, \eta, \zeta, \varepsilon, \theta\}$ especificam, para qualquer configuração $e^n t^m$, os valores de E_{SC}^α e $E_{IC}^{\alpha\beta}$ através de 10 integrais intereletrônicas (integrais de Slater - Condon [75]) da forma $\langle ij | r_{ij}^{-1} | kl \rangle$. Se assumirmos que os orbitais e e t_2 tem a mesma parte radial e somente contribuição de $\ell = 2$, essas 10 integrais podem ser escritas em termos de 3 parâmetros A , B , C , conhecidos como parâmetros de Racah [15, 75]:

$$A = F_o - 49 F_4$$

$$B = F_2 - 5 F_4$$

$$C = 35 F_4$$

onde

$$F^k_{dd} = \int_0^\infty r_1^2 dr_1 \int_0^\infty r_2^2 dr_2 R_d^2(r_1) R_d^2(r_2) \frac{r_k}{r^{k+1}} \quad (I-15)$$

$$\text{com } F_0 = F^0, \quad F_2 = \frac{1}{49} F^2 \quad \text{e} \quad F_4 = \frac{1}{441} F^4.$$

Desenvolvendo as integrais em (I-14) [15] obtemos

$$J(\xi\eta) = A - 2B + C$$

$$K(\xi\eta) = 3B + C$$

$$J(\zeta\theta) = A + 4B + C \quad (I-16)$$

$$K(\zeta\theta) = C$$

$$\langle \xi\eta | \hat{H}_1 | \zeta\theta \rangle = 3B$$

A energia para o termo 3T_1 é obtida diagonalizando a matriz 2×2 de $\hat{H}_0 + \hat{H}_1$:

$$\begin{vmatrix} t_2^2 & | & A - 5B + 2\Delta_{CF} - E & 6B \\ e^1 t_2^1 & | & 6B & A + 4B + \Delta_{CF} - E \end{vmatrix} = 0$$

onde $\Delta_{CF} = \langle \xi | \hat{H}_0 | \xi \rangle - \langle \theta | \hat{H}_0 | \theta \rangle$ é o parâmetro do campo cristalino, que vem da contribuição da interação elétron-carroço. Observe que K_{aa} da expressão (I-10) assume os valores $K_{11} = 2$ e $K_{22} = 1$, para e^2 como a configuração de referência.

Esse é o tratamento clássico da teoria do Campo Cristalino (que chamamos em nosso trabalho de teoria BCA), a qual foi e é aplicada com considerável sucesso no estudo de transições intra-d de MT em sólidos iônicos [11,15]. A aplicabilidade dessa teoria ao estudo de MT em semicondutores tem sérias restrições, pois cálculos modernos de estrutura eletrônica mostram que a hibridização entre orbitais d do metal e os orbitais s e p dos ligantes leva a fun-

ções radiais bem diferentes das atômicas com orbitais e e t_2 hibridizando diferentemente com o cristal hospedeiro. Ainda, na teoria BCA o parâmetro A aparece igualmente em todos os termos diagonais de todos estados para uma configuração d^N , portanto pode ser negligenciado, levando a uma teoria somente parametrizada em termos de B, C e Δ_{CF} . É importante observar que o parâmetro A é a interação mais significativa ($A \approx (10 \rightarrow 100) B$ e $C \approx 4B$); claramente, dependendo da configuração $e^m t^n$, $e^{m-1} t^{n+1}$, ... para o mesmo número total de elétrons d, a interação representada por A deve ser diferente, levando então a uma dependência do parâmetro com a configuração. Dada a magnitude de A, mesmo uma fraca dependência na configuração pode alterar significativamente os resultados.

Recentemente Hemstreet e Dimmock (HD) [76] propuseram um modelo para o estudo de MT em semicondutores considerando os efeitos de multipletos via teoria BCA. Primeiro os autores introduzem 2 parâmetros de deformação, $\tilde{\lambda}_e^2$ e $\tilde{\lambda}_t^2$, pela fração de carga $\ell = 2$ dentro de uma esfera "muffin-tin" do metal (usualmente a esfera tem o raio igual à metade da distância de ligação no cristal hospedeiro).

$$\tilde{\lambda}_e^2 = \left[\int_0^{R_{MT}} \phi_e^*(r) \phi_e(r) r^2 dr / \int_0^{\infty} \phi_d^*(r) \phi_d(r) r^2 dr \right] \quad (I-17)$$

onde $\phi_e(r)$ é a parte radial do orbital e, ϕ_d é a parte radial do orbital atômico, e uma expressão análoga é usada para o orbital t_2 . Esses parâmetros, $\tilde{\lambda}_e^2$ e $\tilde{\lambda}_t^2$, multiplicam apropriadamente o conjunto de integrais A_o , B_o e C_o que envolvem os orbitais e e t_2 , respectivamente, introduzindo assim uma hibridização diferencial. Note que B_o e C_o são parâmetros exatos obtidos de espectros atômicos.

Segundo, a dependência de A com a configuração é desprezada e um único \bar{A} é utilizado: assume-se que o cálculo de CM para uma configuração fixa $e^m t^n$ incorpora um efeito de multipletos médio de todas as configurações ($e^{m+n} t^0$, $e^{m+n-1} t^1$, ... t^{m+n}) com o valor para orbitais d puros $\bar{A} = (14B_o - 7C_o)/9$.

Terceiro, o parâmetro Δ_{CF} é colocado como a diferença entre os autovalores e e t_2 , obtidos de um cálculo de CM.

Foi mostrado anteriormente [77] que a dependência na configuração do parâmetro $A(m,n)$ é importante nos efeitos de multipletos. Os parâmetros λ_e^2 e λ_t^2 dizem somente respeito a uma redução na distribuição radial de carga e não propriamente a uma redução na interação coulombiana. E por último, como vimos anteriormente, Δ_{CF} incorpora somente interações de um elétron (\hat{H}_0), porém a diferença de autovalores e e t_2 contém uma parte de interação média elétron-elétron; esses problemas ocorrem porque na teoria BCΔ é parametrizado o Hamiltoniano $\hat{H}_0 + \hat{H}_1$, e uma teoria que separasse os efeitos de multipletos dos efeitos de campo médio deveria parametrizar $\hat{H}_1 - \langle \hat{H}_1 \rangle$, pois $\hat{H}_0 + \langle \hat{H}_1 \rangle$ pode ser obtido exatamente de um cálculo de campo médio. Recentemente, Fazzio, Caldas e Zunger [7] propuseram um método onde a separabilidade Campo Médio e Multipletos é possível, e que descreverei na próxima seção.

I-4. SEPARABILIDADE DOS EFEITOS DE UM-ELÉTRON DOS DE MUITOS-ELÉTRONS

A interação elétron-elétron \hat{H}_1 contribui para as energias totais $E_{SC}(m,n)$ que vêm da configuração $e^m t^n$, e também para energias $E_{IC}(m,n;m',n')$ que vêm da interação entre configurações $e^m t^n$ e $e^{m'} t^{n'}$ contidas na mesma simetria espacial e de spin.

Em um cálculo de estrutura eletrônica na aproximação de densidade local (feito sempre com uma configuração fixa) não há lugar para a mistura de configurações. Entretanto, desde que a componente totalmente simétrica (a_1) da densidade de carga para o cálculo de $\langle \hat{H}_1 \rangle$ é retida, tais cálculos incorporam uma média de todas as energias diagonais $E_{SC}(m,n)$ que podem ser produzidas dentro da configuração $e^m t^n$ [73]. De acordo com Slater [73] em um cálculo de campo médio a energia total de uma dada configuração,

$E_T(m, n)$, é uma média das energias $E_{SC}(m, n)$ de todas os estados que tenham contribuição dessa configuração.

Essa energia média pode ser escrita como:

$$\hat{E}(m, n) = \sum_i \omega_i E_{SC}^i(m, n) \quad (I-18)$$

com

$$\omega_{S, \Gamma} = (2S + 1) g_\Gamma / \sum_{S, \Gamma} (2S + 1) g_\Gamma \quad (I-19)$$

onde $2S + 1$ é degenerescência de spin (S) e g_Γ a degenerescência espacial (Γ).

Todos os termos E_{SC}^α e $E_{IC}^{\alpha\beta}$ são escritos em termos das 10 integrais envolvendo os parceiros das representações t_2 e e . As contribuições coulombianas envolvendo distribuições de cargas dos tipos $t_2 t_2$, ee ou et são separadas e escritas em termos dos parâmetros de Racah A , B e C e pesados apropriadamente pelos parâmetros de deformação λ_t^4 , λ_e^4 , $\lambda_t^3 \lambda_e$ e $\lambda_t^2 \lambda_e^2$, dependendo se as integrais são dos tipos $\langle tt || tt \rangle$, $\langle ee || ee \rangle$, $\langle tt || te \rangle$, $\langle tt || ee \rangle$ respectivamente. Os parâmetros de deformação orbital λ podem ser escolhidos como a razão entre duas integrais de repulsão intereletrônicas, por exemplo:

$$\lambda_e^4 = \frac{\int_0^\infty \int_0^\infty \phi_e^*(r_1) \phi_e^*(r_2) \frac{r < k}{r >} \phi_e(r_1) \phi_e(r_2) dr_1 dr_2}{\int_0^\infty \int_0^\infty \phi_d^*(r_1) \phi_d^*(r_2) \frac{r < k}{r >} \phi_d(r_1) \phi_d(r_2) dr_1 dr_2} \quad (I-20)$$

onde ϕ_e e ϕ_d são definidos como em (I-17), e usamos agora os parâmetros B_o e C_o vindos das interações no íon livre.

Uma forma geral para todos arranjos d^N é obtida para $\hat{E}(m, n)$ em função dos parâmetros definidos acima:

$$\hat{E}(m, n) = f_{m, n}(\lambda_e, \lambda_t) A(m, n) + g_{m, n}(\lambda_e, \lambda_t) (2B - C) \quad (I-21)$$

onde $f_{m, n}$ e $g_{m, n}$ são funções definidas de λ_e, λ_t , e seus valo

res são apresentados no Apêndice A. Se agora ignoramos a hibridização diferencial, isto é, fazendo $\lambda_e = \lambda_t = \lambda$ teremos

$$f_{m,n}(\lambda) = \frac{N(N-1)}{2} \lambda^4 , \quad (I-22)$$

e o parâmetro A irá aparecer identicamente em todos os elementos diagonais d^N como na teoria $BC\Delta$; observe que se o orbital é puro $-d \lambda = 1$, então $\frac{N(N-1)}{2}$ é exatamente o número de interações eletron-eletron de um sistema com N elétrons.

Podemos expressar a energia $E_{SC}^\alpha(p)$ da equação (I-10) relativa à energia média $\hat{E}(p)$ tal que:

$$\Gamma_{D_{\alpha\alpha}}(p) = \hat{E}(p) + \Delta E_{SC}^\alpha(p) + K_{\alpha\alpha}(p) \Delta_{CF} , \quad (I-23)$$

com $E_{SC}^\alpha(p) = \hat{E}(p) + \Delta E_{SC}^\alpha(p) . \quad (I-24)$

Quando fazemos essa separação toda contribuição de $A(p)$ é absorvida em $\hat{E}(p)$, portanto $\Delta E_{SC}^\alpha(p)$ depende apenas dos parâmetros λ_e , λ_t , B_o e C_o . Se tomarmos como referencial a energia $\hat{E}(p^0)$ de uma configuração qualquer $e^{m_0 n_0} t^0 \equiv p^0$, temos

$$\hat{E}(p) - \hat{E}(p^0) = \Delta(p, p^0) , \quad (I-25)$$

e o elemento da diagonal pode ser escrito como

$$\Gamma_{D_{\alpha\alpha}}(p) = \hat{E}(p^0) + \Delta E_{SC}^\alpha(p) + \left[\Delta(p, p^0) + K_{\alpha\alpha}(p) \Delta_{CF} \right] \quad (I-26)$$

Usando o fato que $\hat{E}(p^0)$ é comum a todos elementos diagonais, este não afeta a separação de energias dos termos de multipletos e pode ser fatorado.

A quantidade entre colchetes na equação (I-26) é exatamente a diferença de energias totais das configurações p, p_o na teoria de campo médio: $K_{\alpha\alpha}(p) \Delta_{CF}$ vem da diferença de energia envolvendo somente a interação eletron-caroco, \hat{H}_o , e $\Delta(p, p^0)$ vem da diferença de energia da interação coulombiana média $\langle \hat{H}_1 \rangle$ nas

configurações p e p^o . Segue das expressões (I-1) e (I-25) que

$$\Delta_{eff}(p, p^o) = \Delta(p, p^o) + K_{\alpha\alpha}(p) \Delta_{CF} \quad (I-27)$$

Os elementos das matrizes de energia serão escritos como

$$\begin{aligned} \Gamma_{D_{\alpha\alpha}}(p) &= \Delta E_{SC}^\alpha(p) + \Delta_{eff}(p, p^o) \\ &\text{e} \\ \Gamma_{D_{\alpha\beta}}(p) &= E_{IC}^{\alpha\beta}(p, p') \end{aligned} \quad (I-28)$$

Nas equações (I-28) não há dependência explícita dos elementos com o parâmetro de Racah A . Esta foi absorvida em Δ_{eff} , que é calculado exatamente na teoria de campo médio. Portanto não há necessidade de desprezar A [15] ou tomá-lo como uma constante [70]. Com isso, dados os valores de B e C para os íons livres, todos os termos de multipletos são escritos em termos dos parâmetros de deformação λ_e , λ_t , e da separação efetiva de campo cristalino Δ_{eff} .

Como toda a energia de campo médio está envolvida em Δ_{eff} , toda energia restante é o que chamamos de correção de multipletos

$$\Delta E_{MC} = \Delta E_{SC} + \Delta E_{IC} \quad (I-29)$$

No Apêndice B apresentamos as matrizes de energia para um sistema de 4 elétrons (d^4). Neste modelo, os elementos de matriz não mudam sua expressão quando mudamos de uma configuração para sua complementar ($d^N \rightarrow d^{10-N}$) a menos da parte vinda do campo médio (Δ_{eff}). Apresenta assim uma completa equivalência entre elétrons e buracos, estando toda inequivocabilidade contida em Δ_{eff} .

A expressão (I-23), para uma configuração p^N , tem para a configuração complementar (p^{10-N}) a seguinte forma

$$\Gamma_{D_{\alpha\alpha}}(p^{10-N}) = \Delta E_{SC}^\alpha(p^{10-N}) + \hat{E}(p^{10-N}) + K_{\alpha\alpha}(p^{10-N}) \Delta_{CF} \quad (I-30)$$

mas mostra-se que

$$\Delta E_{SC}^{\alpha}(p^{10-N}) = \Delta E_{SC}^{\alpha}(p^N), \quad (I-31)$$

Então (I-30) pode ser escrito como

$$\Gamma_{D_{\alpha\alpha}}(p^{10-N}) = \Delta E_{SC}^{\alpha}(p^N) + \Delta_{eff}(p^{10-N}, p_o^{10-N}) \quad (I-32)$$

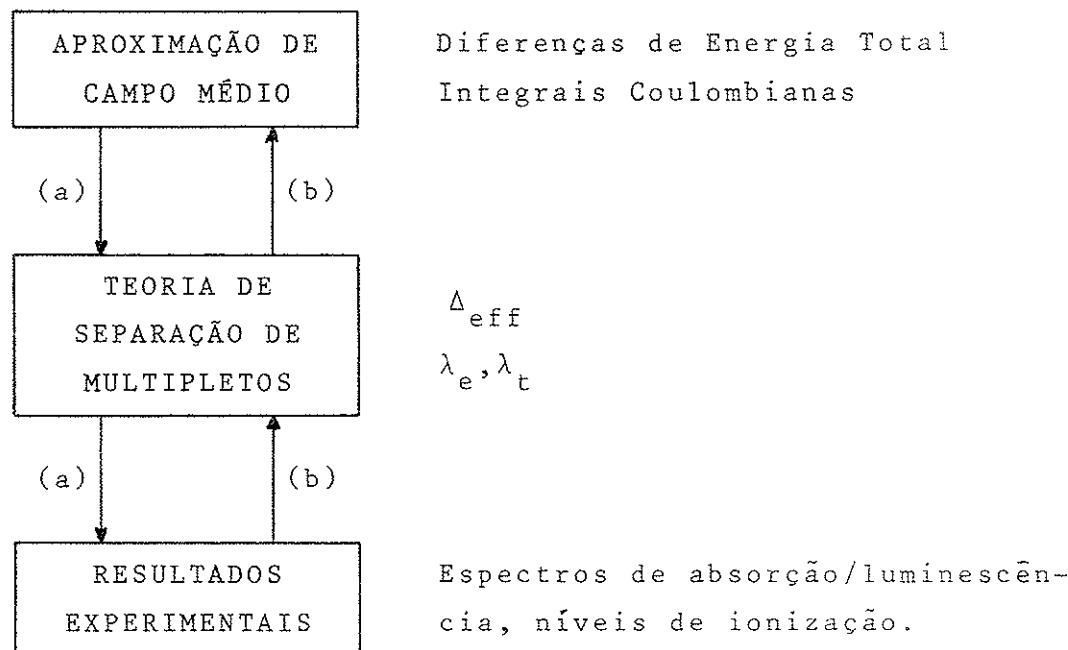
A qualquer configuração $e^m t^n (d^{m+n})$ corresponde a energia $\hat{E}(m,n)$ tal que $\hat{E}(4-m; 6-n) (d^{10-(m+n)})$ pode sempre ser escrito na forma:

$$\begin{aligned} \hat{E}(4-m; 6-n) &= \hat{E}(m, n) + \left[5(3-n) \lambda_t^4 + 2(12-3m-2n) \lambda_e^2 \lambda_t^2 \right. \\ &\quad \left. + 3(2-m) \lambda_e^4 \right] A + \left[5(n-3) \lambda_t^2 + (2n+3m-12) \lambda_e^2 \lambda_t^2 + 4(m-2) \lambda_e^4 \right] \times \\ &\quad \times (2B - C) \end{aligned} \quad (I-33)$$

Concluindo, as quantidades λ_e, λ_t e Δ_{eff} podem ser obtidas diretamente de um cálculo de estrutura eletrônica, e a partir deles construímos todo espectro de multipletos. Uma forma alternativa seria resolver as equações seculares de maneira a satisfazer resultados experimentais espectroscópicos, e retirar informações sobre os efeitos de campo médio através dos parâmetros internos λ_e, λ_t e Δ_{eff} .

No diagrama abaixo, mostramos esquematicamente como pode ser utilizado o método.

No restante da Parte I deste trabalho, descreverei resultados da aplicação do método de separação de multipletos seguindo o caminho (b), ou seja, a partir de dados experimentais para o espectro de absorção ótica e níveis de ionização de uma dada impureza em um semicondutor, reconstruir o que seria esperado como resultado de um estudo do sistema dentro da aproximação do campo médio. O objetivo é extrair, da abundância de dados experimentais existentes atualmente para esses sistemas [9, 13, 14, 16-50, 53-69], resultados universais que constituam tendências químicas claras e uma visão unificada dos efeitos de estado sólido sobre esses íons de MT.



Até então, devido a inexistência de um modelo apropriado para o estudo de efeitos de muitos corpos, só se tinha uma visão particularizada e fragmentada dessa classe de sistemas, e, o que é mais drástico, totalmente divorciada do progresso teórico no campo [51, 52, 70].

I-5. COMPORTAMENTO DE λ_e , λ_t E Δ_{eff}

Analisaremos nesta seção os parâmetros de deformação λ_e e λ_t e o desdobramento efetivo do campo cristalino Δ_{eff} , para impurezas de MT em semicondutores II-VI (ZnS e ZnSe) e nos semicondutores III-V (GaP, InP e GaAs). Em nosso estudo assumimos que as impurezas de MT ocupam o sítio substitucional no lugar do cátion, em concordância com análises experimentais [9, 10]. Todas as transições estudadas ocorrem no estado de oxidação +2 [nos semicondutores II-VI corresponde ao estado de impureza neutra (A^0), enquanto nos semicondutores III-V corresponde ao estado carregado negativamente A^-]. Os parâmetros de Racah dos íons livres utilizados fo-

ram os do estado de oxidação +2 [75]. Os dados experimentais utilizados são apresentados na Tabela I-1, e se referem na sua grande maioria a absorção ótica.

Na Figura I-4 (a)-(c) apresentamos os resultados para Δ_{eff} , λ_e e λ_t do Ti ao Ni em ZnS, ZnSe e GaP. Como vemos para as 3 quantidades de campo médio há uma regularidade química simples. A complicada curva em forma de S obtida para Δ_{CF} usando a teoria convencional de campo cristalino [17] revela-se uma curva simples quando utilizamos Δ_{eff} , mostrando um mínimo no Mn e crescendo em direção aos extremos da série. Também podemos observar da Figura I-4(a) que Δ_{eff} cresce ligeiramente com a covalência. Isso é verificado em recentes cálculos de estrutura eletrônica comparando GaAs [52] e ZnSe [78]. Na Figura I-5(c) mostramos os resultados para Δ_{eff} no caso particular de impureza substitucional de Co em ZnO, ZnS, ZnSe e GaP; verifica-se que Δ_{eff} cresce do ZnO (mais iônico) ao GaP (menos iônico).

O comportamento dos parâmetros de deformação λ_e e λ_t tem também uma forma muito simples, apresentando um máximo no Mn (exceto ZnSe:Cr que é ligeiramente maior que ZnSe:Mn) e decresce quando nos deslocamos para os finais da série dos MT. Como era esperado, há um decréscimo de λ_e e λ_t com a maior covalência do cristal hospedeiro, $\lambda(\text{III-V}) < \lambda(\text{II-VI})$ (Fig. I-5a,b). Em todos os casos nós constatamos $\lambda_e > \lambda_t$, já que estando a impureza numa posição substitucional, sujeita a um campo tetraédrico, o orbital t_2 interage mais fortemente com os primeiros vizinhos [seu parceiro o orbital e não interage ($\ell = 2$) com a primeira camada de átomos], consequentemente a delocalização do orbital t_2 é maior que a do orbital e. Esse comportamento já é bem conhecido de cálculos teóricos de estrutura eletrônica; convém frisar, entretanto, que o parâmetro de deformação λ é sempre maior que o obtido considerando a carga dentro de uma esfera "muffin-tin" [76].

Constatamos que a energia de multipletos é muito sensível aos valores de λ_e e λ_t . Como ilustração dessa dependência temos na Figura I-6 uma superposição de diagramas de fase para uma impureza de Cr^{+2} (d^4), que mostra as regiões de ocorrência de um par

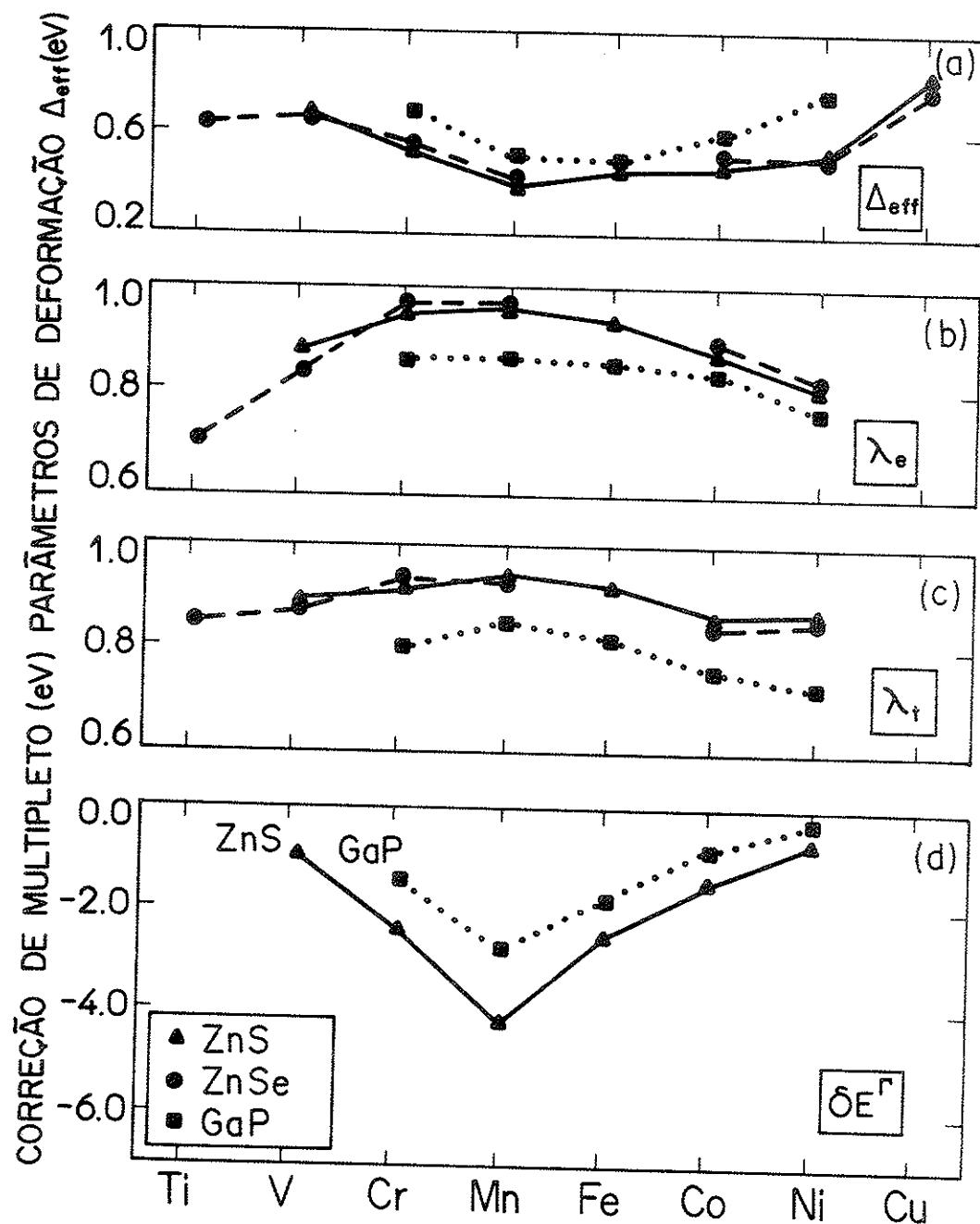


FIGURA I-4 Parâmetros de campo médio obtidos via espectro de absorção $d \rightarrow d^*$ de impurezas 3d em ZnS, ZnSe e GaP. (a) Desdobramento efetivo do campo cristalino Δ_{eff} , (b) parâmetro de deformação orbital λ_e , (c) parâmetro de deformação orbital λ_t , (d) correções de multipletos ao estado fundamental para ZnS e GaP.

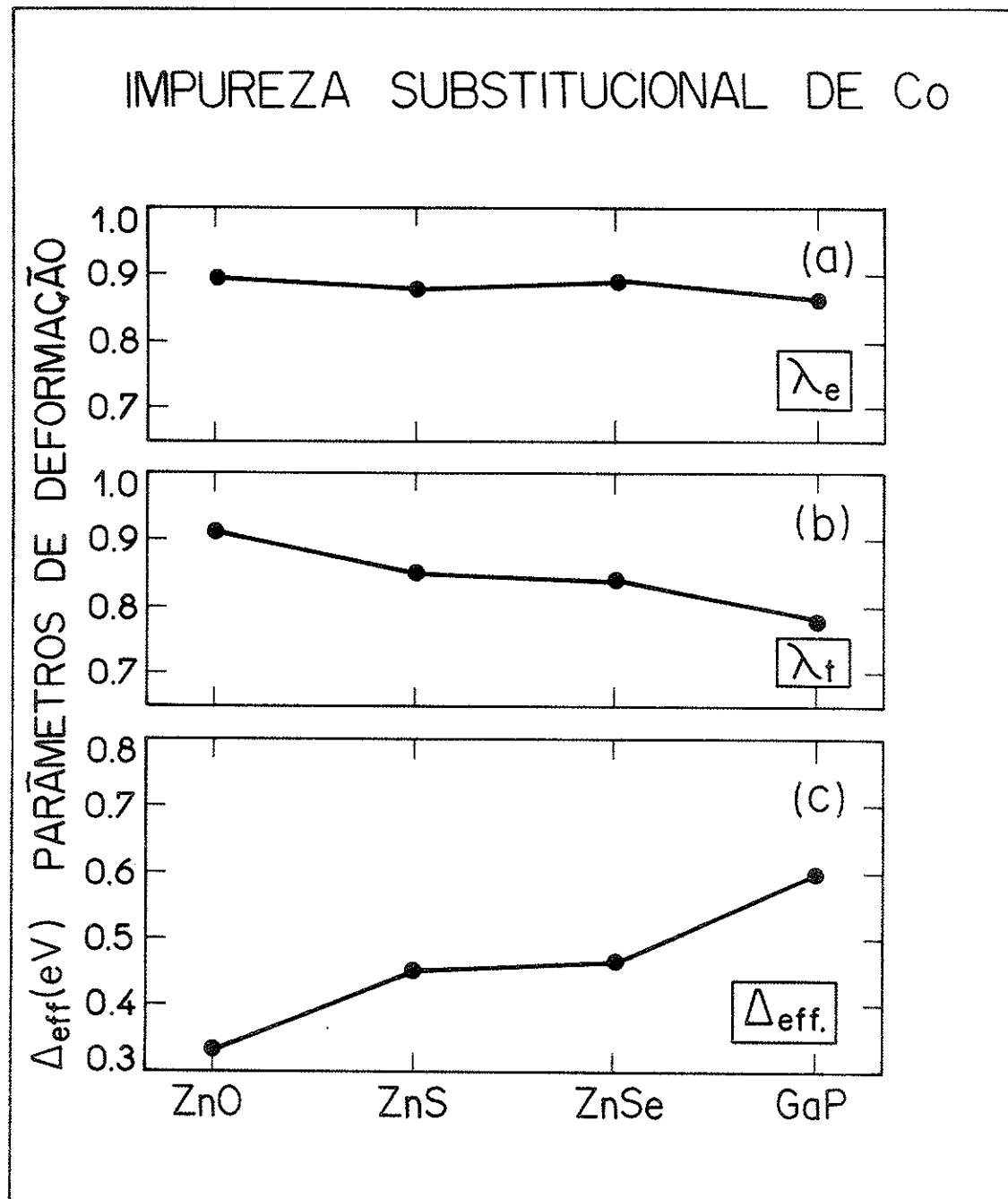


FIGURA I-5 Variação dos parâmetros de deformação orbital λ_e e λ_t , e variação do desdobramento efetivo do campo cristalino Δ_{eff} para a impureza de Co^{+2} em vários semicondutores.

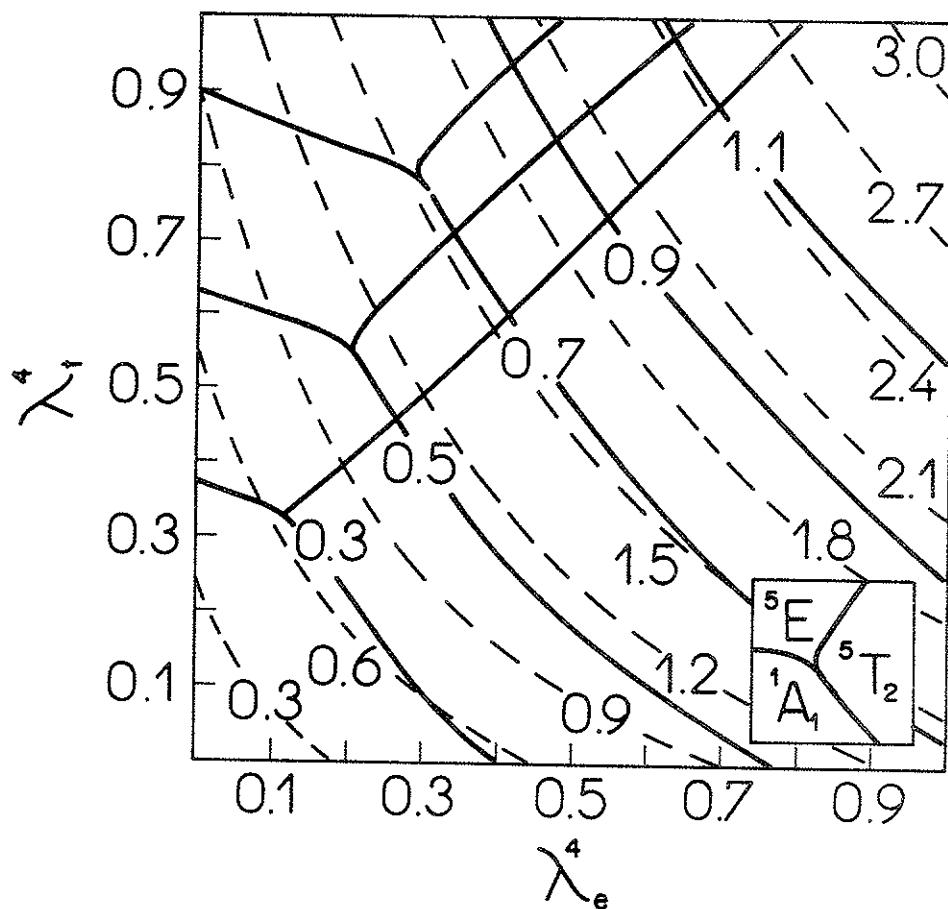


FIGURA I-6 Dependência das correções de multipletos (em eV) ao estado 5T_2 do Cr^{+2} em função da deformação orbital λ_e^4 e λ_t^4 (linhas pontilhadas). A linha sólida define as fronteiras para ocorrência dos diferentes estados fundamentais do sistema, para um determinado Δ_{eff} (em eV).

ticular estado fundamental no espaço $(\lambda_e^4, \lambda_t^4)$ em função de Δ_{eff} . Cada diagrama de fase é representado por linhas cheias, e corresponde a um determinado valor de Δ_{eff} , indicado na figura. As linhas pontilhadas correspondem à correção de multipletos ao estado 5T_2 , que discutiremos na próxima seção. Voltaremos a discutir esse diagrama mais adiante quando analisarmos experiências sobre o efeito de pressão em impurezas de Cr em GaAs.

Quero salientar desde já, entretanto, que uma leve va-

rição dos parâmetros λ_e e λ_t é suficiente para mudar o estado fundamental do sistema.

I-6. CORREÇÕES DE MULTIPLETO

a) Introdução

Na Figura I-4(d) mostramos os valores de δE_{GS}^{Γ} (equação (I-5)), as correções de multipletos ao estado fundamental das impurezas 3d em ZnS e GaP (por clareza, não incluímos no gráfico ZnSe devido à grande semelhança com ZnS, e também, GaAs e InP não foram incluídos devido à semelhança com GaP). Embora a correção de multipletos não seja grande comparada com a energia total do sistema, ela é suficiente para estabilizar todas as impurezas num estado de alto-spin. O comportamento da série mostra que a maior correção ocorre para o Mn (com o maior spin $S = 5/2$) e decresce quando vamos para as fronteiras da série 3d. Esse comportamento já era esperado pois justamente para o Mn a contribuição de "exchange" é máxima, e à medida que caminhamos para o final (ou início) da série o número de buracos (ou elétrons) diminui e as correções de multipletos vão diminuir.

As correções de multipletos para impurezas em semicondutores II-VI e III-V são acentuadamente diferentes. Essas correções diminuem com a covalência, isto é, quando os orbitais e e t_2 vêm se tornando mais delocalizados e interagindo mais com o cristal os efeitos de multipletos tornam-se menos importantes.

Nas Figuras I-7 e I-8 mostramos os espectros de energias de excitação intra-d para MT em ZnS e ZnSe, obtidos a partir de espectros experimentais (Tabela I-1, representada pelas linhas à direita de cada coluna). Os rótulos representando os estados no lado esquerdo de cada coluna foram obtidos teoricamente, utilizando o presente método, e os asteriscos no lado direito de cada coluna indicam as transições experimentais utilizadas para resolver as equações de energia em λ_e , λ_t e Δ_{eff} . Uma análise detalha-

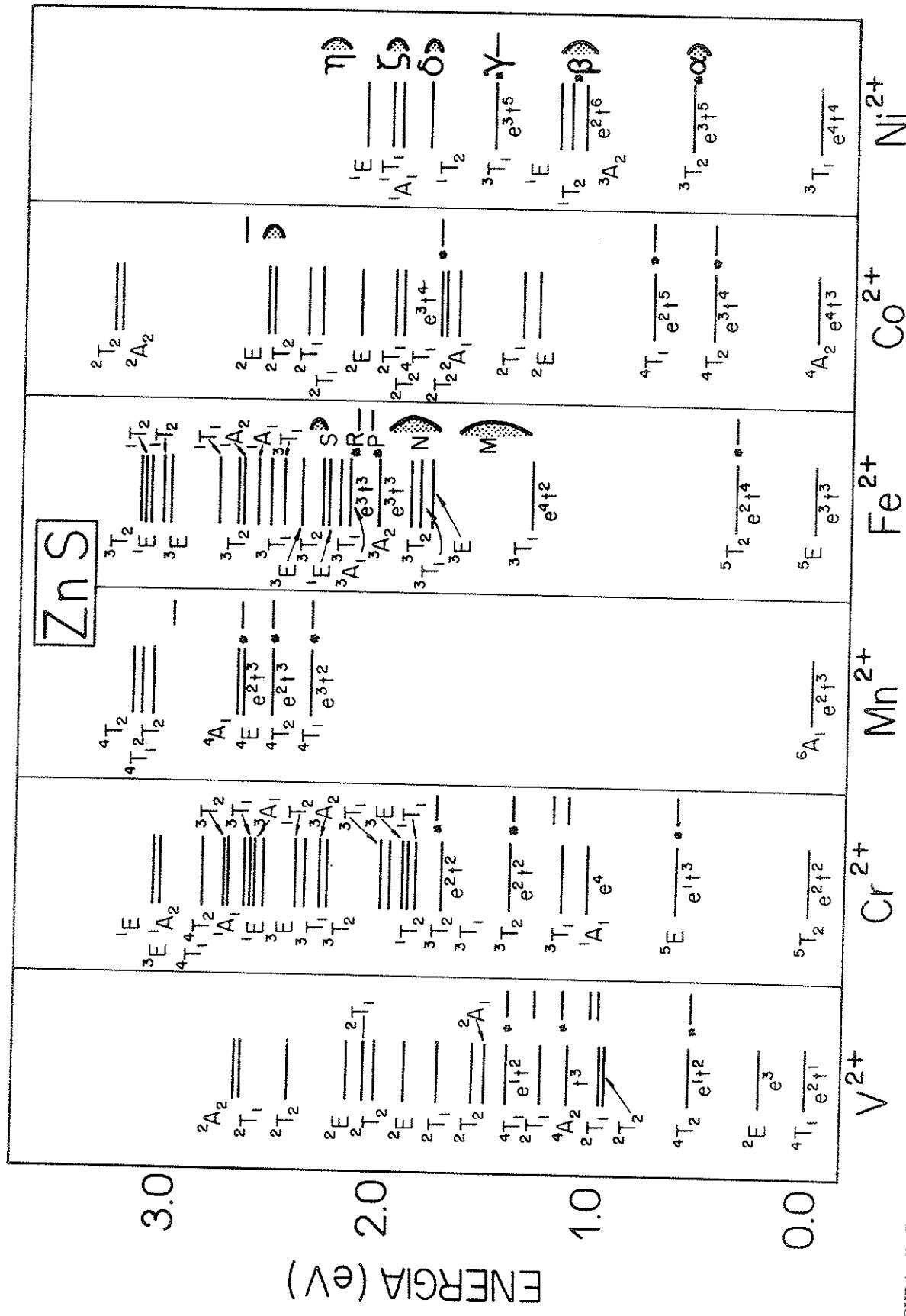


FIGURA I-7 Estrutura de multipletos calculada para impurezas 3d em ZnS. Os resultados experimentais são indicados no lado direito de cada coluna; os asteriscos indicam as transições utilizadas para ajuste do espectro.

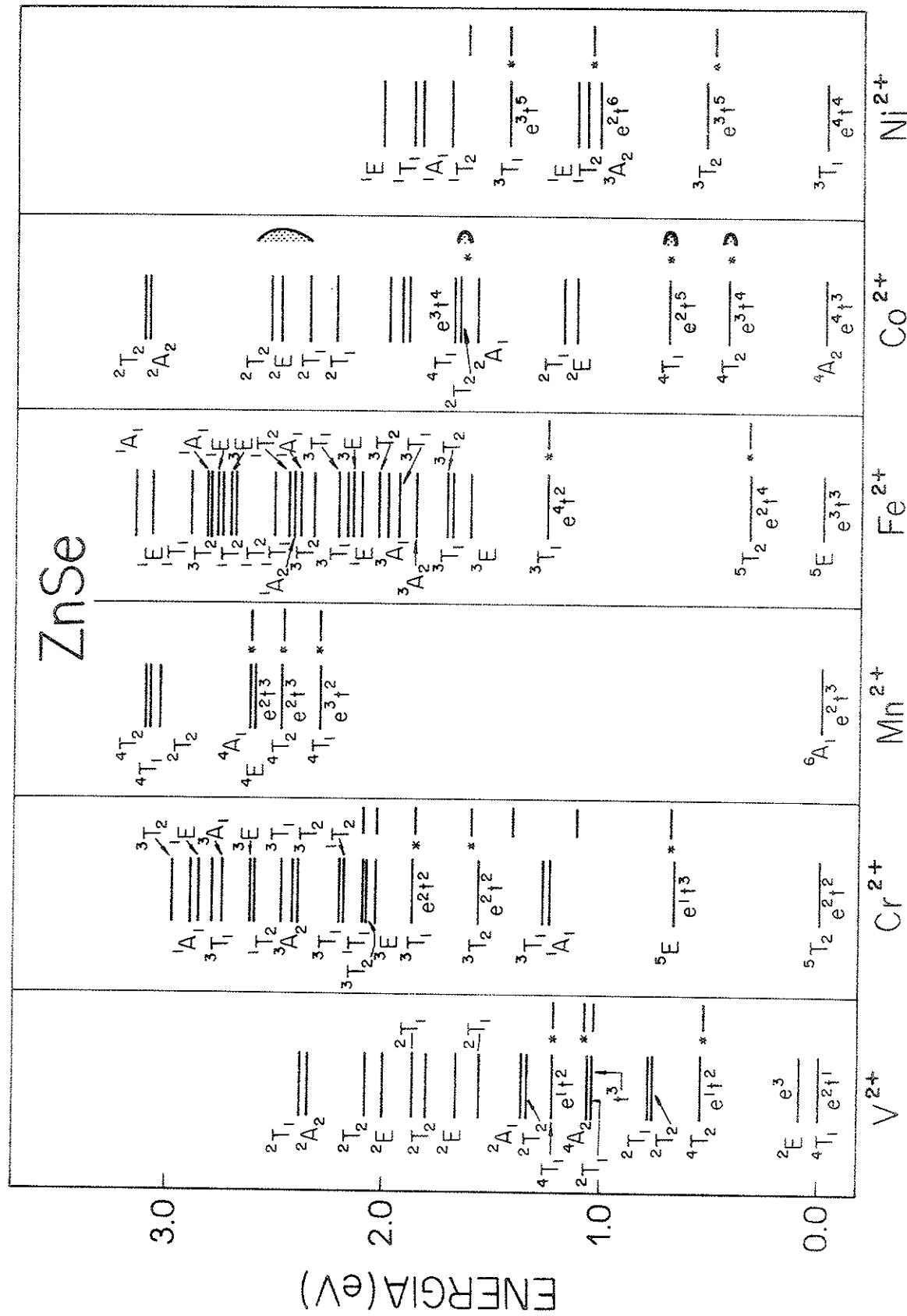


FIGURA I-8 Estrutura de multipletos calculada para impurezas 3d em ZnSe. Os resultados experimentais são indicados no lado direito de cada coluna; os asteriscos indicam as transições utilizadas para ajuste do espetro.

da de cada espectro é apresentada na referência [7], e a relação de efeitos de campo médio versus correções de multipletos para as excitações de alto spin é discutida a seguir. Nas próximas subseções (b - d) discutiremos então o efeito da interação elétron-elétron sobre esses sistemas de maneira unificada. Nas subseções e - g inclui a discussão de tópicos especiais que ilustram, a meu ver, a importância de uma avaliação correta do balanço energético entre campo médio e muitos corpos, seja em energias de ionização (I-e), em cálculos de energias coesivas (I-f) ou mesmo em energias de excitação (I-g).

b) Excitações d - d *

Determinados os parâmetros de campo médio λ_e , λ_t e Δ_{eff} e devido à separabilidade entre efeitos de um-elétron e efeitos de muitos elétrons, estamos em condições agora de estudar os efeitos de multipletos envolvidos nas excitações (transições intra-d) e ionizações (energia aceitadora, doadora e potencial de Mott-Hubbard).

Nas Figuras I-9a, I-10a e I-11a nós apresentamos os resultados das correções de multipletos envolvidos nas transições internas entre os mais baixos estados excitados (de maior spin) e o estado fundamental nos semicondutores ZnS, ZnSe e GaP. As correções de multipletos para a transição envolvendo o primeiro estado excitado são muito pequenas (exceção feita ao Mn devido à alteração do spin total que passa de $5/2 \rightarrow 3/2$ ($^6A_1 \rightarrow ^4T_1$)) significando que um cálculo dentro da teoria de campo médio poderia reproduzir muito bem a primeira excitação permitida por spin. Isso ocorre porque a correção de multipletos para o estado fundamental é aproximadamente igual àquela para o primeiro estado excitado.

No caso de transições entre o estado fundamental e os 2º e 3º estados excitados de alto-spin, as correções de multipletos são significativas, com valores quase da ordem da largura da faixa proibida do semicondutor; consequentemente, dentro da teoria de elétrons independentes, é impraticável a descrição dessas transições

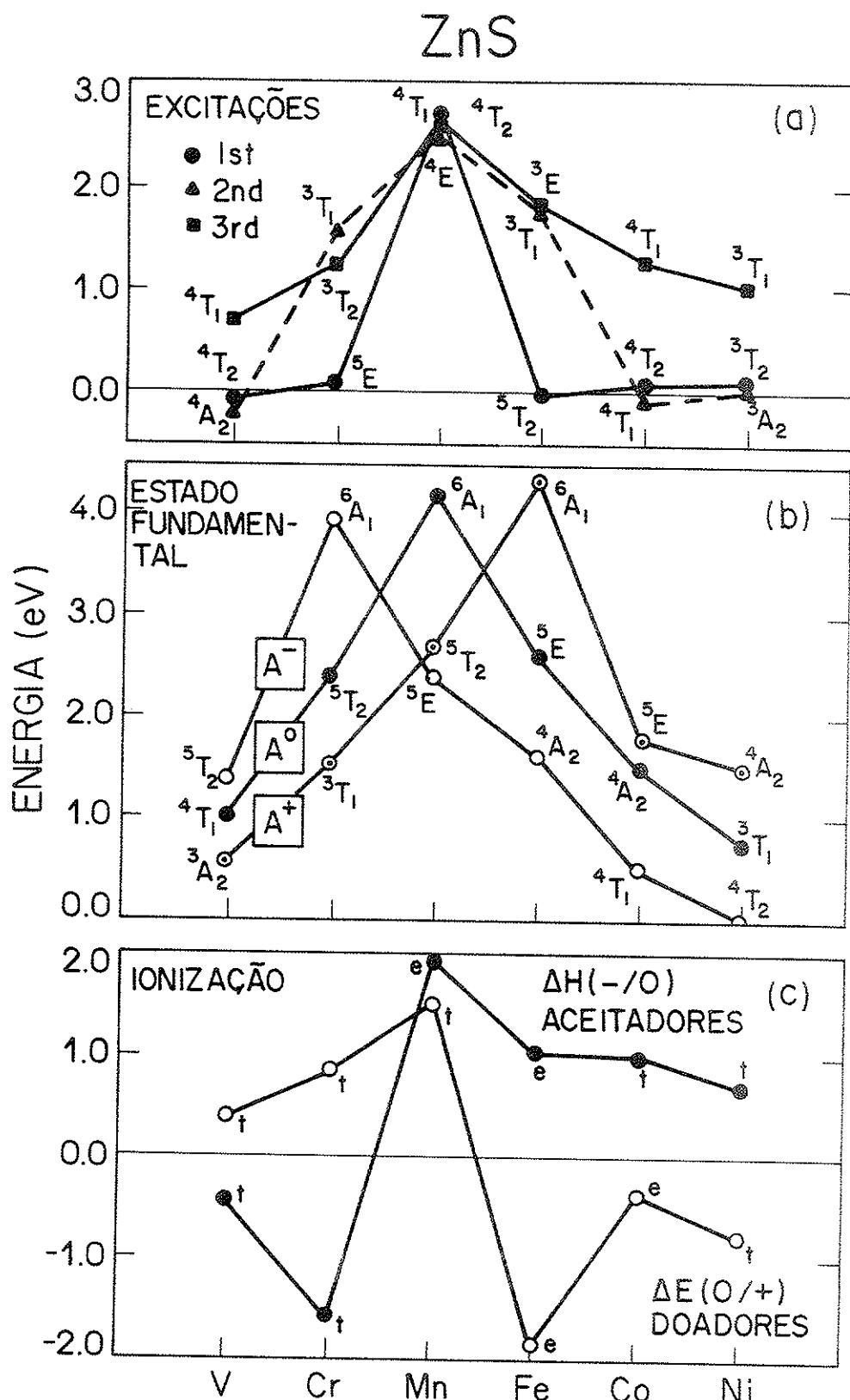


FIGURA I-9 Correções de multipletos para impurezas $3d$ em ZnS. (a) Correção para as 3 primeiras excitações de alto-spin do estado de carga A^0 (estado de oxidação +2). (b) Correção para o estado fundamental em 3 estados de carga A^+ , A^0 e A^- (os parâmetros λ_e e λ_t foram determinados a partir do estado neutro A^0). (c) Correção para o nível aceitador $\Delta H(-/0)$ e doador $\Delta E(0/+)$. As letras e ou t indicam o orbital ionizado.

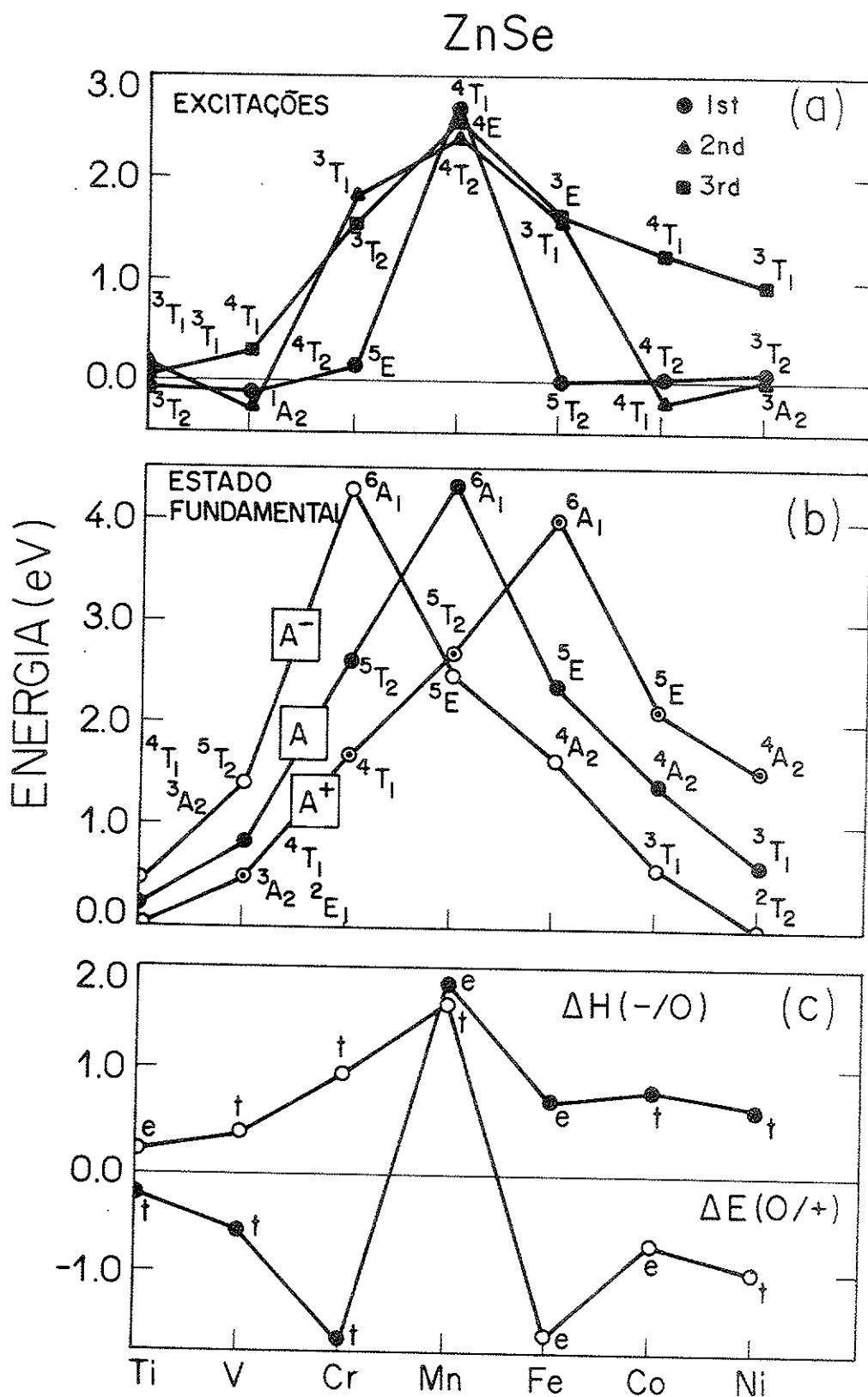


FIGURA I-10 Correções de multipletos para impurezas $3d$ em ZnSe . Ver descrição na Figura I-9.

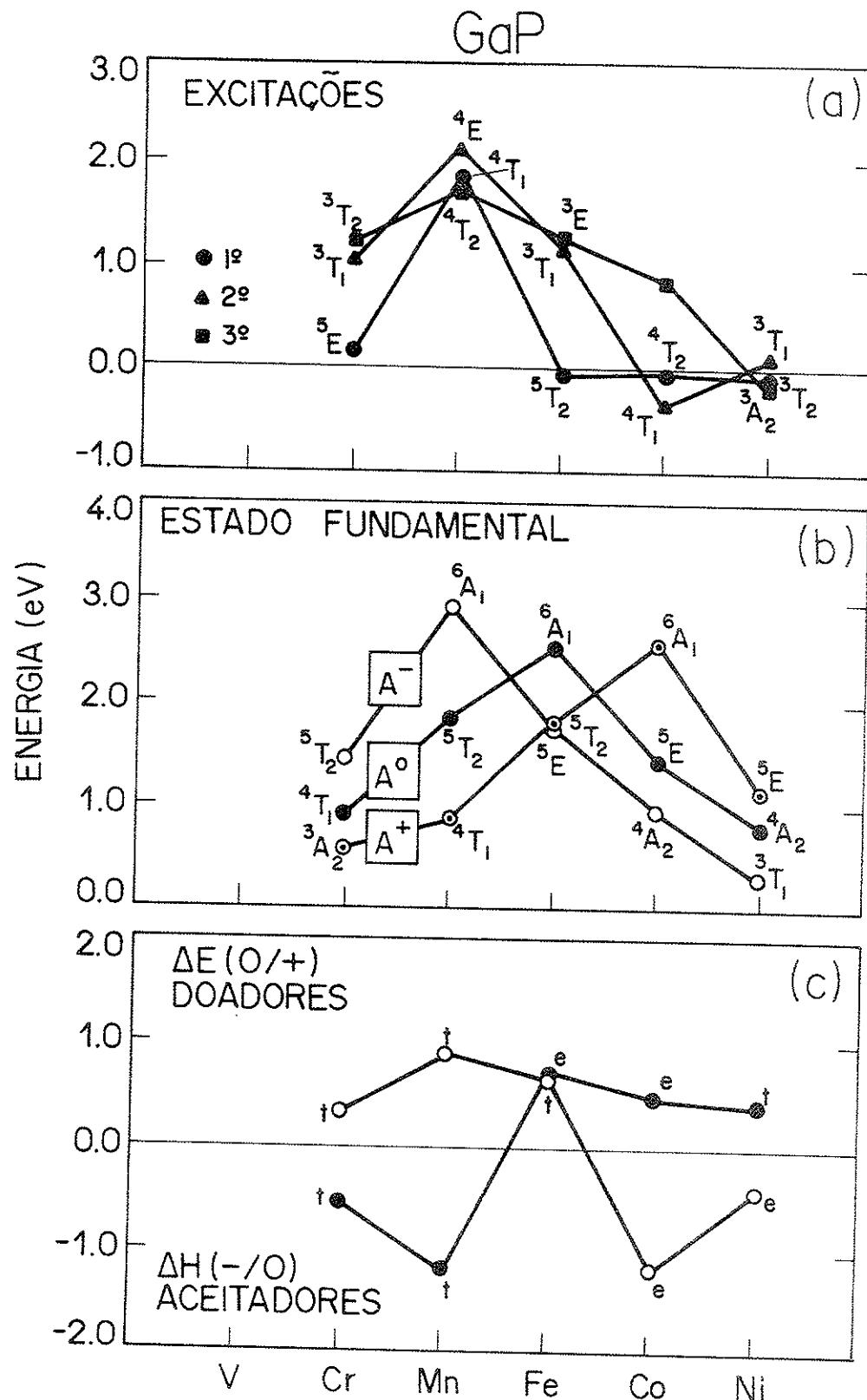


FIGURA I-11 Correções de multipletos para impurezas $3d$ em GaP. (a) Correção para as 3 primeiras excitações (com alto spin) do estado de carga A^- (estado de oxidação +2). (b) Correção para o estado fundamental em 3 estados de carga A^+ , A^0 e A^- (os parâmetros λ_e e λ_t foram determinados a partir do estado A^-). (c) Correção para o nível aceitador $\Delta H(-/0)$ e doador $\Delta E(0/+)$. As letras e ou t referem-se ao orbital ionizado.

intra-d. Embora por motivo de clareza apresentemos nas Figuras I-9a, I-10a e I-11a somente as correções de multipletos para 3 estados excitados, encontramos para quase todos os outros estados grandes correções, o que os torna inacessíveis pela teoria de campo médio. Na Tabela I-3 fornecemos as correções de multipletos do estado fundamental e 3 estados excitados de impurezas divalentes de MT em ZnS. Nessa tabela temos separadamente a contribuição vinda de mistura de configurações (parte não diagonal) à correção de multipletos. Por exemplo, no estado fundamental das impurezas de Ni^{+2} e V^{+2} , a contribuição da mistura de configurações é em torno de 10% da correção de multipletos; por outro lado, a impureza de Cr^{+2} tem para o estado excitado $^1\text{A}_1$ correções de multipletos que vêm totalmente da mistura de configurações, já que esse estado vem predominantemente da configuração e^4 (camada fechada), e a correção de multipletos vem somente da interação dentro da simetria.

c) Energias de Ionização: Doador e Aceitador

Os parâmetros de campo médio λ_e , λ_t e Δ_{eff} foram determinados para o caso do íon neutro A^0 em materiais II-VI, e A^- para os materiais III-V. Agora, supondo que os parâmetros de deformação λ_e e λ_t não variem acentuadamente para os estados de carga vizinhos podemos, utilizando os valores obtidos para o estado de oxidação +2 da impureza, obter as correções de multipletos (MC) para o estado fundamental de outros estados de oxidação. Nas Figuras I-9(b), I-10(b) e I-11(b) temos os MC para os estados de carga A^+ , A^0 e A^- (o estado de oxidação +2 é o estado de carga A^0 para os II-VI e estado de carga A^- para os III-V). Observe que as correções de multipletos não dependem de Δ_{eff} na ausência da interação de configuração, e verifica-se que depende apenas fracamente na sua presença. Os estados fundamentais obtidos para as impurezas (Figuras I-9, 10, 11(b)) estão em concordância com experiências de RPE (por exemplo em materiais III-V, [5]).

Com as correções de multipletos para os 3 estados de carga (+, 0, e -) podemos estimar as correções de multipletos envolvi-

TABELA I-3 Correções de Multipletos às energias do estado fundamental e 3 primeiros estados excitados para impurezas 3d em ZnS no estado de oxidação +2. Separadamente, é dada também a contribuição vindoa mistura de configurações à cada energia de multipletos. Todas as energias em eV.

IMPU REZA	MULTI PLETO	CONFIGURAÇÃO PREDOMINANTE	CORREÇÃO			MULTI PLETO	CONFIGURAÇÃO PREDOMINANTE	CORREÇÃO			MULTI PLETO	CONFIGURAÇÃO PREDOMINANTE	CORREÇÃO		
			MULTI PLETO	DE CONFIGURAÇÕES	TOTAL			MULTI PLETO	DE CONFIGURAÇÕES	TOTAL			MULTI PLETO	DE CONFIGURAÇÕES	TOTAL
<u>Fundamental</u>															
V ⁺²	4 _T 1	e _t 1	-1.012	-0.101		4 _T 2	e _t 2	-1.100		0.0					
Cr ⁺²	5 _T 2	e _t 2	-2.414	0.0		1 _A 1	e _t 4	-0.295		-0.295					
Mn ⁺²	6 _A 1	e _t 3	-2.636	0.0		4 _T 2	t _e 2	-1.4901		-0.320					
Fe ⁺²	5 _E	e _t 3	-2.636	0.0		3 _T 1	e _t 2	-0.827		-0.266					
Co ⁺²	4 _A 2	e _t 3	-1.511	0.0		4 _T 1	e _t 5	-1.646		-0.295					
Ni ⁺²	3 _T 1	e _t 4	-0.701	-0.130		3 _A 2	e _t 6	-0.640		0.0					
<u>1º Estado Excitado</u>															
V ⁺²	2 _E	e _t 3	-0.119	-0.119		2 _T 2	e _t 1	-0.071		-0.359					
Cr ⁺²	5 _E	e _t 3	-2.330	-0.0		3 _T 1	e _t 1	-0.763		-0.203					
Mn ⁺²	4 _T 1	e _t 2	-1.684	-0.170		4 _E	e _t 3	-1.791		-0.219					
Fe ⁺²	5 _T 2	e _t 4	-2.410	0.0		3 _E	e _t 3	-0.783		-0.307					
Co ⁺²	4 _T 2	e _t 4	-1.436	0.0		2 _E	e _t 3	-0.202		-0.202					
Ni ⁺²	3 _T 2	e _t 5	-0.609	0.0		1 _T 2	e _t 4	0.464		-0.108					
<u>2º Estado Excitado</u>															
V ⁺²	2 _E	e _t 3	-0.119	-0.119		2 _T 2	e _t 1	-0.071		-0.359					
Cr ⁺²	5 _E	e _t 3	-2.330	-0.0		3 _T 1	e _t 1	-0.763		-0.203					
Mn ⁺²	4 _T 1	e _t 2	-1.684	-0.170		4 _E	e _t 3	-1.791		-0.219					
Fe ⁺²	5 _T 2	e _t 4	-2.410	0.0		3 _E	e _t 3	-0.783		-0.307					
Co ⁺²	4 _T 2	e _t 4	-1.436	0.0		2 _E	e _t 3	-0.202		-0.202					
Ni ⁺²	3 _T 2	e _t 5	-0.609	0.0		1 _T 2	e _t 4	0.464		-0.108					
<u>3º Estado Excitado</u>															
V ⁺²	2 _E	e _t 3	-0.119	-0.119		2 _T 2	e _t 1	-0.071		-0.359					
Cr ⁺²	5 _E	e _t 3	-2.330	-0.0		3 _T 1	e _t 1	-0.763		-0.203					
Mn ⁺²	4 _T 1	e _t 2	-1.684	-0.170		4 _E	e _t 3	-1.791		-0.219					
Fe ⁺²	5 _T 2	e _t 4	-2.410	0.0		3 _E	e _t 3	-0.783		-0.307					
Co ⁺²	4 _T 2	e _t 4	-1.436	0.0		2 _E	e _t 3	-0.202		-0.202					
Ni ⁺²	3 _T 2	e _t 5	-0.609	0.0		1 _T 2	e _t 4	0.464		-0.108					

das numa transição aceitadora ($-/0$) e numa transição doadora ($0/+$), isto é, podemos calcular a correção de multipletos em 2 níveis de energia (da equação (I-7) podemos calcular $\Delta H(-/0)$ e da equação (I-8) podemos calcular $\Delta E(0/+)$). Essas quantidades são mostradas nas Figuras I-9(c), I-10(c) e I-11(c). Observe que os valores de $\Delta H(-/0)$ e $\Delta E(0/+)$ para impurezas nos hospedeiros II-VI são maiores que para hospedeiros do tipo III-V (as correções para GaAs e InP são similares às correções para GaP). Embora as correções para materiais III-V sejam menores, a correção é sempre substancial, quase da ordem da largura da faixa proibida. Outro aspecto importante é que os estados aceitadores de V e Cr sofrem correção negativa, em materiais III-V e II-VI (deslocando os níveis orbitais de CM em direção à faixa de valência), e situação oposta é obtida para Ni, Co e Fe, que sofrem uma correção positiva para o estado aceitador. No caso do Mn a correção é positiva para estado aceitador em II-VI ($d^5 \rightarrow d^6$) e negativa para estado aceitador em III-V ($d^4 \rightarrow d^5$). Nas Figuras I-9(c), I-10(c) e I-11(c) cada ponto de ΔH e ΔE é marcado com a letra e ou t, denotando o orbital determinante na ionização, de acordo com a configuração predominante obtida para o estado fundamental de A° , A^+ ou A^- .

Na Tabela I-2 fornecemos os dados experimentais para níveis aceitadores e doadores em materiais III-V e II-VI. Utilizando esses valores experimentais podemos subtrair as correções de multipletos, $\Delta H(-/0)$ e $\Delta E(0/+)$, e obter a correspondente energia de ionização esperada dentro do modelo de partículas não interagentes (ou campo médio). Assumindo que o estado de transição de Slater descreve uma diferença de energias totais como descrito nas equações (I-2') e (I-3'), podemos determinar a posição do orbital e ou t_2 no qual a ionização ocorre. Tendo obtido a posição do orbital e (t_2) podemos indicar, embora apenas aproximadamente, através de Δ_{eff} , a posição do parceiro t_2 (e).

Na Figura I-12 mostramos os níveis doadores para ZnS e ZnSe e os níveis aceitadores para o GaP para impurezas de V ao Ni. Os resultados experimentais são indicados por uma linha cheia horizontal (mais acentuada), as linhas horizontais mais fracas in-

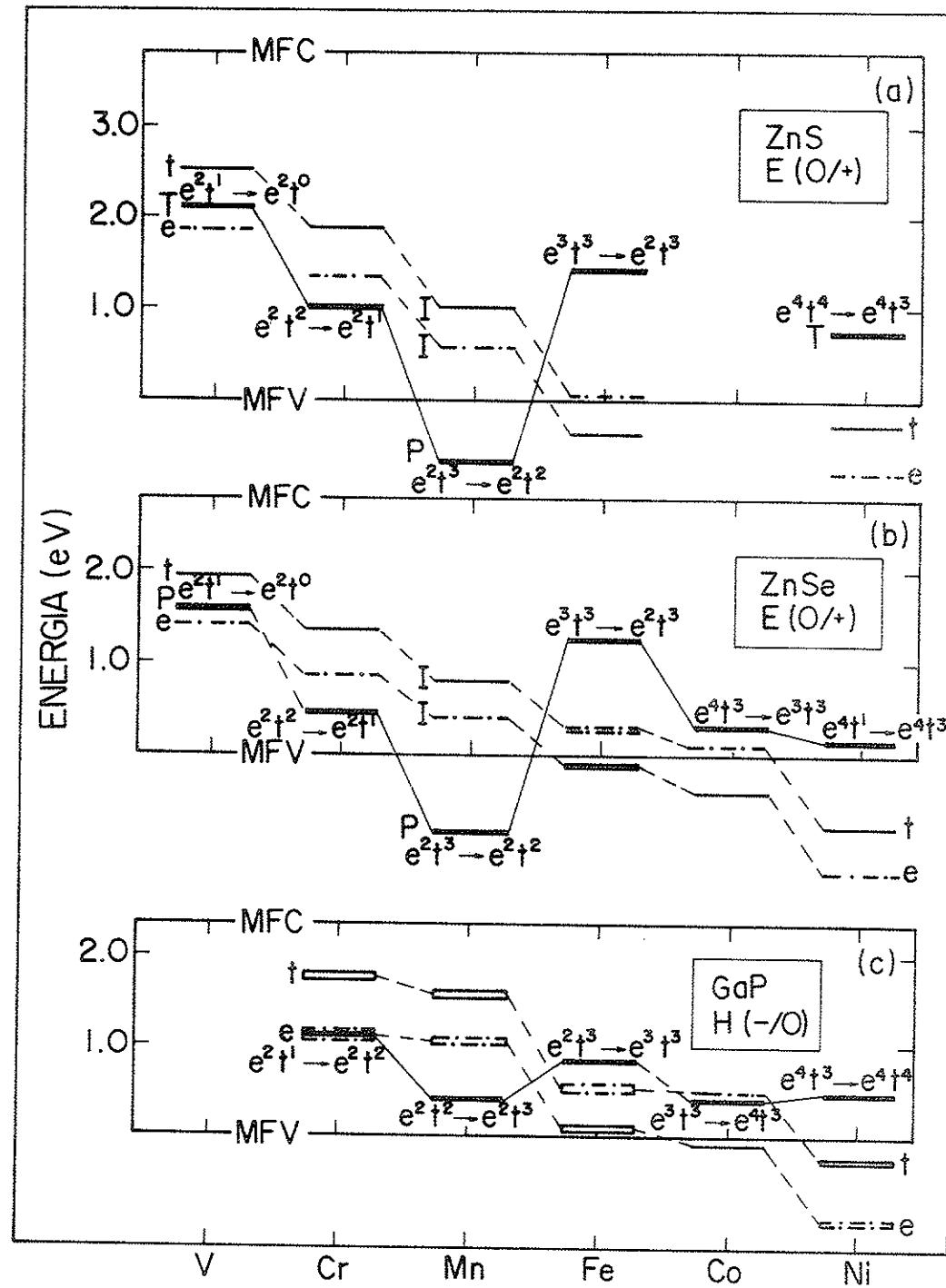


FIGURA I-12 Níveis doadores de MT em ZnS e ZnSe [parte (a) e (b) respectivamente] e níveis aceitadores de MT em GaP [parte (c)]. Os resultados experimentais são indicados por uma linha sólida forte, e a linha sólida fraca indica os níveis de um-elétron via estado de transição deduzidas dos dados experimentais. O orbital parceiro (e ou t_2) não envolvido na ionização é indicado pela linha pontilhada, somente para fornecer uma visão geral do comportamento dos orbitais e ou t_2 .

T = tentativo, I = interpolado, P = predito.

dicam a posição do orbital e ou t_2 via estado de transição, e as linhas interceptadas por pontos indicam aproximadamente a posição do parceiro t_2 ou e. É importante lembrar que estes últimos são incluídos somente para fornecer uma visão geral de como seria esperada a tendência dos níveis de um-elétron em um cálculo de campo médio, já que Δ_{eff} foi calculado somente em um estado de carga e, de qualquer modo, se refere a excitações dentro de uma configuração.

No caso de doadores nos sistemas ZnS:Mn e ZnSe:Mn não há evidência experimental de sua localização, e assim, através do processo inverso interpolamos a posição dos orbitais t_2 de elementos adjacentes para obter a localização $t^{2.5}$ do Mn. A partir desse valor utilizamos $\Delta E(0/+)$ (obtido através de medidas óticas de excitação) para prever a posição do nível doador. Nós obtivemos os estados doadores localizados na faixa de valência para ambos os casos, como indica a figura. O nível doador do ZnS:Co é omitido devido a controvérsia quanto sua posição [24, 56, 79].

Uma comparação entre semicondutores III-V (GaP, InP e GaAs) é apresentada na Figura I-13 para os estados aceitadores; aqui somente os orbitais envolvidos na transição são indicados.

Para o caso de Mn em III-V, indicamos na figura o nível $t^{2.5}$ obtido usando o nível aceitador comumente citado na literatura (e incluído na Tabela I-2). Convém salientar, entretanto, que existem controvérsias a esse respeito, e se suspeita [80] que também nesse caso o nível aceitador estaria dentro da faixa de valência. Esse ponto será discutido mais adiante, na seção I-e.

Das análises apresentadas (Figuras I-12 e I-13) vemos que os efeitos de multipletos são essenciais para uma boa descrição dos estados aceitadores e doadores de MT em semicondutores. Por exemplo o resultado para a posição dos níveis aceitadores do Fe e Mn obtido de campo médio parece trocada em relação ao resultado experimental, porém isso é devido ao fato de que o Mn ganha energia no estado final (de alto spin, $d^4 \rightarrow d^5$) enquanto o Fe perde ($d^5 \rightarrow d^6$). Isso explica o comportamento não monotônico nas energias aceitadoras e doadoras de MT em semicondutores.

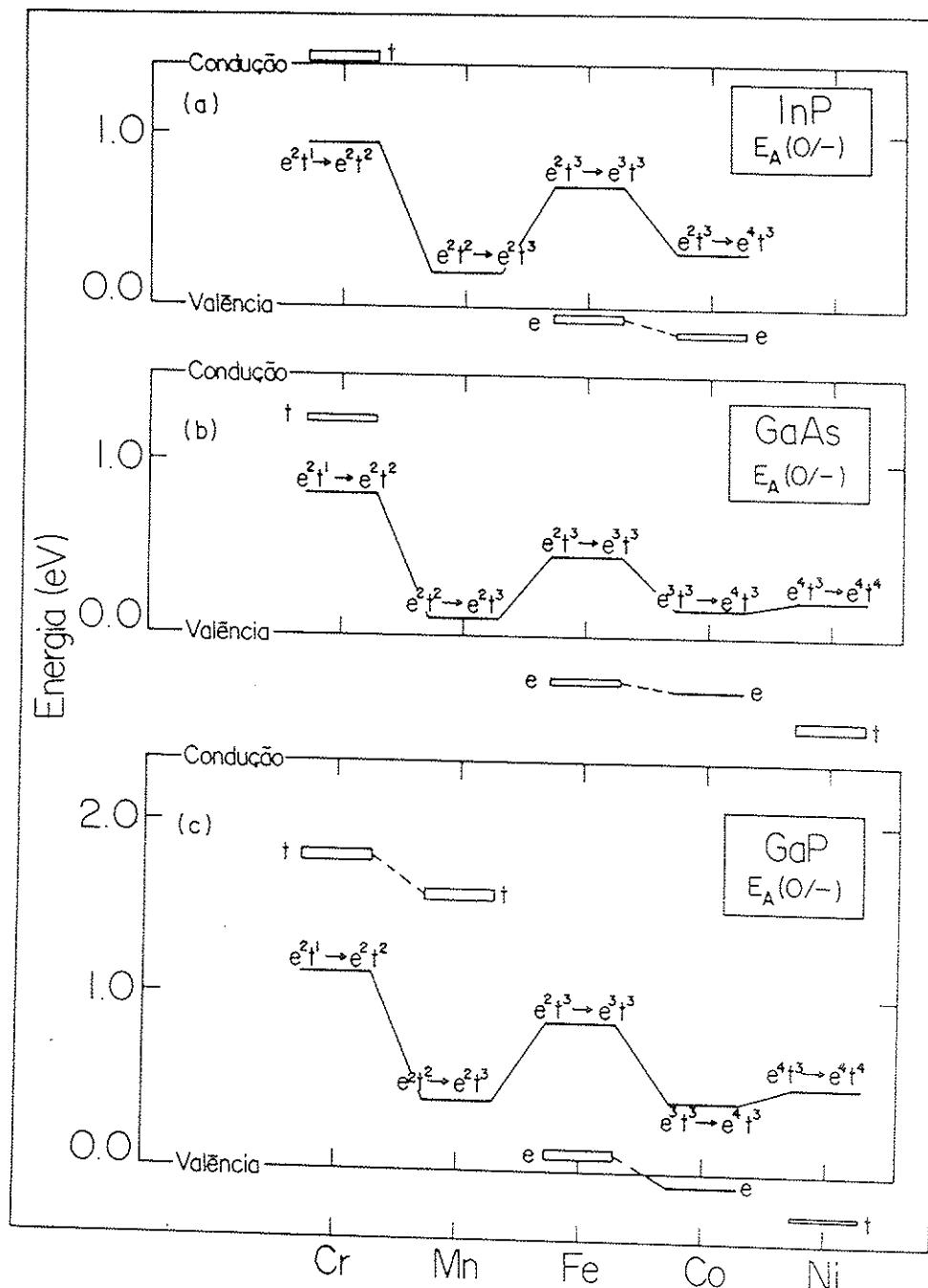


FIGURA I-13 Níveis aceitadores de MT em semicondutores III-V (InP, GaAs, GaP). Os valores experimentais são indicados por uma linha sólida, e níveis preditos para a teoria de um elétron deduzidos de dados experimentais são especificados pelo orbital e ou t_2 que predomina na ionização.

d) Sobre o Potencial de Mott-Hubbard

No caso de impurezas anfóteras onde três estados de carga são detetados (definindo, por exemplo, o primeiro aceitador e o primeiro doador) pode-se calcular diretamente a energia de Coulomb, ou o potencial de Mott-Hubbard (U), como discutimos no capítulo I-3. Com a análise utilizada na seção anterior, podemos através da equação (I-9) estimar o valor do potencial U esperado dentro da teoria de campo médio ($U_{MF}^{\mu\mu}$) desde que sempre o mesmo orbital μ (t_2 ou e) esteja envolvido nas ionizações.

Para as impurezas de Cr e Ni há dados experimentais para o primeiro doador, $E(0/+)$, e para o primeiro aceitador, $H(-/0)$, em ZnS e ZnSe (ver Tabela I-2). No caso dos semicondutores III-V, há dados experimentais para o primeiro e segundo aceitador para as impurezas de Cr, Ni e Fe (também na Tabela I-2). Observe que para os materiais III-V o potencial U é relativo ao estado de carga A^- ($A^0 \rightarrow A^- \rightarrow A^{--}$) da impureza.

Na Tabela I-4 nós apresentamos os resultados para os sistemas acima citados: potencial de U experimental ($U^{\mu\mu}$), correção de multipletos ao potencial $U^{\mu\mu}$ ($\Delta U^{\mu\mu}$) e o potencial predito para um cálculo na teoria de campo médio ($U_{MF}^{\mu\mu}$). Observa-se que o cálculo de campo médio já fornece uma boa estimativa do potencial de Mott-Hubbard, e que os efeitos de multipletos contribuem para reduzir ainda mais a energia de Coulomb. Os valores de $U^{\mu\mu}$ para os materiais II-VI são maiores comparados aos materiais III-V, como esperaríamos uma vez que os II-VI são mais iônicos. É importante lembrar que os resultados de $U^{\mu\mu}$ incluem efeitos de relaxação da rede, quantidade que não podemos estimar diretamente, e estará contida em $U_{MF}^{\mu\mu}$. Por exemplo para a impureza de Cr é conhecido que o estado fundamental 5T_2 (d^4) é distorcido à simetria D_{2d} [81], através do modo E baseado no efeito Jahn-Teller [82]. É também conhecido que a transição ${}^5T_2 \rightarrow {}^6A_1$ ($d^4 \rightarrow d^5$) em materiais II-VI ocorre com uma grande relaxação da rede, com energia de aproximadamente 0.4 eV [53].

TABELA I-4. Níveis de energia introduzidos pelas impurezas Cr e Ni em ZnS, ZnSe e GaP, e Fe em Gap, relativos ao topo da faixa de valência do semicondutor. São dadas as energias de Mott-Hubbard ($U^{\mu\mu}$) para o estado de oxidação +2 das impurezas, seguidas pela correção de multipletos e as energias de campo médio $U_{MF}^{\mu\mu}$ ($\mu = e$ ou t , como discriminado na última coluna). Valores assinalados por um asterisco correspondem a configurações no equilíbrio (incluindo relaxação da rede). Todas energias em eV.

TAL REF. H I R C	REZA DOADOR IMP H	1º		2º		ENERGIA DE HUBBARD (Expt.)	CORREÇÃO DE MULTIPLETO (Calc.)	CAMPO MÉDIO $U^{\mu\mu}$ $U_{MF}^{\mu\mu}$ (Calc.)
		ACEITADOR	AÇO	ACEITADOR	AÇO			
ZnS	Cr	$E_V + 1.0^a$		$E_V + 2.78^b$		1.78	-0.67	2.45(t)
ZnS	Ni	$E_V + 0.75^c$		$E_V + 2.41^b$ (*)		1.41 (*)		2.08(*) (t)
ZnSe	Cr	$E_V + 0.46^e$		$E_V + 2.48^d$		1.73	-0.31	2.04(t)
ZnSe	Ni	$E_V + 0.15^f$		$E_V + 2.24^b$		1.78		2.50(t)
Gap	Cr			$E_V + 1.93^b$ (*)			-0.72	
Gap	Ni			$E_V + 1.85^d$		1.47 (*)		2.49(*) (t)
Gap	Fe			$E_V + 1.12^g$ (*)	$E_V + 1.85^h$ (*)	1.70	-0.29	1.99(t)
(a) Ref. [20] (b) Ref. [53] (c) Ref. [54] (d) Ref. [55]								
(e) Ref. [27] (f) Ref. [57] (g) Ref. [59] (h) Ref. [68]								
(i) Ref. [65] (j) Ref. [18] (k) segundo interpretação da Ref. [17] (l) segundo interpretação da Ref. [35]								
(m) Ref. [62] (n) Ref. [63]								

(a) Ref. [20]
(b) Ref. [53]
(c) Ref. [54]
(d) Ref. [55]
(e) Ref. [27]
(f) Ref. [57]
(g) Ref. [59]
(h) Ref. [68]
(i) Ref. [65]
(j) Ref. [18]
(k) segundo interpretação da Ref. [17]
(l) segundo interpretação da Ref. [35]

e) É Possível MT com $U < 0$?

Nesta seção vamos discutir a possibilidade de uma impureza de MT apresentar um potencial de Mott-Hubbard negativo. A impureza que se apresenta como uma forte candidata é o Mn em semicondutores III-V. A impureza de Mn nesses materiais ocupa preferencialmente o sítio do cation e é sabido que introduz um nível aceitador em InP, GaAs e GaP localizado a 0.25, 0.14 e 0.4 eV respectivamente, acima do topo da faixa de valência. Investigações com técnicas de RPE [5] sobre semicondutores III-V dopados com Mn sempre indicam a presença do centro A^- (6A_1). Agora analisemos o caso da impureza de Mn baseado em algumas evidências experimentais e em nossas análises teóricas.

Primeiramente escrevemos a energia do estado aceitador e doador da seguinte maneira:

$$H(0/-) = \left[\Delta E_{\text{Vert.}}^{N,N+1} + \Delta E_R^{N,N+1} + \Delta E_{\text{JT}}^{N,N+1} \right] + \Delta H_{\text{MC}}^{N,N+1} \quad (\text{I-34})$$

$$E(+/0) = \left[\Delta E_{\text{Vert.}}^{N-1,N} + \Delta E_R^{N-1,N} + \Delta E_{\text{JT}}^{N-1,N} \right] + \Delta E_{\text{MC}}^{N-1,N} \quad (\text{I-35})$$

O primeiro termo, $\Delta E_{\text{Vert.}}$, representa a troca na energia total de campo médio num processo vertical (a rede é mantida fixa e só se inclui relaxação para as funções de onda orbitais). O segundo, ΔE_R , e o terceiro, ΔE_{JT} , representam trocas estruturais, modo simétrico (isto é, energia de relaxação) e distorção J-T respectivamente; ΔH_{MC} e ΔE_{MC} , como definimos anteriormente, representam energias de multipletos para o aceitador e doador respectivamente. Das definições (I-34) e (I-35) o potencial U pode ser escrito como:

$$U(N) \equiv H(0/-) - E(+/0) = \left[U_{\text{Vert.}} + U_R + U_{\text{JT}} \right] + \Delta U_{\text{MC}} \quad (\text{I-36})$$

onde $H(0/-)$ e $E(+/0)$ são referenciados à mesma origem (por exemplo topo da faixa de valência).

Na equação (I-36) temos

$$U_{\text{Vert.}} = E_{\text{Vert.}}^{N+1} + E_{\text{Vert.}}^{N-1} - 2 E_{\text{Vert.}}^N$$

$$U_R = \Delta E_R^{N, N+1} - \Delta E_R^{N-1, N}$$

$$U_{\text{JT}} = \Delta E_{\text{JT}}^{N, N+1} - \Delta E_{\text{JT}}^{N-1, N}$$

$$\text{e } \Delta U_{\text{MC}} = \Delta E_{\text{MC}}^{N, N+1} - \Delta E_{\text{MC}}^{N-1, N}$$

O termo $U_{\text{Vert.}}$ é positivo, refletindo o acréscimo da repulsão eletrônica com acréscimo de elétrons.

Os casos de monovacância em silício (V^{++} , V^+ e V^0) [83] e boro intersticial em silício (B^+ , B^0 e B^-) constituem sistemas de centro U negativo [84]; o primeiro é um exemplo do mecanismo proposto inicialmente por Anderson [85], e vem de um acoplamento elétron-rede devido a distorções JT, o segundo aparece devido à força de arrastamento de maneira a suprir as ligações, modelo esse proposto por Kastner et al [86]. No caso de impurezas de metais de transição a possibilidade de ocorrer $U < 0$ nunca foi investigada experimentalmente e mesmo não havia sido discutida do ponto de vista teórico. O que gostaríamos de mostrar é que embora ionizações em MT envolvam na sua grande maioria $U > 0$, como discutimos na seção anterior, há sistemas que são fortes candidatos a mostrar $U < 0$, e em nossa análise o Mn figura entre esses, porém nem o modelo de Anderson nem o modelo de Kastner seriam os responsáveis por tal fenômeno. O fato novo seria a influência dos efeitos de multipletos, proveniente de um desbalanceamento entre a energia de Coulomb (longo alcance) e a energia de "exchange" (curto alcance).

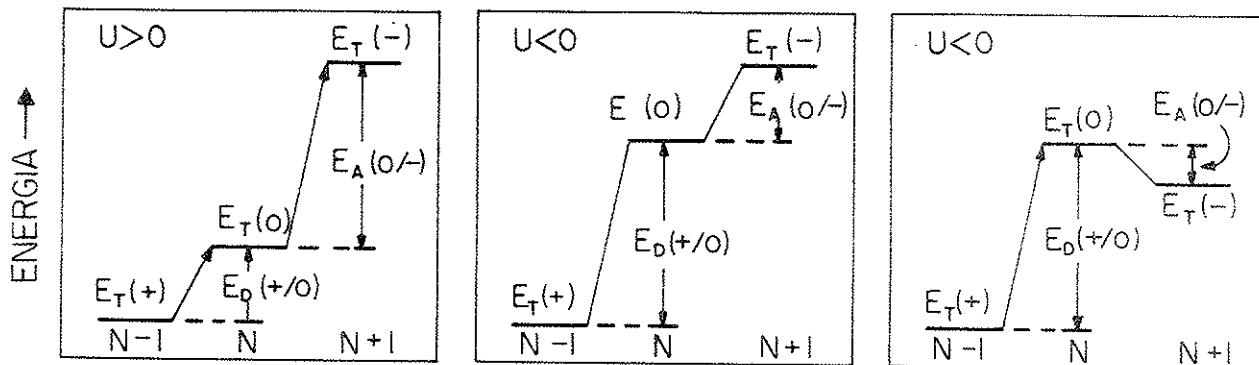
Átomos de MT em semicondutores apresentam certas características que devem ser consideradas: a) $U_{\text{Vert.}}$ é reduzido drasticamente devido ao rearranjo de carga quando elétrons são introduzidos ou subtraídos do sistema ($U_{\text{Vert.}} \sim 0.5 - 1.0$ eV), b) As energias JT parecem ser pequenas, por exemplo o caso mais estudado é Cr^{+2} (${}^5\text{T}_2$) em materiais II-VI e a energia de estabilização é da or-

dem de 0.06 eV [87], enquanto a transição $^5T_2 \rightarrow ^6A_1$ tem $\Delta E_{JT} + E_R \approx -0.4$ eV [53]. Por causa da localização alta da densidade de spin, os efeitos de multipletos são grandes (~ -1 eV). Esses fatos sugerem que mesmo que o rearranjo da rede não seja suficiente para produzir um centro com $U < 0$, os efeitos de muitos elétrons podem produzir um potencial de Mott-Hubbard negativo. Consideremos os 3 estados de carga A^+ , A^0 e A^- com $N-1, N$ e $N+1$ elétrons, onde $N=4$ para o Mn em semicondutores III-V. De nossos cálculos $\Delta E_{MC}^{4,5} = -1.25$ eV e $\Delta E_{MC}^{3,4} = 0.6$ eV ou $\Delta U_{MC} = -0.65$ eV. Podemos estimar as relaxações a partir dos resultados apresentados para os elementos II-VI, $\Delta E_R^{4,5} + \Delta E_{JT}^{4,5} \approx -(0.35 \pm 0.5)$ eV, e, negligenciando a diferença de relaxação para a transição $^4T_1 \rightarrow ^5T_2$, nós obteremos um sistema com $U < 0$ se $U_{Vert.} \lesssim 1$ eV.

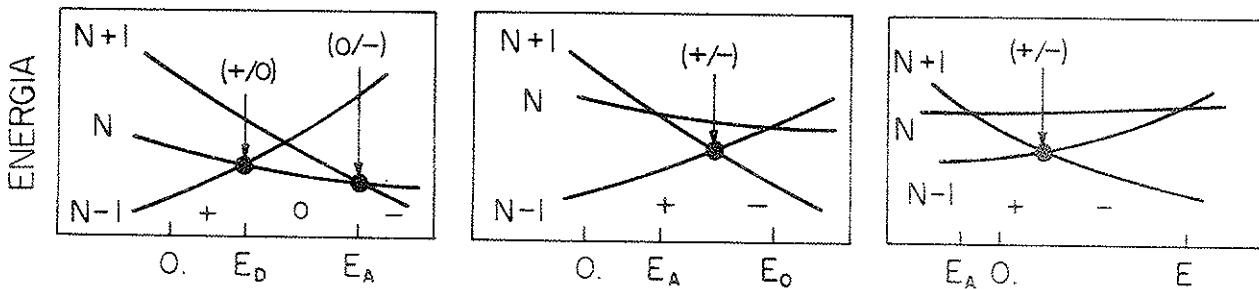
Nós podemos distinguir duas situações para $U < 0$. A primeira é $H(0/-) > 0$, neste caso Mn^{+3} (5T_2) é mais estável que o Mn^{+2} (6A_1) se o sistema for isolado, entretanto $E(+/0) > H(0/-) > 0$ assim em contacto com um reservatório o estado Mn^{+3} (5T_2) (no equilíbrio) nunca será o estado fundamental. Neste caso, para baixo nível de Fermi o estado fundamental será Mn^{+4} (4T_1) e conforme sobe o nível de Fermi o sistema passará direto ao estado Mn^{+2} (6A_1). A segunda possibilidade é $H(0/-) < 0$, isto é, Mn^{+3} (5T_2) é instável em relação ao Mn^{+2} (6A_1), implicando em que num sistema mesmo isolado Mn^{+3} nunca seria detetado (significando que o aceitador está na faixa de valência). Essas possibilidades estão esquematizadas no diagrama abaixo, onde a coluna (a) se refere ao caso normal $U > 0$, e as colunas (b) e (c) aos dois tipos de $U < 0$ descritos acima.

A segunda possibilidade ($H(0/-) < 0$) corresponde à situação em que a energia necessária para promover um elétron 3d do atomo livre de Mn ($d^5 s^2$) de modo a refazer as ligações do cristal e criar a impureza neutra (d^4) é muito grande, e a configuração estável do sistema é $Mn^{+2}(A^-) + buraco$.

É importante salientar que do ponto de vista experimental somente se detetou, até hoje, a impureza de Mn no estado de oxidação +2 (A^-) [88,89]. Uma decisão, a nível experimental, entre



SISTEMA EM EQUILÍBRIO COM O RESERVATÓRIO



ENERGIA DE FERMI

as duas possibilidades de ocorrência de $U < 0$, dependeria da observação do estado A^+ (Mn^{+4}, d^3) na faixa proibida do semicondutor. Por outro lado, já foi sugerida a existência do sistema (A^- + buraco) para impureza de Mn em GaAs [5] e InP [90], o que poderia ser considerado como indicação de ocorrência do processo (b).

f) Sobre a Estabilização do Campo Cristalino

A energia de ligação de um átomo em um cristal hospedeiro pode ser decomposta em uma parte vinda das interações coesivas de camadas fechadas e outra vinda das interações coesivas de camadas abertas. Na ausência de efeitos de multipletos e desdobramentos de campo cristalino $e-t_2$, como por exemplo Ca^{+2} , Zn^{+2} , Sc^{+3} , Ga^{+3} , a energia de ligação é decidida por camadas fechadas (E_b^0), ou efeitos de um-elétron: hibridização, variação da energia cinética, interações eletrostáticas, etc. Evidências experimentais [11] sugerem que essas fontes de ligação variam monotonicamente com a posição do átomo na linha da tabela periódica. Se por outro lado incluirmos os desdobramentos do campo cristalino a variação bem comportada da energia de coesão (E_b) com o número atômico desaparece.

Um exemplo clássico é o tratamento feito por Orgel [91] para a variação dos valores de hidratação de íons divalentes do Ca ($4s^2$) ao Zn ($3d^{10} 4s^2$). Esses desvios tem sido atribuídos exclusivamente ao efeito do desdobramento do campo cristalino, isto é, supondo que a energia ganha no sólido vem da maneira com que os orbitais t_2 são ocupados por elétrons. Segundo esse modelo, considerando que o orbital 3d permaneça no baricentro do desdobramento do campo cristalino, a energia de estabilização do campo cristalino (EECC) é dada por [75]:

$$\text{EECC} = (2n - 3m) \frac{\Delta}{5}, \quad (\text{I-37})$$

para uma configuração $e^m t^n$, num campo tetraédrico (ou o negativo dessa quantidade para um campo octaédrico).

O que vamos mostrar aqui é que esse procedimento convencional é incompleto, ao desprezar a correção de multipletos (ΔE_{MC}) que se inclui da contribuição com um efeito contrário a EECC. Nós podemos obter os valores para energia de multipletos para o átomo fazendo $\lambda_e = 1$, $\lambda_t = 1$ e $\Delta_{CF} = 0$; com os valores obtidos a partir dos resultados experimentais estamos em condições de calcular a energia de multipletos perdida pelo átomo ao entrar no sólido $\Delta E_{MC} = E_{MC}(\text{MT no sólido}) - E_{MC}(\text{íon})$; e a partir de Δ_{eff} no cristal podemos calcular EECC.

Assim, usando os valores de Δ_{eff} e ΔE_{MC} podemos analisar as contribuições específicas ΔE_{MC} e EECC para a energia coesiva oriunda das camadas abertas de metais de transição em semicondutores. Na Figura I-14 temos os resultados para a contribuição do campo cristalino, EECC (linhas pontilhadas), a contribuição vinha da energia de multipletos ΔE_{MC} (linhas traço-ponto) e a energia resultante, somadas as duas contribuições (linha cheia); na figura estão incluídas as impurezas V ao Ni (d^3 a d^8) em ZnS e ZnSe e Cr ao Ni (d^4 a d^8) em GaP. Da figura vemos que a contribuição dominante é da correção de multipletos, resultando em uma correção total positiva a Energia Coesiva (E_b). Esta contribuição positiva à energia de coesão é maior para MT em material mais covalente, por

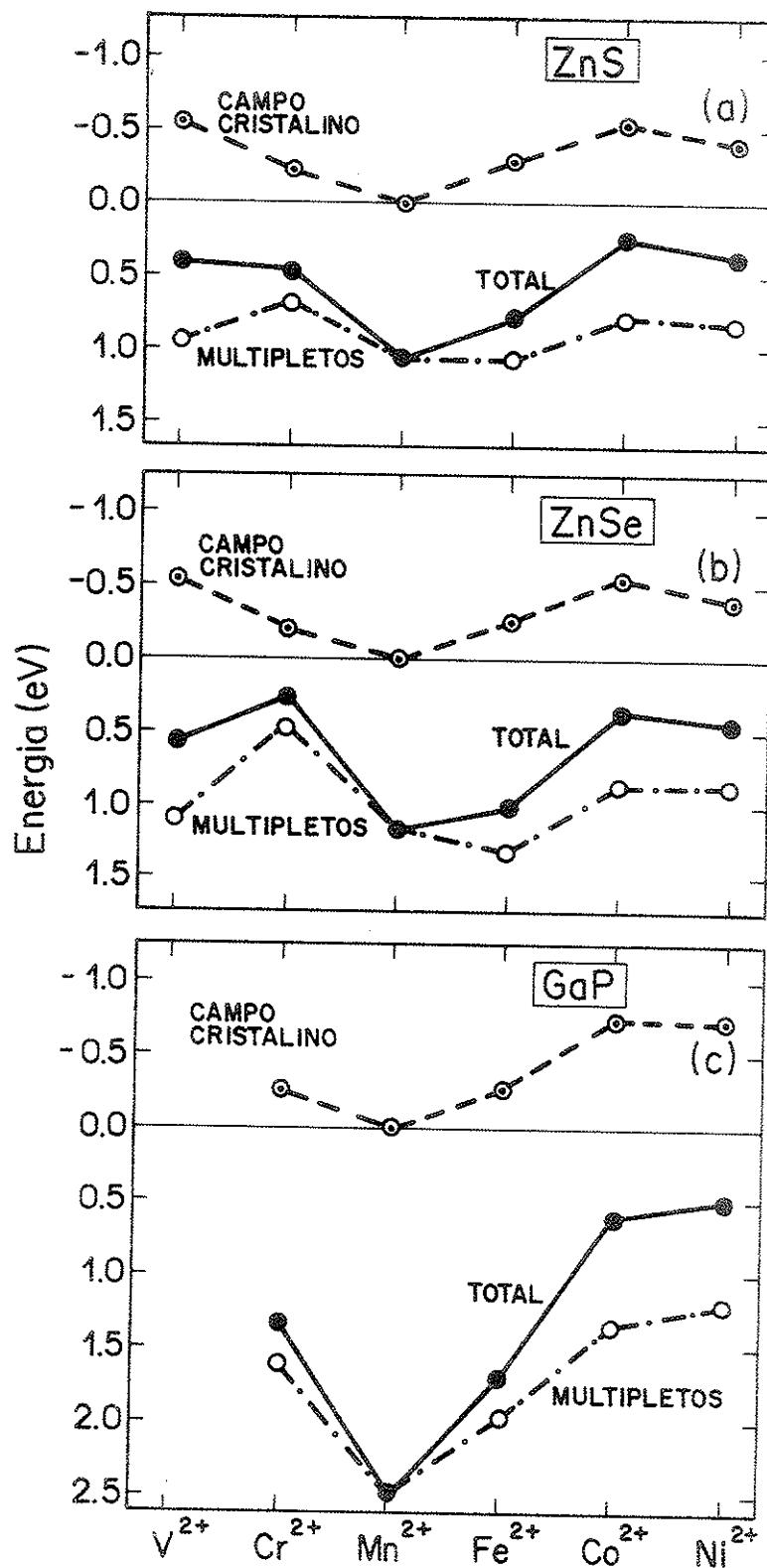


FIGURA I-14 Variação da energia de estabilização do campo cristalino (EECC, linhas tracejadas), contribuição da energia de Multipletos (linhas intercaladas com pontos) e a soma das duas contribuições (linha sólida) para impurezas de Metais de Transição em (a) ZnS, (b) ZnSe e (c) GaP.

exemplo ~ 2.5 eV/átomo para GaP:Mn e ~ 1.0 eV/átomo para ZnS:Mn. Então, poderíamos prever que a solubilidade de íons 3d irá decrescer rapidamente com acréscimo da covalência do hospedeiro. A razão para o Mn⁺² (6A_1) apresentar um valor nitidamente menor que os íons vizinhos na energia coesiva não vem do fato da energia de estabilização do campo cristalino ser nula ($EECC = 0$, $n = 2$, $m = 3$), mas sim devido a um alto valor de energia de desestabilização, vinda da perda de energia de multipletos. Na Figura I-15 mostramos os valores de $(EECC + \Delta E_{MC})$ para diferentes MT em ZnSe em duas situações distintas: campo fraco (alto spin) e campo forte (baixo spin). Vemos da figura que a estrutura de campo fraco é privilegiada em relação ao campo forte (exceção feita ao V⁺² quando a diferença é pequena, estando próximo do regime de campo forte). Se os efeitos de multipletos fossem ignorados e somente a EECC utilizada (expressão (I-37)) as configurações de baixo spin seriam energeticamente favoráveis, ou seja, contrariando toda a evidência experimental (ver Tabela I-1), se prediria um estado fundamental de baixo spin para impurezas d³ a d⁶.

g) Luminescência de Cr em GaAs

Do ponto de vista tecnológico, a impureza de MT em GaAs mais importante para aplicações é a de Cr. Esta impureza é utilizada para fabricar o substrato semi-isolante (SI-GaAs) usualmente empregado em circuitos integrados, chegando a resistividades acima de $10^9 \Omega \text{ cm}^{-1}$ [5]. Essa conveniente propriedade vem do fato de o nível aceitador H(0/-) de Cr em GaAs estar próximo ao meio da faixa proibida (ver Tabela I-2), e despertou grande interesse no estudo do sistema GaAs:Cr. Apesar disso, e dos grandes progressos realizados na última década no entendimento desse sistema, várias questões permanecem em aberto.

Nesta seção procurarei discutir uma propriedade interessante do processo de excitação intra-d da impureza de Cr em compostos III-V, no estado de oxidação +2; esse sistema representa uma

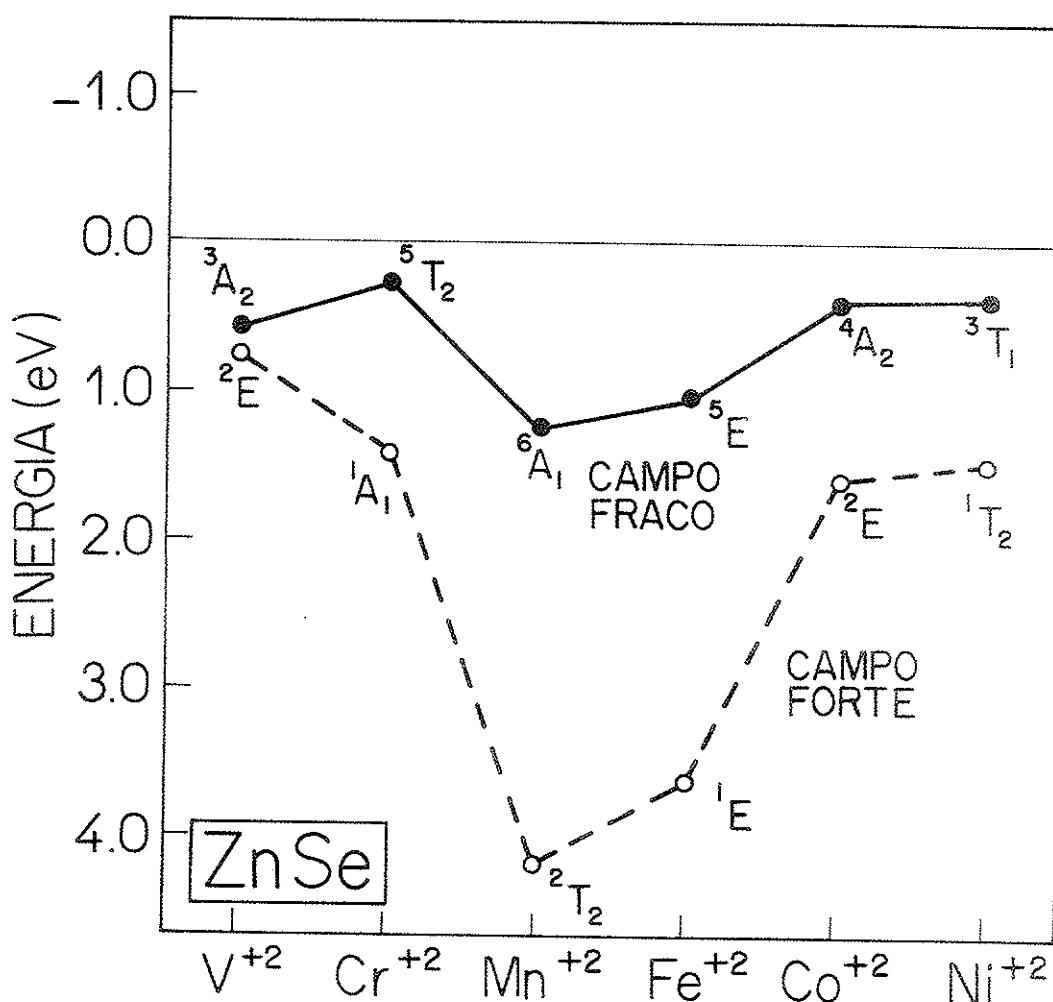


FIGURA I-15 Contribuição total à energia coesiva (EECC + Correção de Multipletos), para impurezas 3d em ZnSe. Observa-se que configurações de campo fraco (linha sólida) são mais estáveis que no caso de campo forte (linha tracejada).

oportunidade excelente para comparação entre o método de separação de multipletos apresentado neste trabalho, e o método (BCΔ) usualmente empregado para a análise de espectros óticos.

O estado fundamental da impureza isolada de Cr⁺² em GaAs, como caracterizado por experiências de RPE [5], é 5T_2 (vindo da configuração $e^2 t^2$). A primeira transição permitida por spin ($^5T_2 \rightarrow ^5E$) encontra-se acima do limiar de ionização para a banda de condução, impossibilitando a observação de luminescência interna [92].

Estudos recentes [93] mostram que a luminescência oriunda da transição $^5E \rightarrow ^5T_2$ pode ser observada através da manipulação da largura da faixa proibida do hospedeiro GaAs, seja por aplicação de pressão hidrostática [94], seja por fabricação de ligas $Ga_{1-x}Al_xAs$.

Posteriormente Zigone et al [95], continuando o estudo de pressões sobre GaAs:Cr até valores elevados (~ 50 kbar), observaram que: 1) a partir da quebra da degenerescência do estado 5E com a faixa de condução (em torno de 6 kbar) a intensidade da luminescência cresce rapidamente; 2) a transição satura em torno de 20 kbar; 3) em torno de 38 kbar a intensidade da luminescência cai drasticamente em mais de uma ordem de magnitude (aproximadamente 1/400); 4) em condições de altas pressões (> 38 kbar) a intensidade de luminescência cresce com o acréscimo da temperatura. A interpretação dada por Zigone et al [95] para esse fenômeno é de que um outro estado excitado (3T_1 ou 1A_1 , de menor spin) seria separado da faixa de condução e cruzaria o nível 5E , e a drástica redução de intensidade seria ocasionada pela proibição por spin da transição $^3T_1 \rightarrow ^5T_2$ ou $^1A_1 \rightarrow ^5T_2$.

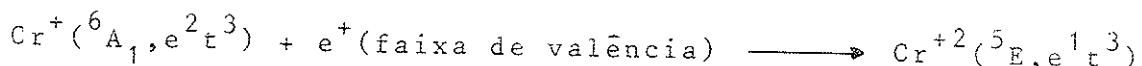
Antes de discutir a interpretação dos autores [95], baseada na aplicação do método BCΔ, vamos analisar o processo de preenchimento do estado excitado 5E , de onde se origina a luminescência. Este estado pode ser criado por basicamente 3 mecanismos:

a) O sistema é composto por centros de Cr neutro (Cr⁺³) com estado fundamental 4T_1 , de configuração predominante $e^2 t^1$. O centro captura um elétron de condução no orbital t_2 , criando o estado 5T_2 e emitindo um fóton que pode ser absorvido excitando um

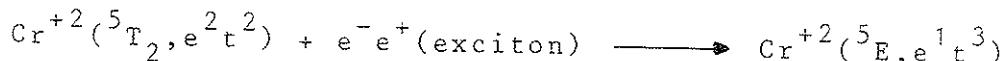
elétron do orbital e para o orbital t_2 :



b) Em material tipo n com nível de Fermi muito próximo à faixa de condução (ver Tabela I-2) há possibilidade de Cr duplamente negativo (Cr^+) capturar um buraco no orbital e, gerando o estado excitado do Cr^{+2} :



c) Em material semi-isolante um centro de Cr aceitador (Cr^{+2}) captura um exciton (par elétron-buraco), correspondendo à recombinação de um elétron do orbital e com um buraco e captura de um elétron no orbital t_2 :



Nas condições do experimento de Zigone et al [95] o processo (b) pode ser descartado pois a amostra é semi-isolante. Além disso, como a luminescência $^5E \rightarrow ^5T_2$ só ocorre após excitação com luz da energia da largura da faixa proibida, vemos que também o processo (a) pode ser descartado, e devemos interpretar os resultados baseados no mecanismo (c) [95].

Tentarei mostrar que o mais provável é que esteja ocorrendo um cruzamento de níveis não no estado excitado, como propõem Zigone et al, mas sim no estado fundamental, o que impediria não a luminescência em si mas a criação do estado excitado 5E . Para tanto utilizarei também dados de absorção ótica intra-d do Cr^{+2} em ZnSe (ver Tabela I-2 e Figura I-8), onde foram detetadas várias transições.

A Figura I-16 mostra nas duas colunas centrais a comparação entre os espectros de energia para o sistema ZnSe: Cr^{+2} , focalizando apenas os estados 5T_2 (fundamental), 5E e 1A_1 , obtidos ajustando os mesmos dados experimentais, porém através de métodos

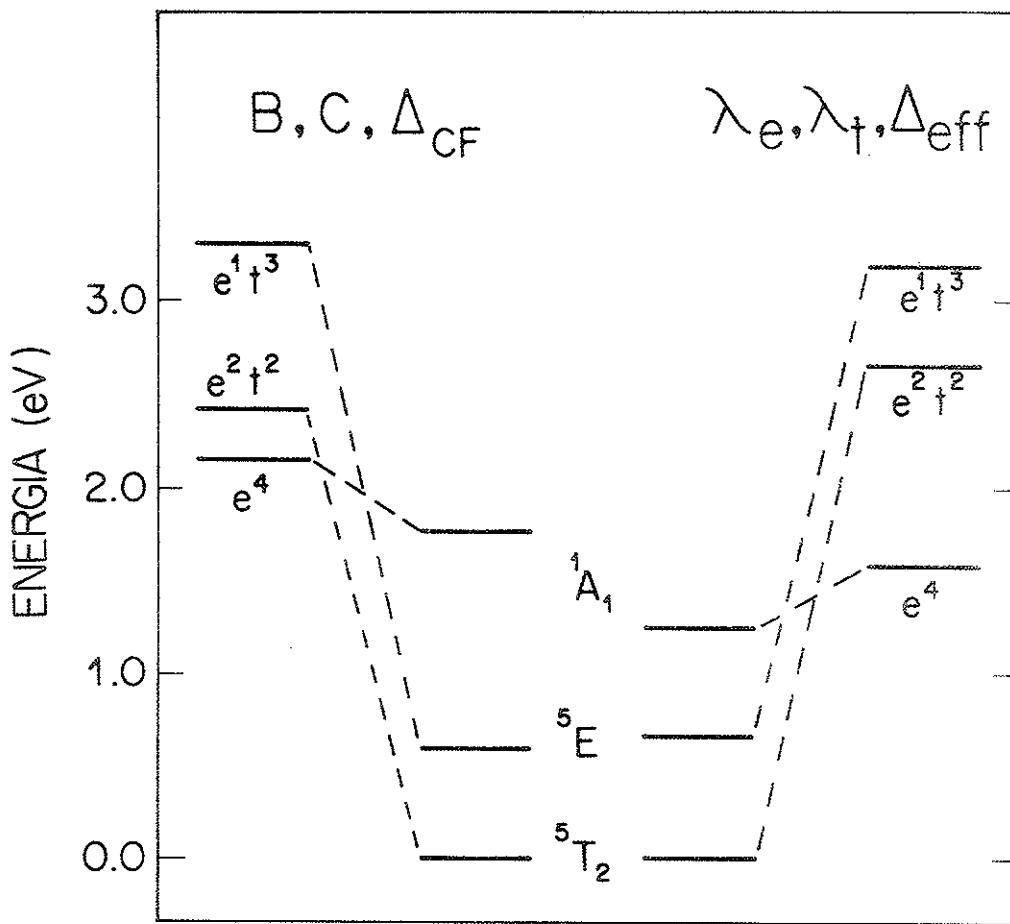


FIGURA I-16 Comparação entre resultados da teoria $BC\Delta$ e da teoria $\lambda_e \lambda_t \Delta_{\text{eff}}$, para as energias dos multipletos ${}^1 A_1$, ${}^5 E$ e ${}^5 T_2$ do sistema Cr^{+2} em ZnS. O estado ${}^5 T_2$ foi colocado na mesma energia para comparação.

diferentes: o convencional $BC\Delta$ (à esquerda) e o apresentado neste trabalho, $\lambda_e \lambda_t \Delta_{\text{eff}}$ (à direita). Nas duas colunas externas estão apresentadas, em relação à energia do estado fundamental, as energias médias $\hat{E}(m,n)$ de cada configuração $e^m t^n$ de onde se originaram preponderantemente os estados de interesse. No caso do método $BC\Delta$ essas energias foram calculadas usando os parâmetros (B , C e Δ_{CF}) obtidos por Grebe et al [27] no ajuste original do espectro. O fato que quero salientar é a diferença dramática nas energias relativas das configurações $e^2 t^2$ (que origina o estado ${}^5 T_2$)

e^4 (que dá origem somente ao estado 1A_1), para os dois modelos. Essa diferença vem do fato de considerarmos implicitamente através de Δ_{eff} , a variação do parâmetro de Racah A com a configuração $(A(e^4) \neq A(e^1t^2))$: estamos com isso levando em conta o efeito de ambiente cristalino de que, para um campo médio, a configuração e^4 é altamente favorecida. Na teoria BCA isso só é incluído através da redução da quantidade 2B-C (no íon livre a configuração e^4 é a menos favorecida - ver Apêndice I-A), e do parâmetro elétron-ca-roço Δ_{CF} , não através de A.

Como decorrência dessas energias médias \hat{E} não realísti cas o estado 1A_1 na teoria BCA fica mais alto (~ 0.5 eV) do que no nosso modelo. Convém ainda notar que, uma vez que a correção de multipletos ao estado 1A_1 vem apenas de mistura de configurações (ver Tabela I-3), essa discrepância tende a aumentar conforme aumente a covalência do material hospedeiro (i.e., GaAs), ou em outras palavras, conforme aumente Δ dificultando a interação entre configurações.

Se analisarmos agora a Figura I-5 vemos que no caso de GaAs:Cr⁺² estamos muito próximos à transição de estado fundamental ${}^5T_2 \rightarrow {}^1A_1$, ou seja, apesar da forte correção de multipletos ao es tado 5T_2 (~ 1.5 eV) ainda assim o estado 1A_1 está bastante baixo.

Nossas análises levam assim a uma interpretação diferente da de Zigone et al [95] para as experiências de pressão sobre GaAs:Cr. Sabe-se que um acréscimo de pressão sobre o sistema tem como consequência um acréscimo no valor da separação efetiva de cam po cristalino, Δ_{eff} . Voltando à Figura I-5, vemos que isso provoca a transição do estado fundamental ${}^5T_2 \rightarrow {}^1A_1$. Como isso afeta a luminescência ${}^5E \rightarrow {}^5T_2$? Ocorre que agora para criar o estado excitado ${}^5E(e^1t^3)$ a partir de ${}^1A_1(e^4)$ o centro precisa capturar 3 excitons simultaneamente, o que é muito pouco provável, e justifica a queda drástica na intensidade de luminescência a 38 kbar. Por outro lado, um pequeno acréscimo de temperatura pode povoar uma pequena fração de estados 5T_2 (ainda muito próximo ao estado fundamental 1A_1), justificando uma intensificação da luminescência ${}^5E \rightarrow {}^5T_2$.

I-7. COMPARAÇÃO ENTRE "CAMPO MÉDIO IDEAL" E "CAMPO MÉDIO REAL"

Para concluir esta primeira parte, gostaria de atacar novamente a questão motivadora do estudo de correções de multipletos como equacionada neste trabalho, ou seja, corrigir resultados vindos de cálculos dentro da aproximação do campo médio. Assim, a questão que se coloca é: após incluídas as correções de multipletos, como se qualificam resultados vindos de cálculos de campo médio sofisticados e de primeiros princípios, comparados aos resultados experimentais.

Nas Figuras I-12 e I-13 apresentamos os resultados experimentais para transições de ionização (doador ou aceitador) e resultados "teóricos", que definiremos como "campo médio ideal" (CMI). Esses resultados do CMI são obtidos a partir das correções de multipletos deduzidas de dados experimentais de excitações, aplicadas aos níveis (doador/aceitador) experimentais. Tal cálculo é feito dentro da premissa que o CMI deve ser restrito a vínculos de spin e espaço, e deverá conter toda a quantidade possível de ser calculada dentro do campo médio, tal como relaxação da rede, relaxações orbitais e efeitos de distorção. Nesta seção faremos uma comparação entre os resultados de CMI e resultados de campo médio obtidos de métodos sofisticados como métodos de Funções de Green [51] e o método do Espalhamento Múltiplo [52], que chamaremos de Campo Médio Real (CMR).

Utilizaremos para comparação o primeiro estado aceitador para impurezas 3d em GaP, calculado por Singh e Zunger [51b], e o primeiro aceitador em GaAs calculado por Fazzio [96]. Na Figura I-17 apresentamos os resultados para impurezas em GaP, onde as linhas sólidas representam CMR e as linhas tracejadas o CMI, os níveis experimentais são mostrados em traço-ponto. No caso de Ni^{+2} em GaP há dois resultados CMI devido a controvérsias experimentais [17,35] sobre o estado de carga do Ni no cristal (ver Tabela I-4). Da figura, comparando com o resultado teórico CMR poderíamos concluir que a linha superior (extraído usando a referência [17]) deveria ser o estado mais provável, mas particularmente para essa im-

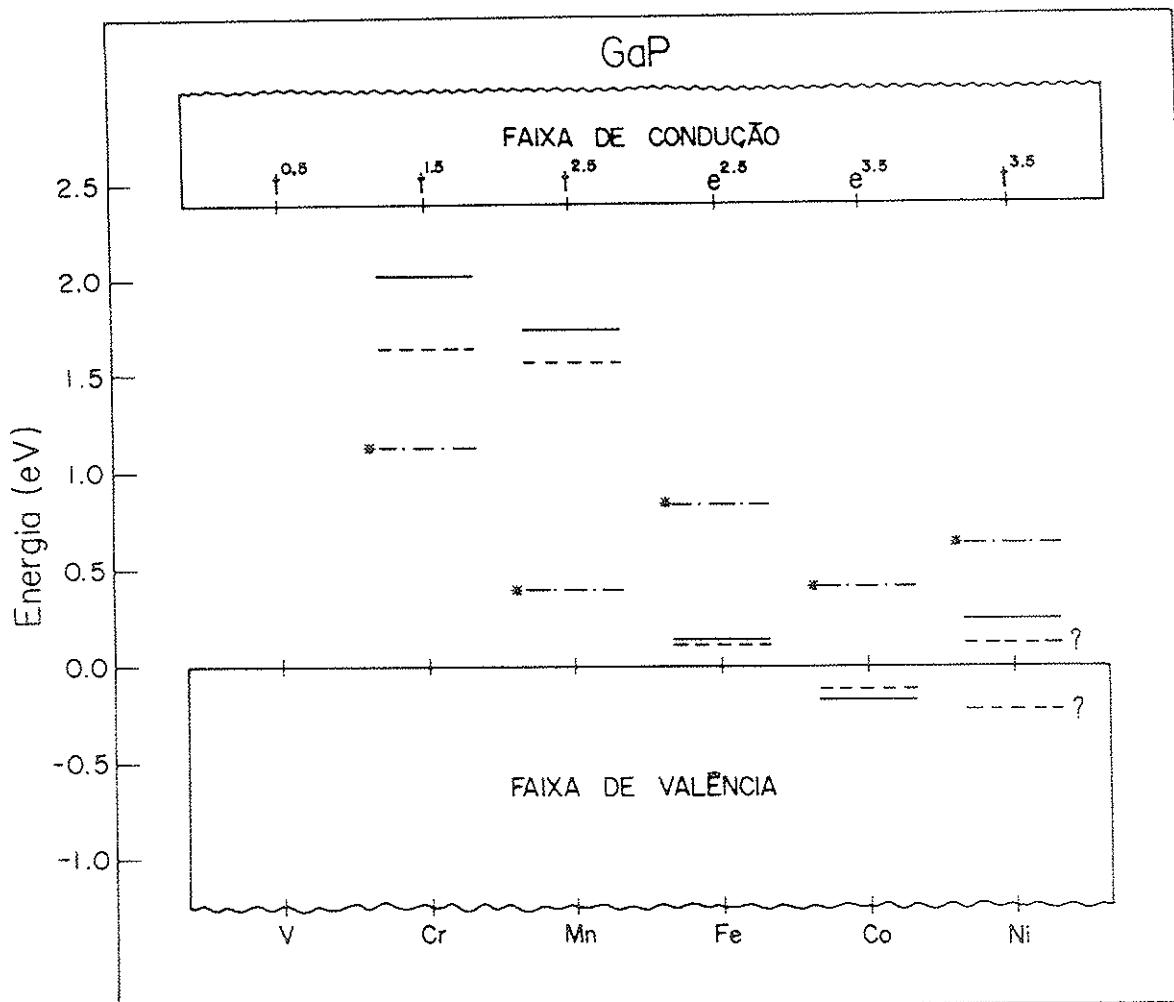


FIGURA I-17 Primeiros níveis aceitadores de MT em GaP. As linhas sólidas são resultados obtidos usando o método QBCF, através do estado de transição (Campo Médio Real), as linhas tracejadas indicam os níveis previstos (Campo Médio Ideal) e as linhas traço-ponto indicam os resultados experimentais. No texto são discutidas as controvérsias em relação ao nível do Ni.

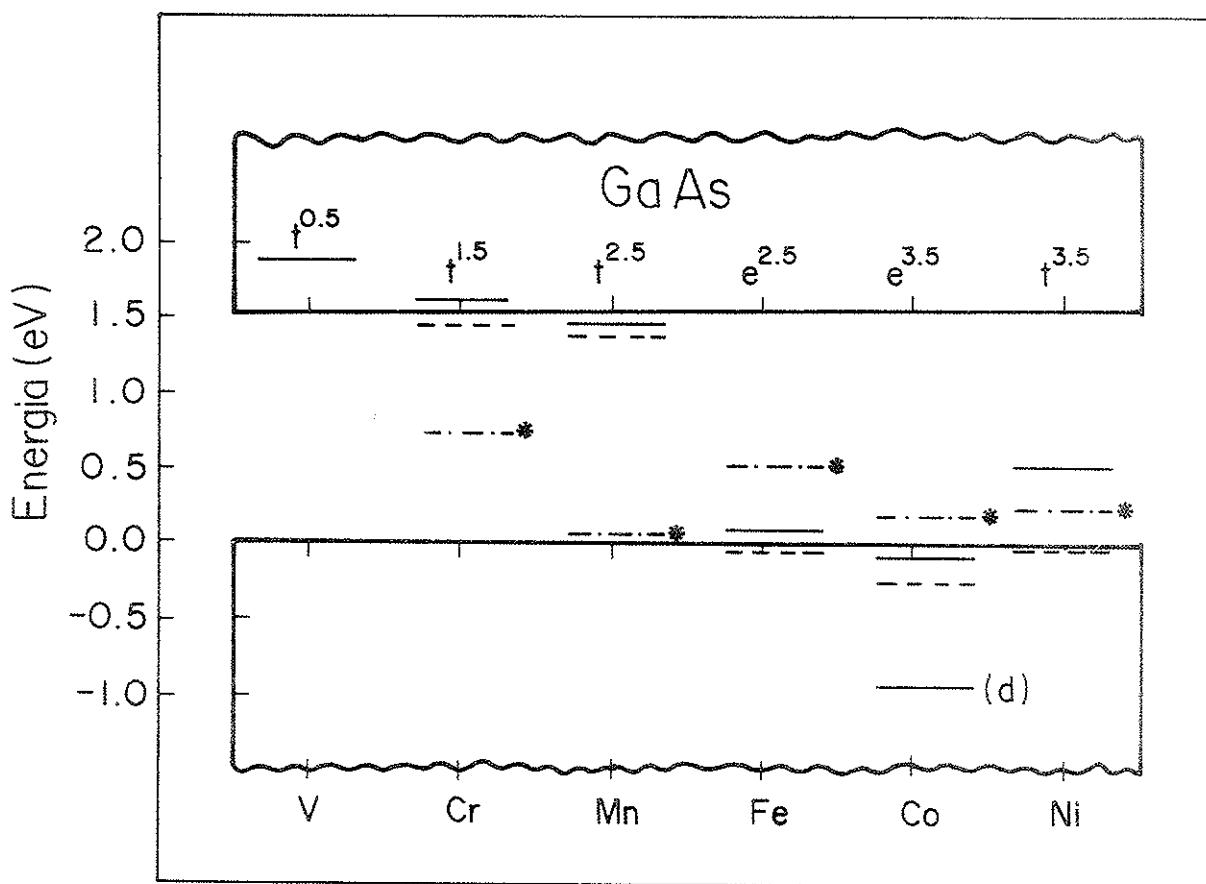


FIGURA I-18 Primeiros níveis aceitadores de MT em GaAs. As linhas sólidas indicam os resultados obtidos usando o método de "cluster" MS-X α , através do estado de transição (Campo Médio Real), as linhas pontilhadas indicam os níveis previstos (Campo Médio Ideal) e as linhas traço-ponto indicam os resultados experimentais.

pureza uma relaxação grande da rede é esperada e não é seguro apontar qual é a mais correta baseado somente nesse cálculo de CMR, que mantém a rede fixa. Também no caso de Cr, o resultado do CMI está em torno de ~ 0.4 eV mais baixo que o do CMR, porém isso já era esperado, pois sabe-se que nesse sistema a relaxação da rede é grande [53]. Para as demais impurezas há uma concordância excelente entre CMR e CMI.

Na Figura I-18 apresentamos os resultados para impurezas em GaAs, utilizando o método do Espalhamento Múltiplo, e verificamos que a concordância é também muito boa, com exceção do sistema GaAs:Co. A energia do estado aceitador nesse caso via estado de

transição envolve 3.5 elétrons no orbital e, porém no caso do "cluster" de 17 átomos aparecem 2 orbitais e com caráter d, e o orbital com maior contribuição d está quase 1 eV abaixo do resultado de CMI.

Como vemos da análise dessas duas figuras, cálculos dentro da aproximação do campo médio, se corrigidos corretamente pela inclusão de efeitos de muitos corpos, podem seguramente ser usados no estudo de impurezas de camada aberta. Quero ainda lembrar que os dois métodos de estrutura eletrônica escolhidos para ilustrar resultados de CMR vem de formalismos bastante diferentes (estrutura de faixas e aglomerados moleculares) mas ambos fornecem informações realísticas quanto à localização de níveis na faixa proibida. Com a inclusão de efeitos de relaxação e distorção na rede quando apropriado, os métodos de campo médio podem, se acoplados ao método de multipletos apresentados nesse trabalho, produzir resultados de caráter preditivo.

PARTE II: ESTRUTURA ELETRÔNICA DE Cu, Ag E Au EM SILÍCIO

II-1. INTRODUÇÃO

Como dissemos no início deste trabalho, o propósito dessa segunda parte será analisar os efeitos de se aumentar o número atômico (Z) para impurezas com uma mesma camada de valência, isto é, $3d^n$ para $4d^n$ para $5d^n$. Nós escolhemos os elementos Cu, Ag e Au, posicionados no final da série de metais de transição (IB), como impurezas substitucionais em silício. No caso da impureza de Au também o sítio intersticial (tetraédrico) foi estudado.

O estudo de Ag_{Si} e Au_{Si} foi feito dentro do formalismo do método "Quasi-Band Crystal-Field" (QBCF), e uma comparação é feita com resultados de Lindefelt e Zunger [8] para Cu_{Si} . O método QBCF será descrito na seção II-2.

Devido a grande importância tecnológica [97,98], e ao fato de ser a impureza IB mais estudada em Si do ponto de vista experimental [4], dedicamos à impureza de Au uma atenção especial em nossas análises.

A atividade elétrica induzida por Au em silício inclui [97-109] um nível aceitador acima do meio do "gap" ($\sim E_v + 0.62$ eV) e um nível doador ou armadilha de buraco localizado próximo ao topo da faixa de valência ($\sim E_v + 0.35$ eV). Embora ambos os níveis tenham sido extensivamente estudados, através de diferentes técnicas experimentais, não há ainda um modelo estabelecido para esse centro.

Para a difusão de Au em Si foi sugerido [110] um mecanismo de troca substitucional-intersticial, segundo o qual o Au iria difundir rapidamente no modo intersticial, capturando então vacâncias e formaria centros Au_{Si} (substitucional). Esperaríamos então, se a concentração não fosse muito alta, um modelo de centros isolados com o ouro em posição substitucional. Outro modelo foi sugerido para o centro de Au [111], baseado em considerações entrópicas: de acordo com esse modelo o átomo de Au iria acoplar-se (mas não aniquilar) a uma vacância na rede, permanecendo em alguma posi-

ção intersticial.

O modelo do centro de Au como defeito complexo em Si vem dos inúmeros dados conflitantes de seção de choque, para os níveis aceitador e doador, o que levou Lang et al [106] a proporem que estes resultados não estavam relacionados com um único centro, mas sim com uma família de defeitos complexos envolvendo Au. E mais, Lang et al argumentaram que o centro responsável pelo nível aceitador não seria o mesmo centro responsável pelo nível doador; essa sugestão gerou controvérsias, pois até então sempre se pensou no Au como formando centros anfôteros em silício. Esta conclusão de Lang et al [106] estava baseada em uma diferença na concentração de níveis (doador e aceitador), medidas por DLTS em amostras tipicas. Recentemente Ledebot e Wang [112] analisaram a dependência temporal dos números de ocupação para os níveis aceitador e doador do centro Si:Au, e esta análise indica, como se supunha anteriormente, que os dois níveis se originam do mesmo centro. Então a diferença na concentração do aceitador e doador poderia ser compatíveis com um centro anfôtero em concordância com recentes análises teóricas de Feenstra e Pantelides [113].

Embora hajam evidências de que o átomo de Au forme complexos com outras impurezas [Au_{Si}-Fe_i [98,114], Au-O [102], Au-P [115,116] etc], não é claro que esses complexos estejam diretamente relacionados aos níveis aceitador e doador usualmente descritos como centro de Au em Si. Mesmo se defeitos completamente diferentes podem accidentalmente mostrar energias de ionização semelhantes [106], nós esperaríamos que o acoplamento da mesma impureza (Au) com parceiros tão diferentes quanto Fe e O produzisse efeitos bem diferentes nas energias de ionização do centro, ao menos se os pares de impureza são admitidos como próximos (como distância entre primeiros vizinhos). Entretanto, se o defeito complexo é pensado como um par de impurezas interagindo através de transferência de carga [114], a distâncias não muito próximas, então o estudo de um modelo do centro de Au "isolado" deve ser válido para a maioria dos objetivos.

Muitas das dificuldades em se estabelecer um modelo m-

microscópico para o centro de Au vem da ausência de um sinal de EPR, mesmo a 4.2 K [117]. É interessante notar que se aplicamos o modelo de Ludwig-Woodbury para Au substitucional em Si ($5d^7 6sp^3$) esperariamos para os estados neutro e aceitador situações de alto-spin, e portanto centros magneticamente ativos ($S = 3/2$ e $S = 1$, respectivamente). Por outro lado, foi detetado um espectro de EPR para o par $Au_{Si}-Fe_i$ [114] indicando que a formação desse complexo de alguma maneira "ativa" a impureza de Au.

Como um comentário adicional, quero salientar que se supuzermos que o centro de Au em silício é realmente anfótero, o potencial de Mott-Hubbard para o estado neutro do centro é de $U \approx 0.27$ eV.

Para o caso da impureza de Ag em Si, dados experimentais recentes [102b] indicam o aparecimento também de um nível aceitador, $a \approx E_v + 0.6$ eV, um pouco abaixo do nível do Au, e um nível doador $a \approx E_v + 0.3$ eV, correspondendo a um potencial $U \approx 0.3$ eV. Já os níveis de impureza de Cu em silício estão de tal modo ligados à formação de complexos [1], que não se pode ter uma informação mais precisa sobre sua localização.

Conclui-se da discussão acima que a partir dos dados experimentais conhecidos até o momento não estamos capacitados a estabelecer um modelo microscópico para o centro de ouro em Si. Assim um estudo de estrutura eletrônica da impureza isolada de Au em Si é de fundamental importância para fornecer novas informações sobre o comportamento do sistema, o que motivou a escolha do grupo IB para o presente trabalho.

III-2. O MÉTODO - "QUASI-BAND CRYSTAL-FIELD"

a) Geral

Os cálculos teóricos para o estudo de impurezas de Cu, Ag e Au foram efetuados utilizando o "Quasi-Band Crystal Field" (QBCF) desenvolvido por Lindefelt e Zunger [8]. Esse método, *ab initio* e autoconsistente, resolve o problema de impurezas num sólido através de técnicas padrão de funções de Green dentro de um enfoque de célula unitária aumentada, impondo uma representação dual para a função de onda da impureza ψ_i . Neste capítulo descreverei o método de uma forma condensada, pois já existe uma descrição detalhada que pode ser encontrada na Referência 8.

Dentro do formalismo de um-elétron, o problema básico no estudo de defeitos profundos em semicondutores é resolver a equação tipo Schroedinger

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_H(\vec{r}) + \Delta V(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-1})$$

onde $V_H(\vec{r})$ e $\Delta V(\vec{r})$ são, respectivamente, o potencial do cristal hospedeiro e o potencial perturbativo introduzido pelo defeito. No sistema não perturbado (cristal puro) temos

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_H(\vec{r}) \right] \phi_j^0(\vec{k}, \vec{r}) = \varepsilon_j^0(\vec{k}) \phi_j^0(\vec{k}, \vec{r}), \quad (\text{II-2})$$

sendo $\varepsilon_j^0(\vec{k})$ associado à estrutura de faixas, e $\phi_j^0(\vec{k}, \vec{r})$ as autofunções de Bloch.

Do ponto de vista teórico, dois enfoques foram desenvolvidos para a solução da equação (II-1). No primeiro a função de defeito ($\psi_i(\vec{r})$) é escrita como uma expansão das funções de Bloch do cristal hospedeiro [118]

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_j^M \sum_{\vec{k}}^{BZ} A_{ij}(\vec{k}) \phi_j^0(\vec{k}, \vec{r}) \quad (\text{II-3})$$

O problema ao resolver a equação (II-1) consiste em de-

terminar os coeficientes $\{A_{ij}(\vec{k})\}$ e as energias $\{\epsilon_i\}$, e substituindo (II-3) em (II-1) teremos

$$\left[\epsilon_j^0, (\vec{k}') - \epsilon_i \right] A_{ij}, (\vec{k}') + \sum_j^{M_j} \sum_{\vec{k}}^{BZ} A_{ij}(\vec{k}) \langle \phi_j^0, (\vec{k}', \vec{r}') | \Delta V | \phi_j^0(\vec{k}, \vec{r}) \rangle = 0 \quad (II-4)$$

A segunda alternativa é expandir $\psi_i(\vec{r})$ num conjunto de funções localizadas $\{g_a(\vec{r})\}$ em torno do sítio de defeito

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_a^N c_{ia} g_a(\vec{r}) \quad (II-5)$$

o que nos leva a equações do tipo

$$\sum_b^N c_{ib} \left[\langle g_a(\vec{r}) | -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_H(\vec{r}) + \Delta V(\vec{r}) | g_b(\vec{r}) \rangle - \epsilon_i \langle g_a(\vec{r}) | g_b(\vec{r}) \rangle \right] = 0 \quad (II-6)$$

Em se tratando de estados bem localizados, tais como impurezas de metais de transição, ambos os enfoques apresentam deficiências. No primeiro caso esperamos, por exemplo, que as impurezas de metais de transição envolvendo orbitais d possam ser descritas por estados de Bloch do cristal puro que tem grande contribuição s e p. Com isso a convergência com o número de faixas (M) cresce de maneira a tornar o problema impraticável do ponto de vista computacional. O segundo método consiste em construir os assim chamados aglomerados moleculares, e tratar isoladamente uma pequena parte do cristal. Tal procedimento tem esbarrado no problema de como tratar adequadamente a superfície do aglomerado, de maneira que os orbitais não saturados não introduzam efeitos espúrios. Uma análise detalhada desse problema foi feito por Fazzio et al [74], na qual se mostra a necessidade de um bom tratamento dos estados de superfície, independentemente do tamanho do aglomerado.

Um método alternativo para o tratamento de impurezas que introduzem estados bem localizados na faixa de valência ou na faixa proibida é o "Quasi-Band Crystal-Field" desenvolvido por Zunger e Lindefelt [8], onde ambas as descrições podem ser simultânea e

independentemente satisfeitas. A inovação crucial dentro desse método é que embora a condição que $\phi_j^0(\vec{k}, \vec{r})$ seja autoestado de \hat{H}_o seja suficiente para a solução de (II-1), não é uma condição necessária. Uma condição mais fraca e também suficiente é a escolha de uma base arbitrária formada de um conjunto ortonormal de funções de Bloch $\{\phi_j^{QB}(\vec{k}, \vec{r})\}$, da qual se exige que diagonalise a hamiltoniana do cristal hospedeiro, H_o . Então a função de onda da impureza $\psi_i(\vec{r})$ pode ser expandida, em princípio exatamente, em um número pequeno de M "quasi-bandas" (ϕ_j^{QB})

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_j^M \sum_{\vec{k}}^{BZ} A_{ij}^{QB}(\vec{k}) \phi_j^{QB}(\vec{k}, \vec{r}) \quad (II-7)$$

Essa é uma condição suficiente, que pode ser facilmente derivada de um princípio variacional; existe uma condição a que o conjunto de quasi-bandas $\{\phi_j^{QB}(\vec{k}, \vec{r})\}$ tem que satisfazer para recuperar (II-4). Usando (II-7) na equação variacional

$$\delta \langle \psi_i(\vec{r}) | \hat{H}_o + \Delta V(\vec{r}) - \varepsilon_i | \psi_i(\vec{r}) \rangle = 0 \quad (II-8)$$

obteremos

$$\sum_{j=1}^{M_i} \sum_{\vec{k}}^{BZ} A_{ij}^{QB}(\vec{k}) \left[\langle \phi_j^{QB}(\vec{k}', \vec{r}) | \hat{H}_o | \phi_j^{QB}(\vec{k}, \vec{r}) \rangle + \langle \phi_j^{QB}(\vec{k}', \vec{r}) | \Delta V(\vec{r}) | \phi_j^{QB}(\vec{k}, \vec{r}) \rangle - \varepsilon_i \langle \phi_j^{QB}(\vec{k}', \vec{r}) | \phi_j^{QB}(\vec{k}, \vec{r}) \rangle \right] = 0 \quad (II-9)$$

A equação acima reduz-se à equação (II-4) se o conjunto $\{\phi_j^{QB}(\vec{k}, \vec{r})\}$ diagonaliza a matriz hamiltoniana do cristal, \hat{H}_o , com elementos diagonais $\varepsilon_j^{QB}(\vec{k})$:

$$\langle \phi_j^{QB}(\vec{k}', \vec{r}) | \hat{H}_o | \phi_j^{QB}(\vec{k}, \vec{r}) \rangle = \varepsilon_j^{QB}(\vec{k}) \delta_{jj}, \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \quad (II-10)$$

$$\text{e } \int \phi_j^{QB*}(\vec{k}, \vec{r}) \phi_j^{QB}(\vec{k}, \vec{r}) d\vec{r} = \delta_{jj}, \delta_{\vec{k}\vec{k}} \quad (II-11)$$

A equação (II-9) é então transformada em

$$\left[\varepsilon_j^{QB}(\vec{k}') - \varepsilon_i \right] A_{ij}^{QB}(\vec{k}') + \sum_j^{\bar{M}_i} \sum_{\vec{k}}^{BZ} A_{ij}^{QB}(\vec{k}) \langle \phi_j^{QB}(\vec{k}', \vec{r}) | \Delta V(\vec{r}) | \phi_j^{QB}(\vec{k}, \vec{r}) \rangle = 0 \quad (II-12)$$

Observe que $\varepsilon_j^o(\vec{k}')$ e $\phi_j^o(\vec{k}, \vec{r})$ da equação (II-4) são trocados por $\varepsilon_j^{QB}(\vec{k}')$ e $\phi_j^{QB}(\vec{k}, \vec{r})$ na equação (II-12). Dentro desse novo enfoque podemos escolher um conjunto de $\phi_j^{QB}(\vec{k}, \vec{r})$ que incorporem as características da função de onda do defeito.

Na derivação padrão de funções de Green se requer que as expressões (II-3) e (II-5) sejam simultaneamente satisfeitas. Isto é, não se exige somente que na expressão (II-3)((II-7)) sejam usadas suficientes faixas M_i (\bar{M}_i) para descrever o estado ψ_i , mas também que a equação (II-5) seja satisfeita independentemente em termos de N_i funções bases localizadas $\{g_a(\vec{r})\}$ dentro do sub-espaco de perturbação. Se $\theta(\vec{r} - \vec{R}_c)$ denota uma função degrau, igual a 1 para $r \leq R_c$ onde a perturbação devido ao defeito ΔV é diferente de zero, e igual a zero para $r > R_c$ onde ΔV é nulo, então deveremos poder escrever

$$\theta(\vec{r} - \vec{R}_c) \psi_i(\vec{r}) = \sum_a^{N_i} C_{ia} g_a(\vec{r}), \quad (II-13)$$

válida no sub-espaco da perturbação.

b) Derivação das Equações Operacionais

A utilização do método requer que sejam conhecidas as relações entre coeficientes A_{ij}^{QB} e C_{ia} , e a formulação do problema através da função de Green do sistema, descritas a seguir.

A equação (II-12) pode ser transformada em

$$\left[\varepsilon_j^{QB}(\vec{k}) - \varepsilon_i \right] A_{ij}^{QB}(\vec{k}) + \langle \phi_j^{QB}(\vec{k}, \vec{r}) | \Delta V | \psi_i \rangle = 0 \quad (II-14)$$

Assumindo que o potencial de perturbação $\Delta V(\vec{r})$ é localizado na região $0 \leq r \leq R_c$ podemos reescrever

$$\Delta V(\vec{r}) = \Delta V(\vec{r}) \theta(\vec{r} - \vec{R}_c) , \quad (\text{II-15})$$

e, no sub-espaco de perturbação, podemos utilizar a expansão (II-13) em (II-14) para obter

$$A_{ij}(\vec{k}) = \sum_a \frac{\langle \phi_j^{QB}(\vec{k}, \vec{r}) | \Delta V | g_a \rangle}{\epsilon_i - \epsilon_j^{QB}(\vec{k})} c_{ia} . \quad (\text{II-16})$$

Temos também, utilizando (II-7) em (II-13):

$$\sum_{j=1}^M \sum_{\vec{k}} A_{ij}(\vec{k}) \theta(\vec{r}) \phi_j^{QB}(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_a c_{ia} g_a(\vec{r}) \quad (\text{II-17})$$

e segue diretamente de (II-17) que

$$c_{ia} = \sum_{j=1}^M \sum_{\vec{k}} A_{ij}(\vec{k}) \sum_b (S^{-1})_{ab} \langle g_b | \theta(\vec{r}) | \phi_j^{QB}(\vec{k}, \vec{r}) \rangle \quad (\text{II-18})$$

Agora multiplicando a equação (II-16) por

$$\sum_b (S^{-1})_{a'b} \langle g_b | \theta(\vec{r}) | \phi_j^{QB}(\vec{k}, \vec{r}) \rangle ,$$

somando sobre todos (j, k) $j = 1, \dots, M$ e $\vec{k} \in BZ$, e usando a expressão para c_{ia} em (II-18) teremos

$$c_{ia} = \sum_a c_{ia} \sum_b (S^{-1})_{a'b} \sum_{j=1}^M \sum_{\vec{k}} \frac{\langle g_b | \theta(\vec{r}) | \phi_j^{QB}(\vec{k}, \vec{r}) \rangle \langle \phi_j^{QB}(\vec{k}, \vec{r}) | \Delta V | g_a \rangle}{\epsilon_i - \epsilon_j^{QB}(\vec{k})} \quad (\text{II-19})$$

e finalmente

$$\sum_a \left\{ \delta_{a'a} - \sum_b (S^{-1})_{a'b} \sum_{j=1}^M \sum_{\vec{k}} \frac{\langle g_b | \theta(\vec{r}) | \phi_j^{QB}(\vec{k}, \vec{r}) \rangle \langle \phi_j^{QB}(\vec{k}, \vec{r}) | \Delta V | g_a \rangle}{\epsilon_i - \epsilon_j^{QB}(\vec{k})} \right\} c_{ia} = 0 \quad (\text{II-20})$$

que pode ser escrita na forma

$$\sum_a \left[\delta_{a'a} - \sum_b G^o(\epsilon_i)_{a'b} v_{ba} \right] c_{ia} = 0 \quad (\text{II-21})$$

$$\text{onde } \tilde{G}^o(\varepsilon_i)_{a'b} = \sum_{b''b''} (S^{-1})_{a'b}, G^o(\varepsilon_i)_{b''b''} (S^{-1})_{b''b}$$

$$\text{ou } \tilde{G}^o(\varepsilon_i)_{a'b} = \left[S^{-1} G^o(\varepsilon_i) S^{-1} \right]_{a'b}, \quad (\text{II-22})$$

com

$$G^o(\varepsilon)_{ab} = \sum_{j=1}^{M_i} \sum_{\vec{k}} \frac{\langle g_a | \theta(\vec{r}) | \phi_j^{QB}(\vec{k}, \vec{r}) \rangle \langle \phi_j^o(\vec{k}, \vec{r}) | \theta(\vec{r}) | g_b \rangle}{\varepsilon - \varepsilon_j^{QB}(\vec{r})} \quad (\text{II-23})$$

$$\text{e } V_{ba} = \langle g_a | \Delta V | g_b \rangle \quad (\text{II-24})$$

Note que para obter (II-21) usamos o fato que $\sum_{a,b} |g_a\rangle (S^{-1})_{ab} \langle g_b| = \mathbb{1}$, de maneira a escrever

$$\begin{aligned} & \langle \phi_j^{QB}(\vec{k}, \vec{r}) | \theta(\vec{r}) \Delta V(\vec{r}) | g_a \rangle = \\ & = \sum_{b'', b'} \langle \phi_j^{QB}(\vec{k}, \vec{r}) | \theta(\vec{r}) | g_{b''} \rangle (S^{-1})_{b''b}, \langle g_{b'}, | \Delta V(\vec{r}) | g_a \rangle \quad (\text{II-25}) \end{aligned}$$

A equação (II-21) está na forma padrão de Funções de Green utilizada para solução de problemas de impurezas em cristais.

Concluindo, a grande inovação do método QBCF consiste na renormalização de um número grande de funções base em um conjunto reduzido de "quasi-bands" $\{\phi_j^{QB}\}$ de simetria apropriada, que incorpora as características das funções de onda da impureza, tal que

$$\psi_i = \sum_i \sum_{\vec{k}} A_{ik}(\vec{k}) \phi_j^{QB}(\vec{k}, \vec{r})$$

$$\text{com } \phi_j^{QB}(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{j'}^{M_b} b_{jj'}(\vec{k}) \phi_j^o(\vec{k}, \vec{r}) + \sum_{j''}^{M_a} a_{jj''}(\vec{k}) \chi_{j''}(\vec{k}, \vec{r})$$

onde os $\{\chi_j\}$ são construídos de orbitais atômicos da impureza.

Os resultados apresentados aqui para Si:Au e Si:Ag foram obtidos usando como para o cálculo de Si:Cu [8], $M_a = 5$ quasi-bandas numéricas (2 de simetria e 3 de simetria t_2) derivadas

dos orbitais 4d e 5d das impurezas, respectivamente. Os pseudo-potenciais e pseudofunções atômicas para as duas impurezas são calculadas semi-relativisticamente. Para as funções analíticas do conjunto $\{g_a(\vec{r})\}$, usamos partes radiais do tipo coulombiano [8] $F_{\mu\ell}(|\vec{r}|)$. Os cálculos foram realizados com células aumentadas de 250 átomos, 35 quasi-bandas $\{\phi^{QB}(\vec{k}, \vec{r})\}$ para cada ponto \vec{k} , e o conjunto $\{F_{\mu\ell}\}$ inclui na média até $\mu = 11$ para cada momento angular ℓ , para ℓ de 0 a 4. Todos os outros detalhes são idênticos aos usados para Si:Cu [8].

II-3. DISCUSSÃO E RESULTADOS

a) Ressonâncias na Faixa de Valência

Nós apresentamos na Figura II-1 o esquema de níveis de energia para as impurezas substitucionais de Ag_Si^0 e Au_Si^0 , e também incluímos os resultados para Cu_Si^0 obtidos por Lindefelt e Zunger [8]. Todos os resultados obtidos são para a geometria da rede não relaxada. Devemos observar primeiro que, para os 3 sistemas, nós temos na faixa proibida um "nível orbital" de simetria t_2 (t_2^{DBH}) que acomoda 3 elétrons nesse estado neutro. Nós também mostramos a localização das ressonâncias na faixa de valência, uma de simetria a_1 (a_1^R) e as ressonâncias de campo cristalino de simetria e e t_2 (e^{CFR} e t_2^{CFR} , respectivamente).

A estrutura de níveis é similar para os três sistemas e essas similaridades são refletidas também na distribuição de cargas (para os orbitais da faixa proibida e ressonâncias), mostradas na Tabela II-2. Nesta tabela, Q_{TOT} é a carga (normalizada a um elétron) dentro de uma esfera de raio 4.4 a.u em torno da impureza, e a contribuição s, p ou d é mostrada nas colunas seguintes.

Nós podemos observar que a ressonância de simetria e tem caráter d ($\ell = 2$) puro e está fortemente localizada em torno da impureza com 94% da carga concentrada até 4.4 a.u para Cu_Si^0 e pouco menor, 90%, para Ag_Si^0 e Au_Si^0 . A ressonância t_2 mostra uma quantidade desprezível de carga tipo p ($\ell = 1$) dentro desse raio,

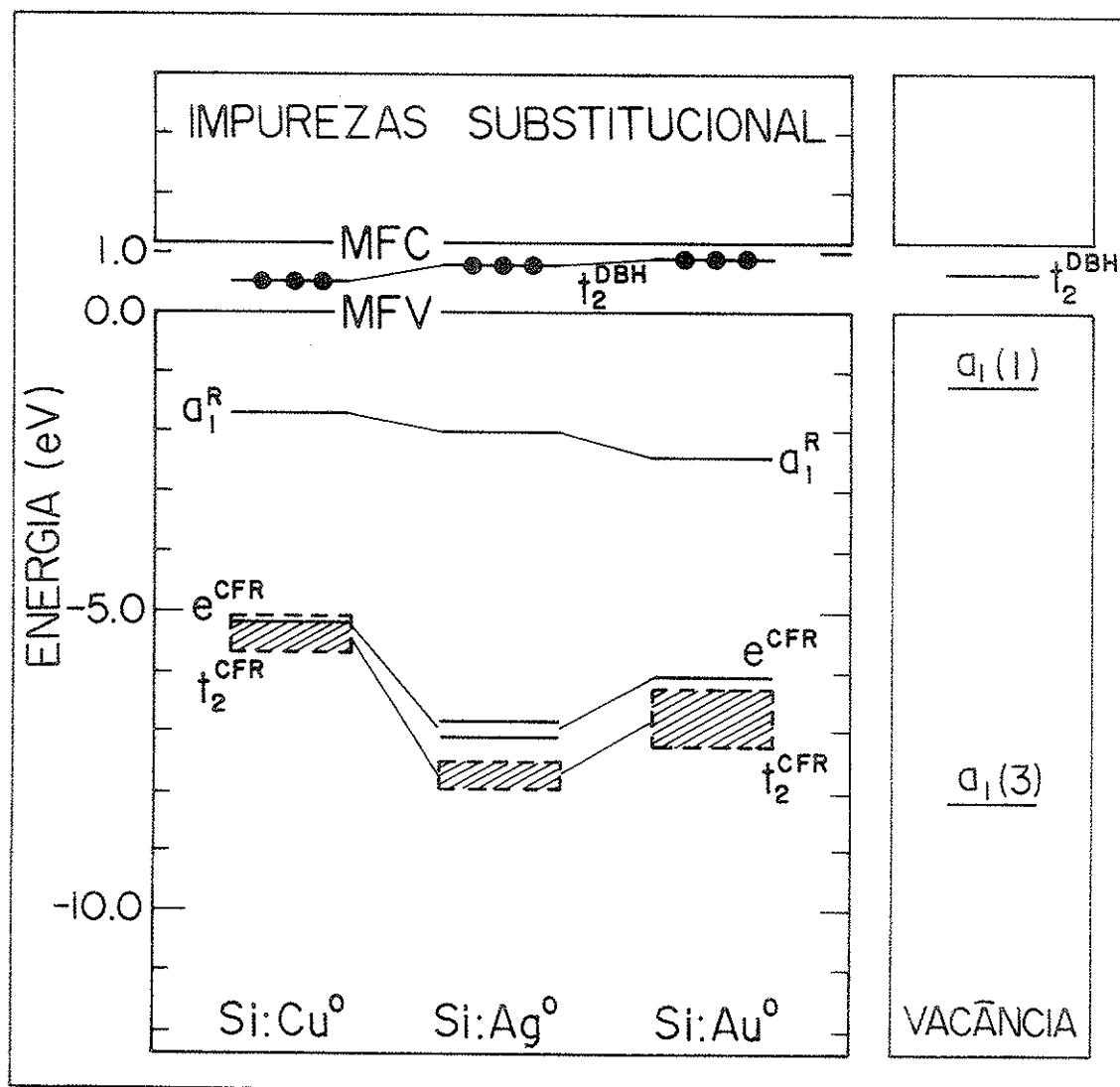


FIGURA II-1 Esquema de níveis de energia obtido através de um cálculo autoconsistente (QBCF) para Cu, Ag e Au substitucionais em silício no estado de carga neutro. O esquema para a monovaçância é mostrado para comparação.

TABELA II-1 Carga concentrada em uma esfera de raio 4.4 a.u centrada na impureza, para os estados ressonantes a_1^R , e e^{CFR} e t_2^{CFR} e para o estado introduzido na faixa proibida t_2^{DBH} , para as impurezas substitucionais neutras de Cu, Ag e Au em Si. Q_{TOT} indica a carga total, normalizada a 1 elétron, e Q_{ℓ} a contribuição correspondente ao momento angular ℓ .

SISTEMA	ESTADO	Q_{TOT} (e)	$Q_{\ell=0}$ (%)	$Q_{\ell=1}$ (%)	$Q_{\ell=2}$ (%)
Cu^0	a_1^R	0.35	97	0	0
	e^{CFR}	0.94	0	0	100
	t_2^{CFR}	0.80	0	<2	97
	t_2^{DBH}	0.38	0	76	22
Ag^0	a_1^R	0.29	97	0	0
	e^{CFR}	0.90	0	0	100
	t_2^{CFR}	0.70	0	<2	94
	t_2^{DBH}	0.41	0	80	18
Au^0	a_1^R	0.25	97	0	0
	e^{CFR}	0.90	0	0	100
	t_2^{CFR}	0.67	0	~3	95
	t_2^{DBH}	0.44	0	82	18

e apresenta-se predominantemente tipo-d ($> 90\% \ell = 2$ em todos os casos). Assim, não é surpresa a localização dessas ressonâncias seguirem o comportamento atômico, com o orbital de caráter d mais profundo para a prata (4d).

A largura relativa das ressonâncias e e t_2 (a ressonância t_2 mostra uma grande faixa de energia) acompanha a diferença na localização da carga. Nós podemos notar da Tabela II-1 que a carga dentro de 4.4 a.u decresce da ressonância e para t_2 ; a ressonância t_2 , por outro lado, decresce fortemente do Cu à Ag ao Au. Na Figura II-2 temos a densidade de carga radial da função

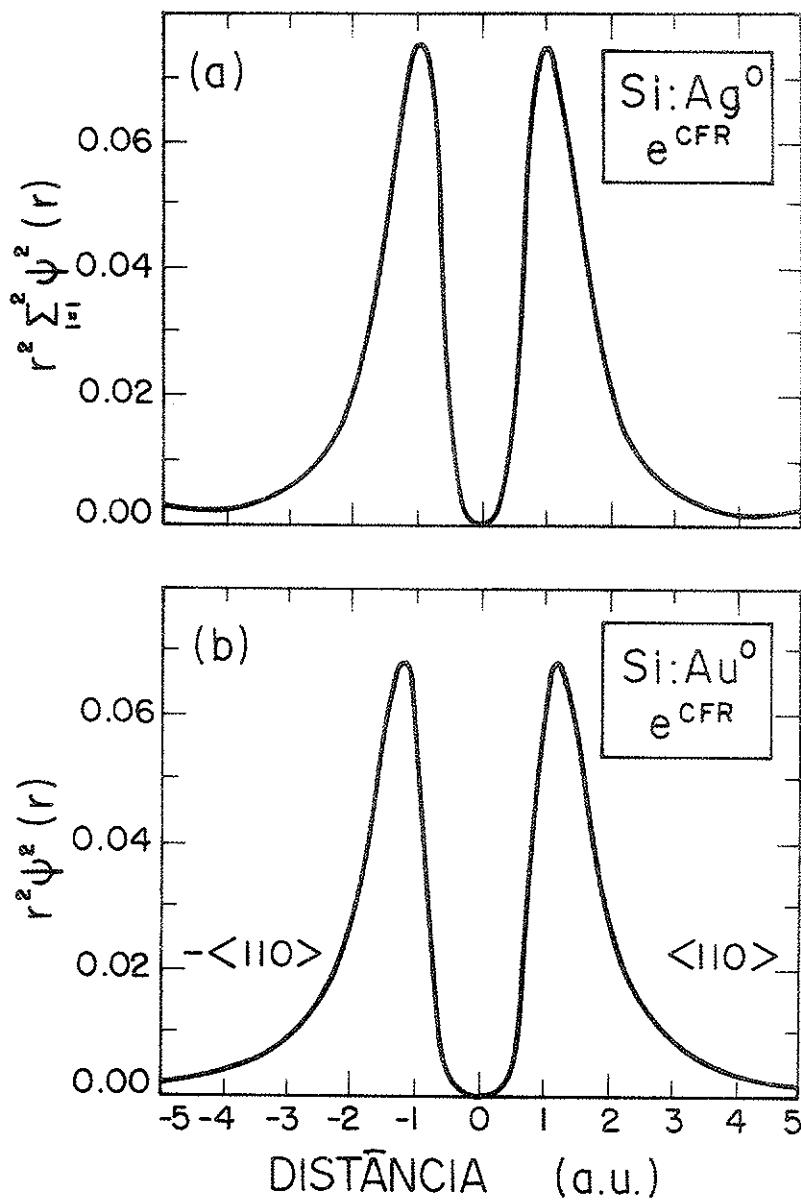


FIGURA II-2 Densidade de carga radial nas direções $\pm <110>$ do cristal para o orbital e^{CFR} , para impurezas substitucionais neutras de Ag e Au em Si.

de onda e CFR (para Ag nós somamos a densidade de 2 ressonâncias) para Si:Ag e Si:Au (resultados para Si:Cu foram apresentados anteriormente na referência [8]) mostrando a delocalização com o acréscimo do número atômico (como nos átomos). Embora os orbitais d apareçam com alto grau de localização (e e t_2), eles estão localizados dentro da faixa de valência, assim se espera que uma hibridização ocorra pelo menos no estado de simetria t_2 . Esses resultados estão em desacordo com os resultados obtidos através de cálculo com aglomerado molecular utilizando o MS-Xα com 17 átomos [119] numa simetria T_d com o tratamento dos orbitais flutuantes via Esfera de Watson [74]; os autores obtém o orbital d como "hyperdeep", abaixo do fundo da faixa de valência, o que indicaria uma pequena ou nenhuma interação com os vizinhos. [Saliente que, por outro lado, os autores [119] obtêm uma certa densidade de carga d ($\sim 10\%$) sobre os primeiros vizinhos.]

b) Orbital na Faixa Proibida

Agora vamos analisar os orbitais introduzidos na faixa proibida pelas 3 impurezas. Observamos em primeiro lugar que, comparados com os orbitais ressonantes, estes estados antiligantes (t_2^{DBH}) são menos afetados pela identidade química da impureza: do Cu para Ag para Au, os níveis crescem em energia por apenas poucos décimos de elétron-volt (ver Figura II-1). Como pode ser visto da Tabela II-1, a carga total dentro de uma esfera de raio 4.4 a.u permanece quase constante para as três impurezas, crescendo por uma quantidade muito pequena. A contribuição dominante vem dos orbitais flutuantes ($\ell = 1$) dos átomos de Si ligantes, e a contribuição dos orbitais d é da ordem de 20% nos três casos. Mostramos na Figura II-3 a densidade radial de carga na direção $<111>$ para o orbital t_2 da faixa proibida para a impureza de Au comparada com o orbital t_2 correspondente da vacância de Si [8]. O nodo na densidade de carga (a 1.26 a.u para o Cu, 1.53 a.u para a Ag e 1.65 a.u para o Au) move-se para fora do Cu \rightarrow Ag \rightarrow Au mas permanece sem

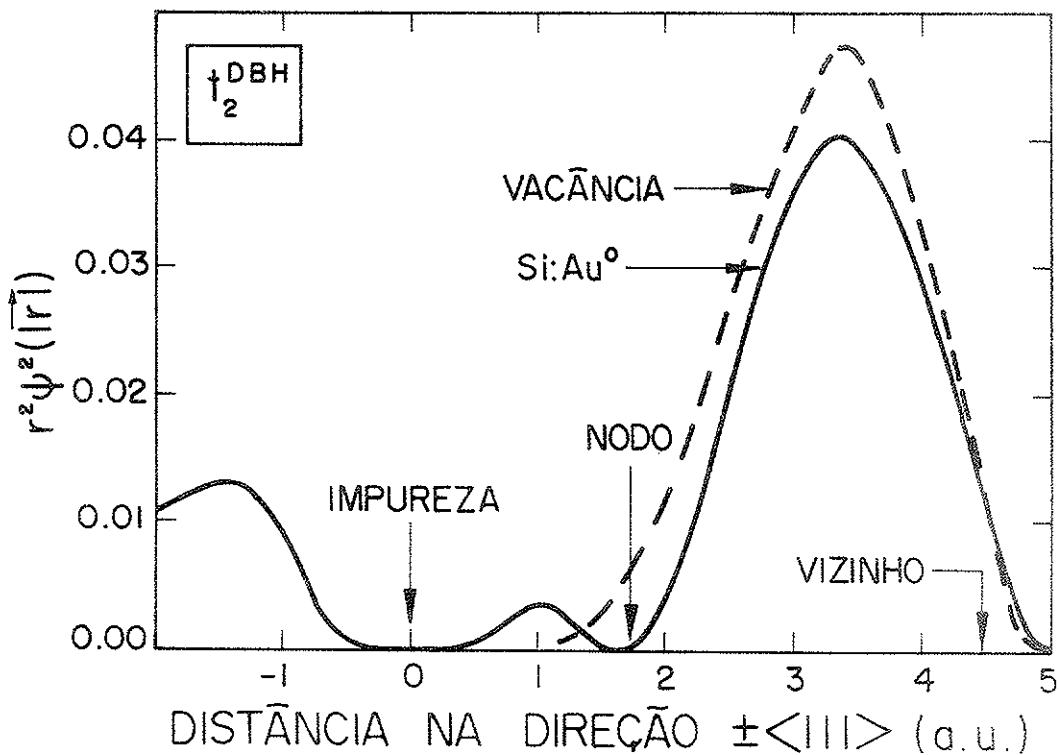


FIGURA III-3 Densidade de carga radial nas direções $\pm\langle 111 \rangle$ para o estado t_2^{DBH} do sistema Si:Au⁰ (linha sólida) e para o estado t_2^{DBH} da vacância de silício (linha tracejada), ambas normalizadas a um elétron.

pre dentro da célula central, como se vê na Figura II-4. Tal nodo não ocorre para o estado da vacância, e constitui uma diferença essencial entre os elementos de transição (Cu, Ag e Au) e a vacância, muito embora todos esses estados t_2 sejam formados predominantemente por orbitais p do silício ligante. Observa-se também que enquanto a distribuição de carga da vacância se anula na direção do interstício $- \langle 111 \rangle$, este não é o caso para essas impurezas. Este fato pode ser relevante para o estudo da magnitude das possíveis distorções.

Na Tabela II-2 mostramos a distribuição de carga para os três metais de transição e a vacância, em termos de "ocupação orbital" e "ocupação de representação" [8]. Nessa tabela, $Q^\alpha = \sum_l Q_l^\alpha$ é a carga total dentro da célula central para a representação α , e

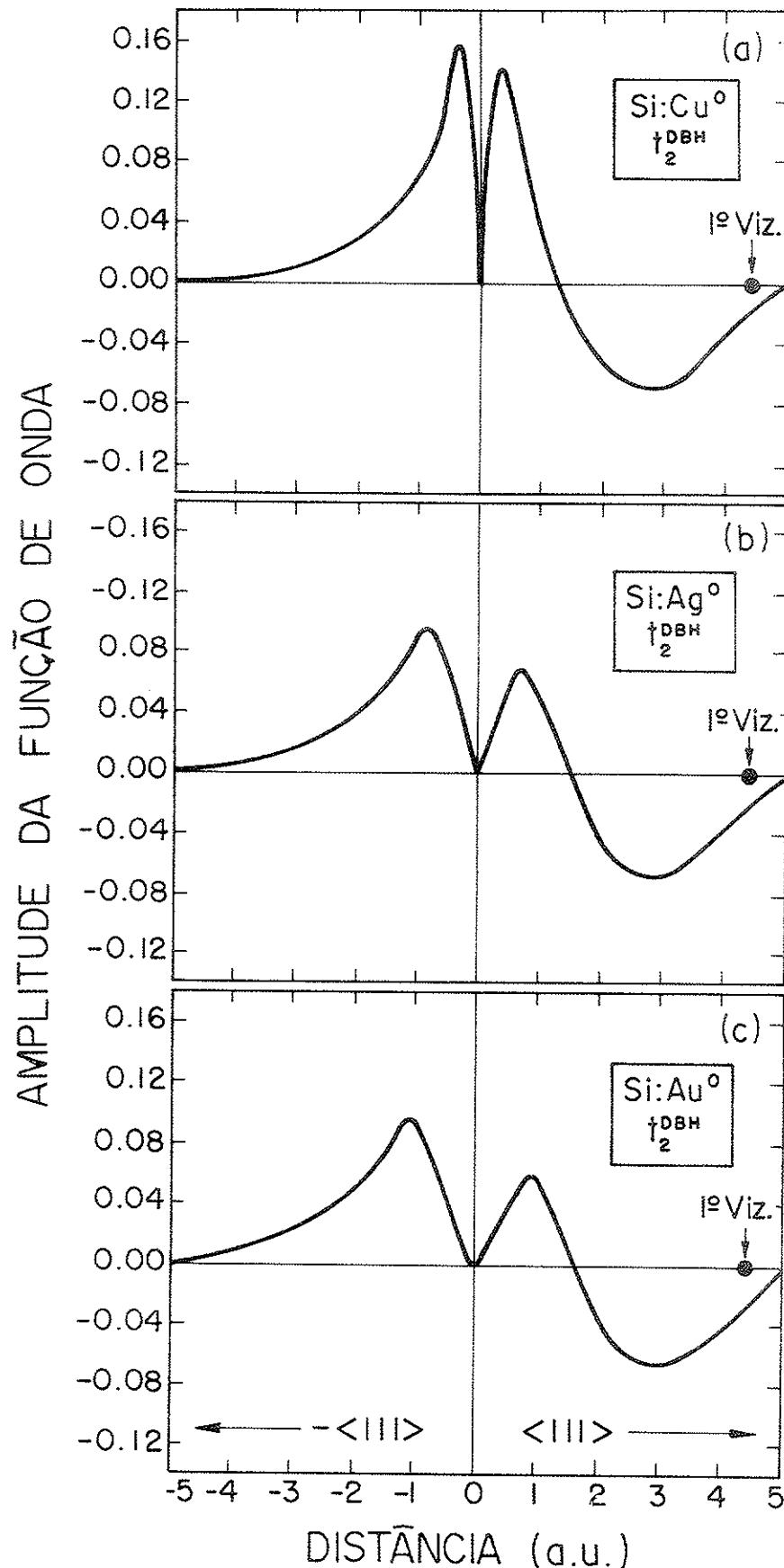


FIGURA II-4 Funções de onda para o estado t_2^{DBH} do sistema (a) Si:Cu^0 , (b) Si:Ag^0 e (c) Si:Au^0 .

TABELA II-2 Decomposição da carga total (em elétrons) contida em uma esfera de raio a_1 , cuja centroada na impureza, incluindo todos os estados ocupados, para as impurezas substitucionais de Cu^O, Ag^O e Au^O e para a vacância em Si. $Q_{\text{tot}} = \sum Q_{\ell}^{\alpha}$ é a ocupação orbital efetiva correspondendo ao momento angular ℓ (s, p, d, f, g) e Q_{α}^{ℓ} é a ocupação da representação α (t_1, t_2). Q_{TOT} é a carga total sobre a impureza (em elétrons).

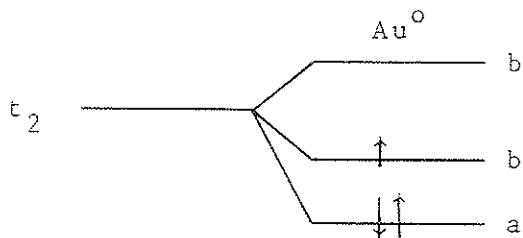
χ	Q_χ^1	Q_χ^e	t_1	t_2	χ	a_1	e	t_1	t_2	χ	Q_χ^1	Q_χ^e	t_1	t_2	Q_χ^1	Q_χ^e
Si:Cu																
0	1.709	0.0	0.0	0.0	1.709	0	1.824	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.824	
1	0.0	0.0	0.0	2.978	2.978	1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.783	
2	0.0	4.293	0.0	6.909	11.202	2	0.0	4.202	0.0	0.0	6.657	10.859				
3	0.141	0.0	0.453	0.156	0.750	3	0.138	0.0	0.0	0.406	0.144	0.688				
4	0.016	0.086	0.070	0.189	0.361	4	0.017	0.081	0.081	0.066	0.186	0.350				
Q^α	1.866	4.379	0.523	10.232	17.000 (Q^{tot})	Q^α	1.979	4.283	0.472	9.770	16.504 (Q^{tot})					
Si:V																
0	1.737	0.0	0.0	0.0	1.737	0	1.516	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.516	
1	0.0	0.0	0.0	2.729	2.729	1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.136	
2	0.0	4.268	0.0	6.721	10.989	2	0.0	0.307	0.0	0.0	0.979	1.286				
3	0.142	0.0	0.416	0.146	0.704	3	0.167	0.0	0.0	0.309	0.147	0.623				
4	0.016	0.083	0.066	0.182	0.347	4	0.024	0.116	0.082	0.027	0.227	0.449				
Q^α	1.895	4.351	0.482	9.778	16.506 (Q^{tot})	Q^α	1.707	0.423	0.391	3.489	6.010 (Q^{tot})					

$Q_\ell = \sum_\alpha Q_\ell^\alpha$ é a carga na célula central correspondendo ao momento angular ℓ , enquanto $Q^{\text{TOT}} = \sum_{\alpha, \ell} Q_\ell^\alpha$ é a carga total em elétrons dentro de 4.4 a.u. Nós observamos que, comparando com a vacância, nós temos aproximadamente 11 elétrons a mais para as impurezas de metais de transição ($d^{10} s^1$). As duas impurezas mais pesadas, devi do à delocalização de carga, perdem $\sim 0.5e^-$ para o resto do cristal comparado com Cu_{Si} . Tomando a diferença $Q_\ell^{\text{MT}} - Q_\ell^{\text{Vac.}}$, utilizando a Tabela II-2 podemos determinar a ocupação orbital efetiva para a impureza $\text{Au}_{\text{Si}} - s^{0.31} p^{0.64} d^{9.57}$ - e para $\text{Ag}_{\text{Si}} - s^{0.22} p^{0.59} d^{9.70}$ - comparado com o $\text{Cu}_{\text{Si}} - s^{0.14} p^{0.84} d^{9.92}$. Este resultado indica que embora haja uma delocalização resultante de carga d para os elementos mais pesados, há um retorno via estados tipo-s. Vemos também que o canal principal de hibridização dessas impurezas são os estados de simetria t_2 , uma vez que são responsáveis por grande parte da delocalização de carga das impurezas Ag e Au comparados ao Cu. Além disso, observamos que as ressonâncias t_2 das impurezas mais pesadas perdem $\sim 0.9e^-$ (Tabela II-1), mas aproximadamente $0.4e^-$ são devolvidos à célula central por estados t_2 da faixa de valência.

c) Níveis de Energia

De nossos resultados fica claro que o nível eletrônico responsável pelas propriedades óticas, magnéticas e elétricas do sistema é o t_2^{DBH} , que não tem um equivalente na teoria de Ludwig-Woodbury (que se baseia num modelo iônico). Devido ao fato desse t_2^{DBH} ser substancialmente delocalizado, podemos esperar que o desdobramento de "exchange" e efeitos de multipletos sejam muito pequenos comparado a outras impurezas 3d estudadas na Parte I deste trabalho. Isto sugere que distorções na rede, tal como efeitos Jahn-Teller, que podem suprimir a interação de "exchange", serão significativos para impurezas do grupo IB. Acreditamos assim que estes sistemas apareçam em regime de baixo spin; por exemplo no caso de Si:Au° , para o qual seria esperado no esquema de Ludwig-

Woodbury spin $S = 3/2$, nossa previsão é $S = 1/2$ derivado após o desdobramento do orbital t_2^{DBH} via distorção JT. Isso implicaria para Si:Au⁻ e Si:Au⁺ spin nulo ($S = 0$). Dentro desse esquema (ver figura abaixo) o sinal de EPR seria invisível para Au⁻ e Au⁺, e



poderia ser detetado somente para Si:Au⁰, ou seja, se o nível de Fermi estiver abaixo do estado aceitador ($\sim E_v + 0.63$ eV) e acima do estado doador ($\sim E_v + 0.35$ eV). É importante notar que mesmo nesta faixa de energias de Fermi é possível que somente um sinal fraco seja detetado, já que os orbitais semi-ocupados (b_1 ou b_2) mostram um nodo no sítio da impureza e não podem contribuir diretamente para os termos hiperfinos de contato. Essencialmente toda a contribuição viria da polarização dos orbitais s do caroço via orbital do "gap", e esta contribuição deve ser fraca.

Em nosso cálculo para os estados eletrônicos assumimos a rede não-distorcida, e calculamos diretamente somente a energia de transição vertical (como descrito na seção I-6e) $E_{\text{Vert.}}^{3,4}(0/-) = E_{\text{tot}}[t^4] - E_{\text{tot}}[t^3]$ e $E_{\text{Vert.}}^{3,2}(0/+) = E_{\text{tot}}[t^3] - E_{\text{tot}}[t^2]$, através do conceito de estado de transição de Slater (nós calculamos a energia de ionização vertical para $t^{3,5}$ e $t^{2,5}$, para o aceitador e doador, respectivamente):

$$\left. \begin{aligned} E(0/-) &= (E_v + 1.08 \text{ eV}) + \Delta E_R (b^2/b^1) \\ E(0/+) &= (E_v + 0.76 \text{ eV}) + \Delta E_R (b^1/b^0) \\ U(\text{Au}^0) &= 0.32 + [\Delta E_R (b^2/b^1) - \Delta E_R (b^1/b^0)] \end{aligned} \right\} \text{Si:Au}$$

$$\begin{aligned}
 E(0/-) &= (E_v + 0.92 \text{ eV}) + \Delta E_R (b^2/b^1) \\
 E(0/+) &= (E_v + 0.74 \text{ eV}) + \Delta E_R (b^1/b^0) \\
 U(Ag^0) &= 0.18 + [\Delta E_R (b^2/b^1) - \Delta E_R (b^1/b^0)]
 \end{aligned}
 \quad \left. \right\} \text{Si:Ag}$$

em eV, e onde ΔE_R é correção na energia devido distorção na rede e U é o potencial de Mott-Hubbard.

A comparação com resultados experimentais mostra que as energias verticais calculadas estão mais altas, em torno de 0.4 eV, sugerindo uma distorção que abaixaria as energias por um valor constante de aproximadamente 0.4 eV.

Uma conclusão importante aqui é que nosso modelo mostra que ambos os níveis observados, aceitador e doador, podem vir do mesmo centro de impureza. Nós obtivemos para o potencial de Mott-Hubbard o valor de $U[Au^0] = 0.32$ eV. Se assumirmos que os resultados experimentais para o aceitador e o doador originam do mesmo centro, o potencial de Mott-Hubbard para $U[Au^0] \approx 0.27$ eV que é muito próximo ao valor obtido teoricamente. Aquí novamente nossos resultados conflitam com os obtidos via MS-Xα [119]; embora o mesmo valor para a posição do t_2^{DBH} para Au^0 concorde muito bem com os resultados de Alves et al, os autores encontram $U[Au^0] \approx 0.01$ eV, quase nulo. Esta discrepância vem provavelmente da maneira como a ionização é tratada nesse modelo de aglomerado com 17 átomos, o que levou os autores a concluirem que o centro de Au não é anfótero. Podemos ver também que um processo de distorção semelhante deve ocorrer para Ag, envolvendo energias ΔE_R da ordem de 0.3 eV. Aqui também o potencial de Mott-Hubbard obtido através dos nossos cálculos concorda muito bem com o valor experimental. Além disso, a tendência que extraímos do cálculo para os níveis na faixa proibida (subindo em direção à faixa de condução $Cu \rightarrow Ag \rightarrow Au$) parece confirmada experimentalmente.

d) Au Intersticial em Silício

Nós calculamos, também autoconsistentemente, a estrutura eletrônica do Au no sítio intersticial tetraédrico do silício. Os níveis de energia obtidos são profundamente diferentes daqueles que caracterizam o Au substitucional. Na Figura II-5 mostramos esquematicamente as estruturas dos níveis de energia para Si:Au_I. Nós obtivemos 4 ressonâncias a_1 , induzidas pela impureza, $a_1(1)$, $a_1(2)$, $a_1(3)$ e $a_1(4)$; no caso da impureza neutra, Au_I⁰, o estado $a_1(1)$ aparece ocupado por um elétron e portanto apresentando spin $S = 1/2$, e não se espera nenhuma distorção JT. A função de onda associada ao estado $a_1(1)$ é bastante delocalizada, com somente $0.11e^-$ contidos dentro da esfera que toca os primeiros vizinhos, e mostra um caráter antiligante com um nodo dentro da célula central, mostrado na Figura II-6. Um cálculo com a configuração $a_1^{0.5}(1)$ mostra que a energia desse estado depende muito fracamente da ocupação, com $U_{\text{Vert.}} \approx 0.025$ eV. A energia doadora calculada é $\Delta E(0/+) \approx \approx E_c - 0.1$ eV, e somente este estado é eletricamente ativo. O mais profundo dos níveis ressonantes, $a_1(4)$, é um estado ligante tipo-s que aparece ligeiramente abaixo do fundo da faixa de valência; este estado é bastante localizado, englobando 36% da carga dentro da célula central, e pode ser considerado como a assinatura do centro de Au intersticial em Si. Duas outras ressonâncias $a_1(2)$ e $a_1(3)$ também aparecem, com caráter ligante e antiligante, respectivamente. Nossos resultados sugerem que essa impureza comporta-se como impurezas intersticiais do grupo IA em Si (Li, Na, K), exibindo somente um comportamento doador raso. A diferença é devida à maior eletronegatividade de impurezas do grupo IB para prender o elétron tipo-s, em relação ao grupo IA, consequentemente o "hyperdeep" $a_1(4)$ obtido para o Au irá aparecer dentro da faixa de valência no caso de impurezas IA.

Nossas análises indicam portanto que a impureza intersticial de Au não deve estar relacionada ao centro de ouro em Si.

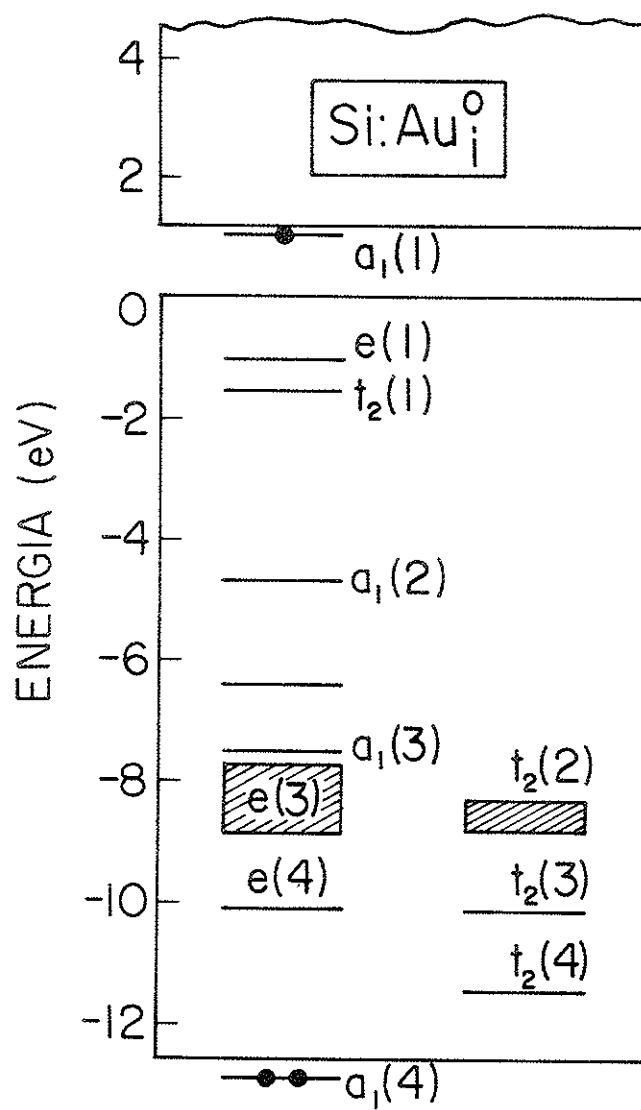


FIGURA II-5 Esquema de níveis de energia obtidos através de um cálculo autoconsistente (QBCF) para a impureza neutra de Au em silício na posição intersticial.

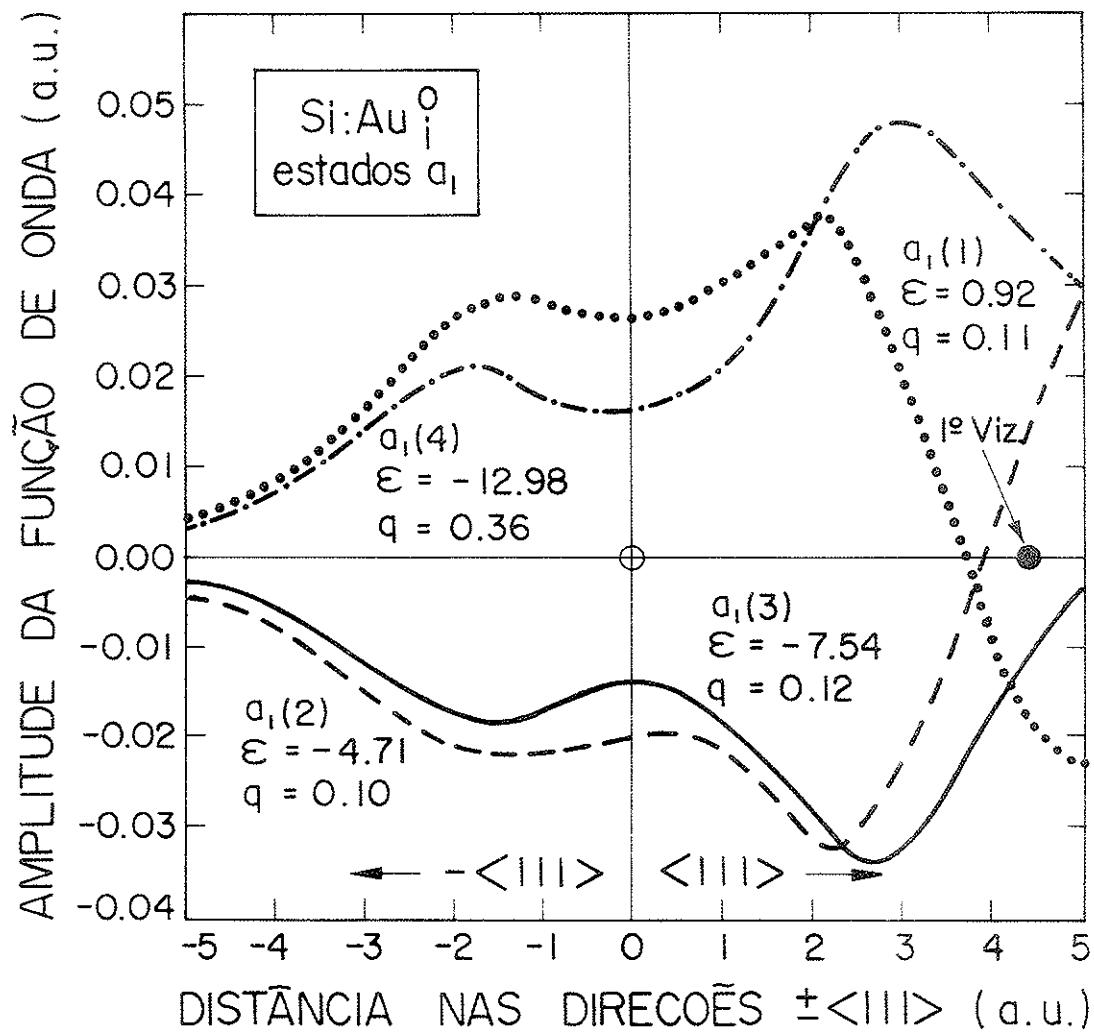


FIGURA III-6 Funções de onda do tipo- a_1 , induzidas pela impureza intersticial neutra de Au em Si. O parâmetro ϵ denota a energia orbital relativa ao topo da faixa de valência, o parâmetro q denota a localização da carga dentro de uma esfera que toca os primeiros vizinhos.

CONCLUSÃO

Neste trabalho fizemos um estudo sobre as impurezas de metais de transição em semicondutores do tipo IV, III-V e II-VI. Como conclusão geral deste estudo verificamos que os métodos contemporâneos *ab initio* para o tratamento de impurezas de metais de transição em sólidos conseguem dar uma descrição realística da estrutura eletrônica de tais sistemas, se corrigidos, quando apropriado, para inclusão de efeitos de muitos elétrons. Para tanto se faz necessário o uso de um método que, como o apresentado neste trabalho ($\lambda_e \lambda_t \Delta_{eff}$), considere explicitamente as aproximações envolvidas na teoria de campo médio. Mostramos então que para as impurezas do Ni ao V da série 3d, em semicondutores III-V e II-VI, a inclusão correta dos efeitos de muitos elétrons é suficiente para explicar as tendências espectroscópicas dos sistemas como classe.

Vemos por outro lado que para as impurezas do grupo IB em silício esses efeitos são pequenos frente a efeitos de campo médio tais como hibridizações e distorções da rede. Pudemos neste caso obter informações relevantes a respeito dos centros de impurezas (Cu, Ag e Au) através de um método *ab initio* de funções de Green dentro da teoria de campo médio.

APÊNDICE I-A

Neste Apêndice apresentamos os valores de $f_{m,n}(\lambda_e, \lambda_t)$ e $g_{m,n}(\lambda_e, \lambda_t)$ que definem a energia média $\hat{E}(m,n)$ (ver as expressões (I-18) e (I-21)) para um sistema d^N , $N = 2, 3, 4$ e 5 . Os valores para $N > 5$ são obtidos utilizando (I-33).

Funções $f_{m,n}(\lambda_e, \lambda_t)$ e $g_{m,n}(\lambda_e, \lambda_t)$ para $\hat{E}(m,n)$

d^2	f	g
e^2	λ_e^4	$-\frac{4}{3} \lambda_e^4$
et	$\lambda_e^2 \lambda_t^2$	$-\frac{1}{2} \lambda_e^2 \lambda_t^2$
t^2	λ_t^4	$-\lambda_t^4$

d^3	f	g
e^3	$3\lambda_e^4$	$-4\lambda_e^4$
$e^2 t^1$	$2\lambda_e^2 \lambda_t^2 + \lambda_e^4$	$-\left(\lambda_e^2 \lambda_t^2 + \frac{4}{3} \lambda_e^4\right)$
$e^1 t^2$	$\lambda_t^4 + 2\lambda_e^2 \lambda_t^2$	$-(\lambda_t^4 + \lambda_e^2 \lambda_t^2)$
t^3	$3\lambda_t^4$	$-3\lambda_t^4$

d^4	f	g
e^4	$6\lambda_e^4$	$-8\lambda_e^4$
$e^3 t^1$	$3\lambda_e^2 \lambda_t^2 + 3\lambda_e^4$	$-\left(\frac{3}{2} \lambda_e^2 \lambda_t^2 + 4\lambda_e^4\right)$
$e^2 t^2$	$\lambda_t^4 + 4\lambda_e^2 \lambda_t^2 + \lambda_e^4$	$-\left(\lambda_t^4 + 2\lambda_e^2 \lambda_t^2 + \frac{4}{3} \lambda_e^4\right)$
$e^1 t^3$	$3\lambda_t^4 + 3\lambda_e^2 \lambda_t^2$	$-\left(3\lambda_t^4 + \frac{3}{2} \lambda_e^2 \lambda_t^2\right)$
t^4	$6\lambda_t^4$	$-6\lambda_t^4$

d^5	f	g
$e^4 t^1$	$4\lambda_e^2 \lambda_t^2 + 6\lambda_e^4$	$- (2\lambda_e^2 \lambda_t^2 + 8\lambda_e^4)$
$e^3 t^2$	$\lambda_t^4 + 6\lambda_e^2 \lambda_t^2 + 3\lambda_e^4$	$- (\lambda_t^4 + 3\lambda_e^2 \lambda_t^2 + 4\lambda_e^4)$
$e^2 t^3$	$3\lambda_t^4 + 6\lambda_e^2 \lambda_t^2 + \lambda_e^4$	$- \left(3\lambda_t^4 + 3\lambda_e^2 \lambda_t^2 + \frac{4}{3} \lambda_e^4 \right)$
$e^1 t^4$	$6\lambda_t^4 + 4\lambda_e^2 \lambda_t^2$	$- (6\lambda_t^4 + 2\lambda_e^2 \lambda_t^2)$
t^5	$10\lambda_t^4$	$-10\lambda_t^4$

É interessante lembrar que a quantidade $(2B-C)$ que multiplica $g(m,n)$ é sempre negativa.

APÊNDICE I-B

Neste Apêndice damos um exemplo das matrizes de interação $\hat{H}_1 - \langle \hat{H}_1 \rangle$ na forma utilizada neste trabalho. As matrizes para os sistemas d^4 e d^6 são dadas explicitamente.

Para simplificação, os elementos das matrizes d^4 e d^6 são escritos na seguinte notação:

$$\lambda_t^4 = \alpha ;$$

$$\lambda_e^4 = \beta ;$$

$$\lambda_e^2 \lambda_t^2 = \gamma ;$$

$$\lambda_e^3 \lambda_t^3 = \delta ,$$

e a configuração (m, n) à qual cada termo pertence é indicada para o sistema d^4 somente; também cada termo da diagonal inclui ainda a contribuição $\Delta_{\text{eff}}(m, n; m^0, n^0)$ que não é escrita, pois irá depender da configuração de referência escolhida.

TABELA I-B Matrizes de interação elétron-elétron para o sistema d₄, As mesmas matrizes se aplicam ao sistema d₆, trocando a configuração em torno por e_t⁴-m_t⁶⁻ⁿ,

5 _E	et ³	5 _{T₂}	e ² t ²	3 _{A₁}	3 _{A₂}	e ² t ²	3 _{A₁}	e ² t ²	3 _{A₂}
$-3\left[\left(3\alpha + \gamma\right)\beta + \left(\alpha + \frac{\gamma}{2}\right)c\right]$		$-\left[\left(3\alpha + 4\gamma + 16\beta\right)\beta + \left(\alpha + 2\gamma + \frac{4}{3}\beta\right)c\right]$		$\left[-\gamma\left(3\beta + \frac{c}{2}\right)\right]$					
3 _E	et ³ (4 _{A₂})	et ³ (2 _E)	e ² t ²	0	3 _{A₂}	et ³	3 _{A₁}	e ² t ²	3 _{A₂}
$\left(-9\alpha + 5\gamma\right)\beta +$		$-4\gamma\beta$			$\left[3\gamma\left(\beta + \frac{c}{2}\right)\right]$		$\left[12\delta\beta\right]$		
$-\left(3\alpha + \frac{5}{3}\gamma\right)c\right]$							$\left(12\alpha - \frac{16}{3}\beta\right)\beta +$		
		$\left[-\gamma\left(\beta + \frac{1}{2}c\right)\right]$		$3\sqrt{2}\delta\beta$			$4\cdot\left(4\alpha - \frac{4}{3}\beta\right)c\right]$		
				$\left[3\alpha - \frac{16}{3}\beta\right]\beta +$					
				$\left(\alpha - \frac{4}{3}\beta\right)c\right]$					

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{4} A_2 \quad e t^3 \quad e t^2 \quad e t^2 \quad e t^3 \quad e t^2 \quad e t^3 \\
& [3Y(-B + \frac{C}{2})] \quad 6\delta B \quad [6Y(B + \frac{C}{4})] \quad 5\sqrt{3}\gamma B \quad 3\delta B \quad \sqrt{6}\gamma B \\
& \quad [(3\alpha + \frac{8}{3}\beta)B + (\alpha + \frac{2}{3}\beta)C] \quad [6\alpha B + (2\alpha + \frac{3}{2}\gamma)C] \quad -5\sqrt{3}\delta B \quad -5\sqrt{6}\delta B \\
& \quad + [(3\alpha + \frac{8}{3}\beta)B + (\alpha + \frac{2}{3}\beta)C] \quad + [(3\alpha + \frac{8}{3}\beta)B + (\alpha + \frac{2}{3}\beta)C] \quad -\gamma(5B - \frac{2}{3}C)] \\
\\
& \frac{1}{4} B \quad t^4 \quad e t^3 \quad e t^2 (1_{A_1}) t^2 (1_E) \quad e t^2 (1_E) t^2 (1_{A_1}) \quad e t^2 (1_E) t^2 (1_E) \\
& [\alpha(3B+C)] \quad 2\sqrt{6}\delta B \quad \sqrt{2}\gamma(2B+C) \quad -2\gamma B \quad -4\gamma B \\
& \quad [3Y(B + \frac{C}{2})] \quad -3\sqrt{2}\delta B \quad -12\delta B \quad 0 \\
& \quad + [(3\alpha + \frac{8}{3}\beta)B + (\alpha + \frac{2}{3}\beta)C] \quad 10\sqrt{2}\gamma B \quad -10\sqrt{2}\gamma B \\
& \quad + [(12\alpha + \frac{8}{3}\beta)B + (\alpha + \frac{2}{3}\beta)C] \quad [(3\alpha + \frac{8}{3}\beta)B + (\alpha + \frac{2}{3}\beta)C] \quad 0
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned} {}^3\text{Y}_2 & \quad \text{et } {}^3({}^2\text{Y}_1) & \quad \text{et } {}^3({}^2\text{Y}_2) & \quad \text{et } {}^3({}^3\text{A}_2) \text{t } {}^2({}^3\text{T}_1) & \quad \text{e } {}^2({}^1\text{E}) \text{t } {}^2({}^3\text{T}_1) & \quad \text{e } {}^3\text{t} \\ & \quad - 5\sqrt{3}\gamma B & & \quad \sqrt{6}\delta B & \quad \sqrt{3}\delta B & \quad \sqrt{6}\gamma B \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [-\frac{1}{2}, \gamma C] & \quad - 5\sqrt{3}\gamma B & & \quad - 3\sqrt{2}\delta B & \quad \sqrt{3}\delta B & \quad \sqrt{2}\gamma(2B + C) \\ & \quad [(6\alpha - 2\gamma)B + (2\alpha - \frac{1}{2}\gamma)C] & & \quad [(-3\alpha + 4\gamma - \frac{16}{3}\beta)B + (\alpha - 2\gamma - \frac{4}{3}\beta)C] & \quad - 2\sqrt{2}\gamma B & \quad - 6\delta B \\ & & & \quad [(-3\alpha + \frac{8}{3}\beta)B + (-\alpha + \frac{2}{3}\beta)C] & & \quad 3\sqrt{2}\delta B \\ & & & \quad [\gamma(3B - \frac{C}{2})] & & \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} {}^1\text{A}_1 & \quad t^4 & \quad et^3 & \quad e^2({}^1\text{A}_1) \text{t } {}^2({}^1\text{A}_1) & \quad e^2({}^1\text{E}) \text{t } {}^2({}^1\text{E}) & \quad e^4 \\ & \quad - 12\sqrt{2}\delta B & & \quad 2\sqrt{2}\gamma(2B + C) & \quad 2\sqrt{2}\gamma B & \quad 0 \\ & \quad [3\gamma(3B + C)] & & \quad [12\alpha + \frac{32}{3}\beta)B + (4\alpha + \frac{8}{3}\beta)C] & \quad - 12\delta B & \quad - 6\delta B \\ & & & \quad [(3\alpha + \frac{8}{3}\beta)B + (\alpha + \frac{2}{3}\beta)C] & & \quad 20\gamma B \\ & & & \quad [0] & & \quad \sqrt{6}\gamma(2B + C) \\ & & & & & \quad 2\sqrt{6}\gamma B \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \left[\begin{array}{cccc}
1 & T_2 & t^4 & et^3(T_2) \\
& & et^3(T_2) & et^3(T_2) \\
& & et^3(T_2) & e^{2(A_2)}t^2(T_1) \\
& & e^{2(A_2)}t^2(T_1) & e^{2(E)t^2(T_2)} \\
& & e^{2(E)t^2(T_2)} & e^{2(A_1)t^2(T_2)} \\
& & e^{2(A_1)t^2(T_2)} & e^{3t} \\
\end{array} \right] \\
& \left[\begin{array}{cccc}
\alpha(3B+C) & 3\sqrt{2}\delta B & -5\sqrt{6}\delta B & 0 \\
1 & \frac{3}{2}\gamma C & -3\sqrt{3}\gamma B & 2\sqrt{2}\gamma B \\
& & 3\delta B & 2\gamma(2B+C) \\
& & 6(\alpha+\gamma)B & -3\delta B \\
& & + (2\alpha+\frac{3}{2}\gamma)C & -3\sqrt{3}\delta B \\
& & & 5\sqrt{3}\delta B \\
& & & -5\sqrt{3}\delta B \\
& & & \sqrt{2}\gamma(3B+C) \\
& & & 0 \\
& & & -3\sqrt{6}\delta B \\
& & & 0 \\
& & & -6\gamma B \\
& & & + (-3\alpha+8\gamma-\frac{16}{3}\beta)B \\
& & & + (-\alpha+4\gamma-\frac{4}{3}\beta)C \\
& & & -3\sqrt{6}\delta B \\
& & & 0 \\
& & & -10\gamma B \\
& & & \sqrt{6}\delta B \\
& & & + (3\alpha+\frac{8}{3}\beta)B \\
& & & + (\alpha+\frac{2}{3}\beta)C \\
& & & -10\gamma B \\
& & & \sqrt{6}\delta B \\
& & & + (\alpha+\frac{8}{3}\beta)C \\
& & & \sqrt{6}\gamma(11B+\frac{3}{2}C) \\
\end{array} \right]
\end{aligned}$$

REFERÊNCIAS

1. Landolt-Börstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, vols. 17a,b, editado por O. Madelung (Springer, Berlin, 1982).
2. S.T. PANTELIDES, Rev. Modern Phys. 50, 797 (1978).
3. W. KOHN e J.M. LUTTINGER, Phys. Rev. 98, 915 (1955); W. KOHN, Phys. Rev. 105, 509 (1957).
4. (a) J.W. CHEN e A.G. MILNES, Ann. Rev. Mater. Sci. 10, 157 (1980); (b) A.G. MILNES, Deep Impurities in Semiconductors (Wiley Interscience, N. York, 1973).
5. U. KAUFMANN e J. SCHNEIDER, Adv. Electron. Electron Phys. 58, 81 (1983).
6. P.J. DEAN, C.H. HENRY e C.J. FRASCH, Phys. Rev. 168, 812 (1968).
7. A. FAZZIO, M.J. CALDAS e A. ZUNGER, Phys. Rev. B 30, 3430 (1984).
8. U. LINDEFELT e A. ZUNGER, Phys. Rev. B 24, 5913 (1981); ibid. 26, 846 (1982).
9. L. SAMUELSON, S. NILSSON, Z.G. WANG e H.G. GRIMMEISS, Phys. Rev. Lett. 53, 1501 (1984).
10. J.K. FURDYNA, J. Appl. Phys. 53, 7637 (1982).
11. B.N. FIGGIS, Introduction to Ligand Field (Wiley, N. York, 1967).
12. F. HERMAN e S. SKILLMAN, Atomic Structure Calculations (Prentice Hall, New Jersey, 1962).
13. U. KAUFMANN e J. SCHNEIDER, Solid State Commun. 25, 1113 (1978).
14. A.M. HENNEL, W. SZUSZKIEWICZ, M. BALKANSKI, G. MARTINEZ e B. CLERJAUD, Phys. Rev. B 23, 3933 (1981).
15. S. SUGANO, Y. TANABE e H. KAMIMURA, Multiplets of Transition Metal Ions in Crystals (Academic, N. York, 1970).
16. H.A. WEAKLIEM, J. Chem. Phys. 36, 2117 (1962).
17. J.M. BARANOWSKI, J.W. ALLEN e G.L. PEARSON, Phys. Rev. 160, 627 (1967).

18. S.G. BISHOP, P.J. DEAN, P. PORTEOUS e D.J. ROBBINS, J. Phys. C 13, 1331 (1980).
19. Le M. HOANG e J.M. BARANOWSKI, Phys. Stat. Sol. (b) 84, 361 (1977).
20. G. GREBE e H.J. SCHULZ, Phys. Stat. Sol. (b) 54, K69 (1972).
21. H.E. GUMLICH, R.L. PFROGNER, J.C. SCHAFFER e F.E. WILLIAMS, J. Chem. Phys. 44, 3929 (1966).
22. M. SKOWRONSKI e Z. LIRO, J. Phys. C 15, 137 (1982).
23. F.F. KODZESPIROV, M. BULANYI e J.A. TEREV, Fiz. Tverd. Tela 16, 3159 (1974) [Sov. Phys. Solid State 16, 2052 (1975)].
24. J.M. NORAS, H.R. SZAWELSKA e J.W. ALLEN, J. Phys. C 14, 3255 (1981).
25. G. ROUSSOS e H.J. SCHULZ, Phys. Stat. Sol. (b) 100, 577 (1980).
26. E.M. WRAY e J.W. ALLEN, J. Phys. C 4, 512 (1971).
27. G. GREBE, G. ROUSSOS e H.J. SCHULZ, J. Phys. C 9, 4511 (1976).
28. D.W. LANGER e H.J. RICHTER, Phys. Rev. 146, 554 (1966).
29. K.P. O'DONNELL, K.M. LEE e G.D. WATKINS, J. Phys. C 16, 728 (1983).
30. U. KAUFMANN, H. ENNEN, J. SCHNEIDER, R. WÖRNER, J. WEBER e F. KÖHL, Phys. Rev. B 25, 5598 (1982).
31. S.A. ABAGYAN, G.A. IVANOV, Yu.N. KUSNETSOV e Yu.A. OKUNEV, Fiz. Tekh. Poluprovodn. 8, 1691 (1974) [Sov. Phys. Semicond. 8, 1096 (1975)].
32. U. KAUFMANN, M. ENNEN e J. WEBER, citado na Ref. 1, p. 218.
33. A.T. VINK e G.G.P. Van GORKOM, J. Luminesc. 5, 379 (1972).
34. D.G. ANDRIANOV, P.M. GRINSSTEIN, G.K. IPPOLITOVA, E.M. OMREL'YANOWSKI, N.I. SUCHKOVA e V.I. FISTUL, Fiz. Tekh. Popuprovodn. 10, 1173 (1976) [Sov. Phys. Semicond. 10, 696 (1976)].
35. U. KAUFMANN, W.H. KOSCHEL, J. SCHNEIDER e J. WEBER, Phys. Rev. B 19, 3343 (1979).
36. J.M. BARANOWSKI, J.W. ALLEN e G.L. PEARSON, Phys. Rev. 167, 758 (1968).

37. M.S. SKOLNICK, P.J. DEAN, M.J. KANE, Ch. UIHLEIN, D.J. ROBBINS, W. HAYES, B. COCKAYNE e W.R. MacEWAN, J. Phys. C 16, L767 (1983).
38. L.F. ZAKHARENKO, Yu.V. MAL'TSEV, V.F. MASTEROV e L.P. PASECHNIK, Fiz. Tekh. Poluprovodn. 17, 2203 (1983) [Sov. Phys. Semicond. 17, 1409 (1983)].
39. P. LEYRAL, G. BREMOND, A. NOUAILHAT e G. GUILLOT, J. Luminesc. 24/25, 245 (1981).
40. (a) M.S. SKOLNICK, P.R. TAPSTER, P.J. DEAN, R.G. HUMPHREYS, B. COCKAYNE, W.R. MacEWAN e J.M. NORAS, J. Phys. C 15, 3333 (1982); (b) M.S. SKOLNICK, R.G. HUMPHREYS, P.R. TAPSTER, B. COCKAYNE e W.R. MacEWAN, J. Phys. C 16, 7003 (1983).
41. M.J. KANE, Ch. UIHLEIN, M.S. SKOLNICK, P.J. DEAN, W. HAYES e B. COCKAYNE, J. Phys. C 16, 5277 (1983).
42. V.V. USHAKOV e A.A. GIPPIUS, Fiz. Tekh. Poluprovodn. 16, 1633 (1982) [Sov. Phys. Semicond. 16, 1042 (1982)].
43. F. LITTY, P. LEYRAL, S. LOUALICHE, A. NOUAILHAT, G. GUILLOT e M. LANNOO, Physica 117&118B, 182 (1983).
44. V.V. USHAKOV e A.A. GIPPIUS, Fiz. Tekh. Poluprovodn. 14, 336 (1980) [Sov. Phys. Semicond. 14, 197 (1980)].
45. A. MIRCEA-ROUSSEL, G.M. MARTIN e J.E. LOWTHER, Solid State Commun. 36, 171 (1980).
46. A.S. ABHVANI, S.P. AUSTEN, C.A. BATES, L.W. PARKER e D.R. POOLER, J. Phys. C 15, 2217 (1982).
47. B. CLERJAUD, A.M. HENNEL e G. MARTINEZ, Solid State Commun. 33, 983 (1980).
48. H. ENNEN, U. KAUFMANN e J. SCHNEIDER, Solid State Commun. 34, 603 (1980).
49. A.M. HENNEL e S.M. UBA, J. Phys. C 11, 4565 (1978).
50. N.I. SUCHKOVA, D.G. ANDRIANOV, E.M. OMEL'YANOWSKII, E.P. RASHEVSKAYA, A.S. SAVEL'EY, V.I. FISTUL e M.A. FILIPOV, Fiz. Tekh. Poluprovodn. 11, 1742 (1977) [Sov. Phys. Semicond. 11, 1022 (1977)].
51. (a) A. ZUNGER e U. LINDEFELT, Phys. Rev. B 27, 1191 (1983); ibid 26, 5989 (1982); (b) V. SINGH e A. ZUNGER, Phys. Rev. B (a ser publicado).

52. A. FAZZIO e J.R. LEITE, Phys. Rev. B 21, 4710 (1980).
53. M. GODLEWSKI e M. KAMIŃSKA, J. Phys. C 13, 6537 (1980).
54. W.C. HOLTON, J. SCHNEIDER e T.L. ESTLE, Phys. Rev. 133, 1638 (1964).
55. J.M. NORAS e J.W. ALLEN, J. Phys. C 13, 3511 (1980).
56. D.J. ROBBINS, J. Luminesc. 24/25, 137 (1981).
57. V.I. SOKOLOV, V.V. CHERNYAEV, M.V. CHUKICHEV, Vu ZOAN M'EN e V.S. VAVILOV, Fiz. Tverd. Tela (Leningrad) 25, 1585 (1983) [Sov. Phys. Solid State 25, 915 (1983)].
58. U. KAUFMANN e J. SCHNEIDER, Appl. Phys. Lett. 36, 748 (1980).
59. D. ENGEMANN e Th. HORNUNG, citado na Ref. 1.
60. B. CLERJAUD, F. GENDRON e C. PORTE, Appl. Phys. Lett. 38, 212 (1981).
61. S.A. ABAGYAN, G.I. IVANOV, G.A. KOVOLEVVA, Yu.N. KUSNETSOV e Yu.A. OKUNEV, Fiz. Tekh. Poluprovodn. 9, 369 (1972) [Sov. Phys. Semicond. 9, 243 (1975)].
62. V.F. MASTEROV e V.K. SOBOLEVSKII, Fiz. Tekh. Poluprovodn. 13, 1655 (1979) [Sov. Phys. Semicond. 13, 965 (1979)].
63. K. SUTO e J. NISHIZAWA, J. Appl. Phys. 43, 2247 (1972).
64. D.M. LOESCHER, J.W. ALLEN e G.L. PEARSON, J. Phys. Soc. Japan 21 (sup.), 239 (1966).
65. S.A. ABAGYAN, G.A. IVANOV e G.A. KOVOLEVVA, Fiz. Tekh. Poluprovodn. 10, 1773 (1976) [Sov. Phys. Semicond. 10, 1056 (1976)].
66. L-Å. LEDEBO e B.K. RIDLEY, J. Phys. C 15, L961 (1982).
67. P. ROJO, P. LEYRAL, A. NOUAILHAT e G. GUILLOT, J. Appl. Phys. 55, 395 (1984).
68. B. CLERJAUD, resultados apresentados em "Fourth Lund Int. Conf. on Deep Level Impurities in Semiconductors", Eger, Hungria (1983).
69. W. DROŻDŻEWICZ, A.M. HENNEL, Z. WASILEWSKI, B. CLERJAUD, F. GENDRON, C. PORTE e R. GERMER, Phys. Rev. B 29, 2438 (1984).
70. L.A. HEMSTREET, Phys. Rev. B 15, 834 (1977).
71. B.G. CARTLING, J. Phys. C 8, 3171 (1975).
72. H.R. SZAWELSKA, J.M. NORAS e J.W. ALLEN, J. Phys. C 14, 4141 (1981).

73. J.C. SLATER, Quantum Theory of Molecules and Solids, vol. 4, (McGraw-Hill, N. York, 1965).
74. A. FAZZIO, J.R. LEITE e M.L. De SIQUEIRA, J. Phys. C 12, 3469 (1979); N. MAKIUCHI e A. FAZZIO, J. Chem. Sol. 43, (1982).
75. J.S. GRIFFITH, The Theory of Transition Metal Ions (Cambridge University Press, Londres, 1971).
76. L.A. HEMSTREET e J.P. DIMMOCK, Phys. Rev. B 20, 1527 (1979).
77. T. ZIEGLER, A. RAUK e E.J. BAERENDO, Theor. Chim. Acta 43, 261 (1977).
78. P. VOGL e J. BARANOWSKI, apresentado em "17^a Intern. Conf. on the Physics of Semiconductors", San Francisco, Ca (1984).
79. A.G. O'NEILL e J.W. ALLEN, Solid State Commun. 46, 833 (1983).
80. M.J. CALDAS, A. FAZZIO e A. ZUNGER, J. Electron. Mat. (a ser publicado).
81. J.T. VALLIN e G.D. WATKINS, Phys. Lett. 37A, 297 (1971).
82. M.D. STURGE, Solid State Phys. 20, 92 (1967).
83. (a) G.A. BARAFF, E.O. KANE e M. SCHLÜTER, Phys. Rev. B 21, 5662 (1980); (b) G.D. WATKINS e J.R. TROXELL, Phys. Lett. 44, 593 (1980).
84. G.D. WATKINS, Festkörperprobleme XXIV (Advances in Solid State Physics - 1985).
85. P.W. ANDERSON, Phys. Rev. Lett. 34, 953 (1975).
86. M. KASTNER, D. ADLER e H. FRITZSCHE, Phys. Rev. Lett. 37, 1504 (1975).
87. M. KAMIŃSKA, J.M. BARANOWSKI, S.M. UBA e J.T. VALLIN, J. Phys. C 12, 2197 (1979).
88. V.F. MASTEROV, S.B. MIKHRIN, B.E. SAMORUKOV e K.F. SHTELMAKH, Fiz. Tekh. Poluprovodn. 17, 1259 (1983) [Sov. Phys. Semicond. 17, 796 (1983)].
89. V.F. MASTEROV, Yu.V. MALTSEV e V.K. SOBOLEVSKII, Fiz. Tekh. Poluprovodn. 15, 2127 (1981) [Sov. Phys. Semicond. 15, 1235 (1981)].
90. B. LAMBERT, B. CLERJAUD, C. NAUD, B. DEVEAUD, G. PICOLI e Y. TOUDIC, J. Electron. Mat. (a ser publicado).

91. L.E. ORGEL, An Introduction to Transition Metal Chemistry (Methuen Co Ltd, Londres, 1966).
92. (a) L. EAVES, A.W. SMITH, P.J. WILLIAMS, B. COCKAYNE e W.R. MacEWAN, J. Phys. C 14, 5063 (1981); (b) L. EAVES, P.J. WILLIAMS e Ch. UIHLEIN, J. Phys. C 14, L693 (1981).
93. (a) B. DEVEAUD, G. PICOLI, Y. ZHOU e G. MARTINEZ, Solid State Commun. 46, 359 (1983); (b) B. DEVEAUD, B. LAMBERT, H. L'HARIDON e G. PICOLI, J. Luminesc. 24/25, 273 (1981).
94. G. FEINLIB, S. GROVES, W. PAUL e R. ZALLEN, Phys. Rev. 131, 2070 (1963).
95. M. ZIGONE, P. GALTIER, G. MARTINEZ e B. DEVEAUD, J. Electron. Mat. (in press).
96. Ver Ref. 52, para os resultados para Cu, Ni, Co e Fe, com polarização de spin; para GaAs:Mn, ver A. DAL PINO Jr., A. FAZZIO e J.R. LEITE, Solid State Commun. 44, 369 (1982); todos esses sistemas foram recalculados para este trabalho com spin restrito, e ainda as impurezas de Cr e V em GaAs.
97. M.L. JOSHI e S. DASH, J. Appl. Phys. 37, 2453 (1966).
98. R.H. WU e A.R. PEAKER, Solid State Electron. 25, 643 (1982).
99. A.A. LEBEDEV e A.T. MAMADALIDOV, Fiz. Tekh. Poluprovodn. 6, 2409 (1972) [Sov. Phys. Semicond. 6, 2019 [1973]; A.A. LEBEDEV, A.T. MAMADALIDOV e Sh. MAKHKAMOV, Fiz. Tekh. Poluprovodn. 6, 2918 (1972) [Sov. Phys. Semicond. 6, 1853 (1973)].
100. P.C. SMITH e A.G. MILNES, Int. J. Electron. 30, 225 (1971); ibid 32, 697 (1972).
101. F.L. THIEL e S.K. GHANDI, J. Appl. Phys. 41, 254 (1970).
102. (a) A.J. TAVENDALE e S.J. PEARTON, J. Phys. C 16, 1665 (1984); (b) S.J. PEARTON e A.J. TAVENDALE, J. Phys. C 17, 6701 (1984).
103. S.D. BROTHERTON e J. BICKNELL, J. Appl. Phys. 49, 667 (1978).
104. S. BRAUN e H.G. GRIMMEISS, J. Appl. Phys. 45, 2658 (1974).
105. K.D. GLINCHUK e N.M. LITOVSCHENKO, Fiz. Tverd. Tela 6, 3701 (1964) [Sov. Phys. Solid State 6, 2963 (1965)].
106. D.V. LANG, H.G. GRIMMEISS, E. MEIJER e M. JAROS, Phys. Rev. B 22, 3917 (1980).



107. (a) C.T. SAH, L. FORBES, L.I. ROSIER, A.F. TASCH e A.B. TOLE, *Appl. Phys. Lett.* 15, 145 (1969); (b) L.D. YAN e C.T. SAH, *ibid* 21, 157 (1972).
108. O. ENGSTRÖM e H.G. GRIMMEISS, *J. Appl. Phys.* 46, 831 (1975).
109. K.D. GLINCHUK, A.D. DENISOVA e N.M. LITOVCHENKO, *Fiz. Tverd. Tela* 7, 3669 (1966) [Sov. Phys. Solid State 7, 2963 (1966)].
110. W.R. WILCOX e T.J. LaCHAPELLE, *J. Appl. Phys.* 35, 240 (1964).
111. J.A. Van VECHTEN e C.D. THURMOND, *Phys. Rev. B* 14, 3539 (1976).
112. L.-Å. LEDEBO e Z.-G. WANG, *Appl. Phys. Lett.* 42, 680 (1983).
113. R.M. FEENSTRA e S.T. PANTELIDES, *J. Electron. Mat.* (in press).
114. R.L. KLEINHENZ, Y.H. LEE, J.W. CORBETT, E.G. SIEVERTS, S.H. MULLER e C.A.J. AMMERLAAN, *Phys. Stat. Sol.* (b) 108, 363 (1981).
115. S.L. CHOU e J.F. GIBBONS, *J. Appl. Phys.* 46, 1197 (1975).
116. J. UTZIG e W. SCHROTER, *Appl. Phys. Lett.* 45, 761 (1984).
117. V.S. POSTNIKOV, V.I. KIRILLOV, Yu.A. KASPUTIN, N.N. PRIBYLOV, Yu.I. KOSLOV e V.V. MISNEEV, *Fiz. Tekh. Poluprovodn.* 14, 2265 (1980) [Sov. Phys. Semicond. 14, 1342 (1980)].
118. G.F. KOSTER e J.C. SLATER, *Phys. Rev.* 96, 1208 (1954).
119. J.L.A. ALVES, J.R. LEITE, L.V.C. ASSALI, V.M.S. GOMES e C. E.T. GONÇALVES DA SILVA, *J. Phys. C* 17, L771 (1984); J.L.A. ALVES e J.R. LEITE, *Phys. Rev. B* 30, 7284 (1984).