

'DEFEITOS LOCALIZADOS EM SEMICONDUTORES'

por : George Balster Martins

orientador : Prof. Dr. Gaston Eduardo Barberis

Este exemplar corresponde à redação final da Tese de Mestrado defendida pelo aluno George Balster Martins e aprovada pela comissão julgadora.

G. Barberis
Campinas, 29/4/88.

Tese apresentada como pré-requisito
para a obtenção do Título de Mestre
em Física pela Universidade Estadual
de Campinas

À meus pais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao orientador e amigo Prof. Gaston Barberis pelos seus ensinamentos e pela confiança depositada em meu trabalho.

Quero também agradecer ao amigo Pablo pelos programas de gráficos e pelas demais ajudas computacionais e à Denise agradeço pelas discussões sobre o assunto dessa Tese.

Agradeço também ao CNPQ e ao IFGW pelo suporte financeiro.

Finalmente, agradeço a todos os amigos, pelo apoio prestado em todos os momentos.

Agradecimentos especiais à Regina, pela sua paciência.

Agradeço encarecidamente aos formuladores da Teoria de Grupos, sem a qual o Capítulo VII não seria possível.

OBRIGADO!

GEORGE

INDICE

1.	INTRODUÇÃO - IMPORTANCIA DOS DEFEITOS PROFUNDOS	2
2.	CAP. I - O QUE SÃO DEFEITOS PROFUNDOS	6
3.	CAP. II - PERSPECTIVA HISTÓRICA	21
4.	CAP. III - MÉTODO TIGHT BINDING	33
5.	CAP. IV - FUNÇÃO DE GREEN	88
6.	CAP. V - VACÂNCIAS. CÁLCULOS E DISCUSSÕES	98
7.	CAP. VI - METAIS DE TRANSIÇÃO EM SILÍCIO	142
8.	CAP. VII - IDENTIFICAÇÃO DE IMPUREZAS: CONCLUSÕES	164
9.	APÊNDICE	174
10.	PROGRAMAS	178

RESUMO

Calculamos a posição no gap para estados associados com vacâncias ideais em C, Si, Ge, GaAs, InP, AlAs e ZnSe. Fizemos cálculos parciais, de estados no gap, para metais de transição (grupo do Ferro) intersticiais em Silício. As estruturas de banda foram calculadas pelo método 'tight binding' semi-empírico (que é extensamente discutido) e os defeitos pontuais foram tratados pelo método da função de Green (que também é discutido). Além dos semicondutores citados acima (com exceção de GaAs, InP e ZnSe) apresentamos gráficos de estrutura de banda para Sn, SiC, GaP, AlP e AlSb. Além da apresentação física detalhada do problema de defeitos localizados, procuramos encará-lo também sob uma perspectiva histórica, ressaltando os problemas teóricos e experimentais a ele associados. Acreditamos firmemente que a proposta (por nós colocada) de continuação dos cálculos com metais de transição fornecerá bons resultados, representando uma maneira simples e econômica de interpretação de experiências em andamento no grupo.

ABSTRACT

We have calculated the position in the gap for ideal vacancy states (C, Si, Ge, GaAs, InP, AlAs e ZnSe), and made partial calculations for localized states in the gap for interstitial (Td) transition metals (Iron group) in Silicon. The band structures were calculated by the tight binding method and for point defects we used the Green's function Method. Besides the above cited semiconductors (with the exception of GaAs, InP and ZnSe) we present band structure graphics for Sn, SiC, GaP, AlP and AlSb. Beyond the detailed physical presentation of the localized states problem we tried to put it into historical backgrounds, emphasizing the theoretical and experimental aspects of it. We firmly believe that our proposal for the continuation of the transition metals calculations will furnish good results, representing a simple and economical way to interpret the experiments of our group.

'LET KNOWLEDGE GROW FROM MORE TO MORE
AND THUS BE HUMAN LIFE ENRICHED'

INTRODUÇÃO - IMPORTÂNCIA DOS DEFEITOS PROFUNDOS

Uma maneira convencional de classificar um nível como profundo, pode ser, por exemplo, aquela contida em [Hjalmarson (1979):]

"Um estado no gap, que esteja localizado a mais de 0.025 elétron volts (energia térmica a temperatura ambiente) de distância do topo da banda de valência ou do fundo da banda de condução é chamado estado profundo. Os outros são estados rasos."

Ao longo desta dissertação vamos procurar caracterizar melhor essa distinção.

Tais estados no gap (rasos ou profundos) são causados por impurezas (ou defeitos intrínsecos, tais como vacâncias, antisítios, etc.) presentes em concentrações variáveis em um semicondutor. Os semicondutores teriam pouca aplicabilidade se não fosse pelo enorme número de propriedades que surgem ao se lhe incorporar impurezas. O controle 'criterioso' dessas incorporações (concentração e tipo de impurezas) deram origem à eletrônica de semicondutores: desde a invenção do transistor (Bardeen, Brattain e Shockley em 1948) até os supercomputadores, passando por LED's, Lasers e etc.

Níveis rasos servem, principalmente, para controlar a condutividade do semicondutor, as impurezas que os produzem podendo ser incorporadas em grandes concentrações (tipicamente $10^{20}/\text{cm}^3$). Enquanto todos os metais têm condutividade típica da ordem de um milhão de $(\text{ohm cm})^{-1}$, podemos ter para os semicondutores uma faixa de condutividade que varia de um bilhonésimo até mil $(\text{ohm cm})^{-1}$, bastando para isso variar a composição do semicondutor, bem como o tipo e a concentração das impurezas.

Isso quanto a impurezas que geram níveis rasos (para falar só na condutividade). Quanto às impurezas que geram níveis profundos, as propriedades que variam são outras. As concentrações típicas para essas impurezas são da ordem de 10^{12} a 10^{13} por centímetro cúbico (no caso do silício), bem menores portanto que para as impurezas geradoras de níveis rasos. A função dessas impurezas é, em geral, servir como catalisadores para a recombinação de elétrons e buracos (ou seja, provocar a queda de um elétron da banda de condução para um estado vazio na banda de valência). Quando isso ocorre, o elétron deve entregar uma quantidade de energia igual ao gap do semiconductor. A probabilidade dessa transição ocorrer é maior se ela puder ser efetuada de mais de uma maneira. Se tivermos um nível próximo ao meio da banda, fornecido por uma impureza que gera níveis do tipo profundo, teremos um caminho a mais para realizar a transição. A isso se chama aumentar a seção de choque de recombinação, diminuindo com isso o tempo de vida dos portadores. Vamos ilustrar a aplicabilidade disso através de dois exemplos, um aonde é inconveniente a presença de níveis profundos e outro aonde ela é essencial.

No primeiro caso temos uma fotocélula, usada para conversão de energia solar em energia elétrica; quando a luz solar atinge a célula ela dá origem a pares elétron-buraco, formados por um elétron na banda de condução e um buraco na banda de valência; o objetivo é que tais pares tenham um tempo de vida longo o bastante para que tanto os elétrons como os buracos possam fluir até os respectivos eletrodos, a fim de serem armazenados em uma bateria. Se houver estados profundos (próximos ao meio do gap) a probabilidade de recombinação é grande e a eficiência da célula é pequena. Na sua construção deve-se então, tanto quanto possível, dificultar a presença (por difusão) de impurezas

causadoras de níveis profundos.

O segundo exemplo se refere ao uso da fotocélula como chave rápida, dispositivo onde desejamos que um pulso de luz incidente gere um pulso de corrente muito rápido. Após a formação dos pares elétron-buraco, devido à incidência de luz, a corrente gerada durará um período tanto menor quanto maior for a probabilidade de recombinação dos pares; tal probabilidade será tanto maior quanto maior a concentração de impurezas geradoras de níveis profundos (próximos ao meio do gap).

Deixando de lado a importância tecnológica dos estados profundos, vamos considerar qual sua importância para a Física de Estado Sólido. O estudo sistemático de defeitos localizados teve início há 25 anos atrás. Pode-se dizer que o estabelecimento de uma teoria confiável, para descrever os defeitos localizados, foi o maior desafio enfrentado pela Física de Estado Sólido nos últimos 25 anos. Desafio não totalmente vencido pois, embora considere-se que o método da Função de Green seja apropriado para se tratar o assunto, a comparação com o método disponível para se tratar defeitos não localizados, i. e. o Método da Massa Efetiva, mostra o quanto ainda é preciso que evolua. No entanto não há como negar que houve um enorme avanço. Passamos das teorias essencialmente semi-empíricas, que serviam como guia para interpretar resultados experimentais, às teorias auto-consistentes que procuram ser preditivas e chegam até, em alguns casos, a desafiar resultados razoavelmente bem estabelecidos. Teremos oportunidade de voltar a esse assunto mais adiante.

CAPÍTULO I - O QUE SÃO DEFEITOS PROFUNDOS.

APRESENTAÇÃO FÍSICA

Como havíamos mencionado anteriormente, vamos procurar caracterizar de maneira mais precisa o que seja um 'defeito localizado', gerador de 'estados profundos'. Vamos apresentar um desenvolvimento teórico simples, baseado no 'modelo molecular' [Lannoo(1981)] de uma vacância. Aos resultados do modelo molecular vamos adicionar algumas considerações fornecidas por resultados auto-consistentes. A idéia é dar motivação física através de uma caracterização mais rigorosa do problema. Em capítulos posteriores trataremos a vacância em semicondutores 'zincblenda' e alguns metais de transição intersticiais (Td) em Silício usando apenas um método semi-empírico. Portanto, com as considerações desenvolvidas neste capítulo, pretendemos fornecer subsídios para uma melhor compreensão dos resultados a serem obtidos.

O modelo molecular [Lannoo (1981)] está baseado no método 'tight binding'. O cristal de Silício, por exemplo, é visto como um agrupamento de átomos com coordenação tetraédrica (tipo zincblenda), sendo que as ligações entre os átomos são estabelecidas por orbitais híbridos do tipo sp^3 (ligações covalentes). Esses orbitais, que são combinações lineares dos orbitais de valência 's' e 'p' têm a configuração apresentada nas figuras 1(a) e 1(b):

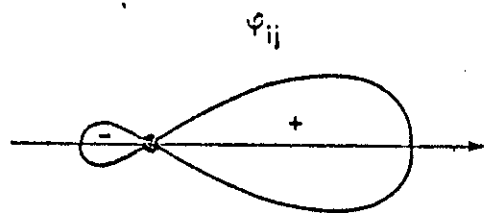


fig 1(a)

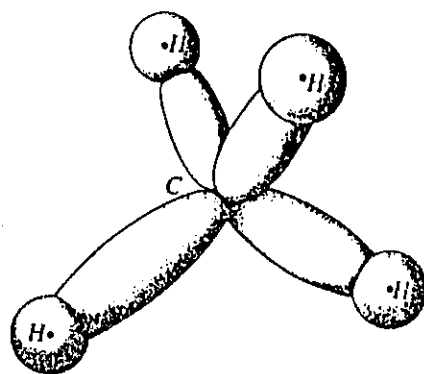


fig 1(b)

Os orbitais da figura 1(b) podem ser denotados como:

$$\psi_{III} = (1/2)[s + p_x + p_y + p_z]$$

$$\psi_{IIi} = (1/2)[s + p_x - p_y - p_z]$$

$$\psi_{Iii} = (1/2)[s - p_x + p_y - p_z]$$

$$\psi_{III} = (1/2)[s - p_x - p_y + p_z]$$

Os parâmetros do método 'tight binding' são interações entre orbitais de átomos distintos ou do mesmo átomo. A figura 2 ilustra alguns tipos de interações:

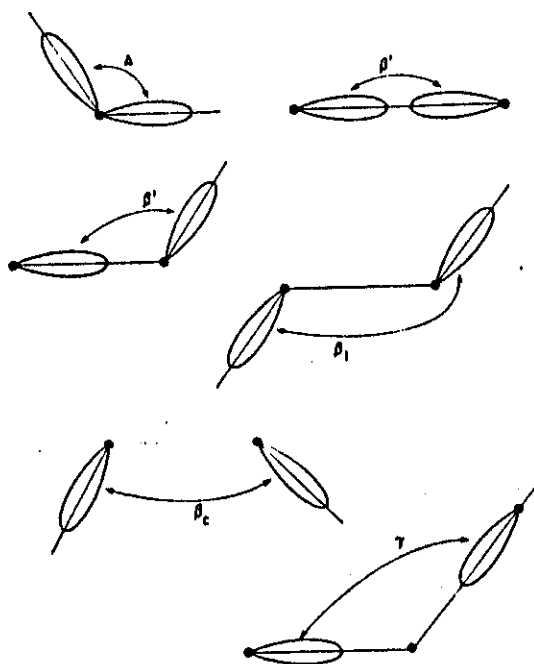


fig 2

A interação γ é dita de segundos vizinhos e todas as outras, menos Δ , são ditas de primeiros vizinhos. Tomando a auto interação de um híbrido sp^3 como origem de energia, isto é:

$$\langle \psi_{ij} | H | \psi_{ij} \rangle = (E_s + 3E_p)/4 = 0$$

onde: $E_s = \langle s_i | H | s_i \rangle$

$$E_p = \langle p_i | H | p_i \rangle$$

Temos os seguintes valores dos parâmetros do Silício:

β	Δ	β'	β_c	s_t	γ
-3.75	-1.12	-0.51	-0.33	+0.22	-0.25

Esses valores podem ser obtidos através da fitagem com resultados experimentais e/ou de pseudo-potencial para as autoenergias de alguns pontos de alta simetria na Zona de Brillouin do Silício. No capítulo sobre 'tight binding' vamos detalhar o formalismo deste procedimento.

Podemos agora dar uma idéia do que seja o 'modelo molecular' através do estudo da estrutura de bandas do cristal perfeito de Silício. O desenvolvimento a ser feito aqui está baseado na teoria de perturbação da Mecânica Quântica. Tomamos, inicialmente, a interação β como sendo a única interação entre os orbitais. As outras interações, em ordem decrescente de importância, serão tomadas como perturbações sucessivas. Considerar que β é a única interação entre os orbitais é o mesmo que ver o cristal como uma coleção de moléculas diatômicas. Se

tivermos N átomos no cristal, cada um com quatro elétrons de valência, teremos $2N$ dessas moléculas diatômicas, pois em cada ligação covalente participam dois elétrons. Teremos então $2N$ Hamiltonianos do tipo:

$$\begin{pmatrix} 0 & \beta \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Cuja solução é:

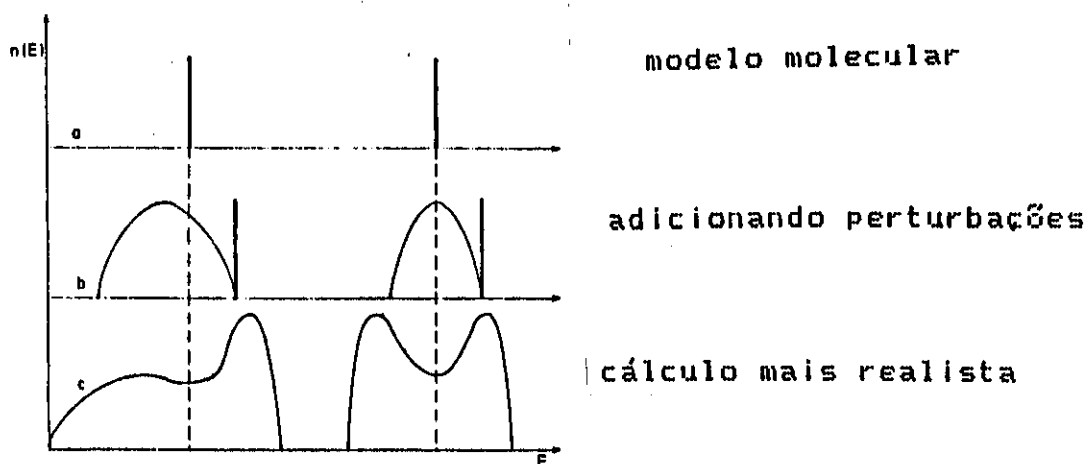
$$E_B = \pm \beta$$

$$\psi_B = \frac{\phi_{ij} \pm \phi_{ji}}{\sqrt{2}}$$

onde $\beta < 0$ e i, j variam de forma a percorrer as $2N$ moléculas diatômicas. As letras B e A vêm de 'bonding' e 'anti-bonding' respectivamente. Se considerarmos a degenerescência 2 fornecida pelo spin do elétron, vemos que há $4N$ orbitais 'bonding' e $4N$ 'anti-bonding'. Como $\beta < 0$, os orbitais 'bonding' têm energia menor do que os 'anti-bonding' (diferença de 2β). Como temos $4N$ elétrons, a $T = 0K$ apenas o nível de energia $\beta < 0$ estará ocupado. Isso é um esquema super simplificado de uma estrutura de bandas, onde o nível β representa a banda de valência, o nível $-\beta$ representa a banda de condução (desocupada a $0K$) e o gap tem valor 2β .

Se agora introduzirmos a interação Δ como perturbação ($\Delta/\beta < 1$), vemos que vai haver acoplamento entre orbitais 'bonding', alargando a banda de valência, idem para os orbitais 'anti-bonding', e acoplamento de

orbitais 'bonding' com 'anti-bonding' (sendo que este efeito pode ser desprezado se $\Delta/\beta \ll 1$) gerando repulsão entre as bandas. As outras interações modificariam, a princípio, apenas detalhes dessa estrutura. Com isso foi possível chegar a uma representação qualitativa muito interessante da estrutura de bandas do Silício. Como ilustração temos a figura 3, onde plotamos a densidade de estados em função da energia. Vale lembrar que, formalmente, é chamado de 'modelo molecular' o modelo onde apenas a interação é considerada. A introdução das outras interações (que alargam os níveis $\pm\beta$) já dão uma característica cris-
talina ao sistema.



Podemos agora tratar a vacância em silício, partindo do modelo molecular. Temos na figura 4 o esquema de orbitais associado ao modelo molecular para a vacância. Ou seja, por ele vemos que a retirada do átomo centrado em 'O' acarretou apenas a retirada simultânea dos seus orbitais sp^3 , deixando os orbitais que antes interagiam com eles, pertencentes aos quatro primeiros vizinhos, livres. A esses orbitais chamamos 'dangling bonds' pois, no modelo molecular eles não sofrem interações quaisquer, além da auto-interação (que é tomada como refe-

rência para a energia).

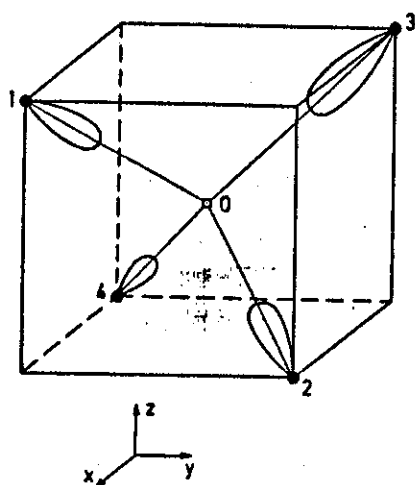


fig 3

Todos os outros orbitais sp estão sofrendo interações do tipo β , formando orbitais 'bonding' e 'antibonding'. Na figura cinco temos um plot da densidade de estados:

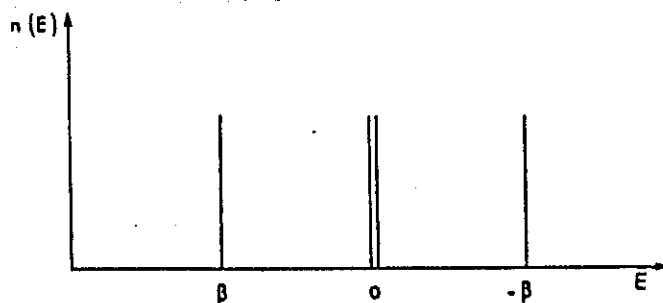


fig 4

Vemos então que existe um nível profundo (localizado exatamente no meio do gap) cuja degenerescência é quatro (sem contar spin) e cujas funções de onda são localizadíssimas (são os 'dangling orbitals'). Agora introduzimos a interação ' Δ ' ao nosso sistema. Os níveis $\pm\beta$ vão sofrer alargamento, dando origem às bandas de valência e condução. O nível em $E = 0$ (degenerescência quatro) vai continuar sendo quatro vezes degenerado e não vai ser deslocado do seu valor de energia. Não é difícil ver o porquê. Por simetria é fácil ver que os

quatro 'dangling orbitals' interagem da mesma forma com os orbitais adjacentes, portanto a degenerescência não é levantada. Por sua vez, as bandas de valência e de condução 'pressionam' da mesma forma (para cima e para baixo, respectivamente) o nível em $E = 0$, acarretando um deslocamento nulo desse nível. (Isso tudo pode ser formalizado rigorosamente se levarmos em conta que estamos tratando de uma rede de Bethe). No entanto as funções de onda mudam, fazendo com que os níveis no gap se tornem igualmente delocalizados. Isso é ocasionado, é claro, pela interação de cada 'dangling orbital' com as bandas (estados 'bonding' e 'antibonding'). Podemos estimar essa delocalização se calcularmos quanto cada 'dangling orbital' ainda participa do estado localizado. Essa participação é dada por $(1 - 3\Delta^2/\beta^2)$, ou seja, se $\Delta \ll \beta$ podemos dizer que cada estado localizado é, ainda, praticamente todo constituído por cada um dos 'dangling orbitals', sendo a delocalização tanto maior quanto maior for o valor de Δ/β (maior será a participação de estados 'bonding' e 'antibonding').

Muito bem. No entanto, dados experimentais indicam que há 'splitting' do nível degenerado, portanto a conclusão que se chega é de que uma teoria de 'tight binding' de primeiros vizinhos não é suficiente para dar conta desse 'splitting'. Temos então que introduzir interações com segundos vizinhos (no caso a interação γ) para melhorar os resultados. Vamos, no entanto, fazer uma ressalva. Como a interação Δ não foi capaz de separar o nível quatro vezes degenerado, vamos desconsiderá-la e vamos aplicar a interação γ ao modelo molecular, ou seja, como uma perturbação a β e não a $\beta + \Delta$. Mas vamos fazer isso da seguinte maneira: Dividimos o sistema total em dois subsistemas. Um é formado pelos quatro 'dangling orbitals' e o outro é formado pelo restante dos estados ('bonding' e 'antibonding'). Aplicamos a interação

a um e a outro sistema, considerando-os como não interagentes entre si. Finalmente, 'permitimos' que os dois subsistemas interajam (através da interação χ).

Vamos então considerar o efeito da interação no sistema formado pelos quatro 'dangling orbitals'. Nessa base temos que diagonalizar a matriz:

$$\chi \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 0 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 0 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Cujo resultado pode ser escrito como:

$$\begin{aligned} v &= [p_{10} + p_{20} + p_{30} + p_{40}]/2 & A1 \\ tx &= [p_{10} + p_{20} - p_{30} - p_{40}]/2 \\ ty &= [-p_{10} + p_{20} + p_{30} - p_{40}]/2 & \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} T2 \\ tz &= [p_{10} - p_{20} + p_{30} - p_{40}]/2 \end{aligned} \quad (1.1)$$

onde p_{i0} (para $i = 1, 4$) são os 'dangling orbitals' (fig. 4). O estado v (simetria $A1$, tipo esférica) deslocou-se 3χ para baixo e o estado triplete tx, ty e tz (simetria $T2$, tipo p) deslocou-se $-\chi$ para cima (lembre-se que $\chi < 0$) com relação à energia original $E = 0$.

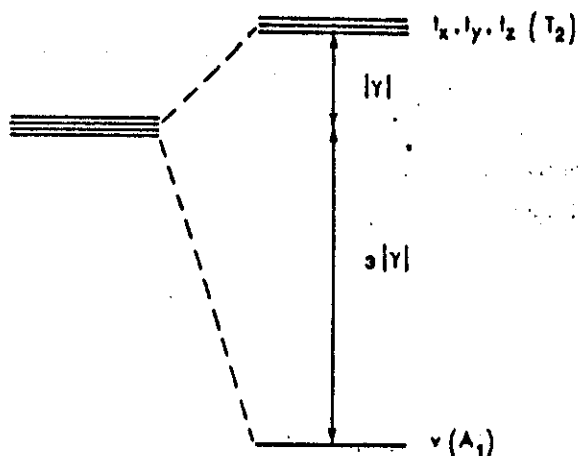


fig 5

As interações entre os estados 'bonding' e entre os estados 'antibonding' causam, como vimos, o alargamento dos níveis $\pm\beta$, dando origem às bandas de valência e condução. O acoplamento das bandas com os estados localizados (singleto e tripleto) vão causar, como vimos anteriormente quando analisamos a interação Δ , a delocalização dos estados v e t_α ($\alpha = x, y, z$), que são formados exclusivamente por 'dangling orbitals'. No entanto, para verificar o que ocorre com os dois níveis de energia no gap precisamos formalizar melhor esse acoplamento. Devido à simetria T_d do sistema, v, t_x, t_y e t_z não se acoplam; podemos então tratá-los separadamente. Seja então χ_j um dos quatro estados localizados e ψ_α um estado qualquer do resto do sistema (pertencente às bandas). Podemos então escrever a autofunção para o estado localizado como:

(1.2)

$$|\Psi\rangle = A_j |\chi_j\rangle + \sum_\alpha C_\alpha |\psi_\alpha\rangle$$

onde A e C_α são desconhecidos. Seja então o hamiltoniano total do sistema:

$$H|\Psi\rangle = A_d H|\chi_d\rangle + \sum_{\alpha} C_{\alpha} H|\varphi_{\alpha}\rangle = E|\Psi\rangle \quad (1.3)$$

onde E será então a nova energia do estado localizado. Aplicando os 'bras' $\langle\chi_d|$ e $\langle\varphi_{\beta}|$ à equação anterior, obtemos as duas equações:

$$A_d \langle\chi_d|H|\chi_d\rangle + \sum_{\alpha} C_{\alpha} \langle\chi_d|H|\varphi_{\alpha}\rangle = E \langle\chi_d|\Psi\rangle \quad (1.4)$$

$$A_d \langle\varphi_{\beta}|H|\chi_d\rangle + \sum_{\alpha} C_{\alpha} \langle\varphi_{\beta}|H|\varphi_{\alpha}\rangle = E \langle\varphi_{\beta}|\Psi\rangle$$

Vamos fazer algumas simplificações:

(i)

$$\langle\chi_d|H|\chi_d\rangle \approx E_d \quad (1.5)$$

$$\langle\varphi_{\alpha}|H|\varphi_{\alpha}\rangle \approx E_{\alpha}$$

onde E_d e E_{α} são autoenergias para os dois sistemas não interagentes (essa aproximação é razoável, pois $\gamma/\beta = 0.06$ para o Silício)

(ii) $\{|\chi_d\rangle, |\varphi_{\alpha}\rangle\} \forall d, \alpha$ é um conjunto ortonormal (os estados só se acoplam em segunda ordem de γ/β).

Como consequência de (ii):

$$\begin{aligned} \langle \chi_d | \Psi \rangle &= A_d \\ \langle \varphi_\beta | \Psi \rangle &= C_\beta \end{aligned} \quad (1.6)$$

Logo, as duas equações ficam:

$$A_d E_d + \sum_{\alpha} C_{\alpha} V_{d\alpha} = E A_d \quad (1.7)$$

$$A_d V_{\beta d} + C_{\beta} E_{\beta} = E C_{\beta}$$

onde $V_{d\alpha}$ representa um elemento de matriz da interação entre os dois subsistemas. Temos então:

$$(E - E_d) A_d = \sum_{\alpha} C_{\alpha} V_{d\alpha} \quad (1.8)$$

$$(E - E_{\alpha}) C_{\alpha} = A_d V_{\alpha d}$$

onde o índice mudou β , da segunda equação, foi trocado por α .

Substituindo a segunda equação na primeira temos, finalmente:

$$E = E_d + \sum_{\alpha} \frac{|V_{d\alpha}|^2}{E - E_{\alpha}} \quad (1.9)$$

Essa equação, é óbvio, só faz sentido se as suas soluções caírem no gap, uma vez que E_{α} é um contínuo de energia. Além do mais, para justificarmos (em certa medida) as simplificações feitas

acima, é preciso que E caia próximo de E_d , o que indicaria ser o modelo molecular uma boa aproximação inicial. Como sabemos já de antemão, tudo isso é verdade para o tripleto T2, que continua sendo um tripleto e cujo valor E cai dentro do gap. No entanto o estado de simetria A1 tem seu nível de energia jogado para a banda de valência [Pantelides(1978)], resultado este que não pode ser obtido por este modelo. Podemos ainda obter, como quando consideramos a interação Δ , o grau de delocalização do estado $|\Psi\rangle$ com relação a $|\chi_d\rangle$, bastando em (1.8) expressar C_α em função de A_d e substituir uma equação na outra. Após normalizar $|\Psi\rangle$ obtemos:

$$|A_d|^2 = \frac{1}{1 + \sum_{\alpha} \frac{|V_{\alpha d}|^2}{|E - E_{\alpha}|^2}} \quad (1.10)$$

Novamente vemos que, se $V_{\alpha d}$ (que se relaciona com χ) for muito pequeno e o gap grande, a delocalização vai ser pouca, sendo o estado localizado (se houver) formado basicamente por uma combinação linear dos 'dangling orbitals'.

Não pretendemos nos estender mais sobre a vacância; isso será feito no capítulo específico sobre vacâncias. No entanto, vamos procurar tirar algumas conclusões dos resultados obtidos até aqui, visando fornecer uma caracterização mais precisa de defeito localizado, que foi prometida ao iniciarmos este capítulo. Para tanto, vamos analisar a figura seis, extraída de [Pantelides(1980)](próxima página).

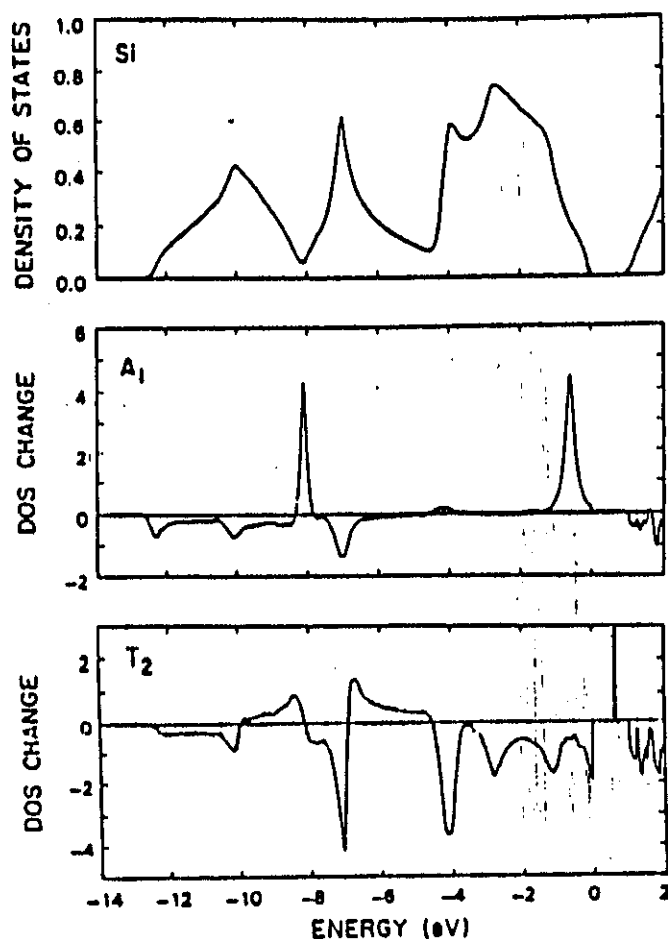


fig 6

Tais resultados são obtidos pelo método da função de Green auto-consistente, semelhante ao método por nós utilizado no capítulo de vacâncias (o nosso não é autoconsistente). O segundo e terceiro quadros indicam a mudança nas densidades de estados parciais 's' e 'p', respectivamente, ocasionada pela introdução da vacância no cristal perfeito. Podemos ver o estado ligado de simetria T₂, bem como, no segundo quadro, próximo ao gap, no topo da banda de valência, um estado de simetria A₁. Este estado é justamente aquele que 'sumiu' na nossa teoria, páginas atrás. É um estado localizado, praticamente tanto quanto o estado T₂, causado basicamente pelo potencial da vacância. Teremos oportunidade de voltar a figuras como essa no capítulo sobre vacâncias, onde analisaremos com mais cuidado os resultados nelas contidos.

Resumindo: O acúmulo de conhecimento teórico ao longo dos últimos anos, principalmente proveniente de métodos que empregam função de Green, mostra que um defeito localizado não tem como consequência apenas a criação de um ou mais estados ligados no gap. Um defeito localizado cria uma perturbação muito localizada no cristal, que é capaz de modificar todo o seu espectro de energia, criando estados localizados (com o mesmo 'status' de localização que o estado localizado do gap) dentro do contínuo de energia. Também se sabe que a posição do estado no gap, que é um dado importantíssimo, é bastante dependente da precisão com que se calcula as bandas de condução mais próximas do gap. Teremos oportunidade de detalhar melhor esses resultados quando formos estudar alguns defeitos específicos.

CAP II - PERSPECTIVA HISTÓRICA.

Antes de entrarmos na parte formal, vamos olhar brevemente como foi o desenvolvimento do problema nas suas quase três décadas, tanto no aspecto teórico como experimental. Visamos com isso, primeiramente, obter subsídios para fundamentar uma avaliação crítica da teoria por nós usada, atentando para o seu caráter empírico; em segundo lugar, procuraremos objetivar as perspectivas do campo no qual se insere este trabalho. Tendo tudo isto em vista, esperamos poder apontar alguma contribuição que nele se apresente.

O desenvolvimento deste capítulo será o seguinte: Inicialmente apresentaremos a progressão experimental e teórica de 1960 até hoje. A idéia é mostrar como o uso de várias técnicas em um mesmo experimento representou um avanço na parte experimental. Dentro desta perspectiva vamos abordar criticamente as teorias, tentando estabelecer uma hierarquia; a análise crítica dos experimentos estará voltada principalmente para os problemas na identificação de impurezas. A base para este capítulo está contida em [Pantelides(1986)]. Não nos aprofundaremos na descrição de técnicas experimentais, nem de teorias.

EXPERIMENTOS - PERSPECTIVA HISTÓRICA.

DÉCADA DE SESSENTA

As técnicas de análise experimental, na década de sessenta, se baseavam em fenômenos que ocorriam no cristal como um todo. As mais usadas eram: Efeito Hall e medidas de condutividade elétrica, que forneciam uma energia térmica de ativação correspondente à ionização do centro profundo; medidas de absorção ótica, fotocondutividade, luminescência e espalhamento Raman, que investigavam a estrutura ele-

trônica do centro profundo; medidas de absorção no infravermelho que investigavam os modos vibracionais; finalmente medidas de EPR e ENDOR que investigavam a disposição atômica local, bem como a identidade química dos átomos que compõem o centro profundo.

Os resultados obtidos com o uso dessas técnicas foram desapontadores, justamente pelo fato de as técnicas empregadas testarem o cristal como um todo. Como já havíamos visto, em geral as impurezas localizadas só são obtidas em pequenas concentrações, em comparação com as concentrações de impurezas geradoras de níveis rasos. Como consequência os sinais obtidos são fracos, difíceis de captar, ainda mais se os sinais das impurezas rasas forem a eles superpostos. Se a isso somarmos a falta de fotodetetores em algumas regiões de energia de interesse, a falta de qualidade e caracterização das amostras, etc., chegamos à conclusão de que dificilmente bons resultados seriam obtidos. No entanto, devido a condições particulares, dois sucessos podem ser creditados aos esforços dos anos sessenta: EPR em Silício e luminescência em GaP.

EPR EM SILÍCIO

Inicialmente, devemos dizer que uma das vantagens do EPR nos anos sessenta, com relação aos outros tipos de medidas, residia no caráter microscópico dos resultados obtidos. Enquanto a maioria das outras técnicas lidava com propriedades macroscópicas, o EPR podia fornecer a simetria do sítio do defeito, por exemplo. No caso do Silício, algumas condições conjunturais favoreciam as medidas de EPR:

i) Linhas de EPR para defeitos localizados em Silício não se superpõem, em geral, a linhas provenientes de defeitos rasos; assim sendo, a menor concentração de defeitos profundos não se constitui em um problema.

ii) Como o spin nuclear da espécie mais abundante de Silício é zero, as linhas provenientes de centros profundos tendem a ser bem definidas.

iii) A concentração de Silício com spin nuclear não zero é suficiente (apesar de pequena) para revelar detalhes da estrutura do defeito.

Aliando a factibilidade das medidas em Silício com o caráter microscópico do EPR, foi possível a identificação 'segura' de alguns defeitos; sendo que os resultados se mostravam consistentes com modelos teóricos propostos por F. S. Ham.

OXIGÊNIO EM GaP.

No Silício o oxigênio é eletricamente inativo, não gerando nenhum nível no gap; já no Fosfeto de Gálio o oxigênio ocupa um sítio P e cria um nível profundo no gap. A técnica que obteve mais sucesso nesse caso foi a luminescência. Como já havíamos dito anteriormente, uma das dificuldades das medidas provinha da baixa concentração de impurezas localizadas, no entanto, nesse caso específico tal não ocorre. Além de podermos ter altas concentrações de oxigênio, os defeitos localizados são formados pela associação do oxigênio com defeitos rasos; assim sendo, o sinal dos defeitos rasos não se superpõe ao

dos defeitos localizados, uma vez que os primeiros participam da formação dos segundos. Em vista disso, vários efeitos interessantes puderam ser observados no GaP com oxigênio difundido. Para uma revisão veja P. J. Dean em [Pantelides(1986)]

Como os dois exemplos demonstraram, resultados satisfatórios eram ocasionais, dependendo não tanto da técnica empregada, mas sim da 'cooperação' do sistema em estudo. Os anos setenta proporcionaram um grande avanço, mudando radicalmente essa situação.

DÉCADA DE SETENTA: TÉCNICAS DE JUNÇÃO.

Por volta de 1970 Sah e colaboradores [Sah(1976)] começaram a usar as chamadas técnicas de junção. Tais técnicas estão baseadas na medida de corrente através de uma junção (np ou interfaces metal-semicondutor) conforme os estados de carga dos centros profundos são mudados na junção. Como no caso do EPR, tal medida tem um caráter microscópico, no sentido de que a medida não mais é feita no cristal como um todo, mas sim na região da junção (interface). Podemos resumir as vantagens das técnicas de junção nos seguintes itens:

i) Desacoplam os centros profundos dos centros rasos e medem apenas sinais provenientes dos centros profundos.

ii) As medidas feitas são específicas para cada centro, ou seja, não importa quantos tipos de centros profundos tenhamos em

uma amostra, tal técnica pode focalizar as propriedades de um único tipo de centro de cada vez.

Um tipo particular de técnica de junção é o DLTS (Deep Level Transiente Spectroscopy), proposto por D. V. Lang [Lang (1974)].

A década de setenta contou com várias melhorias tecnológicas, todas impulsionadas pela crescente indústria de microeletrônica: fotodetetores mais versáteis e melhores, amostras mais puras e melhor caracterizadas, tanto de cristais como de junções. Tudo isso realimentou a pesquisa básica, diminuindo os problemas de identificação de centros profundos. Com isso as limitações impostas aos experimentais na década de sessenta puderam ser diminuídas, mas vários problemas persistiram e persistem.

DÉCADA DE OITENTA: TÉCNICAS HÍBRIDAS.

Como o próprio nome desta sessão sugere, os avanços alcançados na década de oitenta deveram-se à combinação de duas ou mais técnicas que antes eram empregadas separadamente. Geralmente tais técnicas combinam EPR com medidas elétricas ou óticas, fornecendo simultaneamente dados sobre níveis de energia, simetria local e identidade química dos defeitos. Uma dessas técnicas é conhecida como ODMR (Optical Detection of Magnetic Resonance), proposta por Cavenett e colaboradores [Cavenett (1981)].

O desenvolvimento tecnológico cada vez mais acelerado tem fornecido aos experimentais uma aparelhagem cada vez mais sofisticada, capaz de eliminar muitos dos problemas sofridos pelos cientistas da década de sessenta. Podemos citar, entre outras, algumas técnicas

que foram beneficiadas:

i) Luminescência e Absorção ótica: Novos e melhores detectores permitiram trabalhar com frequências de fótons anteriormente inacessíveis.

ii) As técnicas de crescimento de cristais melhoraram tremendamente, fornecendo melhores amostras para a pesquisa básica.

iii) A espectroscopia Fourier eliminou, em alguns casos, o problema das baixas concentrações.

iv) A fotoluminescência foi revolucionada pelos lasers de corante, com os quais é possível popular seletivamente os estados excitados.

v) O uso de séries de ligas, tipo $Ga_xAs_{1-x}P$, para estudar o deslocamento do nível no gap de acordo com a composição, possibilitou estudar a influência de mudanças da estrutura de bandas sobre a posição do nível no gap. Isso pode ser feito também através do uso de pressão. A combinação das duas técnicas permitiu uma grande flexibilidade às análises.

TEORIAS: PERSPECTIVA HISTÓRICA.

DÉCADAS DE CINQUENTA E SESENTA:

A primeira teoria proposta para lidar com estrutura eletrônica de centros profundos era baseada na função de Green [Slater (1954)a]. Ela foi completamente implementada por Callaway [Callaway (1964)], mas obteve pouco sucesso nas aplicações práticas devido a dificuldades com as funções de Wannier (isso será detalhado no capítulo IV). Outro formalismo para tratar estrutura eletrônica, baseado na teoria de equações integrais com 'kernels' separáveis, foi desenvolvido por Bassani, Iadonisi e Preziosi [Bassani(1969)]. Devido à complexidade desses formalismos, eles foram aplicados apenas em modelos de poço quadrado, sendo que a resolução efetiva do problema ficou intocada.

Quanto às aplicações práticas, visando análise de dados experimentais, elas estavam restritas a princípios gerais, como Teoria de Grupos, ou modelos qualitativos para estrutura eletrônica, como o 'defect molecule model' de Coulson e Kearsley [Coulson (1957)] (praticamente o mesmo que foi apresentado no Capítulo I como 'modelo molecular' para a vacância), que obteve muito sucesso na identificação de vacâncias em semicondutores como Diamante e Silício. Podia-se através desse modelo prever o número e a simetria dos estados localizados, comparando depois com dados experimentais.

DÉCADA DE SETENTA: MODELOS DE CLUSTER.

No paper de Messmer & Watkins [Messmer (1973)] onde é introduzido o modelo de cluster, é apontado que não havia na época nenhuma descrição teórica (da estrutura eletrônica de defeitos localizados) de caráter geral que tivesse tido pelo menos um sucesso moderado. Mais adiante são apontados os 'ingredientes' necessários para um tratamento teórico satisfatório do problema:

a) É preciso que a teoria localize os níveis no gap, introduzidos pelo defeito ou impureza, com relação às bandas.

b) Precisa fornecer funções de onda, para os elétrons dos níveis profundos, que possam ser comparadas com informações experimentais, por exemplo, aquelas fornecidas por EPR.

c) Deve fornecer a possibilidade de investigação de distorções da rede e relaxação em torno do defeito.

d) Precisa ser a base de um esquema computacional prático.

A seguir eles caracterizam as teorias disponíveis, de forma a dividi-las em dois grupos:

i) Teorias que partem das soluções para o cristal perfeito e introduzem uma perturbação (defeito ou potencial da impureza); através do uso de teoria de perturbação, tentam descrever os estados

perturbados usando as funções de Bloch como base. Nesse conjunto de teorias se insere o método da Função de Green (Slater & Koster, Callaway & Hughes, etc.) e todos os métodos que lhe são equivalentes.

ii) Teorias que partem do ambiente local do defeito, sem se preocupar com o resto do cristal, tratando o problema com métodos teóricos emprestados da teoria molecular. Nesse tipo de teoria podemos incluir a teoria de Coulson & Kearsley citada na sessão anterior.

Em vista dos ingredientes para uma boa teoria e dos dois tipos de teoria disponíveis, é feita uma avaliação de méritos:

As teorias localizadas, como a de Coulson & Kearsley, enfatizam os 'ingredientes' 'b' e 'c', mas não fornecem informações sobre 'a'. As teorias que partem dos estados do cristal perfeito, como a de Slater & Koster, enfatizam 'a', mas fornecem pouca informação sobre 'b' e 'c'. As duas teorias têm varias falhas com relação ao item 'd'.

Nessa altura sugerem que a teoria por eles apresentada representa um meio termo entre os dois tipos de teorias, satisfazendo de maneira razoável (sujeito a melhorias) os itens 'a', 'b', 'c' e 'd'. Na conclusão do artigo, após detalhar a adequação do método aos quatro 'ingredientes' básicos, apresentam algumas limitações e as possíveis formas de superá-las:

i) O tempo de computação aumenta rapidamente com o número de átomos do cluster, mas isso pode ser superado pelo uso de Teoria de Grupos.

ii) Efeitos de superfície são indesejáveis, mas podem ser suprimidos pelo uso de supercélulas (introdução de condições de contorno periódicas).

iii) Os cálculos tipo modelo molecular, EHT por exemplo, deveriam, em muitos casos, poder ser feitos de forma auto-consistente. Isso é possível através do emprego do método X_α .

No entanto, como sabemos hoje em dia [Pantelides (1986)], existem alguns problemas muito sérios com o método de cluster (e suas variantes) e que são de difícil solução:

i) Não existe um estudo completo da convergência dos resultados com o número de átomos do cluster. Em geral, quando da apresentação dos resultados de um cálculo de cluster, isso não é comentado.

ii) O uso da super-célula gera uma 'banda de defeitos' devido à interação entre os defeitos de células diferentes; essa dispersão na posição do estado, aliada à dificuldade de estabelecimento de um referencial de energia (as posições do estado de valência mais alto, e do estado de condução mais baixo, dependem do número de átomos do cluster, como citamos no item anterior), diminui muito a confiabilidade da afirmação de que o estado no gap se localiza nesta ou naquela posição. Vale citar [Pantelides (1986), pag 9] que o método da supercélula, pelo menos para calcular estados no gap, foi abandonado após algumas aplicações. (Nos dias atuais houve uma redescoberta do método, mas para cálculos de propriedades 'integradas', tais como energia total, etc.).

iii) Quanto ao método X_α , algumas das aproximações feitas, tais como o uso de esferas 'muffin-tin', são hoje consideradas como totalmente inadequadas [Pantelides (1986)].

DÉCADA DE OITENTA: FUNÇÃO DE GREEN.

No final da década de setenta [Pantelides (1978)] o método da Função de Green ressurgiu. Tal se deveu à substituição das funções de Wannier [Callaway(1964)] por orbitais tipo Slater ou gaussianas. Na verdade, o primeiro cálculo feito [Pantelides (1978)] era semi-empírico, assumindo apenas que a base usada era de orbitais localizados. Apenas nos cálculos posteriores ([Pantelides (1980)], [Baraff (1980)]), 'ab initio' e auto-consistentes, que os orbitais usados foram especificados como exponenciais ou gaussianas, seguindo uma prática comum em cálculos de estrutura de bandas em cristais perfeitos.

A grande vantagem do método é que ele trata um defeito isolado em um cristal com a mesma precisão com que se pode tratar um cristal perfeito. Tal precisão é obtida porque o método permite calcular (precisamente) as mudanças introduzidas no cristal pela presença do defeito, valendo-se do fato dessas mudanças serem localizadas.

Não vamos nos estender muito aqui sobre o método, pois ele será tema de capítulos subsequentes.

CAP. III - MÉTODO TIGHT BINDING

Para o cálculo da estrutura de bandas, passo inicial de todo o trabalho, escolhemos o método 'tight-binding', pelos seguintes motivos:

- É teoricamente bastante simples .
- É computacionalmente mais rápido (um minuto de CPU contra várias horas usadas em cálculos via pseudo-potencial) .
- Fornece bandas de valência e primeiras bandas de condução tão boas quanto as de pseudo-potencial. Idem para densidade de estados (total e parciais) .
- Fornece uma visão local do defeito, a qual favorece a interpretação dos dados experimentais (EPR e ENDOR).

INTRODUÇÃO HISTÓRICA.

Nessa seção nosso objetivo é delinear brevemente a progressão histórica do método tight-binding .

Primeiramente usou-se o LCAO (combinação linear de orbitais atômicos) para a resolução de sistemas poliatômicos (moléculas em geral). A função de onda do sistema é expandida em uma base de orbitais atômicos escolhidos de acordo com critérios físicos. A substituição dessa combinação linear na equação de Schroedinger dá origem a um sistema de equações lineares, cuja resolução fornece os autovalores e autovetores (expressos como combinações lineares dos orbitais atômicos).

Brevemente:

- Expansão linear:

$$\Psi_v(\vec{r}) = \sum_{\alpha,j} F_{\alpha,j}^v \phi_{\alpha}(\vec{r} - \vec{R}_j) \quad (3.1)$$

- Equação de Schroedinger:

$$\sum_{j'} [H_{\alpha\alpha'}(\vec{R}_j - \vec{R}_{j'}) - E^v S_{\alpha\alpha'}(\vec{R}_j - \vec{R}_{j'})] F_{\alpha j'}^v = 0 \quad (3.2)$$

Onde:

$$H_{\alpha\alpha'}(\vec{R}_j - \vec{R}_{j'}) = \langle \phi_{\alpha j} | H | \phi_{\alpha' j'} \rangle \quad (3.3)$$

E:

$$S_{\alpha\alpha'}(\vec{R}_j - \vec{R}_{j'}) = \langle \phi_{\alpha j} | \phi_{\alpha' j'} \rangle \quad (3.4)$$

Nesse ponto a resolução tem dois caminhos distintos a seguir (isso ocorre semelhantemente quando tratamos de cristais):

I- Faz-se um cálculo "ab initio" dos elementos de matriz do Hamiltoniano e das integrais de overlap.

II- Ou adota-se um dos métodos semi-empíricos desenvolvidos, como, por exemplo, o Método de Hueckel, que considera $H_{\alpha\alpha'}(\vec{R}_j - \vec{R}_{j'})$ como sendo proporcional a $S_{\alpha\alpha'}(\vec{R}_j - \vec{R}_{j'})$ quando $j \neq j'$.

Quando trata-se de um cristal, a periodicidade da rede dá origem a uma outra rede, chamada de recíproca. A rede recíproca é a transformada de Fourier da rede direta, logo, os vetores que a constituem são vetores de onda $\vec{k}$. De acordo com o teorema de Bloch:

$$F_{\alpha j}^v = C_{\alpha}^v(\vec{k}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}_j) \quad (3.5)$$

onde $\vec{R}_j$ define os sítios da rede, 'n' enumera as várias soluções associadas com cada 'k' e ' α ' designa os orbitais atômicos da célula unitária, cuja repetição dá origem ao cristal.

O problema de autovalores (3.2) fica reduzido a:

$$\sum_{\alpha'} [H_{\alpha\alpha'}(\vec{k}) - E_m(\vec{k}) S_{\alpha\alpha'}(\vec{k})] C_{\alpha'}^m(\vec{k}) = 0 \quad (3.6)$$

Onde :

$$H_{\alpha\alpha'}(\vec{k}) = N^{-1} \sum_j \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}_j) H_{\alpha\alpha'}(\vec{R}_j) \quad (3.7)$$

E :

$$S_{\alpha\alpha'}(\vec{k}) = N^{-1} \sum_j \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}_j) S_{\alpha\alpha'}(\vec{R}_j) \quad (3.8)$$

Onde $H_{\alpha\alpha'}(\vec{R}_j)$ e $S_{\alpha\alpha'}(\vec{R}_j)$ são dados por (3.3) e (3.4), e N é o número de sítios do cristal. O problema então se reduz à resolução do sistema (3.6) de onde obtemos as bandas de energia e as funções de Bloch (dadas como combinação linear dos orbitais atômicos).

Como já foi dito anteriormente, a partir desse ponto existem duas alternativas para se prosseguir com os cálculos: Primeiros princípios e semi-empírico. No entanto, o método não teve boa aceitação justamente devido às dificuldades inerentes a qualquer uma das duas escolhas. O cálculo "ab initio" contava com muitas integrais de vários centros, difíceis de calcular. A falta de um computador era fatal. Os métodos semi-empíricos, específicos para moléculas, tais como o Método de Hueckel, não eram imediatamente transponíveis para estruturas cristalinas; a falta de pesquisa sistemática nessa área impediu que houvesse desenvolvimento.

Assim sendo, chegamos ao 'paper' (hoje clássico) de Slater e Koster [Slater (1954)b] no ano de 1954. Tem início o segundo estágio no desenvolvimento do método 'tight-binding'. A idéia, em linhas gerais (daremos detalhes adiante) é eliminar o cálculo das integrais de muitos centros. Tais integrais seriam 'vistas' como parâmetros a serem ajustados de modo a reproduzir resultados acurados, obtidos por outros métodos, em pontos de alta simetria da zona de Brillouin. Fazia-se um 'fitting'. Uma proposta adicional, contida no 'paper', era o uso de orbitais de Lowdin para a expansão das funções de onda do cristal. Tais orbitais, sendo ortonormais, simplificam o sistema linear a ser resolvido, pois $S_{\mu\nu}(\vec{R}_j) = \delta_{\mu\nu} \delta_{j0}$. Com a ajuda de um computador, obtinha-se resultados para qualquer ponto da Zona de Brillouin. A partir de então o método se firmou com o nome de Empirical Tight-binding Method, e obteve sucesso relativo.

Cálculos ('ab initio' ou de interpolação) feitos de acordo com o esquema dos dois estágios anteriores tinham, como características comuns, a desconsideração de integrais de três centros, bem como a desconsideração das interações com átomos mais afastados do que os segundos vizinhos. Isso fazia com que a aplicabilidade do método se restringisse ao cálculo de bandas provenientes de elétrons do caroço ou de estados 'd' de alguns metais de transição. Nesses casos o 'overlap' entre orbitais de átomos vizinhos era pequeno. Qualquer cálculo de bandas, que não essas, davam resultados apenas qualitativos. Vem daí o nome do método: 'tight-binding' (fortemente ligado) isto é, com pouco 'overlap' entre orbitais vizinhos.

O terceiro estágio veio como decorrência do avanço das técnicas de cálculo numérico e dos computadores digitais. No entanto, não implicou

apenas numa melhoria do método, mas também atribuiu-lhe características novas. E. E. Lafon e C. C. Lin [Lafon (1966)] propuseram um método de cálculo das integrais de multicentros que permite calculá-las sem usar aproximações, e usam tantos vizinhos quantos necessários para obter convergência dos resultados (seus cálculos para o Lítio incluíam até 31 vizinhos). Isso permite, a princípio, que se levantem as restrições quanto a aplicabilidade do método, pois a condição de pouco 'overlap' entre orbitais de átomos vizinhos já não se faz necessária.

Dos trabalhos de Thorpe e Weaire [Thorpe (1971)], Harrison [Harrison (1974)] e Lannoo & Decarpigny [Lannoo (1973)] resultou numa linha completamente nova no emprego do método 'tight-binding'. Ao contrário da proposta de Slater, baseada em uma interpolação, a nova proposta se baseava em uma extrapolação, de maneira a possibilitar o estudo de sólidos não cristalinos, superfícies e interfaces de semicondutores e funções resposta de semicondutores.

O MÉTODO DA INTERPOLAÇÃO (SLATER & KOSTER)

Como esse é o método usado nos cálculos da tese, vamos detalhá-lo, seguindo de perto o paper de 1954 de Slater & Koster [Slater (1954)b].

Partindo de conceitos básicos de Mecânica Quântica é possível se ter uma boa visão do método. Como a maioria dos métodos de cálculo de bandas, considera-se os elétrons como essencialmente independentes. Ou seja, da mesma maneira que obtém-se o espectro de energia de um gás ideal de elétrons confinado em uma caixa pode-se obter o espectro de energia dos elétrons de um cristal. Em ambos os casos o tratamento mais simples assume a independência dos elétrons. A diferença está no potencial. No primeiro caso o potencial é constante no interior da caixa e infinito nas paredes, no segundo caso cada elétron está submetido a um potencial periódico, sendo a periodicidade definida pela rede do cristal. Essencialmente tem-se que resolver:

$$H\Psi = (\vec{p}^2/2m + V)\Psi = E\Psi \quad (3.9)$$

Ou seja, tem-se que diagonalizar a matriz do Hamiltoniano, expressa em alguma base. Poderia-se usar como base um conjunto de ondas planas $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ (auto-estados do momento linear de um elétron livre). No entanto, como os cálculos demonstram, encontra-se graves problemas de convergência. A razão é fácil de entender. Próxima a cada um dos núcleos a função de onda deve se assemelhar a um orbital atômico de um átomo livre, no entanto para obter isso, usando apenas ondas planas, é preciso uma combinação linear que envolva várias delas (algo semelhante a batimentos). Em vista disso, a base proposta por Bloch era uma

"mistura" de ondas planas e orbitais atômicos, as chamadas somas de Bloch:

$$\sum_{\vec{R}_i} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}_i) \phi_n(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad (3.10)$$

onde " $\vec{R}_i$ " designa um sítio bem definido na célula unitária; a somatória é feita sobre todas as células unitárias do cristal, e $\phi_n(\vec{r} - \vec{R}_i)$ é um orbital atômico (nos quânticos dados por n) centrado em " $\vec{R}_i$ ". A princípio o número de orbitais de cada átomo da célula unitária é arbitrário, sendo que o número total de somas de Bloch que formam a base é dado pelo número total de orbitais escolhidos na célula unitária. Uma vez definida a base, monta-se a matriz do Hamiltoniano. Pode-se desde já salientar que não existem elementos de matriz entre somas de Bloch associadas com $\vec{k}$'s diferentes. No entanto, para um mesmo $\vec{k}$ genérico, existem elementos de matriz não diagonais. Através de uma sub-rotina de diagonalização obtém-se, para um dado $\vec{k}$, as autoenergias e autofunções. Vai-se agora detalhar a forma de um elemento de matriz genérico do Hamiltoniano. Com isso se mostrará a impossibilidade de uma solução totalmente rigorosa, e, ao mesmo tempo, se sugerirá as aproximações que tornam os cálculos factíveis.

Inicialmente vai-se tornar a base ortogonal, pois se se faz as somas de Bloch usando orbitais atômicos, elas não serão ortogonais. A maneira de fazer isso, sem alterar a simetria associada com os orbitais atômicos, foi proposta por Lowdin [Lowdin (1950)]. Faz-se as somas de Bloch a partir de orbitais que são combinações lineares dos antigos orbitais, combinações essas feitas de maneira a obter-se ortogonalidade sem modificar a simetria; por exemplo: a um orbital atômico

do tipo "p" estará associado um orbital de Lowdin que é combinação linear do orbital atômico "p" com outros orbitais atômicos de átomos vizinhos, mas cuja simetria se mantém igual a do orbital "p" que lhe deu origem. Ver-se-á mais adiante a importância disso.

Estabeleça-se então uma notação:

- Os orbitais atômicos serão denotados por $\phi_m(\vec{r} - \vec{R}_i)$.
- Os orbitais de Lowdin por $\Phi_m(\vec{r} - \vec{R}_i)$.
- As somas de Bloch por $\Psi_m(\vec{r})$.
- As autofunções de H por $\Psi_m^{\vec{k}}(\vec{r})$.

Então tem-se, para uma soma de Bloch genérica:

$$\Psi_m(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}_i} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}_i) \Phi_m(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad (3.11)$$

Devido à ortogonalidade dos $\Phi_m(\vec{r} - \vec{R}_i)$, é fácil ver que uma soma de Bloch normalizada é dada por:

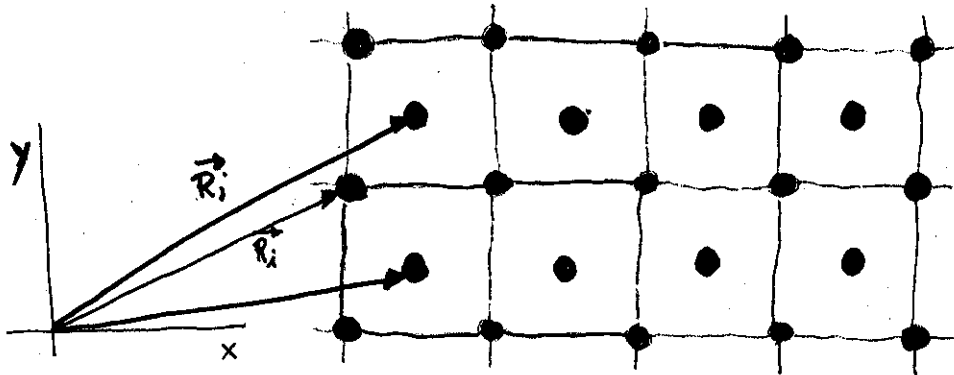
$$\Psi_m(\vec{r}) = N^{-1/2} \sum_{\vec{R}_i} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}_i) \Phi_m(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad (3.12)$$

sendo "N" o número de células unitárias do cristal.

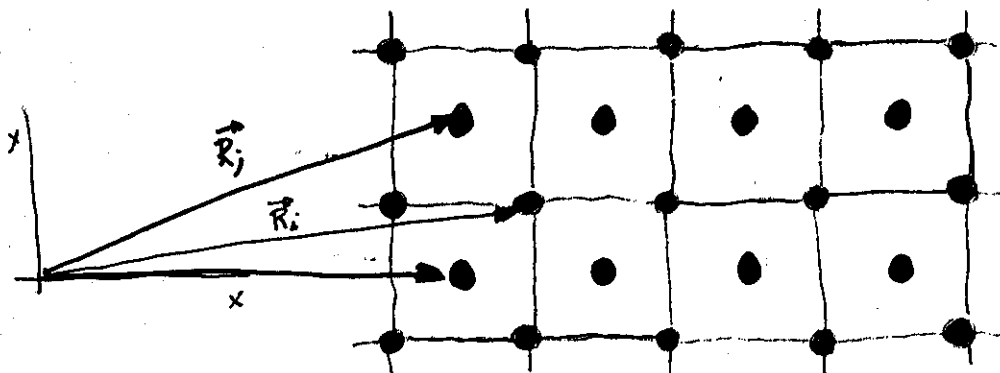
Agora pode-se achar o elemento de matriz H_{mn} entre duas somas de Bloch $\Psi_m(\vec{r})$ e $\Psi_n(\vec{r})$:

$$H_{mm} = N^{-1} \sum_{\vec{R}_i, \vec{R}_j} \exp i \vec{k} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_i) \int \Phi_m^*(\vec{r} - \vec{R}_i) H \Phi_m(\vec{r} - \vec{R}_j) d\vec{r} \quad (3.13)$$

Se for observado como as duas somatórias da fórmula acima são feitas, ver-se-á que é possível eliminar uma delas.



Na figura acima tem-se uma rede bidimensional cuja célula unitária contém dois átomos (marcados em vermelho e azul). Para fazer-se a somatória dupla pode-se fixar $\vec{R}_i$ (vermelho) e somar sobre $\vec{R}_j$ (azuis), como ilustrado no gráfico acima, depois muda-se $\vec{R}_i$ e soma-se novamente sobre todos os $\vec{R}_j$, obtendo o esquema abaixo :



e assim por diante, até percorrer todos os átomos vermelhos. Ver-se, pelos esquemas, que as distâncias relativas, entre o átomo vermelho e

os azuis, não se alteram quando passa-se do primeiro esquema para o segundo (quando passa-se de um átomo vermelho para outro). Como as exponenciais e as integrais que aparecem na fórmula dependem dessas distâncias, vê-se que, fazer a somatória dupla é o mesmo que multiplicar por "N" uma somatória sobre $\vec{R}_j$, com $\vec{R}_i$ fixo em um átomo qualquer :

$$H_{mm} = \sum_{\vec{R}_j} \exp i \vec{k} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_i) \int \Phi_m^*(\vec{r} - \vec{R}_i) H \Phi_m(\vec{r} - \vec{R}_j) dv \quad (3.14)$$

Agora vai-se analisar de perto as integrais da fórmula anterior:

$$\int \Phi_m^*(\vec{r} - \vec{R}_i) H \Phi_m(\vec{r} - \vec{R}_j) dv \quad (3.15)$$

Cada um dos orbitais de Lowdin é uma combinação linear de orbitais atômicos. O operador "H" pode ser encarado como a soma de um operador de energia cinética com uma somatória de potenciais esfericamente simétricos, centrados em cada átomo. Tem-se então uma soma de integrais de dois tipos:

$$\int \phi_m(\vec{r} - \vec{R}_i) \vec{\nabla}^2 \phi_m(\vec{r} - \vec{R}_j) dv \quad (3.16)$$

e

$$\int \phi_m(\vec{r} - \vec{R}_i) V(\vec{r} - \vec{R}_k) \phi_m(\vec{r} - \vec{R}_j) dv \quad (3.17)$$

O segundo tipo de integral, chamado de integral de três centros, é que apresenta sérias dificuldades de cálculo. Se a isso for adicionado o fato de que teria que se calcular um número enorme (da ordem de N)

de integrais desse tipo, chega-se à conclusão de que o método rigoroso de cálculo, se não impossível, é extremamente laborioso. É aqui que introduz-se algumas simplificações. A idéia geral por trás dessas simplificações é transformar o cálculo em uma interpolação. Para fazer isso usa-se a fórmula (3.14) para os elementos de matriz, mas considera-se as integrais como parâmetros a serem obtidos através de uma fitagem com autoenergias obtidas por outros métodos (teóricos e/ou experimentais). O número de parâmetros estará condicionado pela quantidade de autoenergias que se tem calculadas. Serão usadas autoenergias associadas a pontos de alta simetria na Zona de Brillouin, isso fará, como será visto, com que a avaliação dos parâmetros seja mais fácil. Além do mais, a maioria dos outros métodos só fornecem as autoenergias em pontos de alta simetria.

AS APROXIMAÇÕES.

I-Consideração do número de vizinhos.

Analisando o elemento de matriz da fórmula (3.14) vê-se que o número de integrais depende diretamente do número de termos que forem considerados na somatória. É evidente que quanto mais afastados estiverem os átomos que contêm os orbitais atômicos, menor será o valor da integral. Ou seja, integrais envolvendo primeiros vizinhos têm, em geral, valor absoluto maior do que as que envolvem segundos vizinhos, que por sua vez têm valor absoluto maior, em geral, do que as que envolvem terceiros vizinhos, e assim por diante. Pode-se considerar isso como fisicamente intuitivo. A idéia, então, seria desconsiderar todas as integrais envolvendo átomos situados a uma distância maior do que uma distância predeterminada. No entanto, quantos e quais vizinhos escolher dependerá muito da fitagem a ser feita.

II-Simetria.

Considerações de simetria não são aproximações, mas simplificações. No entanto, como em geral uma aproximação resulta em simplificação, considera-se esse tópico aqui. Usando a notação da fórmula (3.14) é fácil ver que, duas integrais estarão diretamente relacionadas (serão iguais ou diferirão por um sinal) desde que o vetor $\vec{R}_j$, associado a

uma integral, possa ser levado ao vetor $\vec{R}_i$, associado a outra integral, por uma das operações do grupo de simetria do cristal. Salvo, é claro, o caso em que os átomos apontados pelos dois vetores sejam diferentes. Isso fará com que a expressão para os elementos de matriz se simplifique bastante .

III-Orbitais Usados

A ordem da matriz do Hamiltoniano depende do número de orbitais que se usar na célula unitária. A simplificação consiste em usar apenas orbitais cuja energia (no átomo isolado) seja próxima da energia das bandas em que se está interessado. No caso do diamante ,por exemplo, seriam usados só os orbitais "2s" e "2p", que perfazem um total de 4; como tem-se dois átomos por célula unitária, ter-se-ia uma equação secular de oitava ordem para resolver. Haveria à disposição uma base suficientemente boa para descrever as bandas de valência e de condução. Todos os outros orbitais, o "1s" do caroço e os excitados, seriam desconsiderados. Deve-se sempre lembrar que os orbitais escolhidos servem apenas para montar os orbitais de Lowdin, mas a dimensão da base não se altera. Uma solução rigorosa do problema iria requerer que se usasse, a princípio, um conjunto completo de orbitais, mas, como se está fazendo uma interpolação, a escolha de um número limitado de orbitais não vai implicar em erros sérios.

IV-Aproximação de Dois Centros.

A aproximação da qual se vai falar agora é a mais sutil de todas, e nem sempre é válida. Como já se havia falado, a fórmula (3.17) é uma integral de três centros. O elemento de matriz (3.14) contará com várias delas e com algumas integrais de dois centros, que são aquelas obtidas quando $\vec{R}_k$ é igual a $\vec{R}_i$ ou a $\vec{R}_j$. A aproximação consiste justamente em desconsiderar todas as integrais de três centros presentes no elemento de matriz (3.14). Fisicamente isso equivale a descartar o "overlap" do orbital (de Lowdin) em $\vec{R}_i$ com o orbital (idem) em $\vec{R}_j$ e o potencial esférico em $\vec{R}_k$. Essa aproximação nem sempre é válida porque nem sempre esse "overlap" pode ser desconsiderado. Caso se faça a aproximação, o elemento de matriz só envolverá integrais contendo orbitais e potenciais centrados em pares de átomos, cuja separação é dada por $\vec{R}_j - \vec{R}_i$.

Os orbitais de Lowdin (envolvidos nas integrais de dois centros) cuja simetria é a mesma dos orbitais atômicos, podem ser expressos como combinações lineares de funções quantizadas com relação ao eixo definido por $\vec{R}_j - \vec{R}_i$. Por exemplo, um orbital de Lowdin tipo "p", será escrito como combinação linear de funções " p_σ " e " $p_{\pi\pm}$ ", com relação a esse eixo. Então uma integral de dois centros envolvendo, por exemplo, dois orbitais de Lowdin tipo "p", após a expansão de cada orbital em funções tipo " p_σ " e " $p_{\pi\pm}$ ", dará origem a uma soma de integrais. É fácil mostrar que só serão diferentes de zero as integrais que envolverem duas componentes " σ ", ou duas componentes " π_+ ", ou duas " π_- ", todas as outras serão nulas.

Agora se apresentará uma notação explicativa para a Tabela I, que segue mais abaixo. Nela trabalha-se com orbitais tipo "s", "p" e "d".

Usa-se os polinômios em x , y e z para denotar os orbitais tipo "p" e "d". Usa-se as letras "l", "m" e "n" para denotar os cossenos diretores do eixo $\vec{R}_j - \vec{R}_i$. Assim sendo tem-se :

$$E_{x,xy}(1,m,n) = \int \Phi_m^*(\vec{r} - \vec{R}_i) H \Phi_m(\vec{r} - \vec{R}_j) d\tau =$$

$$= \int \Phi_m^*(\vec{r} - \vec{R}_i) \left[\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\vec{r} - \vec{R}_i) + V(\vec{r} - \vec{R}_j) \right] \Phi_m(\vec{r} - \vec{R}_j) d\tau$$

(3.18)

Onde a segunda igualdade denota a aproximação de dois centros, ou seja, todos os potenciais esfericamente simétricos não centrados em $\vec{R}_i$ ou $\vec{R}_j$ (posição dos orbitais de Lowdin) são desprezados. A primeira igualdade é a definição de uma notação. Indica que $\Phi_m(\vec{r} - \vec{R}_j)$ é um orbital de Lowdin com simetria tipo "p_x" e que $\Phi_m(\vec{r} - \vec{R}_j)$ é um orbital de Lowdin com simetria tipo "d_{xy}"; as letras entre parêntesis, como já visto, indicam os cossenos diretores do eixo $\vec{R}_j - \vec{R}_i$. Finalmente tem-se:

$$E_{x,xy}(1,m,n) = \sqrt{3} \, l^m (pd\sigma) + m(1 - 2l^2) (pd\pi) \quad (3.19)$$

Onde $(pd\sigma)$, por exemplo, denota uma integral entre uma componente "p_r" (em relação ao eixo $\vec{R}_j - \vec{R}_i$) de $\Phi_m(\vec{r} - \vec{R}_i)$ e uma componente "d_{xy}" (idem) de $\Phi_m(\vec{r} - \vec{R}_j)$. Segue então a Tabela I, extraída do "paper" de Slater-Koster supra-citado :

TABLE I. Energy integrals for crystal in terms of two-center integrals.

$E_{s,s}$	$(ss\sigma)$
$E_{s,p}$	$l(sp\sigma)$
E_{s,p^2}	$l^2(pp\sigma) + (1-l^2)(pp\pi)$
E_{s,p^3}	$lm(pp\sigma) - lm(pp\pi)$
E_{s,p^4}	$ln(pp\sigma) - ln(pp\pi)$
$E_{s,sp}$	$\sqrt{3}lm(sds)$
E_{s,p^2,p^2}	$\frac{1}{2}\sqrt{3}(l^2-m^2)(sds)$
E_{s,p^2,p^3}	$[n^2 - \frac{1}{2}(l^2+m^2)](sds)$
E_{s,sp^2}	$\sqrt{3}l^2m(pd\sigma) + m(1-2l^2)(pd\pi)$
E_{s,sp^3}	$\sqrt{3}lmn(pd\sigma) - 2lmn(pd\pi)$
E_{s,sp^4}	$\sqrt{3}l^2n(pd\sigma) + n(1-2l^2)(pd\pi)$
E_{s,p^2,p^2}	$\frac{1}{2}\sqrt{3}l(l^2-m^2)(pd\sigma) + l(1-l^2+m^2)(pd\pi)$
E_{s,p^2,p^3}	$\frac{1}{2}\sqrt{3}m(l^2-m^2)(pd\sigma) - m(1+l^2-m^2)(pd\pi)$
E_{s,p^2,p^4}	$\frac{1}{2}\sqrt{3}n(l^2-m^2)(pd\sigma) - n(l^2-m^2)(pd\pi)$
E_{s,p^3,p^3}	$l[n^2 - \frac{1}{2}(l^2+m^2)](pd\sigma) - \sqrt{3}ln^2(pd\pi)$
E_{s,p^3,p^4}	$m[n^2 - \frac{1}{2}(l^2+m^2)](pd\sigma) - \sqrt{3}mn^2(pd\pi)$
E_{s,p^4,p^4}	$n[n^2 - \frac{1}{2}(l^2+m^2)](pd\sigma) + \sqrt{3}n(l^2+m^2)(pd\pi)$
$E_{ss,ss}$	$3l^2m^2(dd\sigma) + (l^2+m^2-4l^2m^2)(dd\pi) + (n^2+l^2m^2)(dd\delta)$
$E_{ss,sp}$	$3lm^2n(dd\sigma) + ln(1-4m^2)(dd\pi) + ln(m^2-1)(dd\delta)$
E_{ss,sp^2}	$3l^2mn(dd\sigma) + mn(1-4l^2)(dd\pi) + mn(l^2-1)(dd\delta)$
E_{ss,p^2,p^2}	$\frac{1}{2}lm(l^2-m^2)(dd\sigma) + 2lm(m^2-l^2)(dd\pi) + \frac{1}{2}lm(l^2-m^2)(dd\delta)$
E_{ss,p^2,p^3}	$\frac{1}{2}mn(l^2-m^2)(dd\sigma) - mn[1-2(l^2-m^2)](dd\pi) + mn[1+\frac{1}{2}(l^2-m^2)](dd\delta)$
E_{ss,p^2,p^4}	$\frac{1}{2}nl(l^2-m^2)(dd\sigma) + nl[1-2(l^2-m^2)](dd\pi) - nl[1-\frac{1}{2}(l^2-m^2)](dd\delta)$
E_{ss,p^3,p^3}	$\sqrt{3}lm[n^2 - \frac{1}{2}(l^2+m^2)](dd\sigma) - 2\sqrt{3}lmn^2(dd\pi) + \frac{1}{2}\sqrt{3}lm(1+n^2)(dd\delta)$
E_{ss,p^3,p^4}	$\sqrt{3}mn[n^2 - \frac{1}{2}(l^2+m^2)](dd\sigma) + \sqrt{3}mn(l^2+m^2-n^2)(dd\pi) - \frac{1}{2}\sqrt{3}mn(l^2+m^2)(dd\delta)$
E_{ss,p^4,p^4}	$\sqrt{3}ln[n^2 - \frac{1}{2}(l^2+m^2)](dd\sigma) + \sqrt{3}ln(l^2+m^2-n^2)(dd\pi) - \frac{1}{2}\sqrt{3}ln(l^2+m^2)(dd\delta)$
E_{s^2,p^2,p^2,p^2}	$\frac{1}{2}(l^2-m^2)^2(dd\sigma) + \frac{1}{2}l^2(1+m^2) - (l^2-m^2)^2(dd\pi) + \frac{1}{2}l^2(1+m^2)^2(dd\delta)$
E_{s^2,p^2,p^2,p^3}	$\frac{1}{2}\sqrt{3}(l^2-m^2)[n^2 - \frac{1}{2}(l^2+m^2)](dd\sigma) + \sqrt{3}n^2(m^2-l^2)(dd\pi) + \frac{1}{2}\sqrt{3}(1-l^2)(l^2-m^2)(dd\delta)$
E_{s^2,p^3,p^3,p^3}	$[n^2 - \frac{1}{2}(l^2+m^2)]^2(dd\sigma) + 3n^2(l^2+m^2)(dd\pi) + \frac{1}{2}(l^2+m^2)^2(dd\delta)$

As Tabelas II e III (na próxima página) são os elementos de matriz do Hamiltoniano para uma estrutura cúbica simples, sem e com aproximação de dois centros, respectivamente. Nessas Tabelas $\xi = ak_x$, $\eta = ak_y$ e $\zeta = ak_z$, sendo "a" o parâmetro de rede :

TABLE II. Matrix components of energy for simple cubic crystals.

(x, x)	$E_{xx}(000) + 2E_{xx}(100)(\cos^2 + \cos\eta + \cos\zeta) + 4E_{xx}(110)(\cos^2 \cos\eta + \cos^2 \cos\zeta + \cos\eta \cos\zeta) + 8E_{xx}(111) \cos^2 \cos\eta \cos\zeta$
(x, y)	$2iE_{xy}(100) \sin\zeta + 4iE_{xy}(110) (\sin\zeta \cos\eta + \sin\zeta \cos\zeta) + 8iE_{xy}(111) \sin\zeta \cos\eta \cos\zeta$
(x, y)	$-4E_{xy}(110) \sin\zeta \sin\eta - 8E_{xy}(111) \sin\zeta \sin\eta \cos\zeta$
$(x^2 - y^2)$	$\sqrt{3}E_{xx}(001)(\cos^2 - \cos\eta) + 2\sqrt{3}E_{xx}(110)(-\cos^2 \cos\zeta + \cos\eta \cos\zeta)$
$(x^2 - y^2)$	$E_{xx}(001)(-\cos^2 - \cos\eta + 2 \cos\zeta) - 2E_{xx}(110)(-2 \cos^2 \cos\eta + \cos^2 \cos\zeta + \cos\eta \cos\zeta)$
$(x^2 - y^2)$	$E_{xx}(001) + 2E_{xx}(100) \cos\zeta + 2E_{xx}(100)(\cos\eta + \cos\zeta) + 4E_{xx}(110)(\cos^2 \cos\eta + \cos^2 \cos\zeta) + 4E_{xx}(011) \cos\eta \cos\zeta$
(x, y)	$+ 8E_{xx}(111) \cos^2 \cos\eta \cos\zeta$
(x, y)	$-4E_{xy}(110) \sin\zeta \sin\eta - 8E_{xy}(111) \sin\zeta \sin\eta \cos\zeta$
(x, y)	$2iE_{xy}(010) \sin\eta + 4iE_{xy}(110) \cos\zeta \sin\eta + 4iE_{xy}(011) \sin\eta \cos\zeta + 8iE_{xy}(111) \cos\zeta \sin\eta \cos\zeta$
(x, y)	$-8iE_{xy}(111) \sin\zeta \sin\eta$
$(x^2 - y^2)$	$\sqrt{3}E_{xx}(001) \sin\zeta + 2\sqrt{3}E_{xx}(110)(\sin\zeta \cos\eta + \sin\zeta \cos\zeta) + 2E_{xx}(011)(\sin\zeta \cos\eta - \sin\zeta \cos\zeta)$
$(x^2 - y^2)$	$-4E_{xx}(001) \sin\zeta - 2E_{xx}(110)(\sin\zeta \cos\eta + \sin\zeta \cos\zeta) + 2\sqrt{3}E_{xx}(111)(\sin\zeta \cos\eta - \sin\zeta \cos\zeta)$
$(x^2 - y^2)$	$-(8/\sqrt{3})E_{xx}(111) \sin\zeta \cos\eta \cos\zeta$
$(x^2 - y^2)$	$2iE_{xy}(001) \sin\zeta + 4iE_{xy}(110)(\cos\zeta \sin\eta + \cos\eta \sin\zeta) + (16/\sqrt{3})E_{xy}(111) \cos\zeta \cos\eta \sin\zeta$
(xy/xz)	$E_{xy}(001) + 2E_{xy}(100)(\cos^2 + \cos\eta) + 2E_{xy}(110) \cos\zeta + 4E_{xy}(110) \cos^2 \cos\zeta$
(xy/xz)	$+ 4E_{xy}(011) \cos\eta \cos\zeta + 8E_{xy}(111) \cos^2 \cos\eta \cos\zeta$
(xy/xz)	$-4E_{xy}(011) \sin\eta \sin\zeta - 8E_{xy}(111) \cos^2 \sin\eta \sin\zeta$
$(xy/x^2 - y^2)$	zero
$(xy/x^2 - y^2)$	$-4E_{xy}(001) \sin\zeta \sin\eta - 8E_{xy}(110) \sin\zeta \sin\eta \cos\zeta$
$(xy/x^2 - y^2)$	$2\sqrt{3}E_{xy}(110) \sin\zeta \sin\eta + 4\sqrt{3}E_{xy}(111) \sin\zeta \cos\eta \sin\zeta$
$(xy/x^2 - y^2)$	$2E_{xy}(001) \sin\zeta \sin\eta + 4E_{xy}(110) \sin\zeta \sin\eta \cos\zeta$
$(x^2 - y^2/x^2 - y^2)$	$E_{xx}(001) + 2E_{xx}(100)(\cos^2 + \cos\eta) + 2E_{xx}(110)(\cos^2 \cos\zeta + \cos\eta \cos\zeta)$
$(x^2 - y^2/x^2 - y^2)$	$+ 3E_{xx}(011) \cos\eta \cos\zeta + 4E_{xx}(110) \cos^2 \cos\eta \cos\zeta + 8E_{xx}(111) \cos^2 \cos\eta \cos\zeta$
$(x^2 - y^2/x^2 - y^2)$	$E_{xx}(001) + 2E_{xx}(100)(\cos^2 + \cos\eta) + 2E_{xx}(110)(\cos^2 \cos\zeta + \cos\eta \cos\zeta)$
$(x^2 - y^2/x^2 - y^2)$	$+ 4E_{xx}(011) \cos\eta \cos\zeta + 8E_{xx}(110) \cos^2 \cos\eta \cos\zeta + 3E_{xx}(111) \cos^2 \cos\eta \cos\zeta$
$(x^2 - y^2/x^2 - y^2)$	$+ 8E_{xx}(111) \cos^2 \cos\eta \cos\zeta$
$(x^2 - y^2/x^2 - y^2)$	$\frac{1}{2}\sqrt{3}E_{xy}(001)(-\cos^2 + \cos\eta) - \frac{1}{2}\sqrt{3}E_{xy}(110)(\cos^2 \cos\zeta - \cos\eta \cos\zeta)$
$(x^2 - y^2/x^2 - y^2)$	$+ \sqrt{3}E_{xy}(110)(\cos^2 \cos\zeta - \cos\eta \cos\zeta) - \sqrt{3}E_{xy}(111)(\cos^2 \cos\zeta - \cos\eta \cos\zeta)$

TABLE III. Matrix components of energy for simple cubic crystals, two-center approximation.

(x, x)	$2x(2x\sigma_1)(\cos^2 + \cos\eta + \cos\zeta) + 4(x\sigma_2)(\cos^2 \cos\eta + \cos^2 \cos\zeta + \cos\eta \cos\zeta) + 8(x\sigma_3) \cos^2 \cos\eta \cos\zeta$
(x, y)	$2i(x\sigma_1) \sin\zeta + 2\sqrt{2}i(x\sigma_2) \sin\zeta \cos\eta + \sin\zeta \cos\zeta + (8/\sqrt{3})i(x\sigma_3) \sin\zeta \cos\eta \cos\zeta$
(x, y)	$-2\sqrt{3}i(x\sigma_3) \sin\zeta \sin\eta - (8/\sqrt{3})i(x\sigma_2) \sin\zeta \sin\eta \cos\zeta$
$(x^2 - y^2)$	$\sqrt{3}(x\sigma_1)(\cos^2 - \cos\eta) + \sqrt{3}(x\sigma_2)(\cos^2 \cos\zeta - \cos\eta \cos\zeta)$
$(x^2 - y^2)$	$(x\sigma_1)(-\cos^2 - \cos\eta + 2 \cos\zeta) + (x\sigma_2)(-2 \cos^2 \cos\eta + \cos^2 \cos\zeta + \cos\eta \cos\zeta)$
(x, x)	$\rho_0 + 2(\rho\sigma_1) \cos\zeta + 2(\rho\sigma_2)(\cos\eta + \cos\zeta) + 2(\rho\sigma_3)(\cos^2 \cos\eta + \cos^2 \cos\zeta)$
(x, x)	$+ 2(\rho\sigma_1)(\cos^2 \cos\eta + \cos^2 \cos\zeta + 2 \cos\eta \cos\zeta) + [(8/3)(\rho\sigma_2) + (16/3)(\rho\sigma_3)] \cos^2 \cos\eta \cos\zeta$
(x, y)	$-2[(\rho\sigma_1) + (\rho\sigma_2)] \sin\zeta \sin\eta - (8/3)[(\rho\sigma_2) - (\rho\sigma_3)] \sin\zeta \sin\eta \cos\zeta$
(x, y)	$2i[(\rho\sigma_1) \sin\eta + (\sqrt{6})i(\rho\sigma_2) \cos\zeta \sin\eta + 2\sqrt{2}i(\rho\sigma_3) \sin\eta \cos\zeta + [(8/3)(\rho\sigma_2) + (8/3\sqrt{3})(\rho\sigma_3)] \cos\zeta \sin\eta \cos\zeta$
(x, y)	$-[(8/3)(\rho\sigma_2) + (16/3\sqrt{3})(\rho\sigma_3)] \sin\zeta \sin\eta$
$(x^2 - y^2)$	$\sqrt{3}(\rho\sigma_1) \sin\zeta - (3/2)\sqrt{3}(\rho\sigma_2) \sin\zeta \cos\zeta + 2\sqrt{2}(\rho\sigma_3) \sin\zeta \cos\zeta + (8/\sqrt{3})(\rho\sigma_2) \sin\zeta \cos\eta \cos\zeta$
$(x^2 - y^2)$	$- (\rho\sigma_1) \sin\zeta + \sqrt{2}(\rho\sigma_2) \sin\zeta \cos\zeta - (\sqrt{6})(\rho\sigma_3) \sin\zeta \cos\zeta - (8/3)(\rho\sigma_2) \sin\zeta \cos\eta \cos\zeta$
$(x^2 - y^2)$	$2i(\rho\sigma_1) \sin\zeta + [(1/\sqrt{2})(\rho\sigma_2) + (\sqrt{6})(\rho\sigma_3)] \sin\zeta \cos\zeta + (16/3)(\rho\sigma_2) \sin\zeta \cos\eta \cos\zeta$
(xy/xz)	$d_0 + 2(dd\sigma_1)(\cos^2 + \cos\eta) + 2(dd\sigma_2) \cos\zeta + 3(dd\sigma_3) \cos^2 \cos\zeta + 2(dd\sigma_4)(\cos^2 \cos\eta + \cos\eta \cos\zeta)$
(xy/xz)	$+ (dd\sigma_5)(\cos^2 \cos\eta + 2 \cos^2 \cos\zeta + 2 \cos\eta \cos\zeta) + [(8/3)(dd\sigma_6) + (16/9)(dd\sigma_7) + (32/9)(dd\sigma_8)] \cos^2 \cos\eta \cos\zeta$
(xy/xz)	$2[-(dd\sigma_1) + (dd\sigma_2)] \sin\eta \sin\zeta + [-(8/3)(dd\sigma_6) + (8/9)(dd\sigma_7) + (16/9)(dd\sigma_8)] \cos\zeta \sin\eta \sin\zeta$
$(xy/x^2 - y^2)$	zero
$(xy/x^2 - y^2)$	$\sqrt{3}[(dd\sigma_1) - (dd\sigma_2)] \sin\zeta \sin\eta + (16/3\sqrt{3})[(dd\sigma_6) - (dd\sigma_7)] \sin\zeta \sin\eta \cos\zeta$
$(xy/x^2 - y^2)$	$-[(dd\sigma_1) - (dd\sigma_2)] \sin\zeta \sin\zeta - (8/3)[(dd\sigma_6) - (dd\sigma_7)] \sin\zeta \cos\eta \sin\zeta$
$(xy/x^2 - y^2)$	$\frac{1}{2}\sqrt{3}[-(dd\sigma_1) + (dd\sigma_2)] \sin\zeta \sin\zeta - (8/3\sqrt{3})[(dd\sigma_6) - (dd\sigma_7)] \sin\zeta \cos\eta \sin\zeta$
$(x^2 - y^2/x^2 - y^2)$	$d_0 + (dd\sigma_1)(\cos^2 + \cos\eta) + (dd\sigma_2)(\cos^2 \cos\zeta + \cos\eta \cos\zeta) + 4(dd\sigma_3) \cos^2 \cos\zeta$
$(x^2 - y^2/x^2 - y^2)$	$+ 3(dd\sigma_4)(\cos^2 \cos\eta + \cos\eta \cos\zeta) + 3(dd\sigma_5)(\cos^2 \cos\eta + \cos\eta \cos\zeta) + [(16/3)(dd\sigma_6) + (8/3)(dd\sigma_7)] \cos^2 \cos\eta \cos\zeta$
$(x^2 - y^2/x^2 - y^2)$	$+ [(16/3)(dd\sigma_6) + (8/3)(dd\sigma_7)] \cos^2 \cos\zeta$
$(x^2 - y^2/x^2 - y^2)$	$\frac{1}{2}\sqrt{3}[-(dd\sigma_1) + (dd\sigma_2)](\cos^2 - \cos\eta) + \frac{1}{2}\sqrt{3}(dd\sigma_3) \cos^2 \cos\zeta + \frac{1}{2}\sqrt{3}(dd\sigma_4) \cos^2 \cos\zeta$

Vai-se agora considerar o ponto mais importante da aproximação de dois centros, ou seja, o da sua aplicabilidade. Inicialmente observa-se que as integrais (tanto as E_{mm} como as de dois centros) podem ser classificadas quanto aos vizinhos que se considera. Pode-se, por exemplo, ter duas integrais ($sp\sigma$) diferentes, denotadas por $(sp\sigma)_1$ e $(sp\sigma)_2$, significando que a primeira relaciona um orbital "s" em " $\vec{R}_i$ " com um "p" situado em um primeiro vizinho, enquanto a segunda envolve um orbital "p" em um segundo vizinho. Os valores dessas integrais após a fitagem vão ser obviamente diferentes (em valor absoluto a segunda é menor). Para simplificar o texto pode-se inclusive chamar de integrais de primeira ordem as associadas com primeiros vizinhos, de segunda ordem as com segundos vizinhos e assim por diante.

Suponha-se agora que tem-se um determinado número de autoenergias, calculadas por algum método, e vai-se fazer a fitagem, que é parte essencial do método interpolativo. Aplica-se ou não a aproximação de dois centros? Estão sendo considerados primeiros e segundos vizinhos, vai-se então considerar as integrais segundo as ordens. Suponha-se que o número de integrais do tipo E_{mm} , de primeira ordem, é igual ao número de integrais de primeira ordem do tipo ($sp\sigma$) (com aproximação de dois centros). Nesse caso pode-se ou não aplicar a aproximação de dois centros, pois o número de parâmetros será o mesmo e a Tabela I mostra como passar de um tipo de integral para outro. Agora suponha-se que, quanto à segunda ordem, tem-se mais integrais do tipo E_{mm} do que integrais de dois centros. Suponha-se também que a quantidade de dados (autoenergias calculadas por outro método) é suficiente para calcular todos os E_{mm} de segunda ordem. Se, através da Tabela I, tentar-se obter agora os valores das integrais de dois centros, é fácil ver que

não se encontrará valores únicos para todas elas e que, possivelmente, alguns desses valores estarão fisicamente errados. Isso mostra uma situação onde a aproximação é falha quanto à segunda ordem e desnecessária quanto à primeira ordem. Visto que, em geral, o número de integrais de dois centros é, no máximo, igual ao de integrais do tipo E_{nm} , quando a aproximação de dois centros será útil? Ela seria útil, por exemplo, se na situação acima, para o cálculo das integrais de segunda ordem, não se tivesse um número de dados suficiente para calcular as integrais E_{nm} . Usando a aproximação de dois centros ter-se-ia menos parâmetros para fitar e o cálculo poderia ser factível. Como dizem Slater e Koster (pg 1504) :

" Certamente os resultados não serão tão confiáveis quanto os que não se utilizam da aproximação de dois centros; mas a aproximação pode não ser tão ruim e tal procedimento é melhor do que nada ."

TIGHT-BINDING PARA O DIAMANTE

Vamos apresentar um cálculo de estrutura de bandas para o diamante, usando o "tight-binding" semi-empírico. O objetivo é dar mais clareza às idéias apresentadas até agora. Vamos, tanto quanto possível, nos manter dentro da notação de Slater & Koster, visando coerência com o que já foi escrito .

A estrutura do diamante é formada por duas redes FCC entrelaçadas. A primeira rede FCC (denotada pelo número 1) é dada por pontos do tipo $pa\vec{i} + qa\vec{j} + ra\vec{k}$, onde "p", "q" e "r" são inteiros e $(p + q + r)$ é um número par. Note-se que a célula convencional usada por Slater & Kos-

ter tem aresta de comprimento "2a", o dobro do que é comumente usado pela maioria dos autores. A outra rede FCC (denotada pelo número 2) está deslocada, em relação à primeira, pelo vetor $a/2(\vec{i} + \vec{j} + \vec{k})$, ou seja, ao longo da diagonal do cubo de aresta "2a". A célula unitária do cristal contém dois átomos, aquele situado em (0,0,0) o outro em (a/2,a/2,a/2). A cada um deles serão associadas quatro somas de Bloch, tendo como base os orbitais "s", "p_x", "p_y" e "p_z" dos elétrons de valência. Os elementos de matriz serão denotados pelos símbolos $(n/m)_{ab}$, significando um elemento de matriz entre um orbital do tipo "n" situado na rede FCC "a" (1 ou 2) e um orbital do tipo "m" situado na rede FCC "b" (1 ou 2). A Tabela IV indica a forma dos elementos de matriz, considerando interações até segundos vizinhos. Integrações entre primeiros vizinhos são do tipo $E_{mm}(1/2,1/2,1/2)$ e entre segundos vizinhos são do tipo $E_{mm}(1,1,0)$.

TABELA - IV

$(s/s)_{11} = (s/s)_{22}$	$E_{s,s}(000) + 4E_{s,s}(110)(\cos\xi\cos\eta + \cos\eta\cos\xi + \cos\xi\cos\xi)$
$(s/s)_{11} = (x/x)_{22}$	$E_{s,s}(000) + 4E_{s,s}(110)(\cos\xi\cos\eta + \cos\xi\cos\xi) + 4E_{s,s}(011)\cos\eta\cos\xi$
$(s/s)_{11} = (s/s)_{11}^*$	$4E_{s,s}(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})(\cos\xi\cos\eta\cos\xi - i\sin\xi\sin\eta\sin\xi)$
$(s/x)_{11} = -(s/x)_{21}^*$	$4E_{s,x}(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})(i\sin\xi\cos\eta\cos\xi - \cos\xi\sin\eta\sin\xi)$
$(s/y)_{11} = -(s/y)_{21}^*$	$-4E_{s,y}(011)\sin\xi\sin\eta + 4iE_{s,s}(110)(\sin\xi\cos\eta + \sin\xi\cos\xi)$
$(x/x)_{11} = (x/x)_{11}^*$	$4E_{x,x}(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})(\cos\xi\cos\eta\cos\xi - i\sin\xi\sin\eta\sin\xi)$
$(x/y)_{11} = (x/y)_{11}^* = (y/x)_{11}$	$4E_{x,y}(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})(i\cos\xi\cos\eta\sin\xi - \sin\xi\sin\eta\cos\xi)$
$(x/y)_{11} = (x/y)_{11}^*$	$-4E_{x,y}(110)\sin\xi\sin\eta - 4iE_{x,y}(011)(\sin\xi\cos\xi - \sin\eta\cos\xi)$

Na tabela V, na próxima página, tem-se a aproximação de dois centros, cuja utilização (ou não) será discutida adiante.

TABELA - V

$$\begin{aligned}
E_{x,x}(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}) &= (ss\sigma)_1, \\
E_{x,x}(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}) &= \frac{1}{2}(\rho\rho\sigma)_1 + \frac{1}{2}(\rho\rho\pi)_1, \\
E_{x,y}(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}) &= \frac{1}{2}(\rho\rho\sigma)_1 - \frac{1}{2}(\rho\rho\pi)_1, \\
E_{x,z}(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}) &= 3^{-1}(s\rho\sigma)_1, \\
E_{x,x}(110) &= (ss\sigma)_2, \\
E_{x,x}(011) &= (\rho\rho\pi)_2, \\
E_{x,y}(110) &= \frac{1}{2}(\rho\rho\sigma)_2 - \frac{1}{2}(\rho\rho\pi)_2, \\
E_{x,z}(110) &= \frac{1}{2}(\rho\rho\sigma)_2 + \frac{1}{2}(\rho\rho\pi)_2, \\
E_{x,x}(110) &= 2^{-1}(s\rho\sigma)_2, \\
E_{x,x}(011) &= E_{x,y}(011) = 0.
\end{aligned}$$

Note-se que, quanto a interações entre primeiros vizinhos, tem-se tantas integrais do tipo E quanto integrais de dois centros (quatro). Já nas interações entre segundos vizinhos, tem-se sete integrais do tipo E e quatro integrais de dois centros. Tem-se abaixo a matriz do Hamiltoniano com interações até segundos vizinhos e sem aproximação de dois centros. (Veja na próxima página).

Onde:

$$\begin{aligned}
C1 &= \cos \xi & S1 &= \sin \xi \\
C2 &= \cos \eta & S2 &= \sin \eta \\
C3 &= \cos \gamma & S3 &= \sin \gamma
\end{aligned}$$

E:

$$\begin{aligned}
G0 &= \cos(\xi/2)\cos(\eta/2)\cos(\gamma/2) - i\sin(\xi/2)\sin(\eta/2)\sin(\gamma/2) \\
G1 &= -\cos(\xi/2)\sin(\eta/2)\sin(\gamma/2) + i\sin(\xi/2)\cos(\eta/2)\cos(\gamma/2) \\
G2 &= -\sin(\xi/2)\cos(\eta/2)\sin(\gamma/2) + i\cos(\xi/2)\sin(\eta/2)\cos(\gamma/2) \\
G3 &= -\sin(\xi/2)\sin(\eta/2)\cos(\gamma/2) + i\cos(\xi/2)\cos(\eta/2)\sin(\gamma/2)
\end{aligned}$$

[illegible]

Tem-se então para o ponto central da Zona de Brillouin Γ (000) os seguintes valores:

$$C_1 = C_2 = C_3 = 1$$

$$S_1 = S_2 = S_3 = 0$$

$$G_0 = 1$$

$$G_1 = G_2 = G_3 = 0$$

A matriz da página anterior, uma vez feita a substituição dos valores e a permutação conveniente de linhas e colunas, fica : (veja pag. seguinte)

Como é fácil ver, tem-se quatro matrizes dois por dois para resolver, sendo as três últimas (correspondentes aos estados p) iguais. A diagonalização fornece :

Estados S :

$$E = E_{ss}(000) + 12E_{ss}(110) \pm 4E_{ss}(.5.5.5)$$

Estados P :

$$E = E_{xx}(000) + 8E_{xx}(110) + 4E_{xx}(011) \pm 4E_{xx}(.5.5.5)$$

Calcula-se agora os auto-valores para o ponto $X(\pi/a, 0, 0)$ da Zona de Brillouin; tem-se então :

$$C_1 = -1 \quad C_2 = C_3 = 1$$

$$S_1 = S_2 = S_3 = 0$$

$$G_1 = 1$$

$$G_0 = G_2 = G_3 = 0$$

Tem-se então, uma vez substituídos os valores na matriz e feita a permutação necessária de linhas e colunas, a seguinte matriz : (veja pag. seguinte)

Ve-se na matriz da próxima página os seguintes resultados:

- Dois auto-valores, ambos duplamente degenerados, misturando $|S1\rangle$ com $|Px2\rangle$, e $|S2\rangle$ com $|Px1\rangle$; tendo os seguintes valores para as energias :

$$E = 1/2 \left([E_{ss}(000) - 4E_{ss}(110) + E_{xx}(000) - 8E_{xx}(110) + 4E_{xx}(011)] \pm \right. \\ \left. \pm [(E_{ss}(000) - 4E_{ss}(110) - E_{xx}(000) + 8E_{xx}(110) - 4E_{xx}(011))^2 - \right. \\ \left. - 4(4E_{sx}(.5.5.5))^2]^{1/2} \right).$$

- Dois auto-valores, ambos duplamente degenerados, misturando $|Py1\rangle$ com $|Pz2\rangle$, e $|Py2\rangle$ com $|Pz1\rangle$; tendo os seguintes valores para as energias :

$$E = E_{xx}(000) - 4E_{xx}(011) \pm 4E_{xy}(.5.5.5) .$$

Para o ponto $L(\pi/a, \pi/a, \pi/a)$ da Zona de Brillouin dar-se-á apenas as fórmulas finais das auto-energias :

- Quatro auto-valores não degenerados :

$$E = 1/2 [E_{ss}(000) + E_{xx}(000)] \mp E_{sx}(.5.5.5) \pm E_{sx}(.5.5.5) \mp 2E_{xy}(.5.5.5) - \\ - 4E_{xy}(110) \pm [1/2 (E_{ss}(000) - E_{xx}(000)) \mp E_{sx}(.5.5.5) \mp E_{sx}(.5.5.5) \pm \\ \pm 2E_{xy}(.5.5.5) + 4E_{xy}(110)]^2 \pm 3[\pm 2E_{sx}(.5.5.5) + 4E_{sx}(011)]^2]^{1/2} .$$

$\langle S_1 $	$\langle S_2 $	$\langle P_{s1} $	$\langle P_{s2} $	$\langle P_{x1} $	$\langle P_{x2} $	$\langle P_{y1} $	$\langle P_{y2} $	$\langle P_{z1} $	$\langle P_{z2} $
$E_{ss}^{(000)} - 4E_{ss}^{(110)}$	ϕ	$4iE_{ss}^{(kkk)}$	ϕ	ϕ	ϕ	ϕ	ϕ	ϕ	ϕ
$-4iE_{ss}^{(kkk)}$	ϕ	$E_{ss}^{(000)} - 8E_{ss}^{(110)} + 4E_{ss}^{(011)}$	ϕ	ϕ	ϕ	ϕ	ϕ	ϕ	ϕ
ϕ	ϕ	ϕ	$E_{ss}^{(000)} - 4E_{ss}^{(110)}$	$4iE_{ss}^{(kkk)}$	ϕ	ϕ	ϕ	ϕ	ϕ
ϕ	ϕ	ϕ	$-4iE_{ss}^{(kkk)}$	$E_{ss}^{(000)} - 8E_{ss}^{(110)} + 4E_{ss}^{(011)}$	ϕ	ϕ	ϕ	ϕ	ϕ
ϕ	ϕ	ϕ	ϕ	ϕ	ϕ	$E_{ss}^{(000)} - 4E_{ss}^{(011)}$	$4iE_{ss}^{(kkk)}$	ϕ	ϕ
ϕ	ϕ	ϕ	ϕ	ϕ	ϕ	$-4iE_{ss}^{(kkk)}$	$E_{ss}^{(000)} - 4E_{ss}^{(011)}$	ϕ	ϕ
ϕ	ϕ	ϕ	ϕ	ϕ	ϕ	ϕ	ϕ	$E_{ss}^{(000)} - 4E_{ss}^{(011)}$	$4iE_{ss}^{(kkk)}$
ϕ	ϕ	ϕ	ϕ	ϕ	ϕ	ϕ	ϕ	$-4iE_{ss}^{(kkk)}$	$E_{ss}^{(000)} - 4E_{ss}^{(011)}$

- Dois auto-valores duplamente degenerados :

$$E = E_{xx}(000) + 4E_{xy}(110) \pm [2E_{xx}(.5.5.5) + 2E_{xy}(.5.5.5)].$$

Agora pode-se dar sequência ao método de interpolação. Para a fitagem se usará os resultados obtidos por Herman [Herman (1952)] e Herman and Callaway [Herman (1953)] através do método OPW. Tem-se na Tabela VI o resultado da fitagem dos parâmetros. Com esses parâmetros é possível obter todos os auto-valores calculados por Herman .

$E_{xx}(000)$	-1.37
$E_{xx}(000)$	-0.378
$E_{xx}(111)$	-0.325
$E_{xx}(011)$	0.0563
$E_{xy}(110)$	0.277
$E_{xx}(011)$	0.172
$E_{xx}(110)$	0.019
$E_{xx}(011)$	-0.064
$E_{xy}(110)$	-0.022
$E_{xx}(110)$	-0.006
$E_{xx}(011)$	0.119

TABELA - VI

(Rydbergs)

OBS.: Os parâmetros $E_{sx}(110)$ e $E_{xy}(011)$ não podem ser obtidos através dos resultados de Herman .

Agora chega-se ao ponto mais interessante. Pode-se verificar qual a validade da aproximação de dois centros, analisando até que ponto os resultados quantitativos para as integrais de dois centros (que podem ser obtidos através da Tabela V) estão em conformidade com os seus significados físicos. Começa-se pelas integrais relacionando primeiros vizinhos :

Observa-se que os sinais estão corretos e que os valores numéricos decrescem conforme as interações se tornam mais fracas (partindo de $(pp\sigma)_1$, que é a mais forte, e chegando a $(sp\sigma)_1$, que é a mais fraca). Quando se considera as interações entre segundos vizinhos, começam a surgir dificuldades. Como já se havia mencionado, tem-se aqui um caso onde o número de integrais de dois centros é diferente (menor) do número de integrais do tipo E. Não se pode, através da Tabela V, encontrar valores únicos para as integrais de dois centros, como se pode ver abaixo :

TABELA VIII

INTEGRAL	ENERGIA (Ry)
$(pp\sigma)_2$	-0.028
$(ss\sigma)_2$	0.019
$(pp\pi)_2$	0.016 (-0.064)

OBS.: O primeiro valor da interação $(pp\pi)_2$ foi obtido através das equações (Tabela V) que relacionam $E_{xy}(110)$ e $E_{xx}(110)$, já o valor entre parênteses vem da igualdade de $(pp\pi)_2$ com $E_{xx}(001)$ (Tabela V) .

Além do problema da ambiguidade na determinação dos valores (no caso de $(pp\pi)_2$) pode-se ver pela Tabela VI que $E_{sx}(011)$ é igual a 0.119, sendo portanto a mais forte interação entre segundos vizinhos. De acordo com a aproximação de dois centros $E_{sx}(011)$ deveria ser nula. Esse é o exemplo mais gritante dos possíveis erros da aproximação de dois centros. Essa discrepância ocorre porque a aproximação negligencia totalmente o fato de as vizinhanças de cada átomo da rede não apresentarem simetria cúbica completa, e sim simetria tetraédrica.

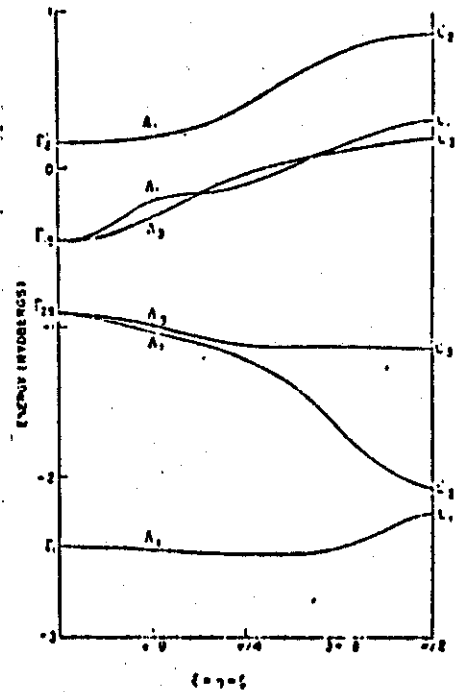
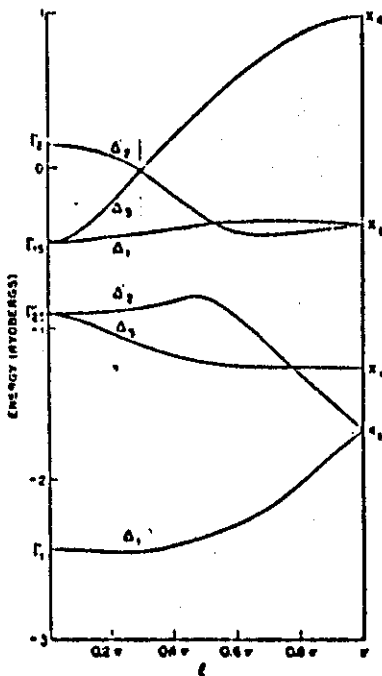
No entanto, mesmo assim é possível fazer algumas observações interessantes se se compara os valores da Tabela VIII entre si ou com os valores da Tabela VII. Inicialmente pode-se salientar que todas as interações entre segundos vizinhos são menores que entre primeiros vizinhos, como era de se esperar. Em segundo lugar atente-se para o fato de $(ss\sigma)_2$ ter sinal oposto a $(ss\sigma)_1$, algo que pode ser demonstrado matematicamente. E por último vê-se que, se se escolhe o valor de 0.016 para a integral $(pp\pi)_2$, as interações decrescem, numericamente, na ordem correta, qual seja: $(pp\sigma)_2$ maior que $(ss\sigma)_2$, e esta, por sua vez, maior que $(pp\pi)_2$.

Talvez seja devido a essas observações que se vê o seguinte trecho no paper de Slater & Koster:

"A despeito dessa falha ($E_{sx}(011) = 0$) na aproximação de dois centros, ainda é possível escolher integrais tipo dois centros que forneçam uma aproximação razoável aos resultados de Herman; mas desde que elas não podem ser escolhidas de forma única, mas apenas como uma média entre vários erros, não parece valer a pena se estender nesse assunto."

A aproximação de dois centros fica então restrita aos casos em que os resultados a serem fitados não sejam em número suficiente para que se possa usar as integrais de tipo E.

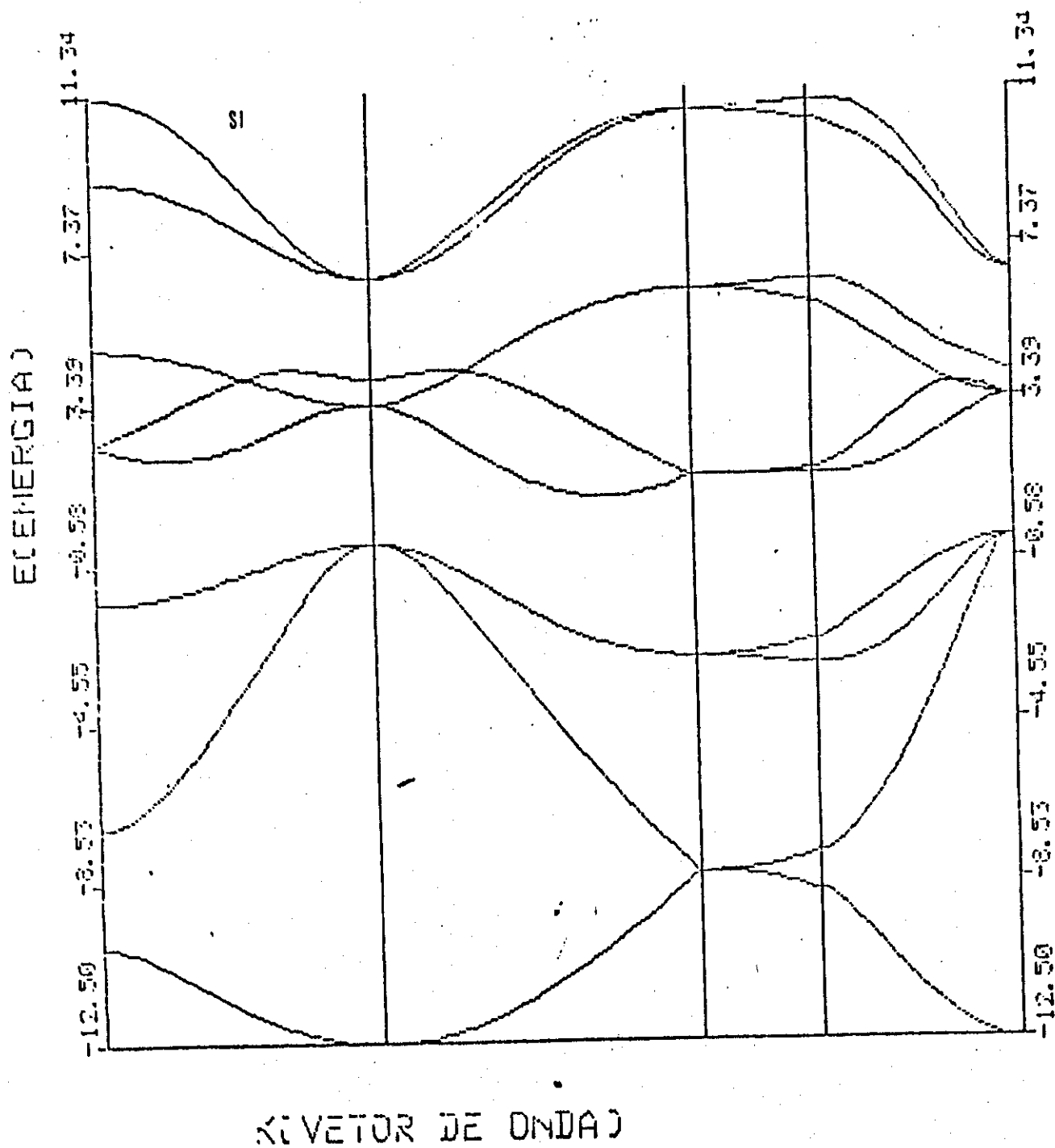
Feitas todas essas considerações, prossegue-se com o método, ou seja, uma vez que a matriz do Hamiltoniano tem todos os seus elementos de matriz numericamente determinados, basta diagonalizá-la para diferentes vetores $\vec{k}$ da Zona de Brillouin. Na figura abaixo temos o resultado dessas diagonalizações nas direções $[100]$ e $[111]$.

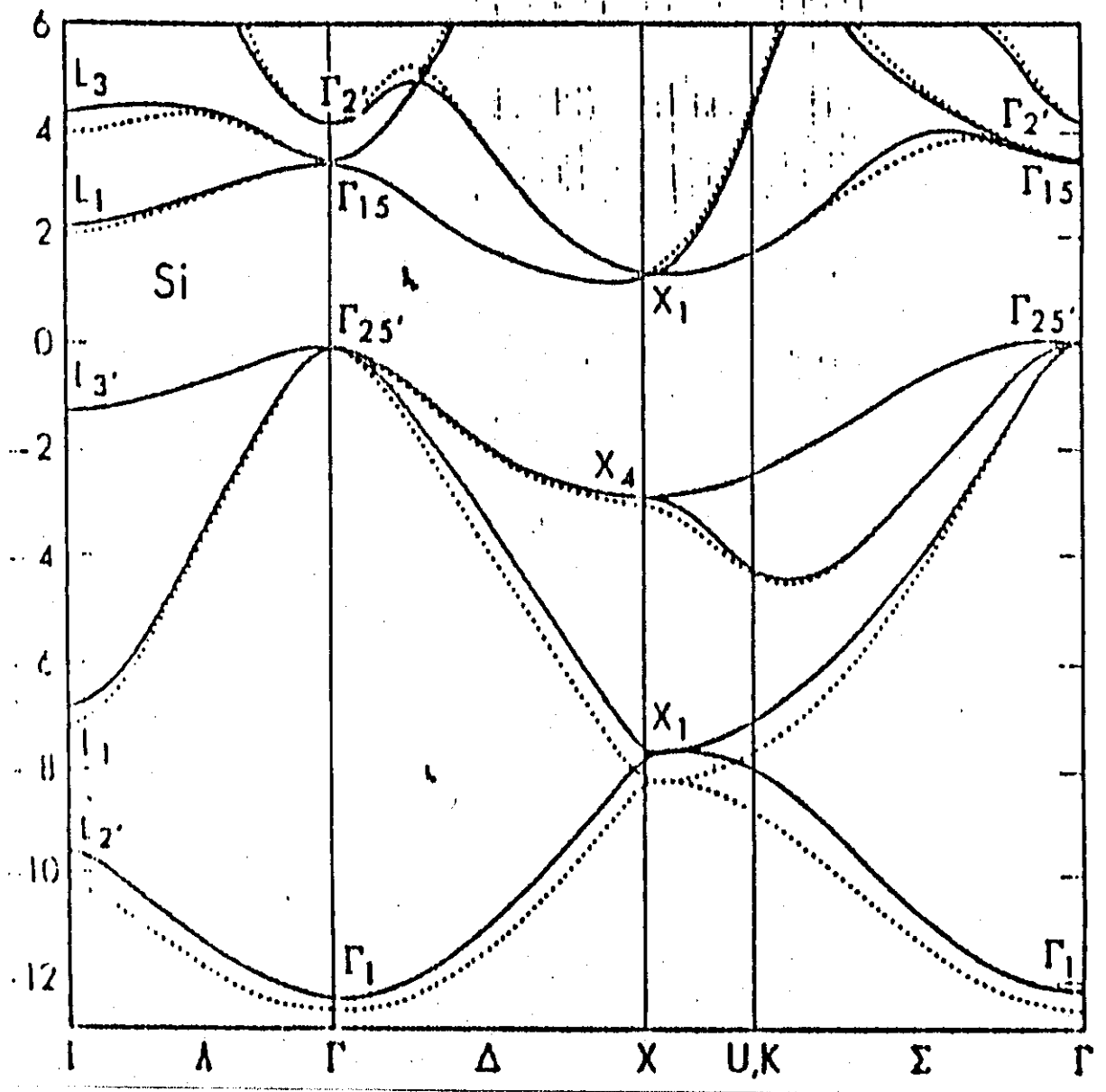


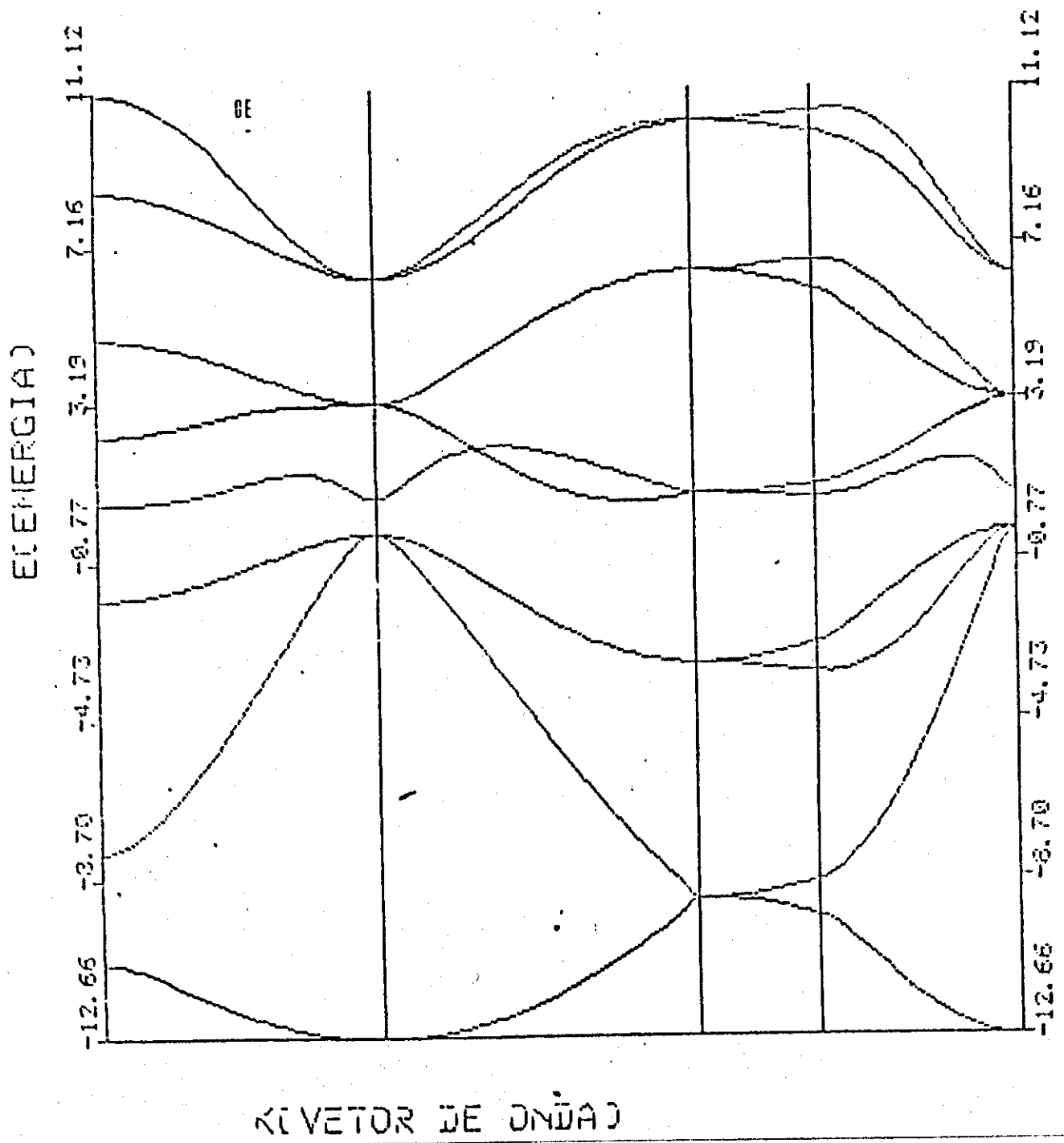
A PARAMETRIZAÇÃO DE VOGL

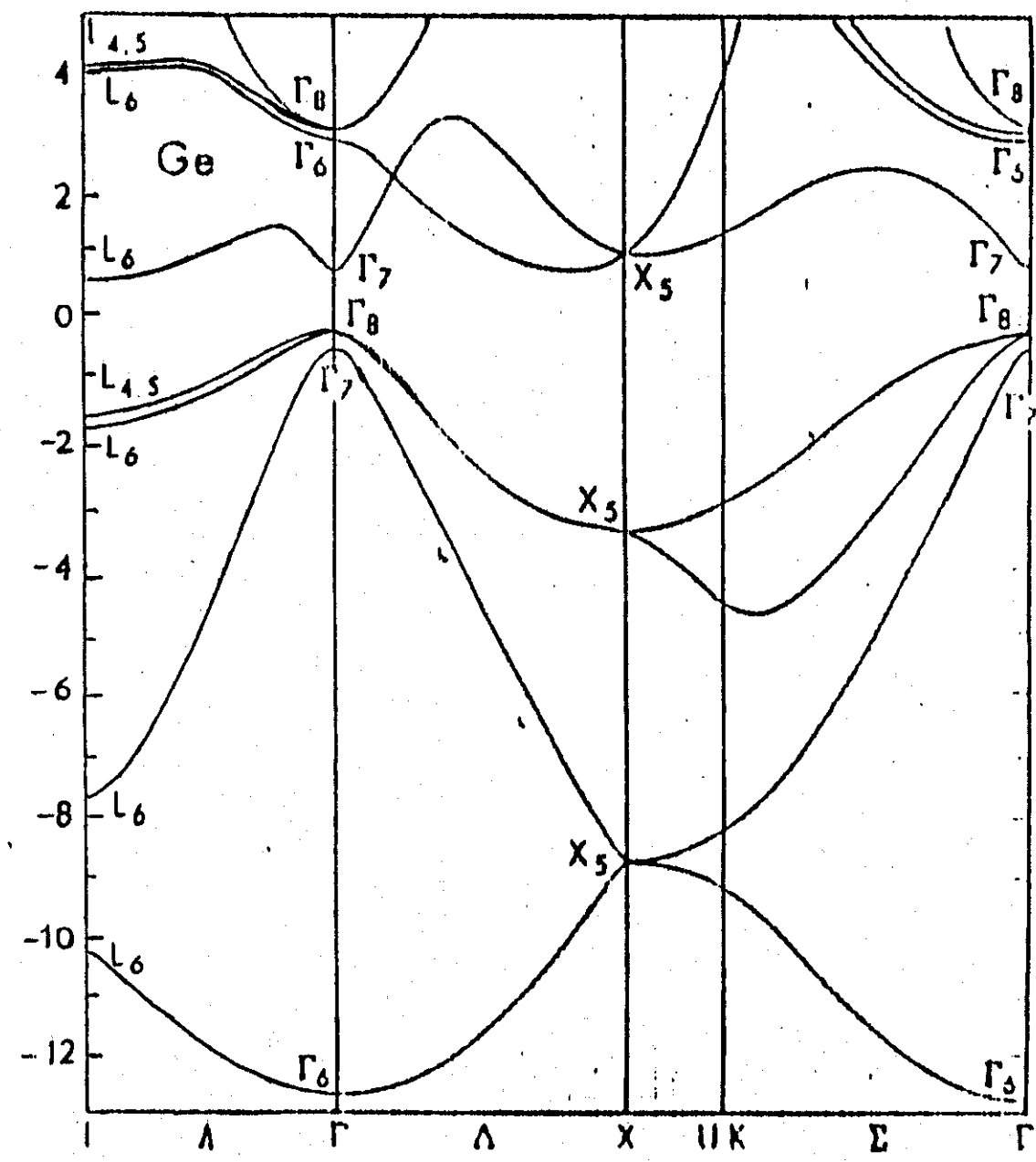
Para os trabalhos que estamos fazendo com defeitos profundos em semicondutores (IV, III-V, II-VI) estamos usando estruturas de banda provenientes do método tight-binding semi-empírico, usando a parametrização de Vogl [Vogl (1983)]. A diferença do método de Vogl para o método tradicional (matriz 8×8) está na introdução de dois estados excitados (um para cada átomo da célula unitária), de tipo s, que na verdade são pseudo-orbitais (média esférica dos orbitais d). A introdução desses pseudo-orbitais fornece uma matriz 10×10 para o Hamiltoniano. Vogl fornece os valores numéricos dos parâmetros para 16 semicondutores. No caso do silício (que mais nos interessa) o uso da parametrização de Vogl, no cálculo da posição no gap dos estados ligados de uma vacância ideal, permitiu obter um bom resultado (próximo aos de cálculos auto-consistentes sofisticados). Nas próximas páginas temos gráficos de estruturas-de-bandas para vários semicondutores: SI, GE, GAP, GAAS, INSB, INAS e INP (para os quais comparamos os nossos resultados com os de Chelikowsky [Chelikowsky (1974)], calculados via pseudo-potencial); C, SN, SIC, ALP, ALSB e ALAS (Para os quais apresentamos só os nossos resultados).

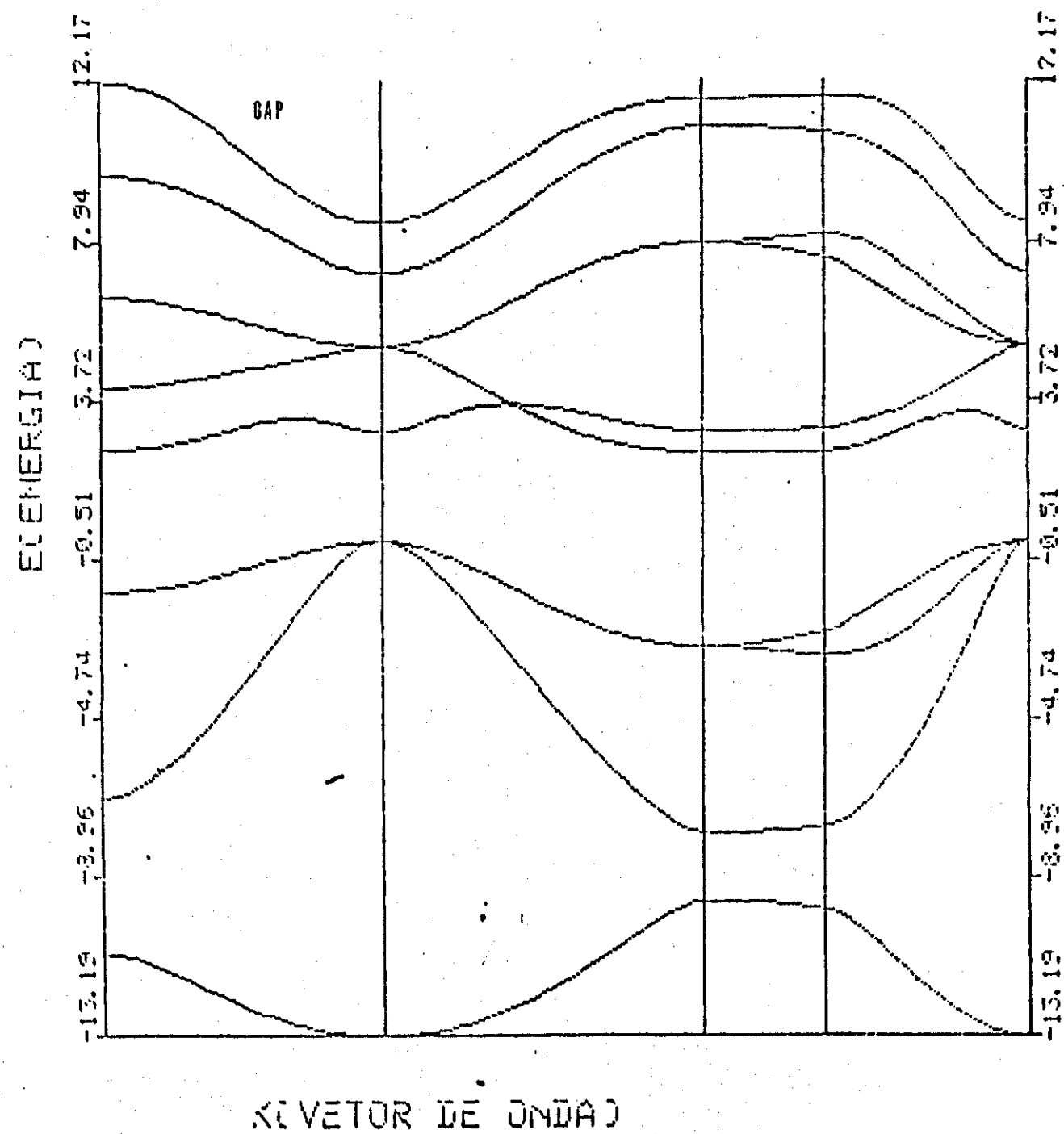
GRÁFICOS COMPARATIVOS**TIGHT BINDING - PSEUDO POTENCIAL**

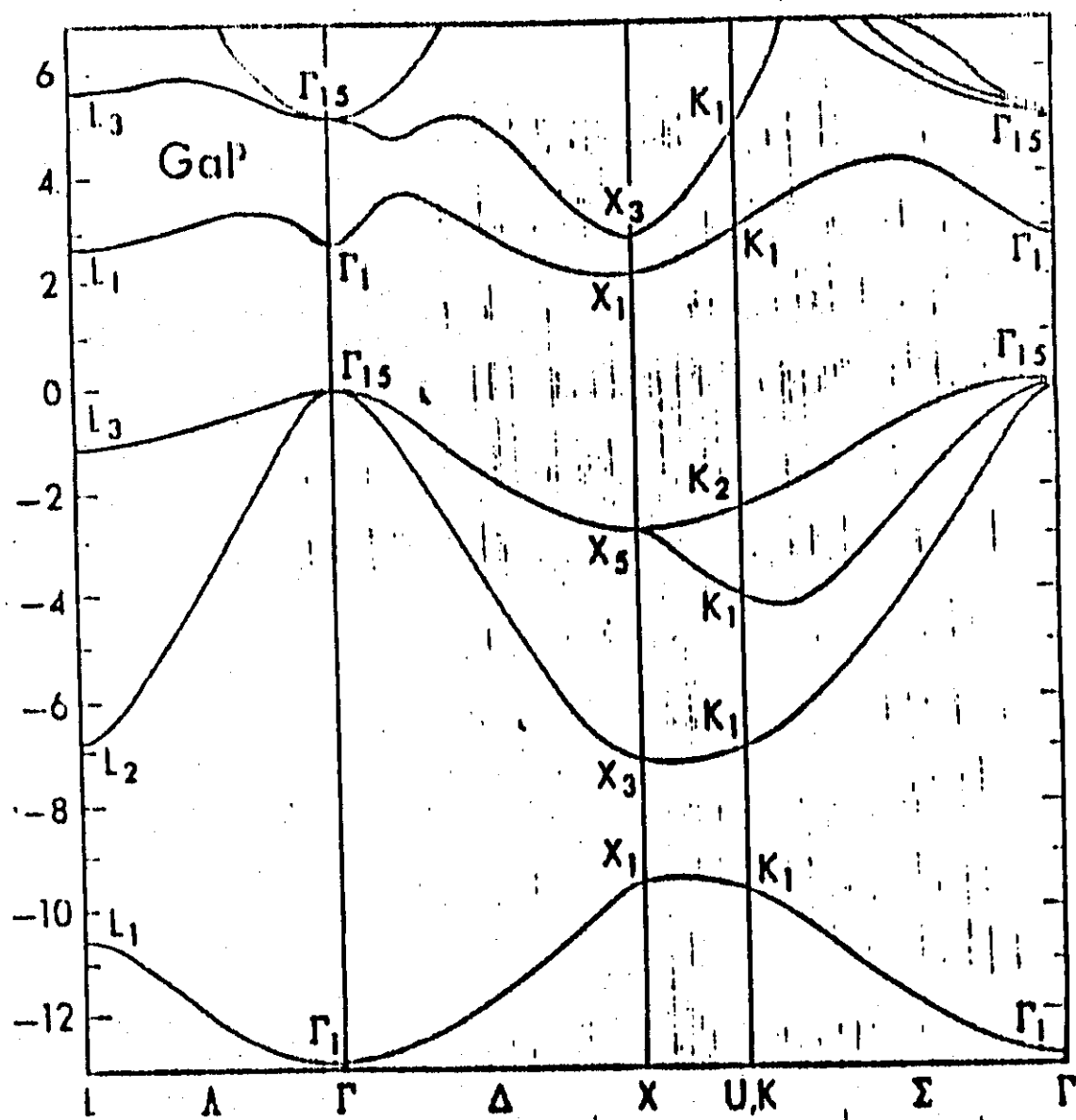


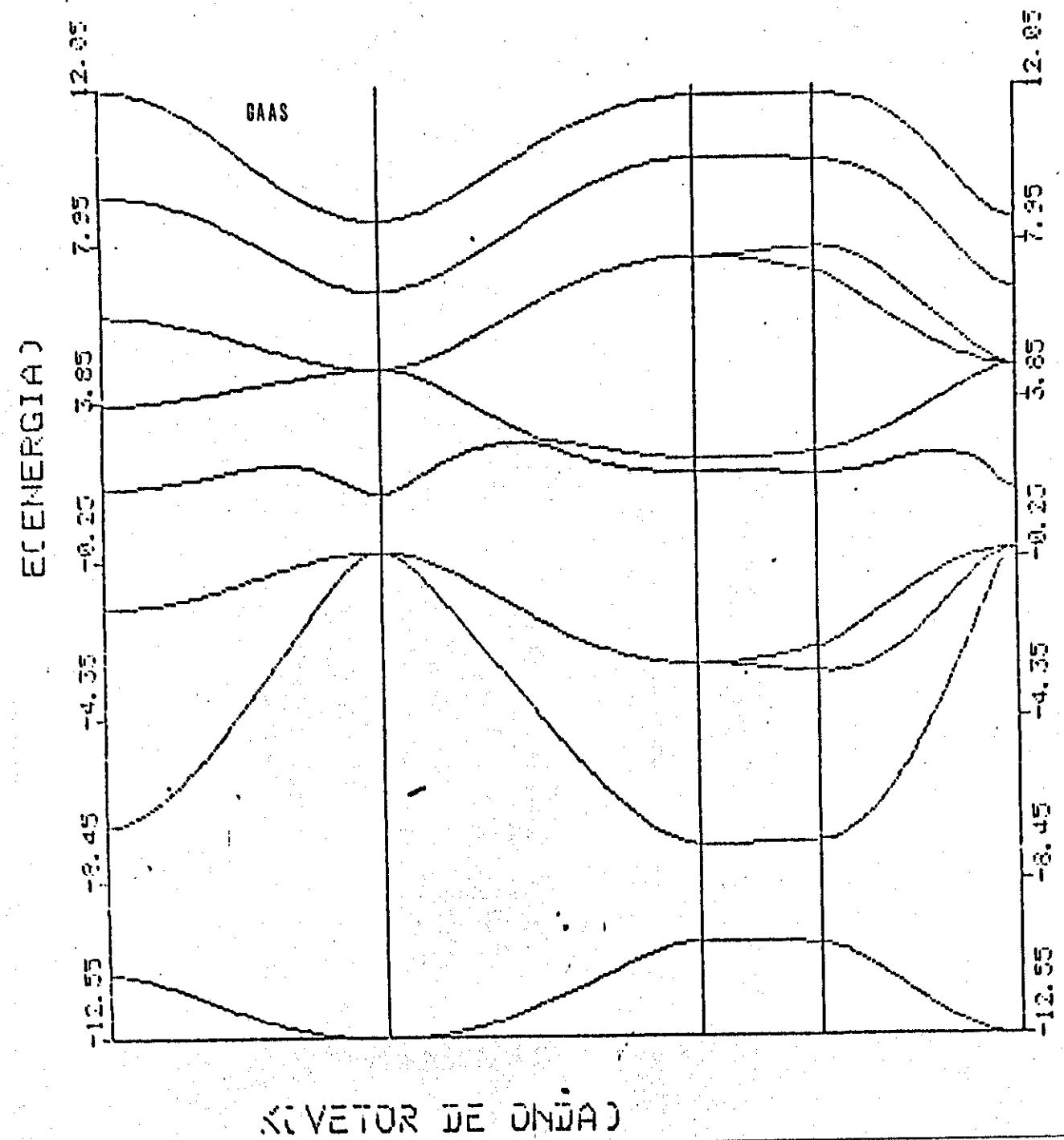


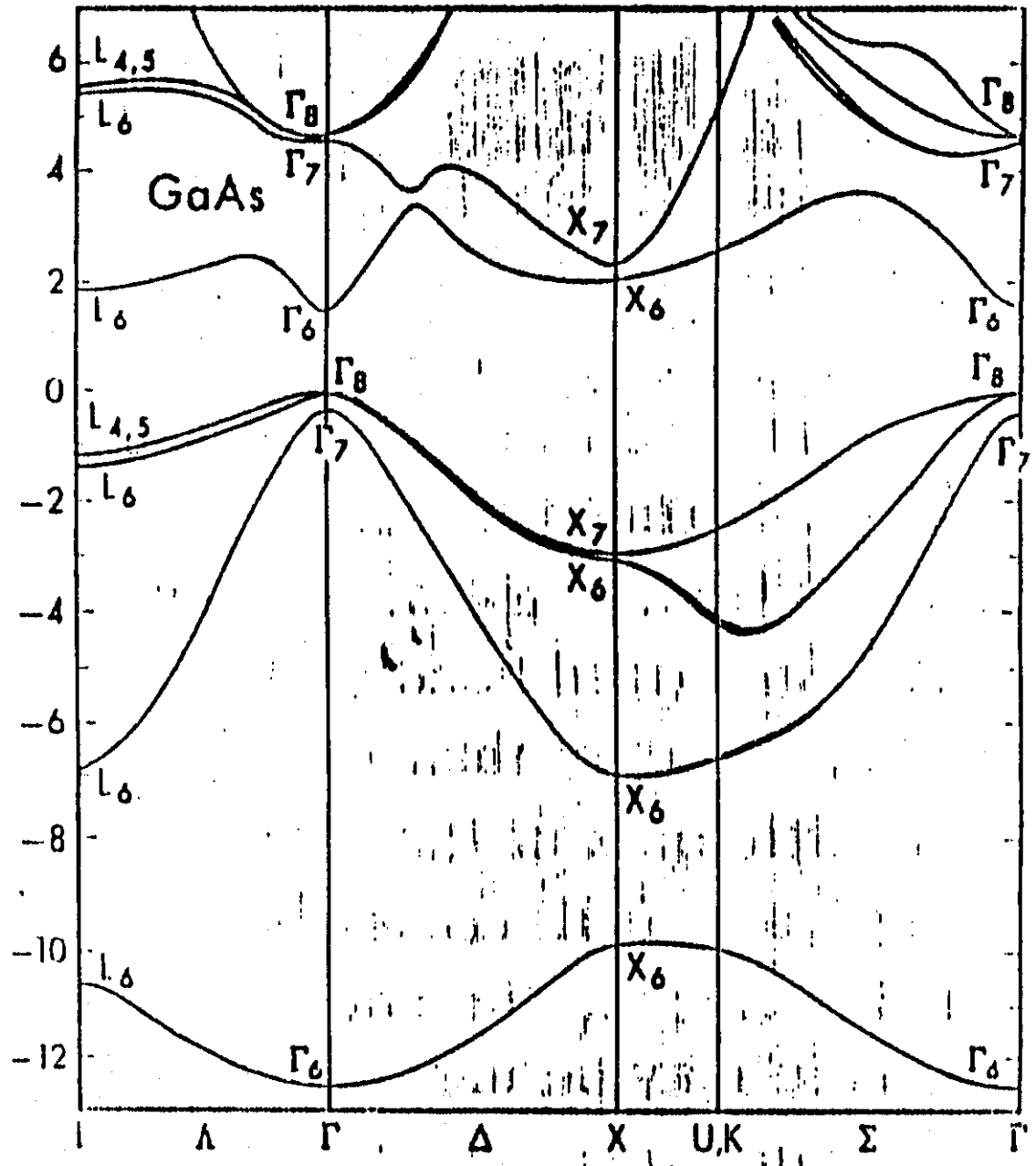


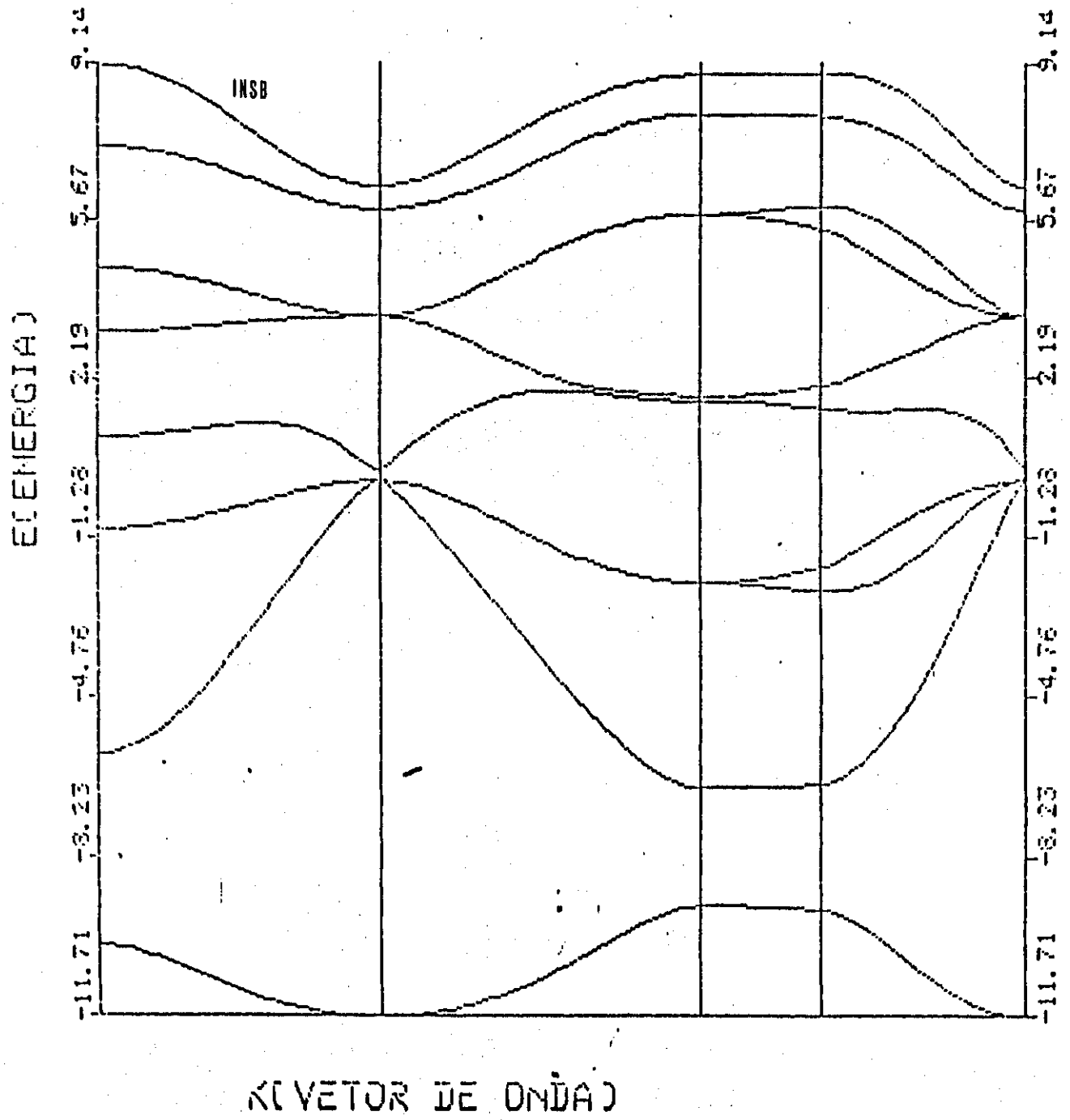


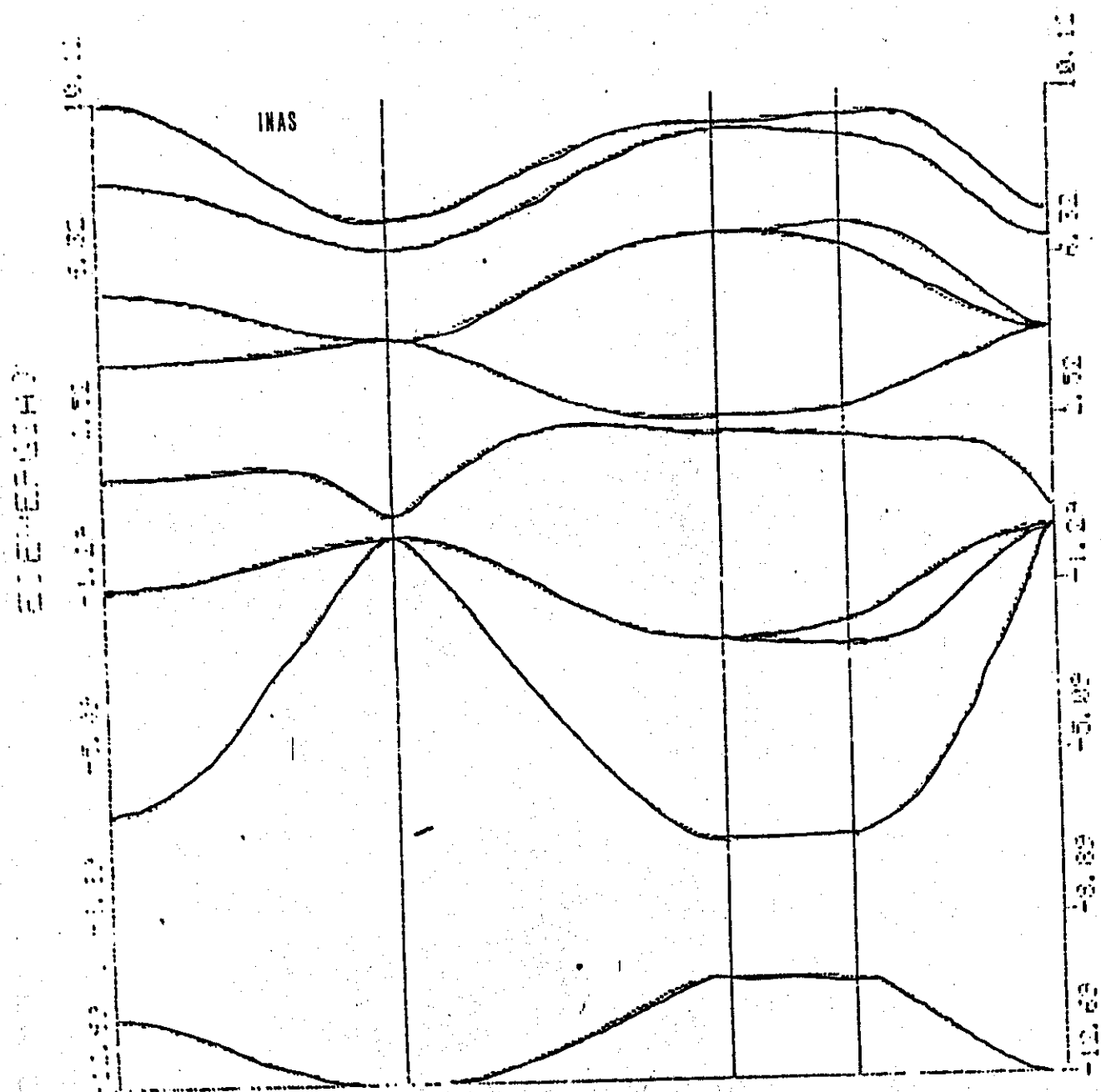




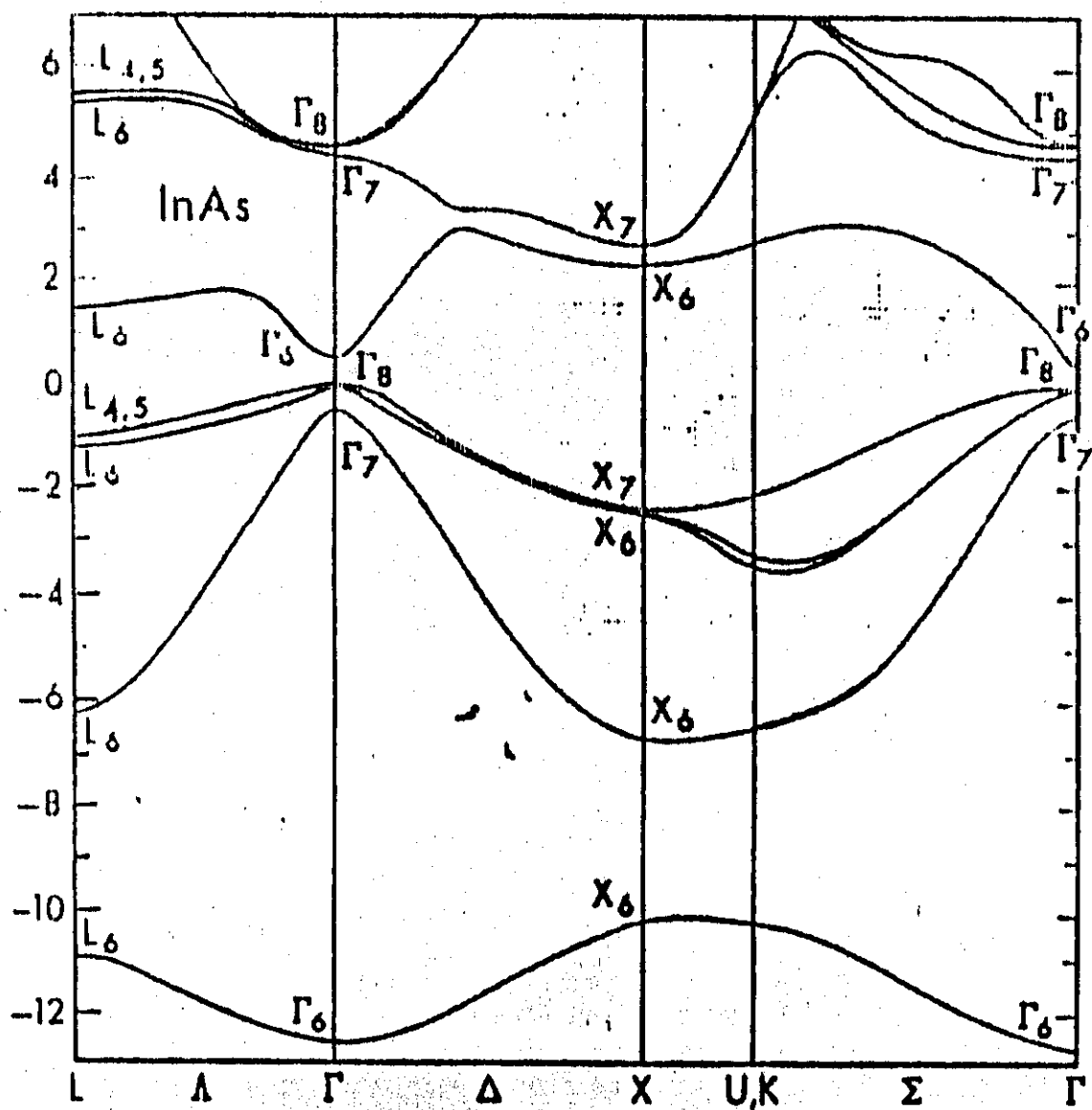


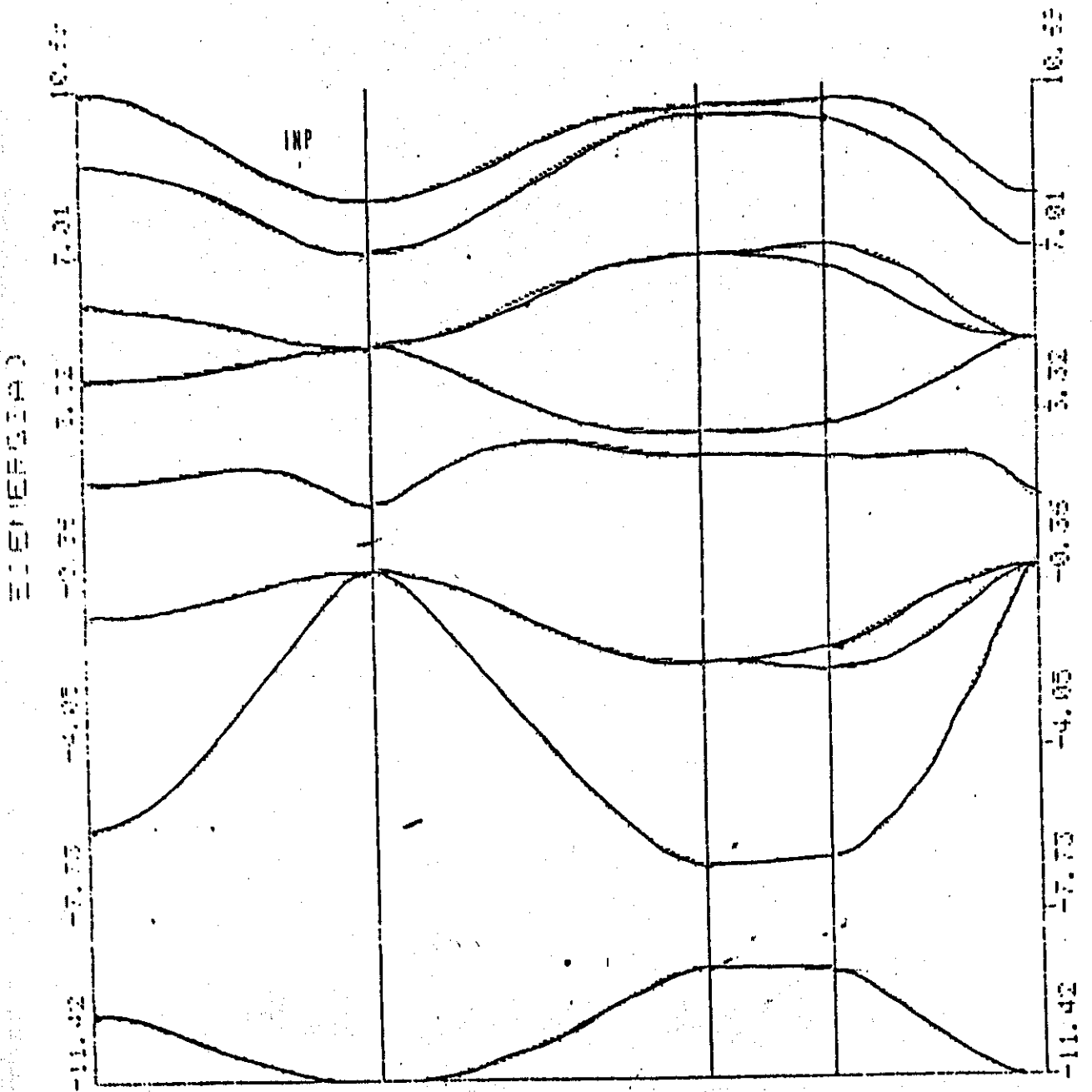




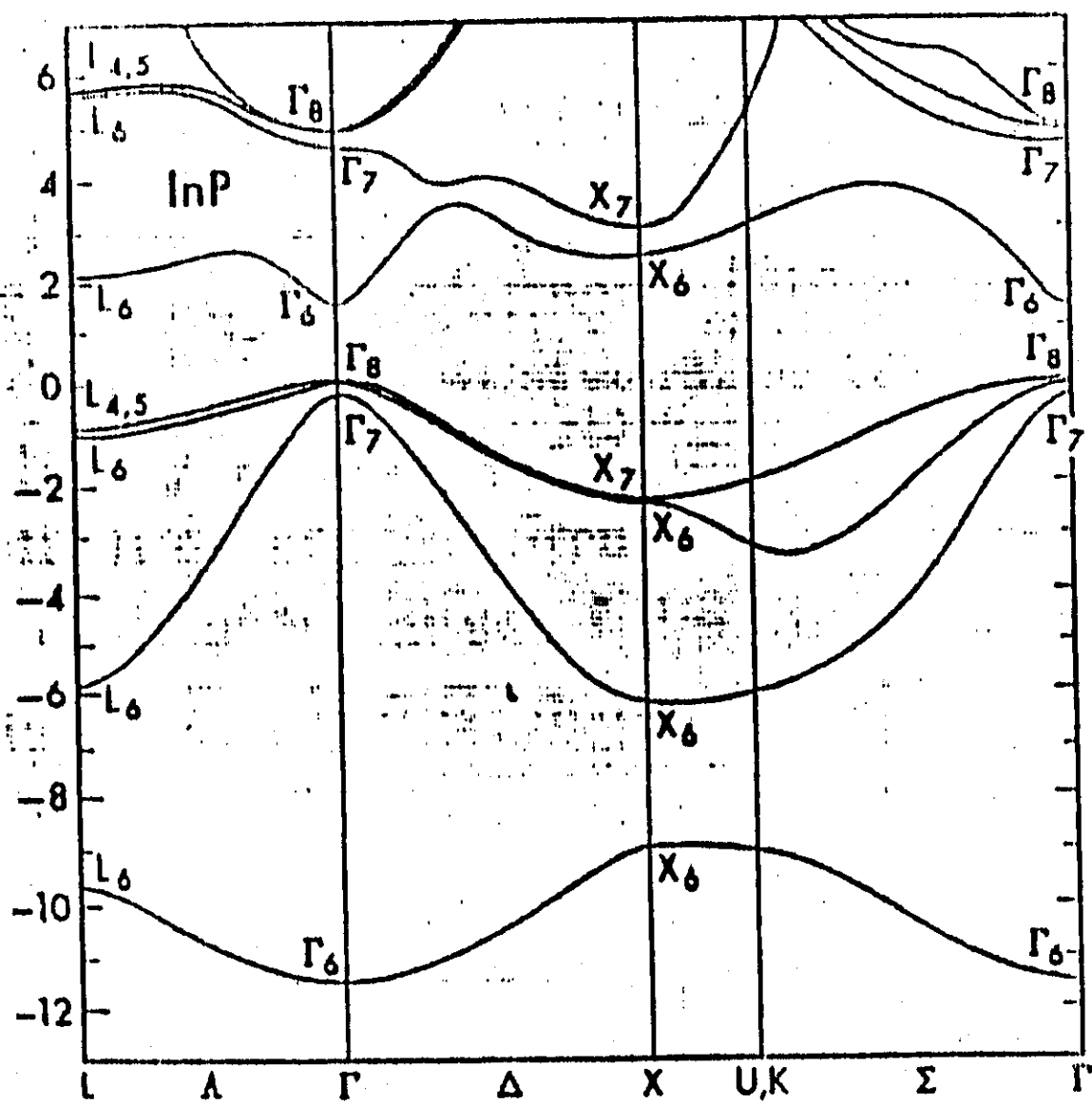


(VETOR DE ONDA)

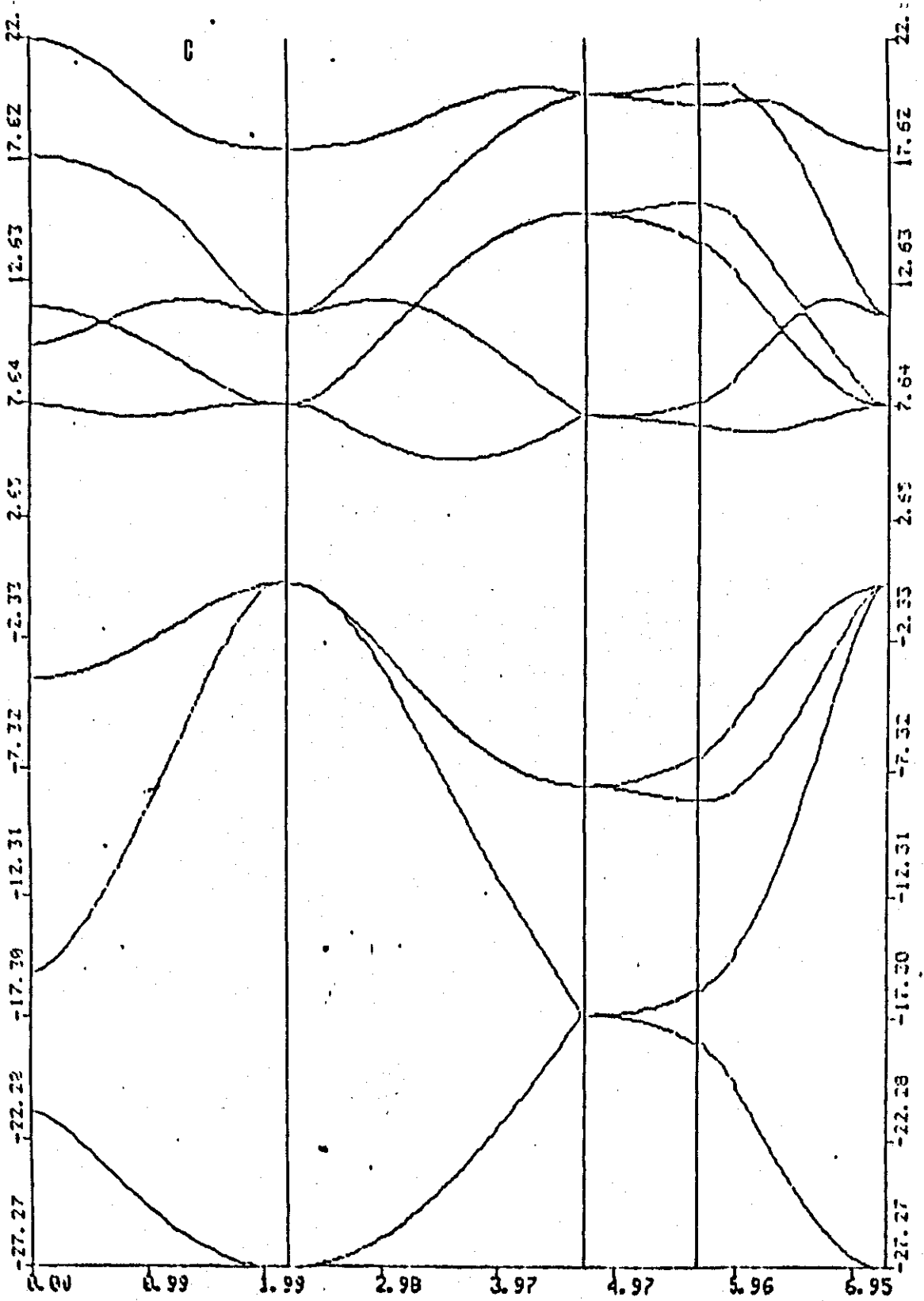


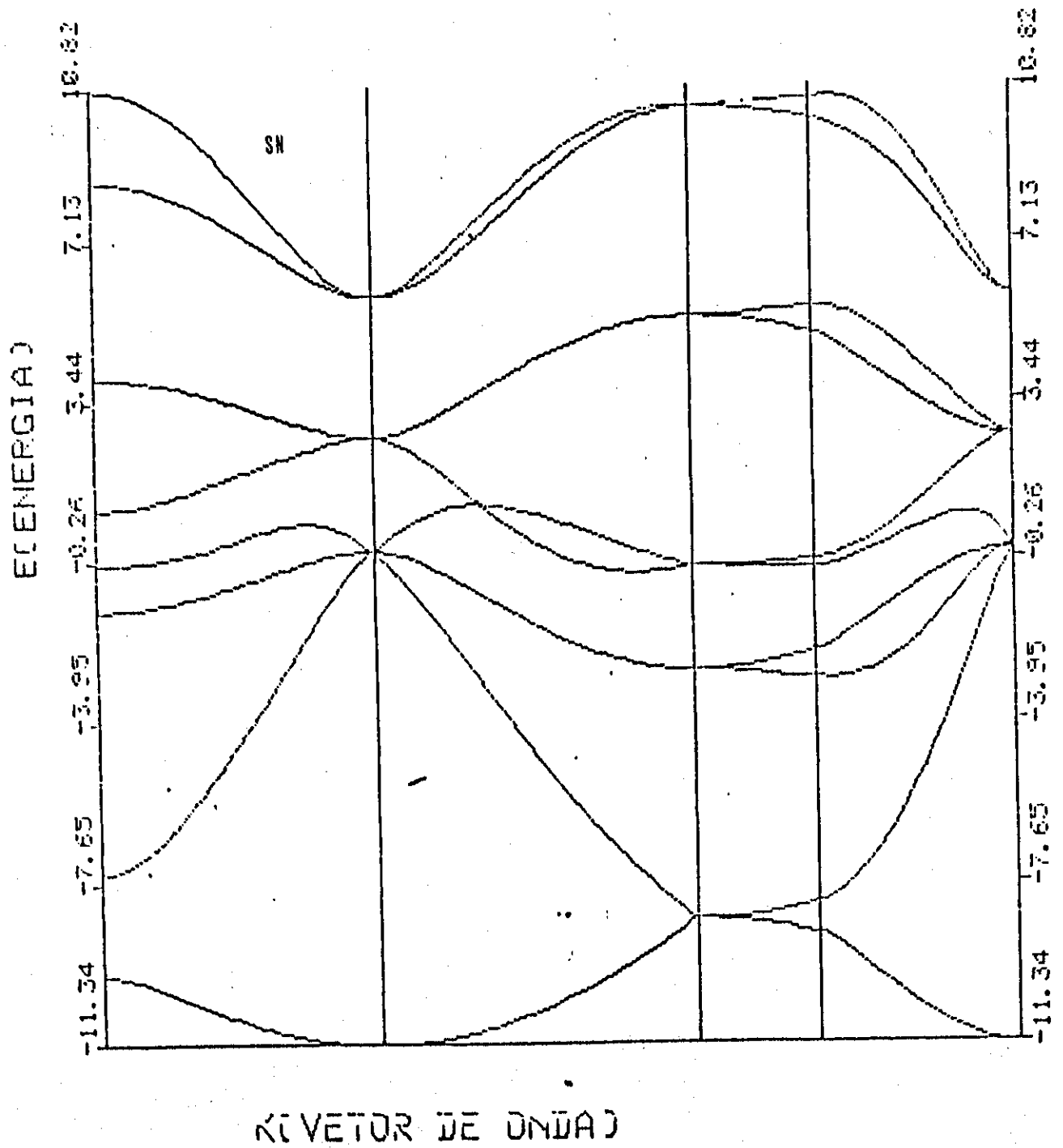


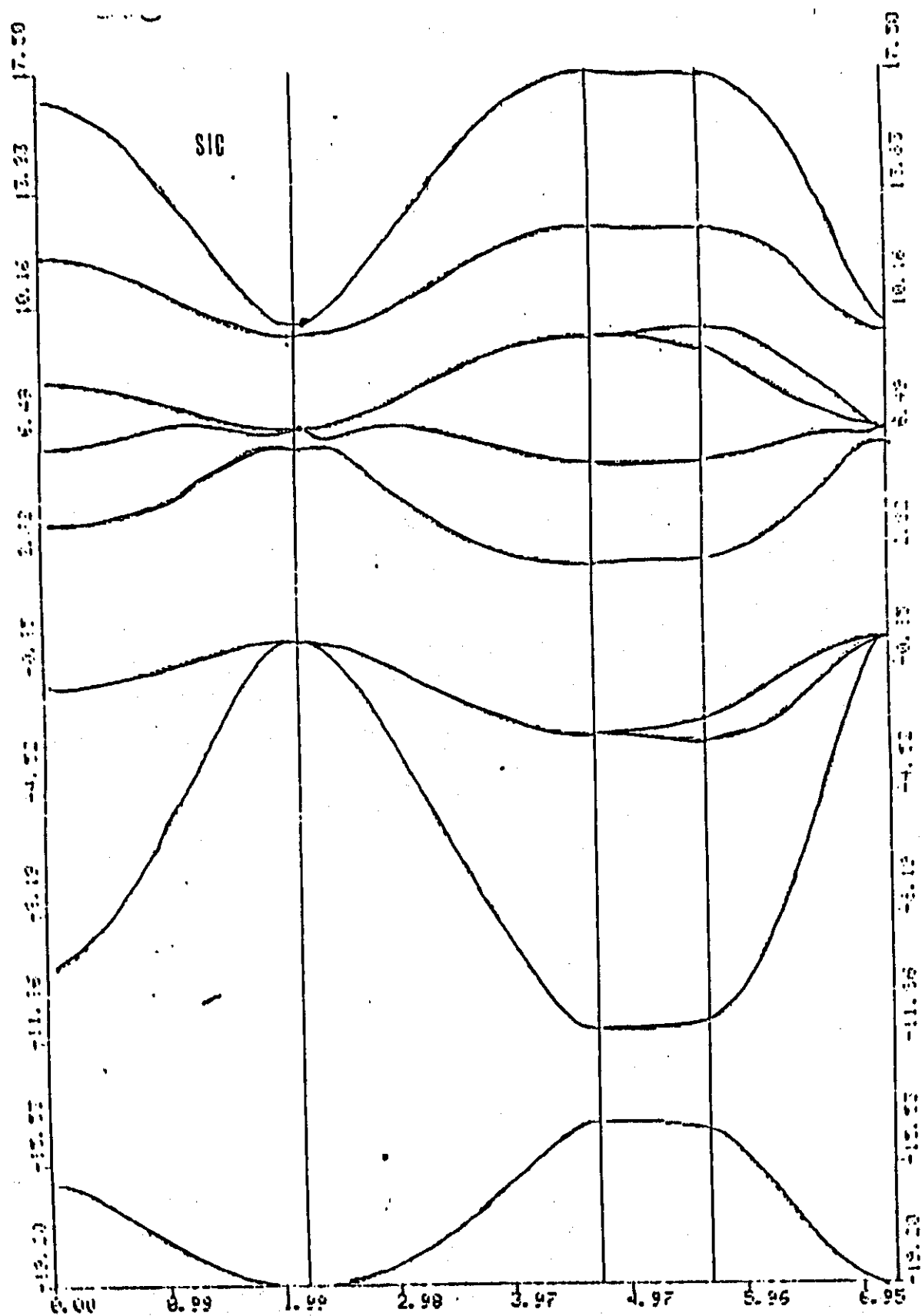
VECTORES DE ONDA

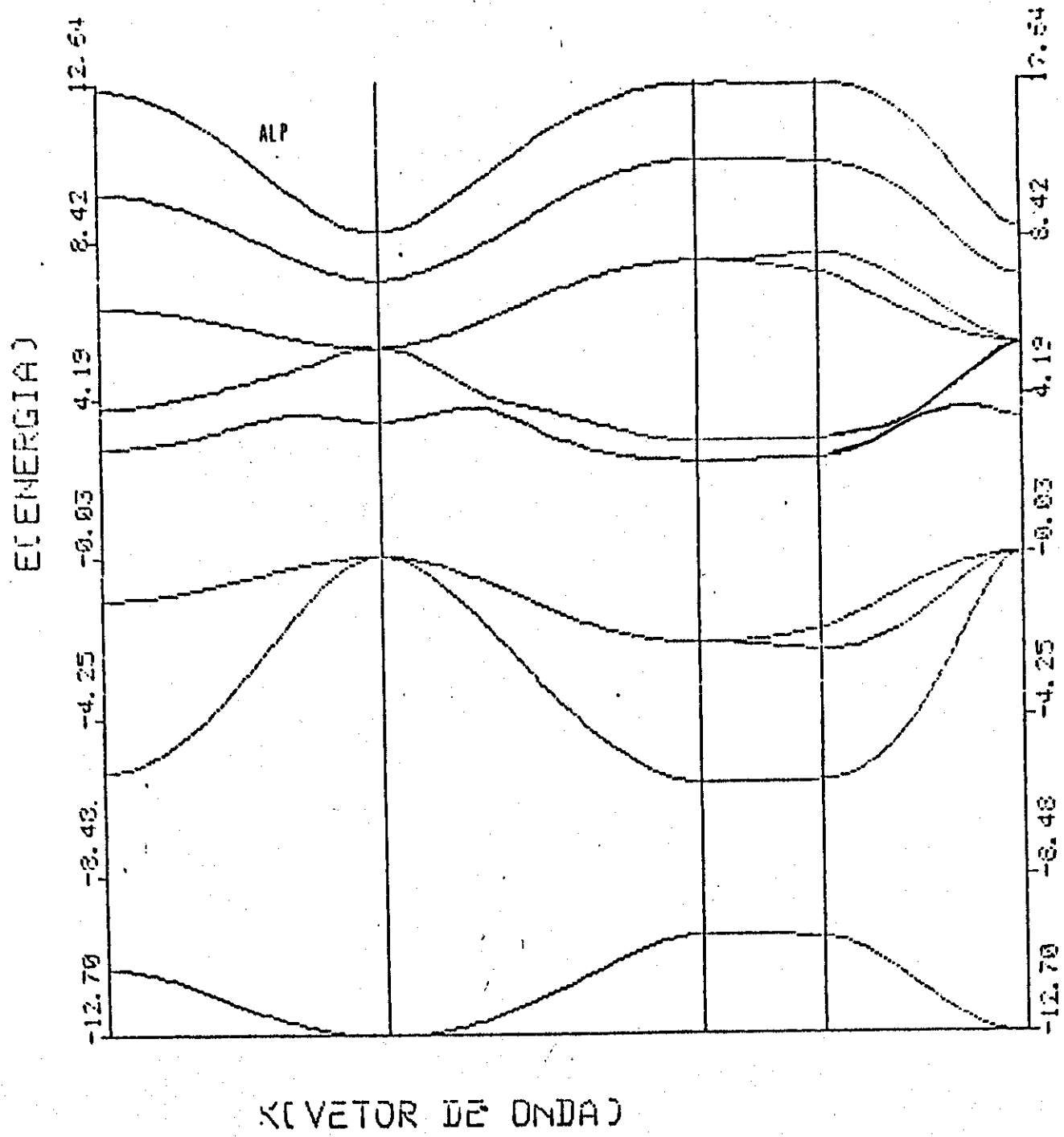


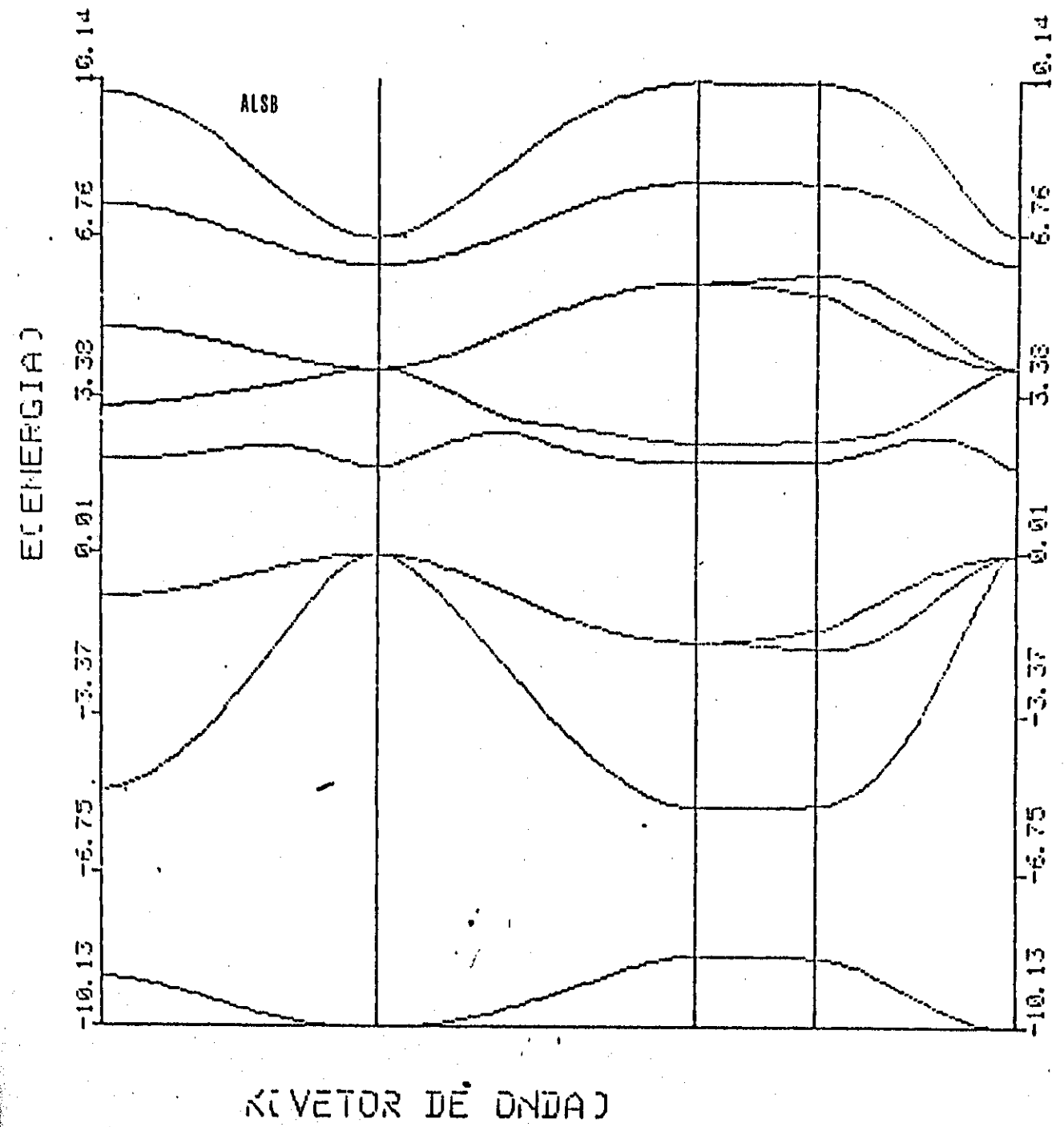
GRÁFICOS DE TIGHT BINDING

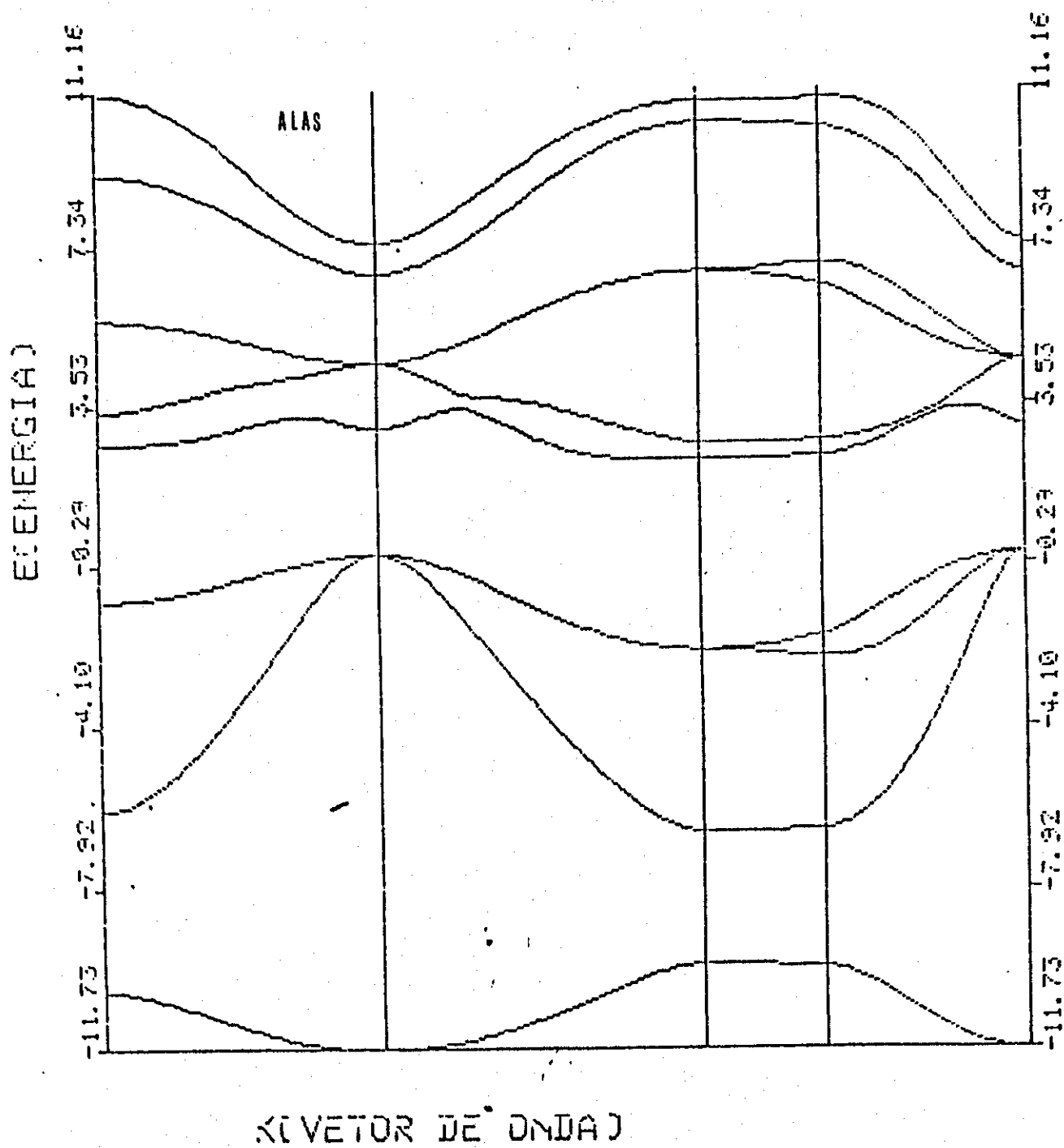












CAPÍTULO IV - FUNÇÃO DE GREEN

O método da função de Green foi proposto em um artigo clássico de Koster e Slater [Slater (1954)b], sendo o formalismo posteriormente desenvolvido por Callaway [Callaway (1964)]. A primeira aplicação deveu-se a Callaway e Hughes [Callaway (1967)], que não conseguiram resultados definitivos e confiáveis, pois o uso de funções de Wannier, apesar de ser conveniente para o desenvolvimento do formalismo, dava origem a dificuldades para realizar os cálculos numéricos. Isso levou ao abandono do método por quase uma década. Ao final dos anos 70 houve um ressurgimento do método, sendo a primeira aplicação feita por Pantelides [Pantelides (1978)] no cálculo de vacâncias ideais, usando um Hamiltoniano tipo 'tight binding'. Posteriormente, cálculos mais sofisticados, calculando estruturas de bandas por primeiros princípios e fazendo cálculos auto-consistentes do potencial do defeito, foram realizados por Bernholc, Lipari & Pantelides [Pantelides (1980)], e independentemente por Baraff & Schluter [Baraff (1980)]. O sucesso dos cálculos se deveu ao uso de bases de orbitais tipo exponenciais (Pantelides) ou gaussianas (Baraff), ao invés de funções de Wannier, como fizera Callaway. Vamos desenvolver rapidamente o formalismo da aplicação de funções de Green para defeitos e, ao final, fazer alguns comentários.

Seja H o hamiltoniano do cristal perfeito, podemos então escrever o Hamiltoniano do cristal com defeito como $H = H + V$, onde V é o potencial localizado gerado pela introdução do defeito no cristal. Temos então a equação de Schroedinger:

$$H|\psi\rangle = (H^0 + V)|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (4.1)$$

Que pode ser escrita como:

$$(E - H^0) |\Psi\rangle = V |\Psi\rangle \quad (4.2)$$

ou:

$$|\Psi\rangle = (E - H^0)^{-1} V |\Psi\rangle \quad (4.3)$$

ou ainda:

$$(1 - (E - H^0)^{-1} V) |\Psi\rangle = 0 \quad (4.4)$$

Definindo $G^0(E)$ como:

$$G^0(E) = (E - H^0)^{-1} \quad (4.5)$$

Temos:

$$(1 - G^0(E)V) |\Psi\rangle = 0 \quad (4.6)$$

onde $G^0(E)$ é dito o operador de Green do cristal perfeito. Sabemos que tal equação tem soluções diferentes da trivial se o operador $1 - G^0(E)V$ for singular, isto é, se o seu determinante for nulo; chamando de $D(E)$ o determinante do operador $1 - G^0(E)V$ temos a seguinte equação:

$$D(E) = \det[1 - G^0(E)V] = 0 \quad (4.7)$$

Cujas raízes formam o espectro do Hamiltoniano $H^0 + V$. No entanto, para evitar indeterminações, devemos considerar E como tendo uma pequena parte imaginária que fazemos tender a zero. Dessa forma, redefinimos $G^0(E)$ como:

$$G^0(E) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{E + i\epsilon - H^0} \quad (4.8)$$

E na verdade estaremos procurando os polos da equação:

$$D(E) = \det [1 - G^0(E)V] = 0 \quad (4.9)$$

Se agora usamos, para expandir as matrizes associadas aos operadores, uma base de orbitais localizados ao redor de cada átomo do cristal (por exemplo, orbitais atômicos), é imediato que a matriz associada a V terá vários elementos nulos. Isso vem da localização do potencial. Podemos então escrever, esquematicamente:

$$[V] = \begin{pmatrix} V_{NN} & V_{NT} \\ V_{TN} & V_{TT} \end{pmatrix} \quad (4.10)$$

onde agrupamos os orbitais de tal maneira que apenas V_{NN} tenha elementos não nulos, sendo identicamente nulas V_{NT} , V_{TN} e V_{TT} . Fazendo o mesmo com a matriz para $G^0(E)$ temos:

$$[G^{\circ}] = \begin{pmatrix} | G_{NN}^{\circ} & G_{NT}^{\circ} | \\ | & | \\ | G_{TN}^{\circ} & G_{TT}^{\circ} | \end{pmatrix} \quad (4.11)$$

Para a matriz associada a $1 - G^{\circ}(E)V$ obtemos:

$$[1 - G^{\circ}(E)V] = \begin{pmatrix} | 1_{NN} - G_{NN}^{\circ} V_{NN} & 0 | \\ | & | \\ | - G_{TN}^{\circ} V_{NN} & 1_{TT} | \end{pmatrix} \quad (4.12)$$

Em vista disso, obtemos para $D(E)$:

$$D(E) = \det[1 - G^{\circ}(E)V] = \det[1_{NN} - G_{NN}^{\circ} V_{NN}] = 0 \quad (4.13)$$

Com isso o cálculo fica bastante simplificado, pois temos agora que calcular um número menor de elementos de matriz de $G(E)$. Isso se deveu à localização do potencial e à escolha da base a ser usada.

RESSONÂNCIAS, ANTIRESSONÂNCIAS E ESTADOS LIGADOS

Vamos deduzir uma fórmula para a mudança na densidade de estados, mudança essa provocada pela introdução do defeito. Vamos partir da seguinte fórmula:

$$N^{\circ}(E) = - (1/\pi) \text{Im Tr } [G^{\circ}(E)] \quad (4.14)$$

onde $N(E)$ é a densidade de estados do cristal perfeito. Obviamente temos:

$$N(E) = - (1/\pi) \text{Im Tr } (G(E)) \quad (4.15)$$

onde $N(E)$ e $G(E)$ são, respectivamente, a densidade de estados e a função de Green do cristal com defeito. Temos então que a variação na densidade de estados do cristal é dada por:

$$\Delta N(E) = - (1/\pi) \text{Im Tr } (G(E) - G^{\circ}(E)) \quad (4.16)$$

Vamos agora relacionar $G(E)$ com $G^{\circ}(E)$ e mostrar que é possível calcular $\Delta N(E)$ com base apenas em $G^{\circ}(E)$ e V . Isso, em termos de cálculos, tem duas vantagens:

(i) PRECISÃO: É de se esperar que $G(E)$ e $G^{\circ}(E)$ sejam da mesma ordem de grandeza, logo, a diferença entre os dois vai ser uma quantidade de ordem de grandeza muito menor, portanto, erros de poucos por cento em $G(E)$ ou $G^{\circ}(E)$, vão acarretar erros inaceitáveis em $\Delta N(E)$.

(ii) QUANTIDADE DE CÁLCULOS: Não sendo necessário calcular $G(E)$, pois só precisaremos de $G^{\circ}(E)$ e de V , diminuimos bastante o trabalho computacional.

Vamos então, inicialmente, achar uma relação entre $G(E)$ e $G^{\circ}(E)$:

$$G(E) = (E - H)^{-1} = (E - H^{\circ} - V)^{-1} = [G^{\circ}]^{-1} - V \quad (4.17)$$

ou:

$$G(E) = [(G^0)^{-1} (1 - G^0 V)]^{-1} = (1 - G^0 V)^{-1} G^0 \quad (4.18)$$

Que podemos escrever como:

$$(1 - G^0 V)G = G^0 \quad (4.19)$$

ou:

$$G - G^0 V G = G^0 \quad (4.20)$$

E finalmente:

$$G = G^0 + G^0 V G \quad (4.21)$$

Agora aplicamos 4.21 a 4.16:

$$\text{Tr}(G - G^0) = \text{Tr}(G^0 V G) \quad (4.22)$$

Aplicando 4.17 a 4.22:

$$\text{Tr}(G - G^0) = \text{Tr}(G^0 V (1 - G^0 V)^{-1} G^0) \quad (4.23)$$

Devido às propriedades de Tr podemos reescrever 4.23 co-

mo:

$$\text{Tr}(G - G^0) = \text{Tr}((1 - G^0 V)^{-1} [G^0]^2 V) \quad (4.24)$$

Agora, se derivamos com relação a 'E' a expressão:

$$(E - H^0)G^0(E) = 1 \quad (4.25)$$

obtemos:

$$G^0(E) + (E - H^0) \frac{dG^0}{dE} = 0 \quad (4.26)$$

Que pode ser escrita como:

$$\frac{dG^0}{dE} = - [G^0]^2 \quad (4.27)$$

Logo, substituindo 4.27 em 4.24:

$$\text{Tr}(G - G^0) = - \text{Tr}((1 - G^0 V)^{-1} \frac{dG^0}{dE} V) \quad (4.28)$$

ou:

$$\text{Tr}(G - G^0) = \text{Tr}((1 - G^0 V)^{-1} \frac{d(1 - G^0 V)}{dE}) \quad (4.29)$$

ou ainda:

$$\text{Tr}(G - G^0) = \text{Tr} \left(\frac{d \ln(1 - G^0 V)}{dE} \right) \quad (4.30)$$

E finalmente:

$$\text{Tr}(G - G^0) = d \text{Tr} \ln(1 - G^0 V) \quad (4.31)$$

Como o traço é invariante com a representação, podemos escolher uma base que diagonalize $(1 - G^{\circ}(E)V)$, logo:

$$\text{TrLn}(1 - G^{\circ}V) = \sum_i \text{Ln}[1 - G^{\circ}V]_{ii} \quad (4.32)$$

ou:

$$\text{TrLn}(1 - G^{\circ}V) = \text{Ln} \prod_i [1 - G^{\circ}V]_{ii} \quad (4.33)$$

ou ainda:

$$\text{TrLn}(1 - G^{\circ}V) = \text{Ln det}(1 - G^{\circ}V) \quad (4.34)$$

Onde 'det A' indica o determinante da matriz A. Como o traço, o determinante também é invariante, logo 4.34 é válida para qualquer representação. Notamos que $\text{det}(1 - G^{\circ}(E)V) = D(E)$, como anteriormente definido, portanto a expressão 4.31 fica:

$$\text{Tr}(G - G^{\circ}) = \frac{d \text{Ln} D(E)}{dE} \quad (4.35)$$

Portanto 4.16 fica:

$$\Delta N(E) = -(1/\pi) \text{Im} \frac{d \text{Ln} D(E)}{dE} \quad (4.36)$$

onde

$$D(E) = \text{det}(1 - G^{\circ}(E)V) \quad (4.37)$$

E, como dissemos, $\Delta N(E)$ pode ser expresso apenas em função de $G^0(E)$ e V . Abaixo temos gráficos de $\Delta N(E)$ para os estados com simetria A_1 e T_2 do Silício, extraídos de [Pantelides (1978)].

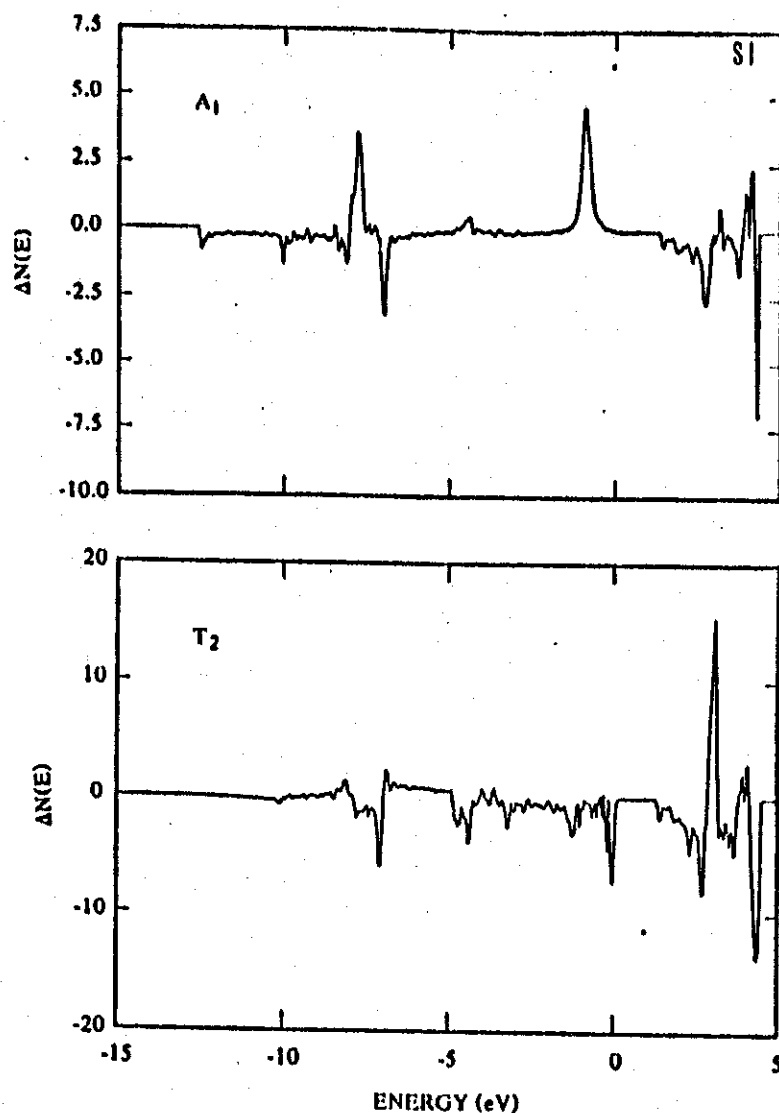


FIG 1

CAPÍTULO V - VACÂNCIAS. CÁLCULOS E DISCUSSÕES.

Neste capítulo vamos apresentar os cálculos semi-empíricos de vacância ideal em vários semicondutores zincblenda. Usaremos o método 'tight-binding' semi-empírico [Vogl (1983)] para o cálculo de estrutura de bandas; o potencial da vacância será tratado pelo método de 'orbital removal' [Pantelides(1978)].

No capítulo IV, sobre o método da função de Green, deduzimos a seguinte fórmula:

$$\det[1_{NN} - G_{NN} V_{NN}] = 0 \quad (5.1)$$

onde G^0 e V são, respectivamente, o operador de Green do cristal perfeito e o potencial localizado introduzido pelo defeito, que agora vamos considerar explicitamente como uma vacância ideal. Para resolver a equação (5.1) é preciso calcular elementos de matriz de $G^0(E)$ e de V . Vamos tratar primeiro o potencial.

POTENCIAL DA VACÂNCIA IDEAL ('orbital removal').

Para tratar o potencial vamos nos valer da definição de H (hamiltoniano do cristal com defeito) e de uma definição clara de vacância ideal. Da definição de H :

$$H = H^0 + V \quad (5.2)$$

podemos tirar uma equação para V :

$$V = H - H^0 \quad (5.3)$$

Como o espectro de H é, a princípio, conhecido (calculamos usando 'tight binding' semi-empírico), temos então que definir H , para obtermos V . Para tanto, vamos nos ater à seguinte definição de vacância ideal [Pantelides(1978)]:

'Um átomo é removido do cristal perfeito, deixando todos os outros átomos nas mesmas posições; os orbitais tipo-atômico são re-tidos em todos os outros átomos, e suas interações são vistas como inalteradas'.

Vamos então, em concordância com essa definição, e usando (5.3), definir V . Vamos partir de H conhecido:

$$H = \begin{pmatrix} |H_X^0| & \dots & H_A^0| \\ | & & | \\ |H_A^{0\dagger}| & & H_B^0| \end{pmatrix} \quad (5.4)$$

onde (5.4) representa a expansão do operador H^0 numa base de orbitais tipo-atômico, e a divisão em blocos é tal que H_X^0 é uma matriz diagonal 4x4 expandida pelos orbitais de valência (s,px,py e pz) do átomo X a ser retirado do cristal. Então, de acordo com a definição acima para vacância ideal, H deve ser identificado com H_B^0 . No entanto, para usarmos a equação (5.3) é preciso que H e H^0 tenham a mesma dimensão. Vamos então, de forma consistente, 'recompor' H , a partir de H_B^0 .

Como proposta inicial temos H_1 :

$$H = \begin{pmatrix} |E^0| & \dots & 0| \\ | & & | \\ |0| & & H_B^0| \end{pmatrix} \quad (5.5)$$

onde a divisão em blocos é a mesma usada em H^0 ; I é a matriz identidade de 4×4 e E^0 é uma energia arbitrária. Os auto-valores de H_1 são aqueles de H_0^0 mais um auto-valor E^0 quatro vezes degenerado, que deve ser desconsiderado (serve apenas para satisfazer o teorema de Levinson). Vemos que H_1 , quanto aos auto-valores, satisfaz as nossas necessidades, pois são os mesmos que H_0^0 . A interpretação física de H_1 é imediata: cortamos as interações dos orbitais de valência, do átomo a ser retirado, com o resto do cristal, onde nada se altera. Temos então a matriz para V :

$$V = \begin{pmatrix} |E^0 I - H_1^0| & -H_A^0| \\ | & | & | \\ | & H_A^0| & 0| \end{pmatrix} \quad (5.6)$$

onde persiste a mesma divisão em blocos. Vemos, no entanto, que a extensão de V (número de elementos de matriz diferentes de zero) vai depender de H_A^0 , que representa as interações, no cristal perfeito, do átomo a ser retirado com o resto do cristal. Para se ter uma idéia, se usarmos 'tight binding' até segundos vizinhos, a dimensão de V , definida por (5.6) é de 56×56 . Ora, se a grande vantagem do método era explorar a localização de V , para com isso diminuir a dimensão de G_{NN}^0 em (5.1), então somos forçados a admitir que a escolha de H_1 foi infeliz. Propomos então outro modelo para H :

$$H_2 = \begin{pmatrix} | & M| & -H_A^0| \\ | & | & | \\ | & H_A^0| & H_0^0| \end{pmatrix} \quad (5.7)$$

onde a divisão em blocos continua a mesma e $M = H_X^0 + E^0 I$, sendo H_X^0 , E^0 e I os mesmos anteriormente definidos. É óbvio que H_2 não tem os mesmos auto-valores que H_b^0 , não servindo, portanto, para representar H . No entanto, se fizermos E^0 tender ao infinito, e analisarmos H_2 por teoria de perturbação, veremos que o átomo X estará formalmente desacoplado do resto do cristal e H_2 terá os mesmos autovalores que H_b^0 , com a diferença de que o auto-valor quatro vezes degenerado, que satisfaz o teorema de Levinson, se localiza no infinito. A interpretação física para H_2 contrasta, no entanto, com a de H_1 , onde tínhamos 'cortado' a interação do átomo X , a ser retirado, com o resto do cristal. No presente caso estamos 'isolando' o átomo a ser retirado; mais especificamente, estamos superpondo, ao sítio desse átomo, um poço de potencial infinito esfericamente simétrico, de raio tal que nada mais se altera no cristal; logo, H_2 é inteiramente consistente com a nossa definição de vacância ideal. Usando H_2 obtemos para V :

$$V = E^0 I = \begin{pmatrix} E^0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E^0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E^0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E^0 \end{pmatrix} \quad (5.8)$$

Ou seja, V_{NN} é uma matriz diagonal 4×4 , o que implica em G_{NN}^0 ser também 4×4 (e diagonal, por simetria); assim sendo, exploramos ao máximo, usando orbitais localizados, a principal característica dos defeitos profundos, qual seja, a acentuada localização do potencial do defeito, obtendo como resultado uma grande diminuição do esforço computacional.

Com isso a equação 5.1 fica:

$$\prod_{\alpha} (1 - G_{\alpha\alpha}^{\circ}(E)E^{\circ}) = 0 \quad (5.9)$$

onde $\alpha = s, p_x, p_y$ e p_z . Obtemos então:

$$G_{\alpha\alpha}^{\circ}(E) = 1/E^{\circ} \quad (5.10)$$

Fazendo $E^{\circ} \rightarrow \infty$:

$$G_{\alpha\alpha}^{\circ}(E) = 0 \quad (5.11)$$

Temos agora que calcular os elementos de matriz de $G_{\alpha\alpha}^{\circ}(E)$

Da definição apresentada no capítulo quatro temos:

$$G^{\circ}(E) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{E + i\epsilon - H^{\circ}} \quad (5.12)$$

Usando que $1 = \sum_{m\vec{k}} |\vec{n}\vec{k}\rangle \langle \vec{n}\vec{k}|$, onde $|\vec{n}\vec{k}\rangle$ são os autovetores de H° (funções de Bloch) temos:

$$G^{\circ}(E) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \sum_{m\vec{k}} \frac{|\vec{n}\vec{k}\rangle \langle \vec{n}\vec{k}|}{E + i\epsilon - E_{m\vec{k}}^{\circ}} \quad (5.13)$$

onde $E_{m\vec{k}}^{\circ}$ são os auto-valores de H° . Os elementos de matriz de $G^{\circ}(E)$ podem então ser escritos como:

$$G_{\alpha\alpha}^{\circ}(E) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \sum_{m\vec{k}} \frac{\langle \alpha | \vec{n}\vec{k} \rangle \langle \vec{n}\vec{k} | \alpha \rangle}{E + i\epsilon - E_{m\vec{k}}^{\circ}} \quad (5.14)$$

Que também pode ser escrito como:

$$G_{\alpha\alpha}(E) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int \frac{dE'}{E + i\epsilon - E'} \langle \alpha | n\vec{k} \rangle \delta(E' - E_{n\vec{k}}^0) \langle n\vec{k} | \alpha \rangle \quad (5.15)$$

onde:

$$A(E) = \sum_{n\vec{k}} |n\vec{k}\rangle \delta(E - E_{n\vec{k}}^0) \langle n\vec{k}| \quad (5.16)$$

é o 'operador de densidade espectral'. Podemos então escrever (5.15) como:

$$G_{\alpha\alpha}^0(E) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int \frac{dE'}{E + i\epsilon - E'} A_{\alpha\alpha}(E') \quad (5.17)$$

Que, se usarmos a identidade de Dirac:

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int \frac{f(t) dt}{t + i\epsilon} = P \int \frac{f(t) dt}{t} - i\pi f(0) \quad (5.18)$$

se transforma em:

$$G_{\alpha\alpha}^0(E) = P \int \frac{\langle \alpha | A | \alpha \rangle dE'}{E - E'} - i\pi A_{\alpha\alpha}(E) \quad (5.19)$$

Usamos o método numérico de Lehman e Taut (ver apêndice) para calcular $A_{\alpha\alpha}(E)$. Calculamos numericamente o valor principal da integral envolvendo $A_{\alpha\alpha}(E)$. Com isso obtemos $G_{\alpha\alpha}(E)$ e podemos resolver a equação 5.11, obtendo a posição dos estados ligados no gap. Da equação 4.36 do Capítulo quatro:

$$\Delta N(E) = -(1/\pi) \operatorname{Im} \frac{d \ln Q(E)}{dE} \quad (5.20)$$

podemos calcular as alterações sofridas pela densidade de estados do cristal perfeito com a introdução do defeito.

RESULTADOS

Vamos apresentar tabelas comparando nossos resultados para a posição do estado ligado da vacância ideal, para alguns semicondutores tipo zincblenda, com alguns cálculos feitos por outros métodos. Também apresentamos gráficos de densidades total e parciais, e gráficos da parte real da função de Green, bem como da variação na densidade de estados para vários semicondutores zincblenda. Após o que faremos algumas considerações sobre os resultados e o método utilizado.

RESULTADOS PARA OS SEMICONDUTORES DO GRUPO IV

Na tabela da próxima página apresentamos uma comparação dos nossos resultados para estados no gap com resultados extraídos das seguintes referências:

1- R. P. Messmer & G. D. Watkins, Defects in Semiconductors (1972)

Método: Cluster, 35 átomos, EHT.

2- R. Jones & T. Ting, Philo. Mag. B, 48, 391 (1983)

Método: Tight binding 1^o princípios, método da recursão.

3- G. B. Bachelet et al., Phys. Rev. B, 24, 4736 (1981)

Método: Pseudo-potencial, Green auto-consistente.

4- P. Pêcheur et. al., Inst. Phys. Conf. Ser. 46, 174

Método: Tight Binding semi-empírico, Função de Green.

5- D. N. Talwar & C. S. Ting, J. Phys. C:15, 6573 (1982)

Método: Tight Binding semi-empírico, Função de Green.

6- J. Bernholc et. al., Phys. Rev. B, 21, 3545 (1980)

Método: Pseudo-Potencial, Função de Green auto-consistente.

7- D. A. Papaconstantopoulos & E. N. Economou, Phys. Rev. B, 22, 2903 (1980)

Método: Tight Binding semi-empírico, Função de Green.

8- J. Bernholc & S. T. Pantelides, Phys. Rev. B, 18, 1780 (1978)

Método: Tight Binding semi-empírico, Função de Green.

9- G. A. Baraff & M. Schluter, Phys. Rev. B, 12, 4965 (1979)

Método: Pseudo-Potencial, Green auto-consistente.

10- J. van der Rest & P. Pecher, J. Phys. C: 12, 85 (1984)

Método: Tight Binding, Método recursivo.

SI (1.12)	GE (0.24)	C (5.31)	
T2	T2	T2	
0.52	(BV)	3.11	N
		0.47	1
1.12		2.56	2
		1.53	3
0.12	-0.015	1.8	4
0.25	-0.1	1.61	5
0.7			6
0.75			7
0.27	0.11		8
0.7			9
	0.08		10

Na tabela acima temos na primeira linha os elementos com seus respectivos gaps (valores provenientes dos nossos cálculos), na linha dois temos a simetria (T2) do estado no gap e os valores por nós calculados. As dez linha seguintes são relativas às dez referências anteriormente citadas. Os valores em negrito são relativos a cálculos de pseudo-potencial e função de Green auto-consistente, considerados

os melhores atualmente disponíveis. Todos os valores em Elétrons-Volt, todas as medidas são relativas ao topo da banda de valência. Os valores negativos para o germânio indicam uma estimativa para a posição da ressonância associada com a simetria T2.

A análise da comparação feita evidencia primeiramente que a dispersão dos resultados é bastante grande, em segundo lugar mostra que nosso resultado para o Silício é bom, pois se aproxima razoavelmente do valor obtido pelo método mais sofisticado disponível. Por último vemos que os resultados para Germânio e Carbono estão dentro do esperado, sendo que o valor para o Carbono está um pouco elevado.

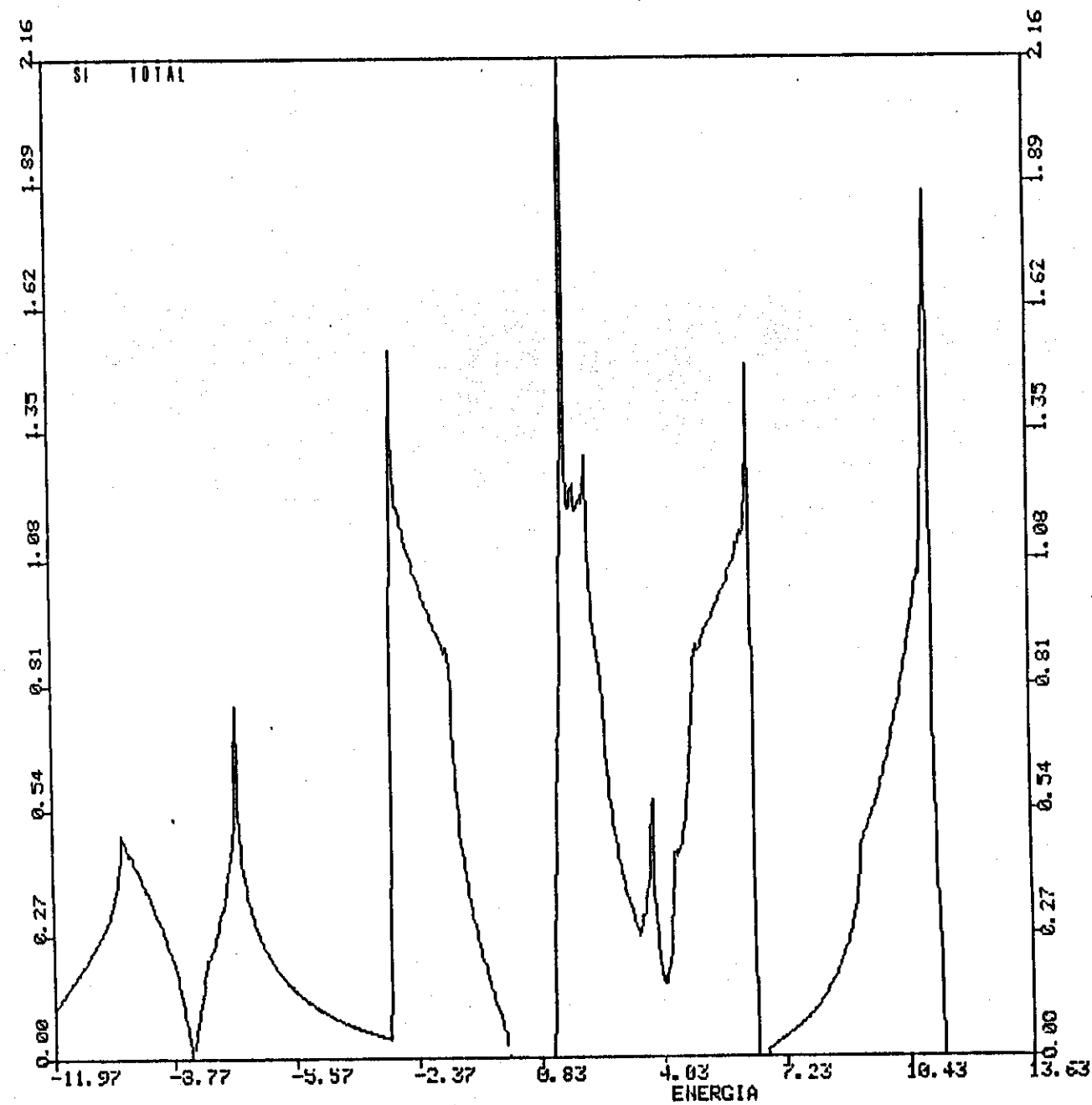
Como havíamos comentado no capítulo um, acreditamos que o nosso resultado se aproxima dos resultados das referências (6) e (9) porque temos boas bandas de valência e de condução, fornecidas pela introdução do estado excitado s . Como suporte dessa nossa afirmação podemos citar a referência (7), cujo resultado para a posição no gap é também muito bom (0.75):

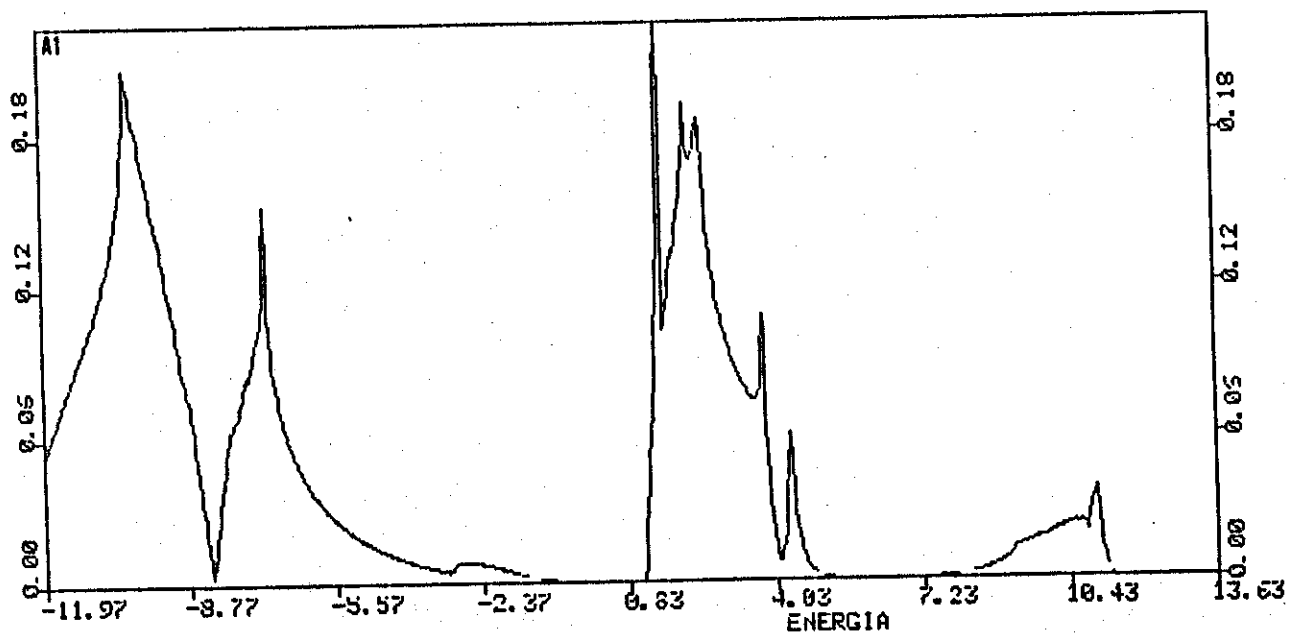
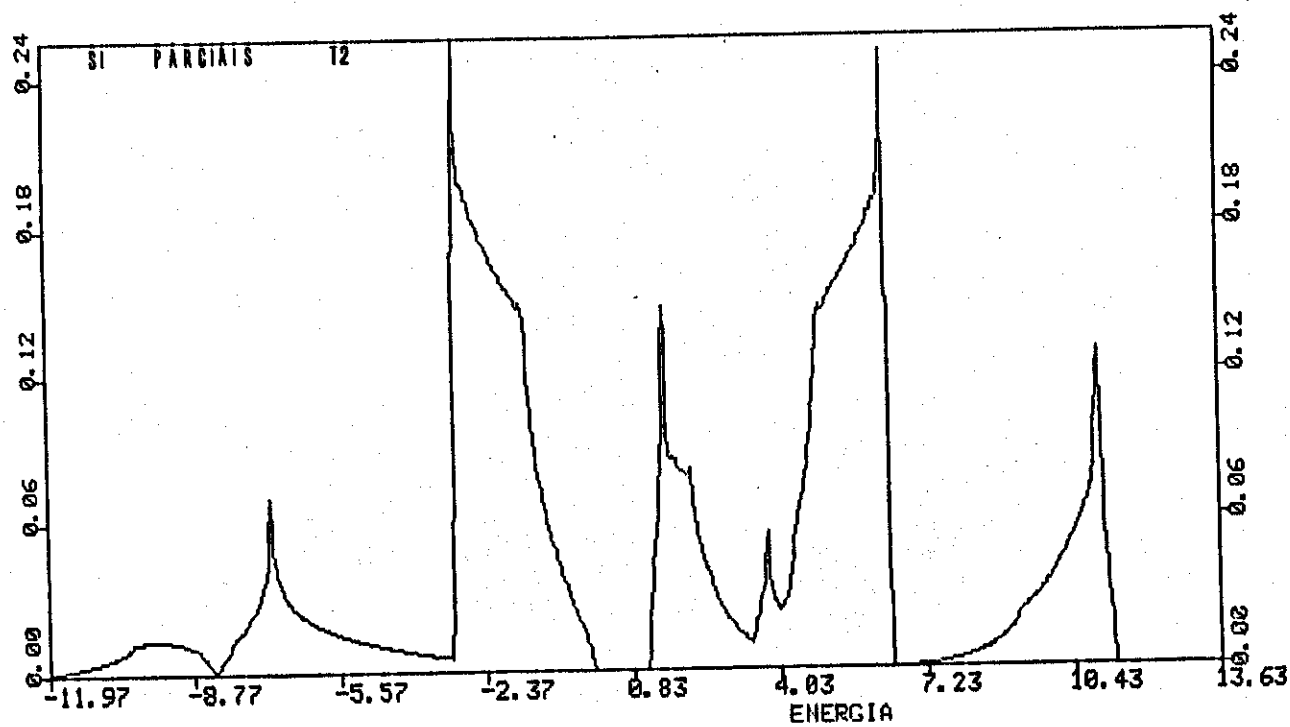
'What is needed is a Tight-binding hamiltonian which gives the correct gap and a good representation of the valence as well as the conduction band. With such a Hamiltonian as a starting point the electronic self-consistency effects seem to be of minor importance.'

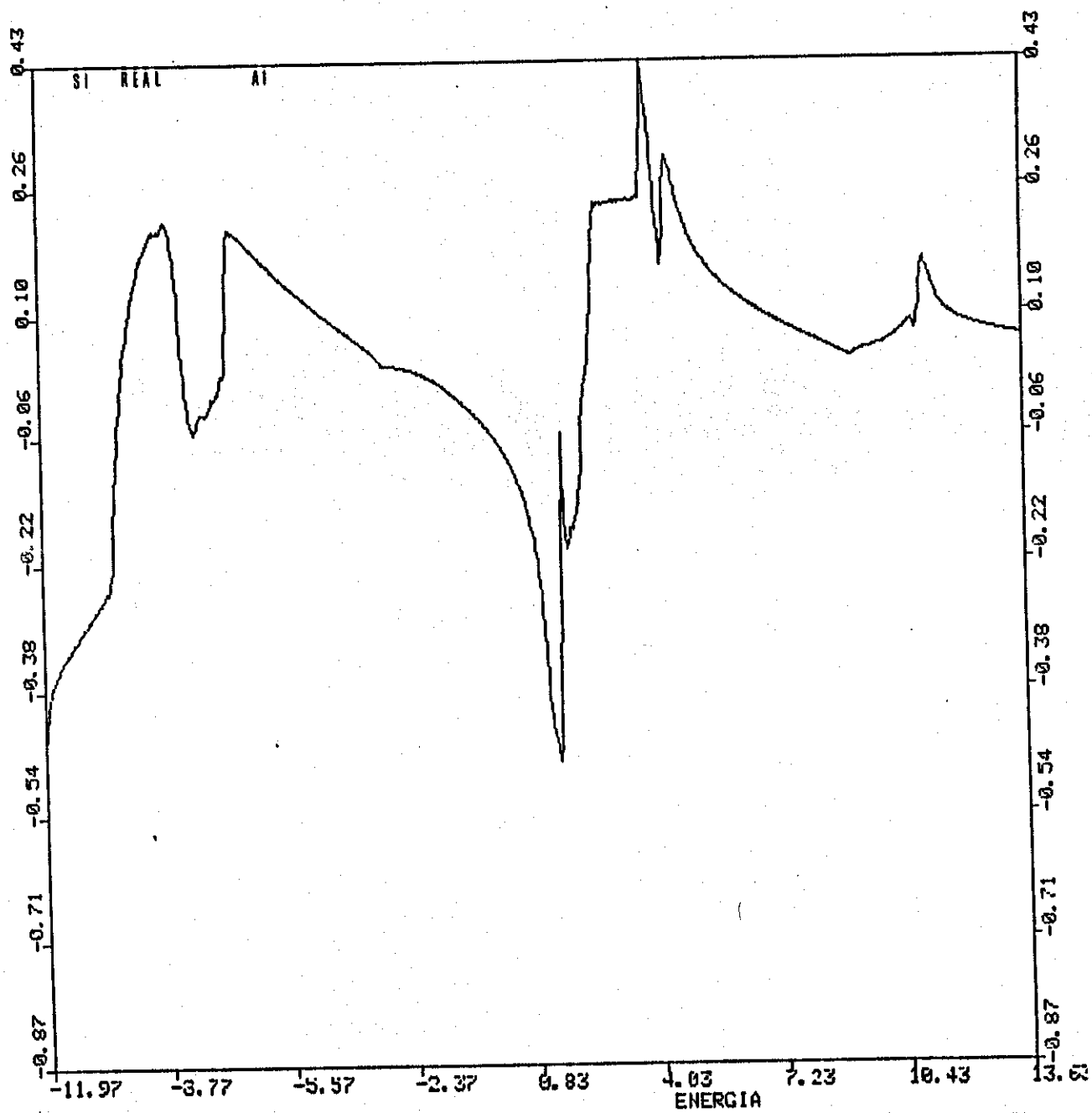
Remetemos á referência (6) para uma análise sistemática da influência da auto-consistência nos cálculos de vacância ideal para o Silício.

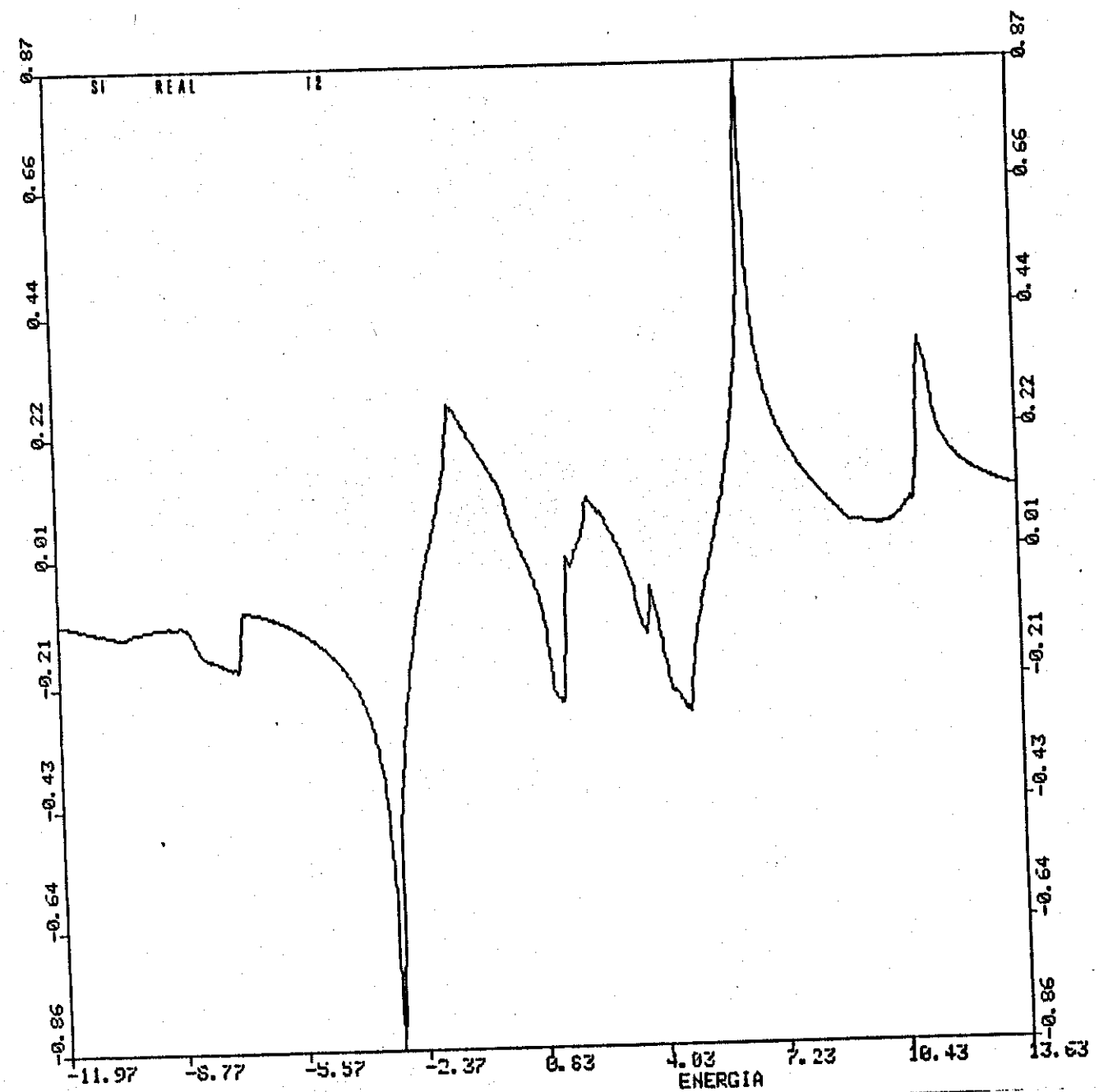
O que pretendemos com essa discussão é sugerir que um defeito localizado (em Silício) que tenha essa mesma característica, qual seja: depender mais dos detalhes da estrutura de bandas do que dos detalhes associados com a auto-consistência, pode ser tratado de maneira econômica através de um método tight binding que forneça uma boa estrutura de bandas. Em vista do bom resultado que obtivemos com a estrutura de bandas de Vogl para o Silício, nos propusemos a fazer os cálculos do Capítulo VI.

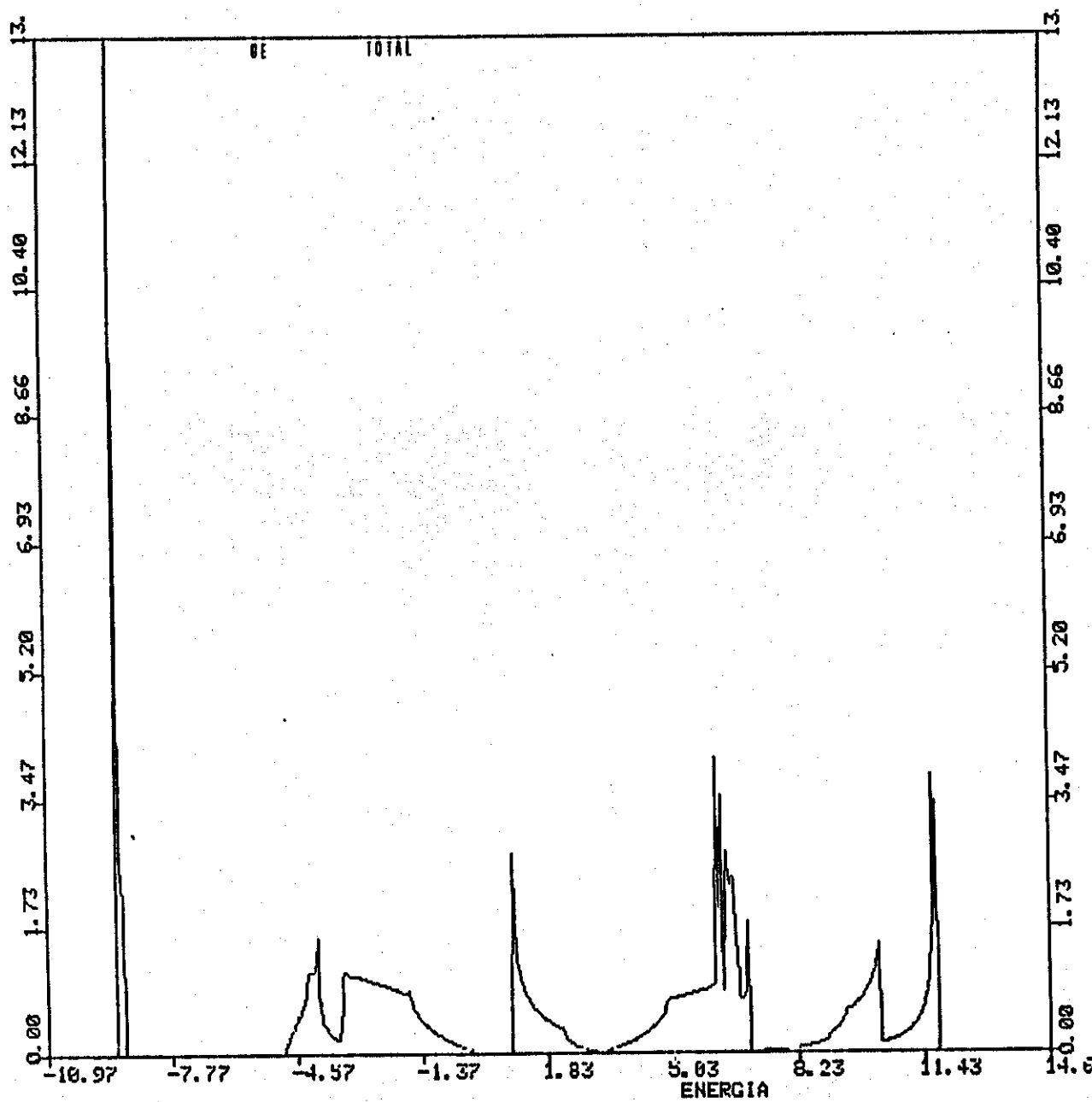
GRÁFICOS - SI, Ge, C.

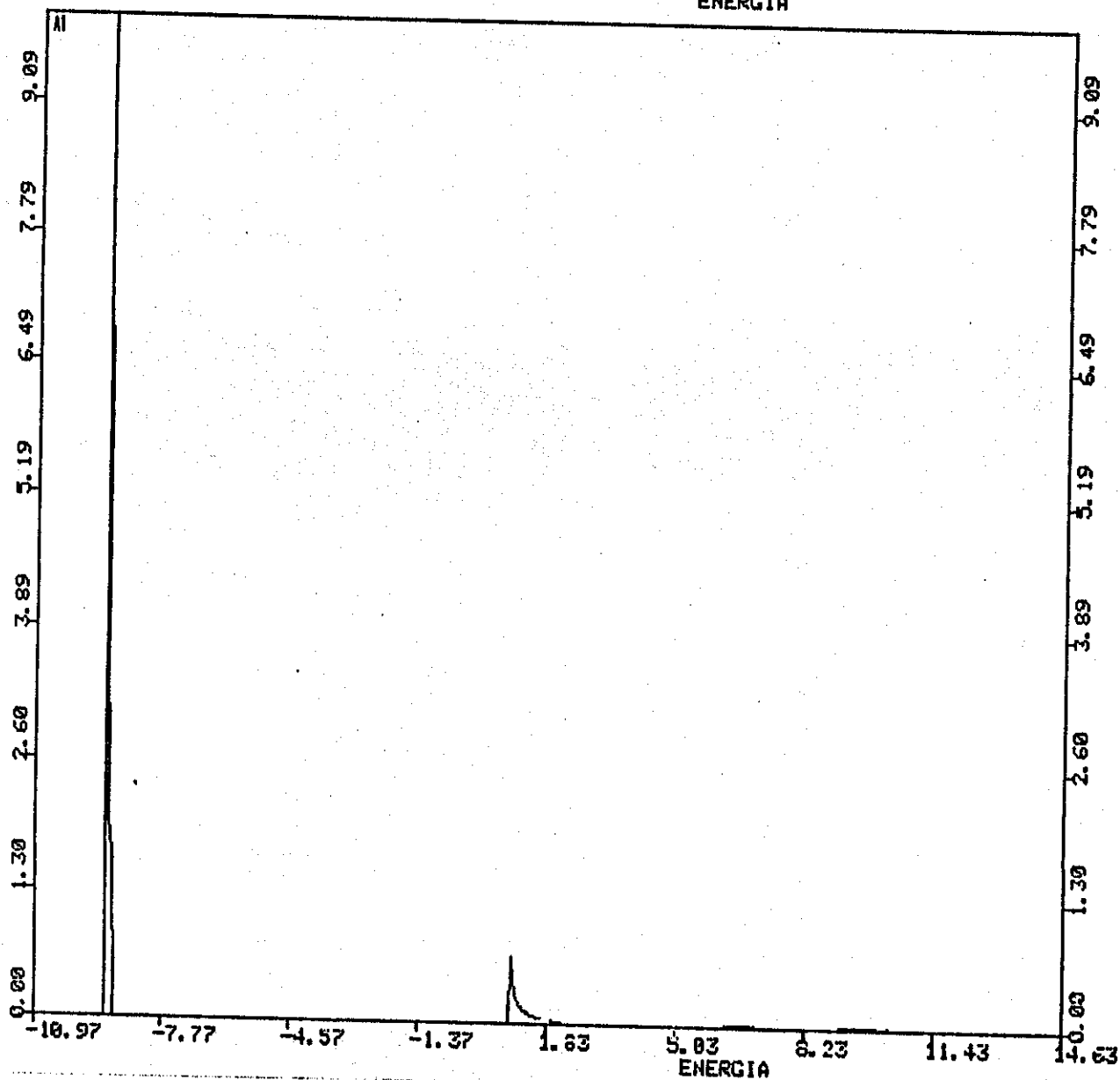
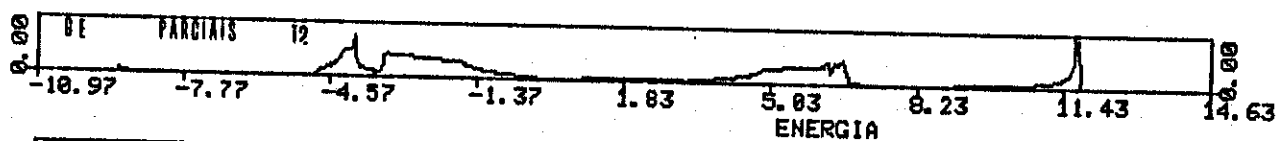


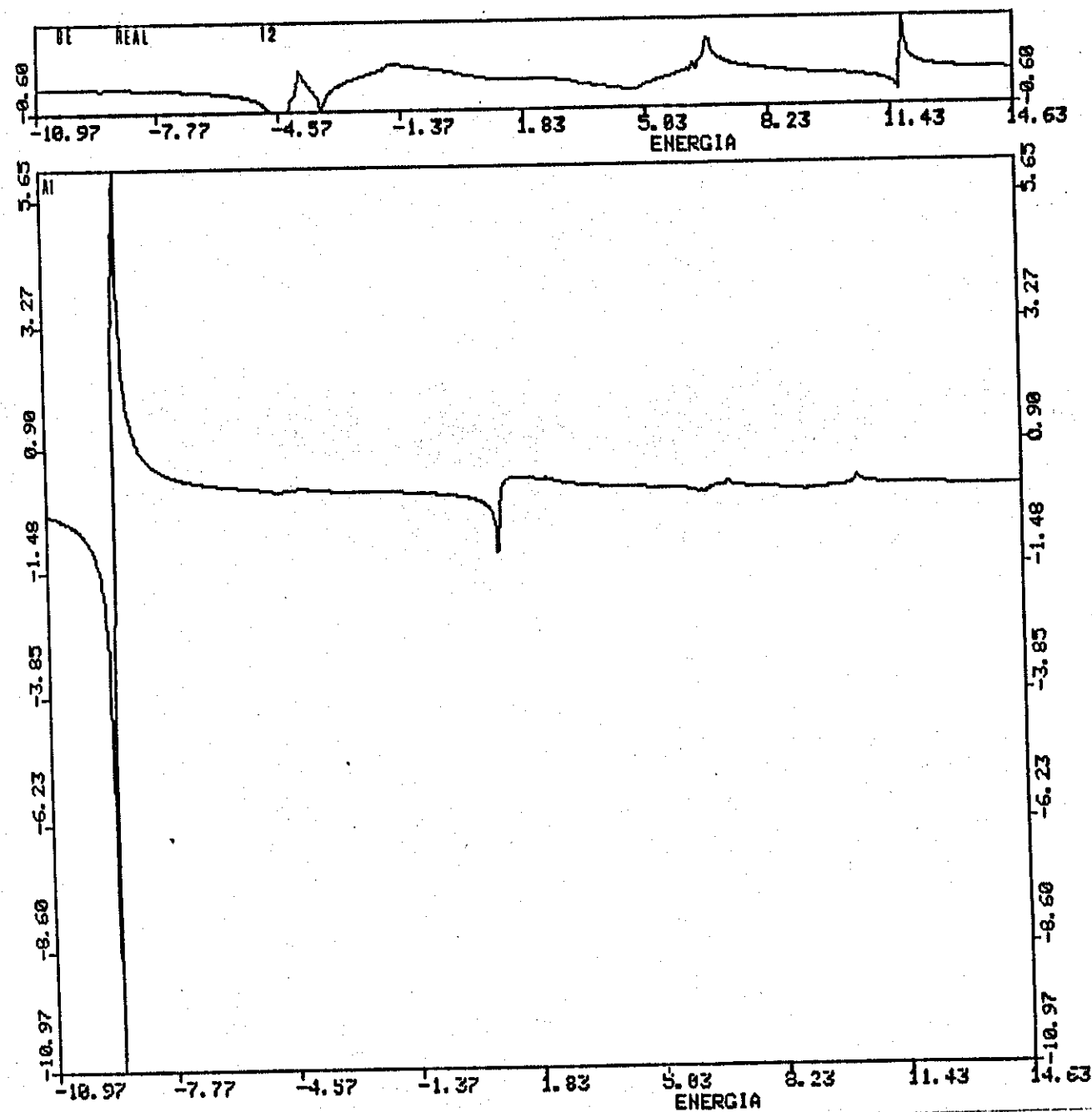


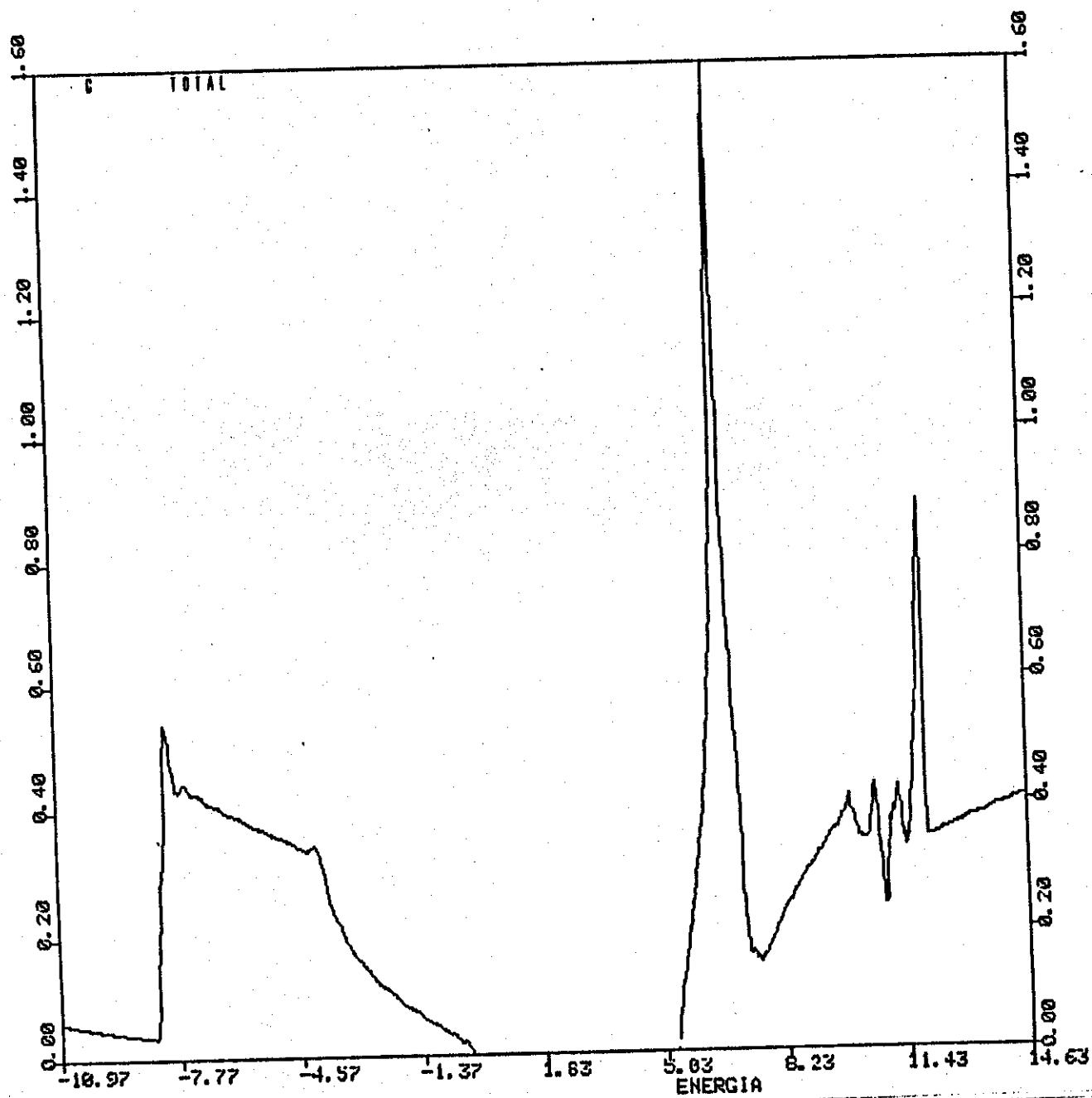


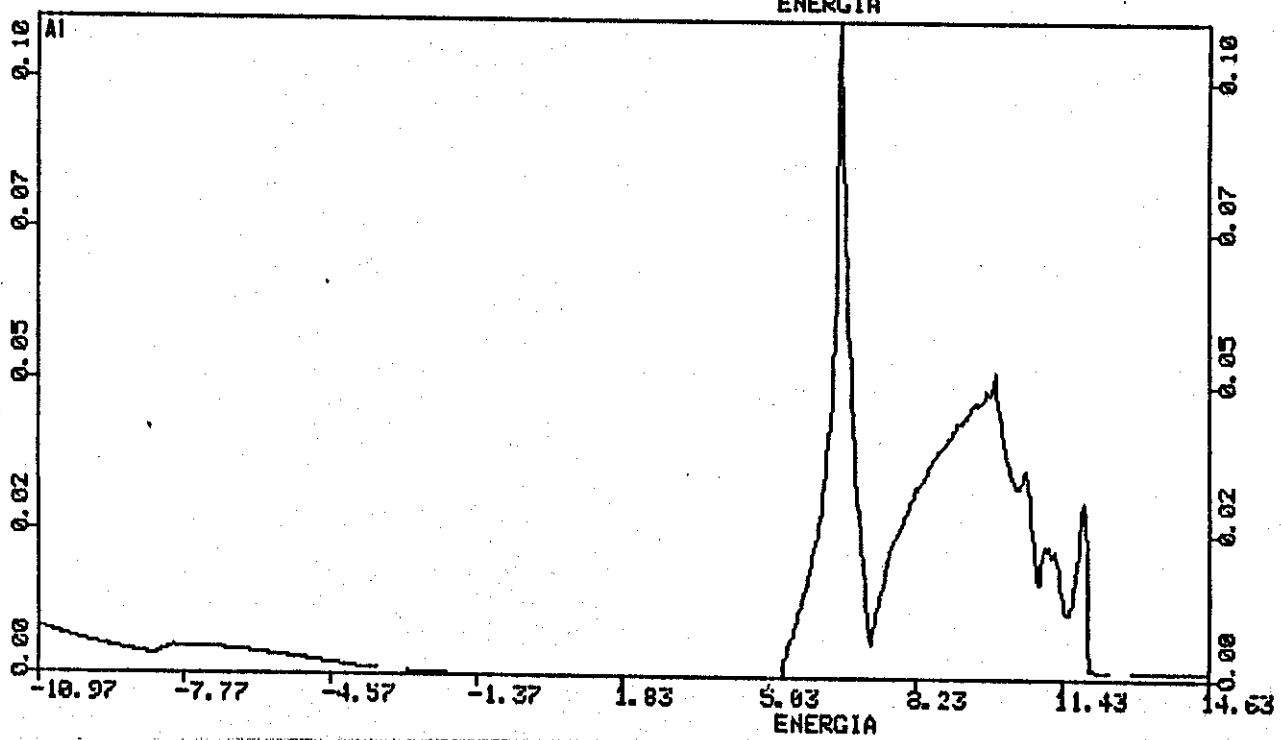
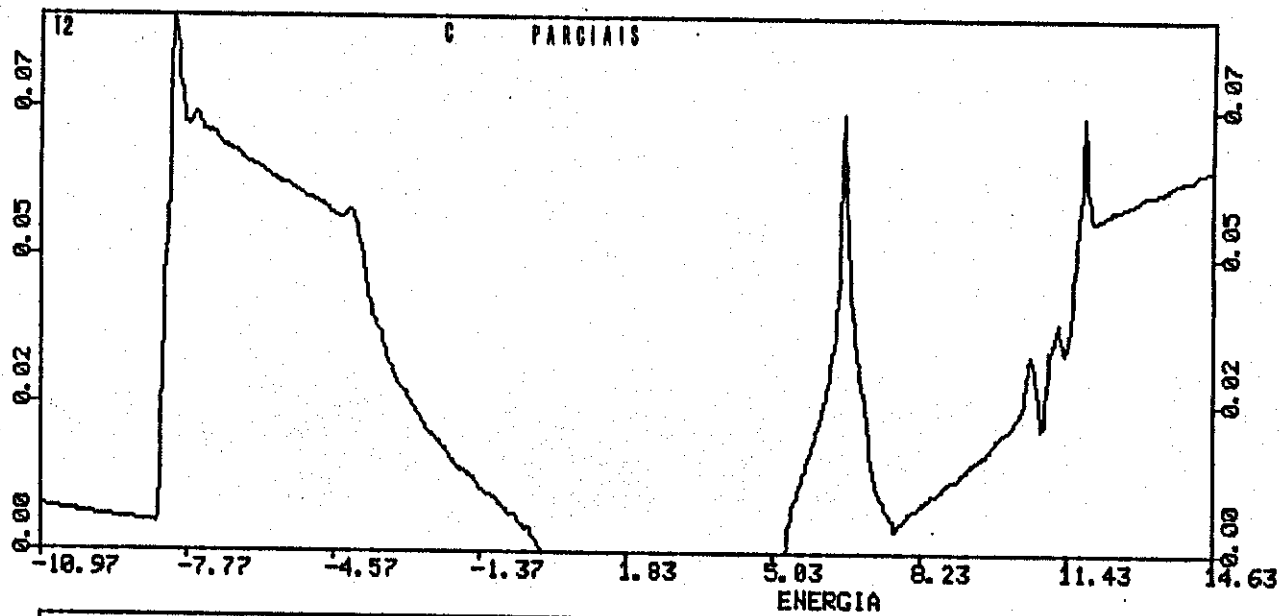


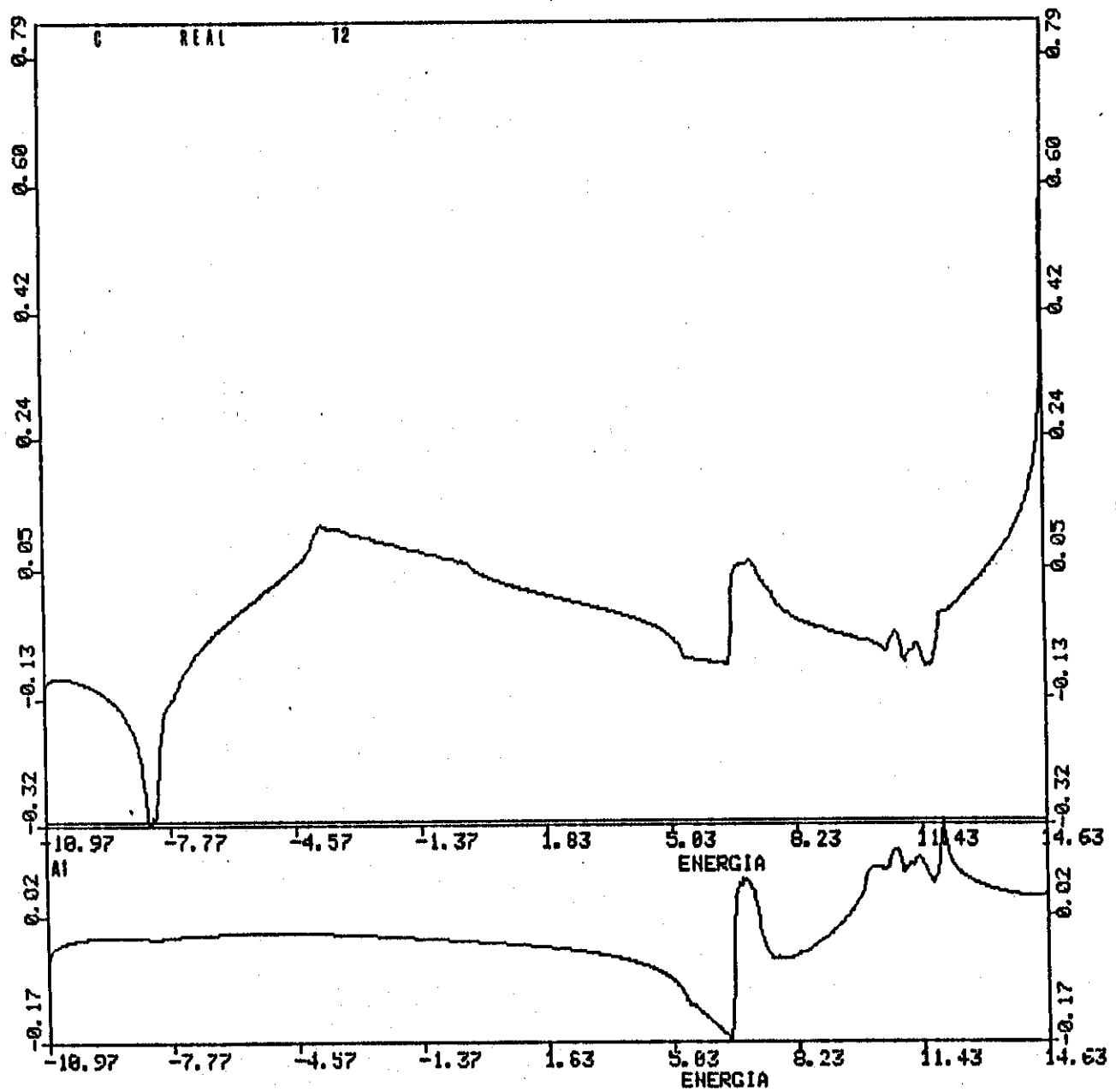












RESULTADOS PARA OS SEMICONDUTORES DOS GRUPOS III-V E II-VI.

Na próxima página apresentamos uma comparação dos nossos resultados de vacâncias ideais com resultados extraídos das seguintes referências:

1- E. Louis & J. A. Vergés, Phys. Rev. B, 24, 6020 (1981)

Método: Tight Binding, Função de Green.

2- S. Das Sarma & A. Madhukar, Phys. Rev. B, 24, 2051 (1981)

Método: Tight Binding, Função de Green.

3- T. L. Reinecke & P. J. Lin-Chung, J. Lumin., 24/25, 355 (1981)

Método: Tight Binding, Método Recursivo.

4- W. Potz & D. K. Ferry, Phys. Rev. B, 31, 968 (1985).

Método: Defect Molecule Model.

5- D. N. Talwar & C. S. Ting, Phys. Rev. B, 25, 2660 (1982)

Método: Tight Binding, Função de Green.

6- J. Bernholc & S. T. Pantelides, Phys. Rev. B, 18, 1780 (1978)

Método: Tight Binding, Função de Green.

7- P. J. Lin-Chung & T. L. Reinecke, Phys. Rev. B, 27, 1101 (1983)

Método: Large Cluster Recursion Approach.

8- J. Van der Rest & P. Pecheur, J. Phys. C:12, 85 (1984)

Método: Tight Binding, Método Recursivo.

SIMETRIA A1

GaAs(1.53)	InP(1.41)	AlAs(2.25)	ZnSe(2.66)								
Ga	As	In	P	Al	As	Zn	Se				
BV	0.61	BV		BV	0.8	BV	2.25	N			
0.06	1.57								1		
BV	1.3	BV	1.35						2		
BV		BV		BV					3		
BV	0.57	BV	1.07	BV	0.82				4		
			0.28						5		
BV	0.71								6		
BV	0.34	BV		BV	0.77				7		
BV	BV					BV	2.22	8			

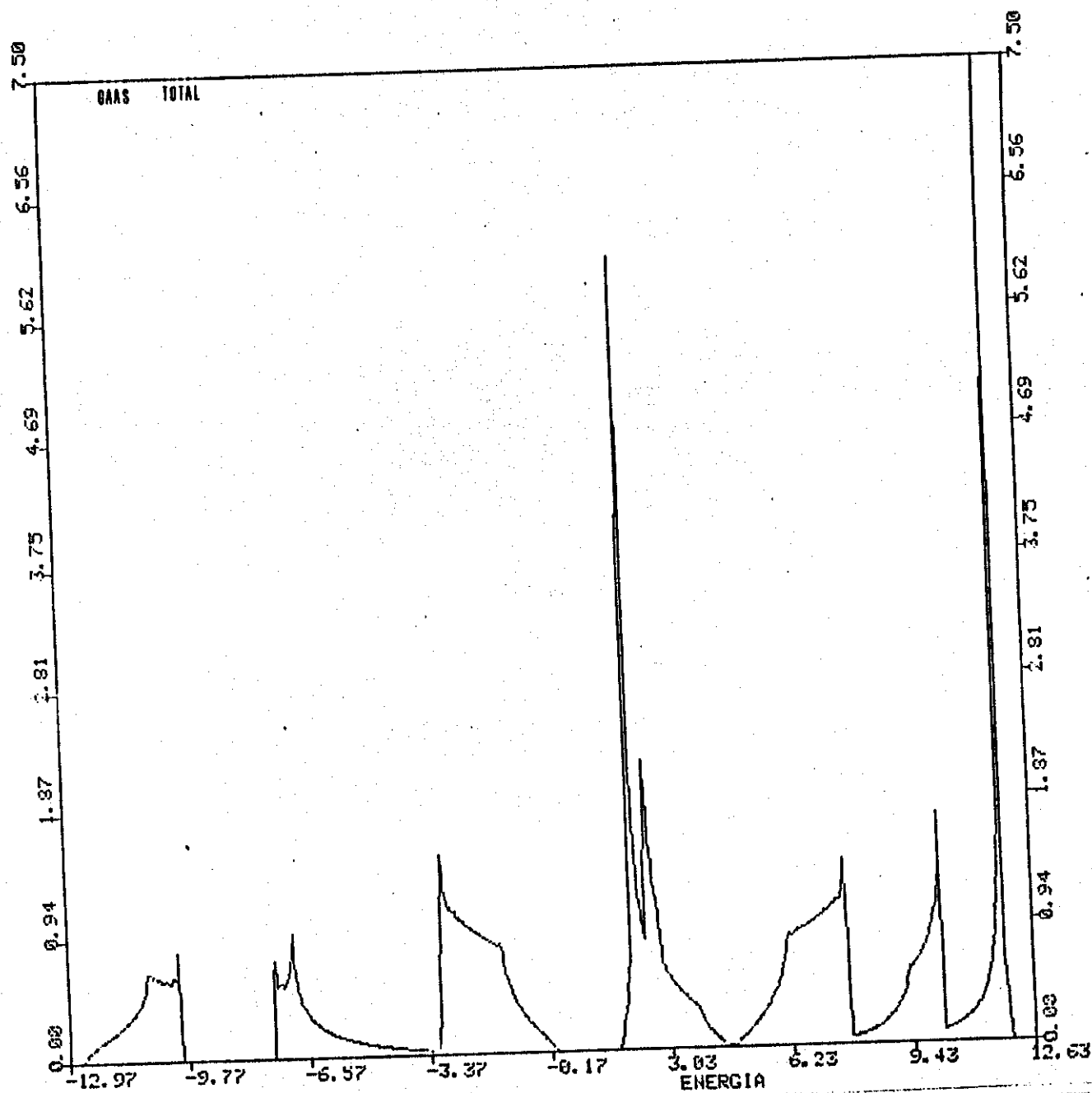
Na tabela acima temos na primeira linha os elementos com seus respectivos gaps (por nós calculados), na linha dois temos a separação, para cada elemento, entre cátion e ânion; na terceira linha temos os valores por nós calculados. As oito linhas seguintes apresentam os valores calculados nas oito referências citadas acima. Vemos que os valores por nós obtidos para GaAs, ZnSe e AlAs são bastante satisfatórios, apesar da pouca bibliografia comprometer qualquer conclusão sobre o ZnSe. De novo vemos que a dispersão dos resultados é bastante grande. Todos os valores estão expressos em elétron-volt e o referencial de energia é o topo da banda de valência.

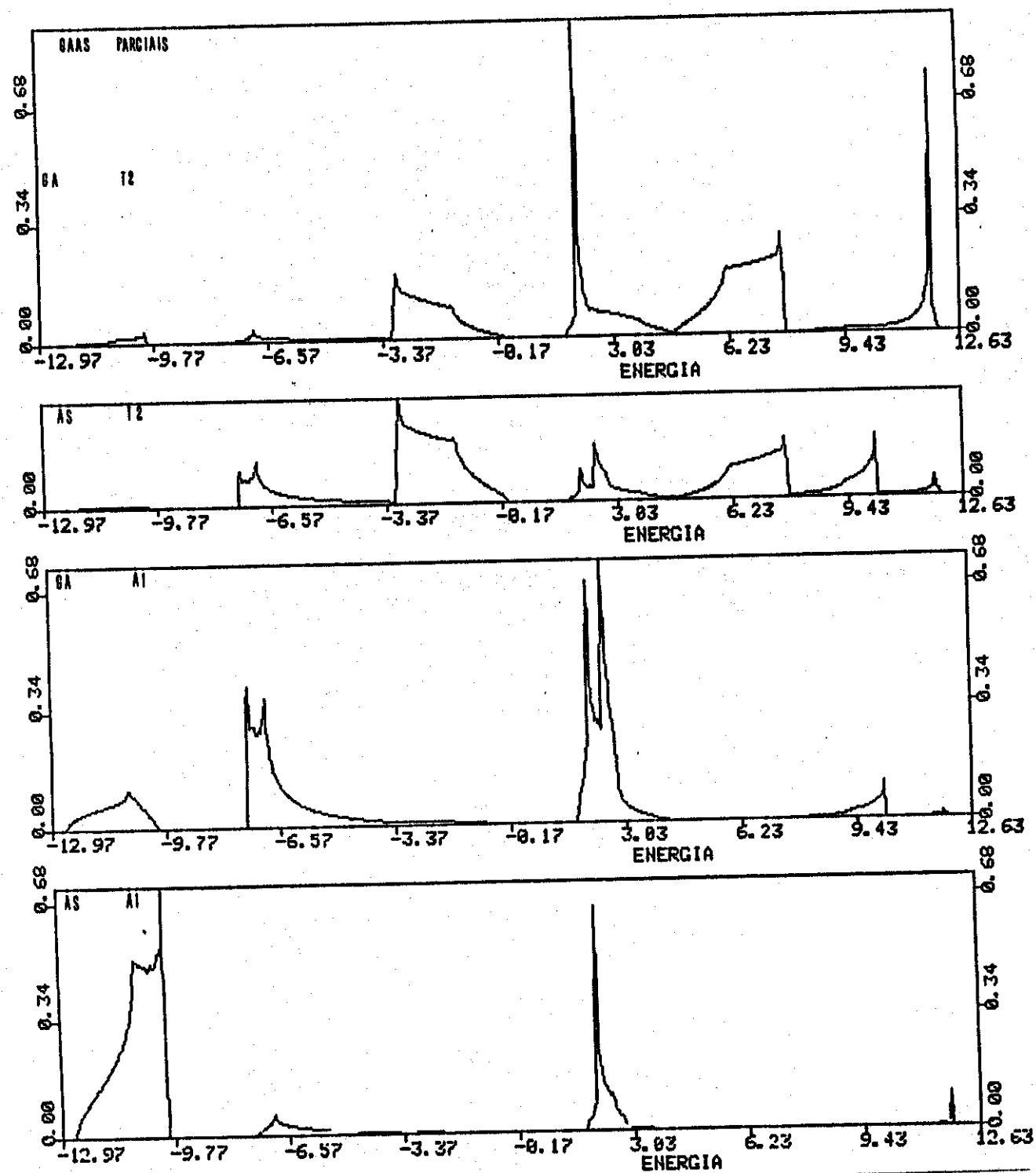
SIMETRIA T2

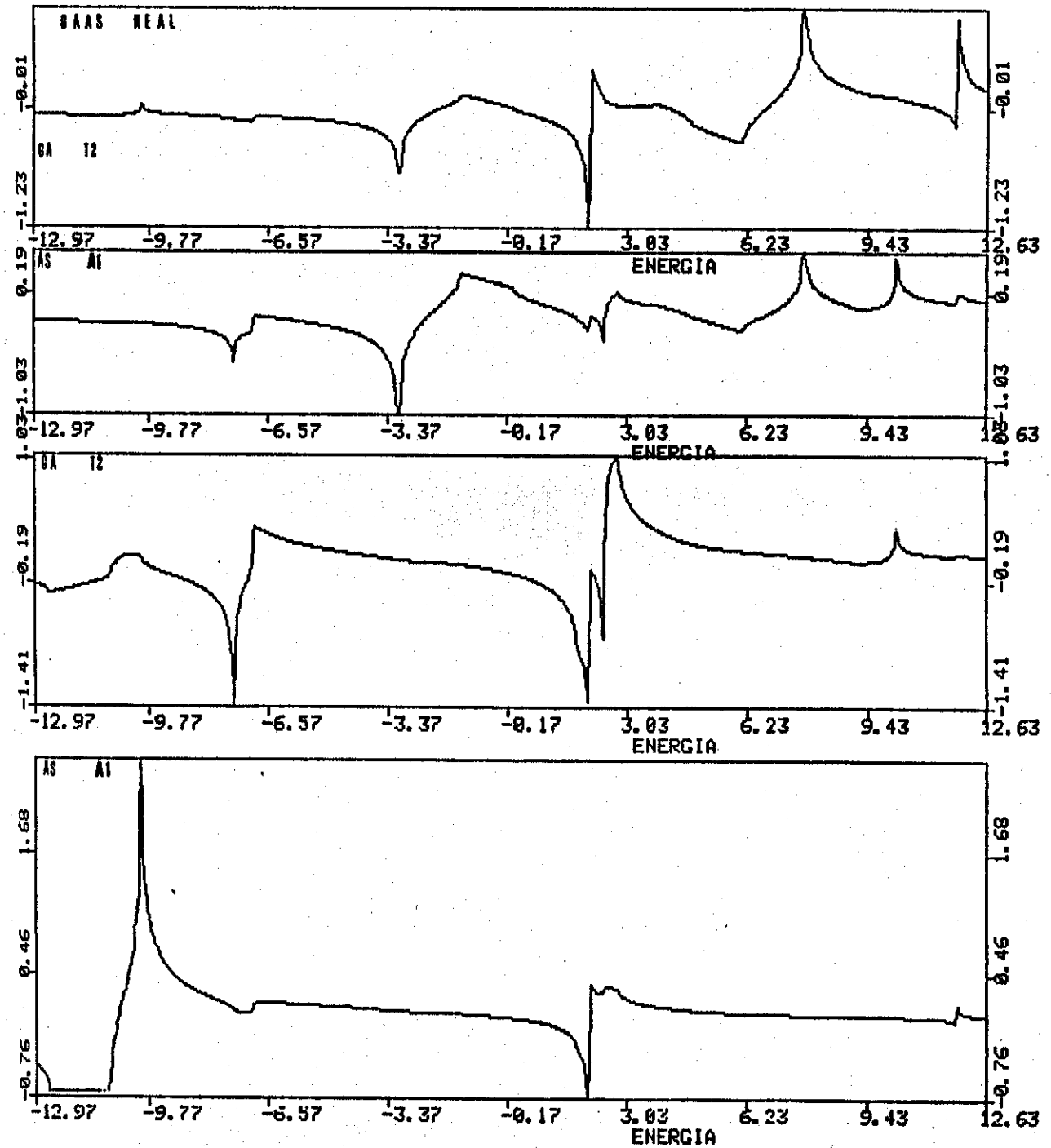
_____	_____	_____	_____	_____	_____	_____	_____	_____	_____
GaAs(1.53)	InP(1.41)	AlAs(2.25)	ZnSe(2.66)						
Ga	As	In	P	Al	As	Zn	Se		
BV	1.48			0.17	1.28	0.3		N	
0.27	BC								1
BV	BC	BV	BC						2
0.44		0.44		0.81					3
0.01	1.47	0.02	BC	0.19	1.71				4
0.05	0.25	0.54	BC	0.54	1.60				5
0.02	1.47								6
0.44	1.21	0.44		0.81	1.58				7
0.03	1.40						BV	BC	8

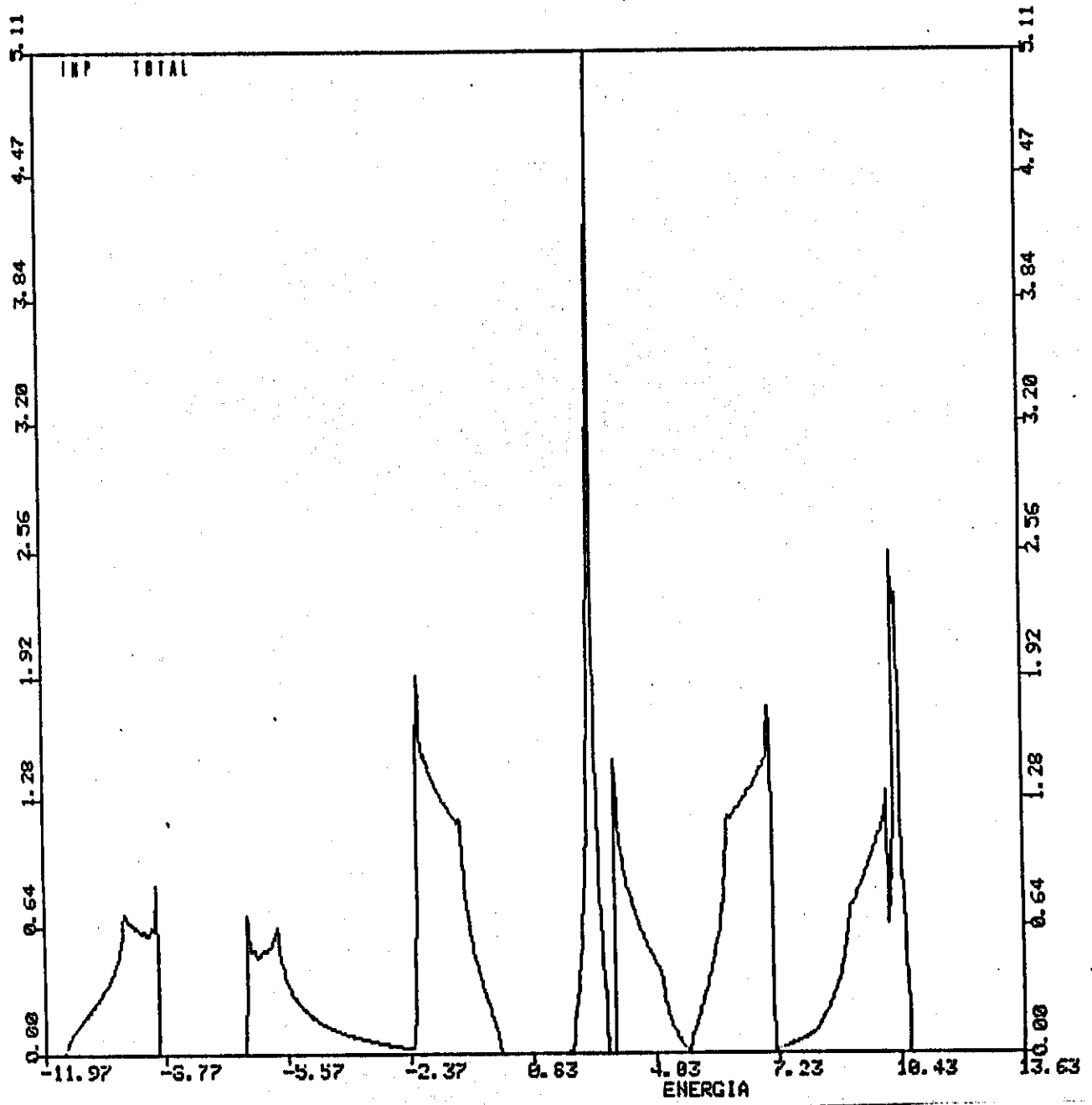
Todas as observações feitas à tabela anterior, quanto à disposição dos dados, se aplicam a essa. Consideramos que os valores relativos a GaAs e AlAs (por nós calculados) são bastante satisfatórios. Novamente a escassez de bibliografia para o ZnSe dificulta qualquer avaliação, no entanto foi o único semiconductor do grupo II-VI com o qual pudemos confrontar resultados.

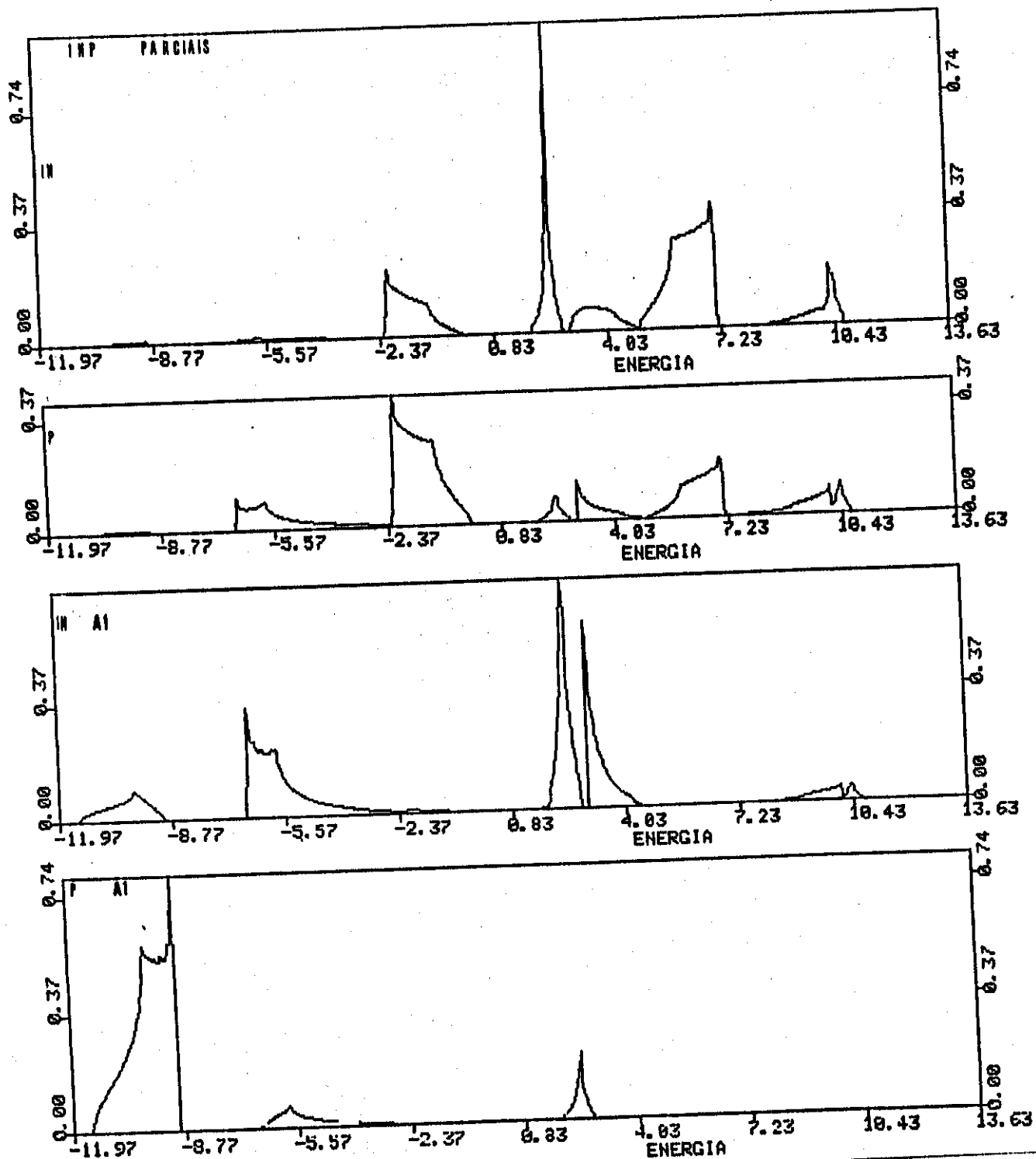
GRÁFICOS - GaAs, InP, AlAs, ZnSe.

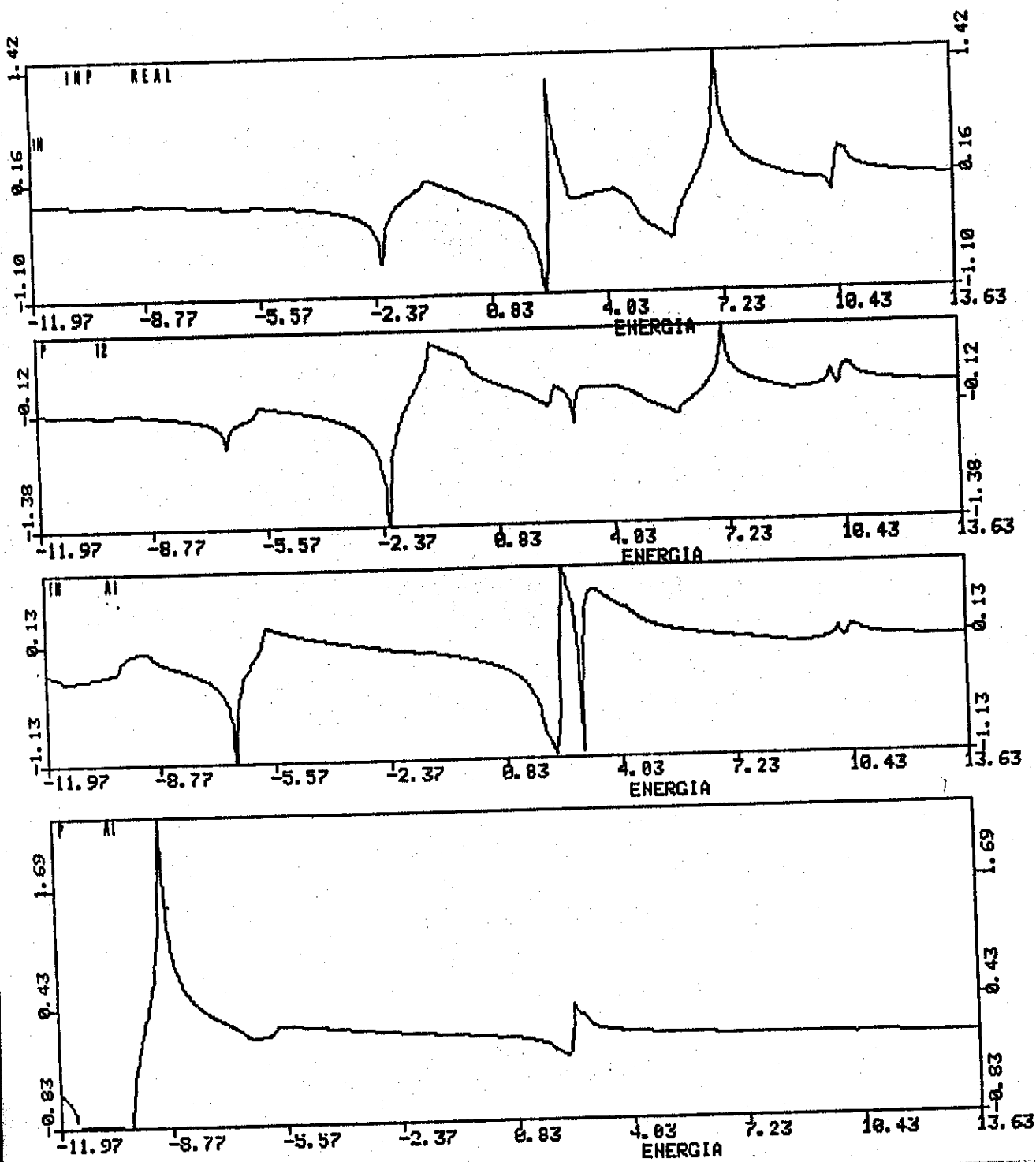


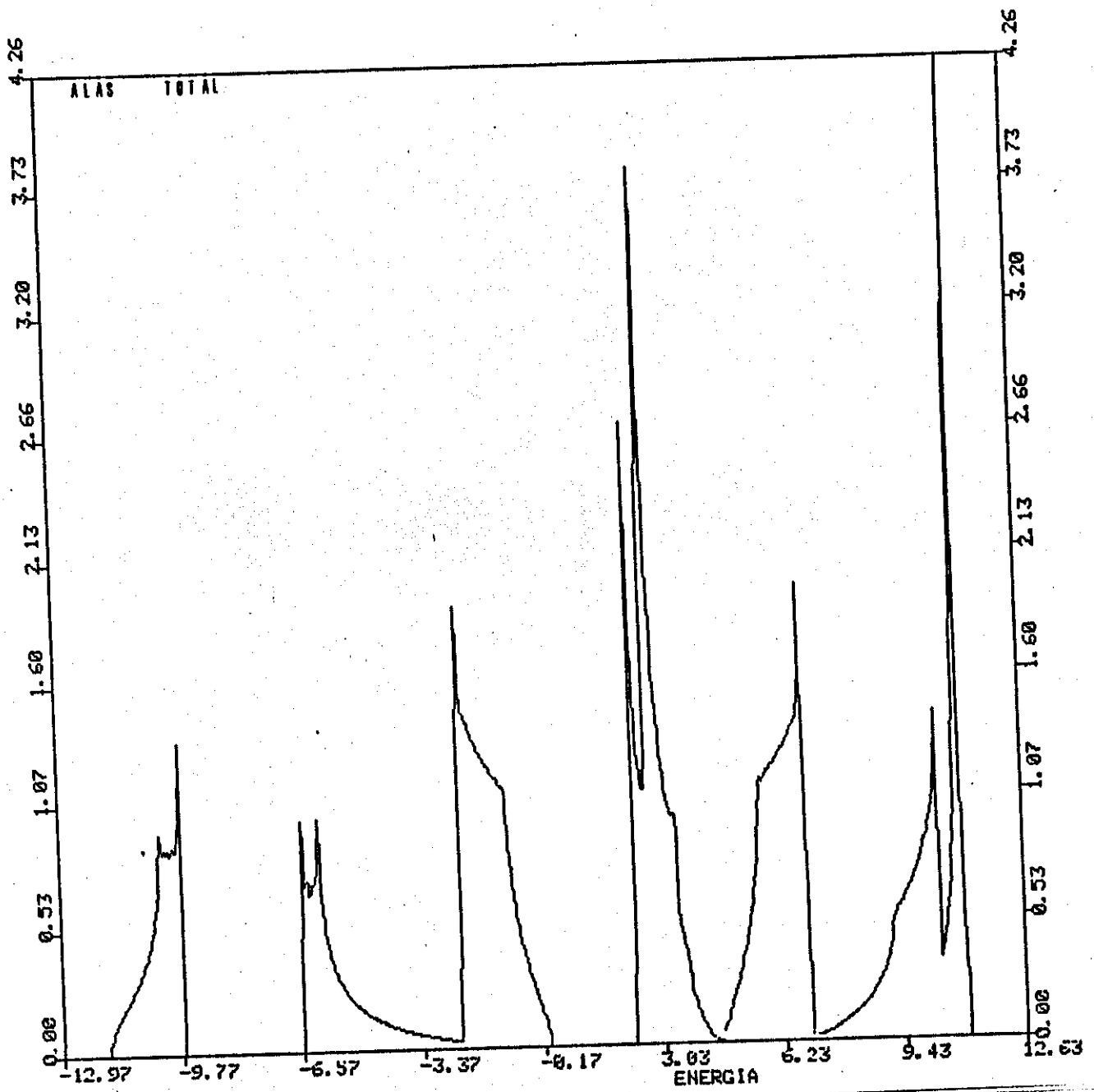


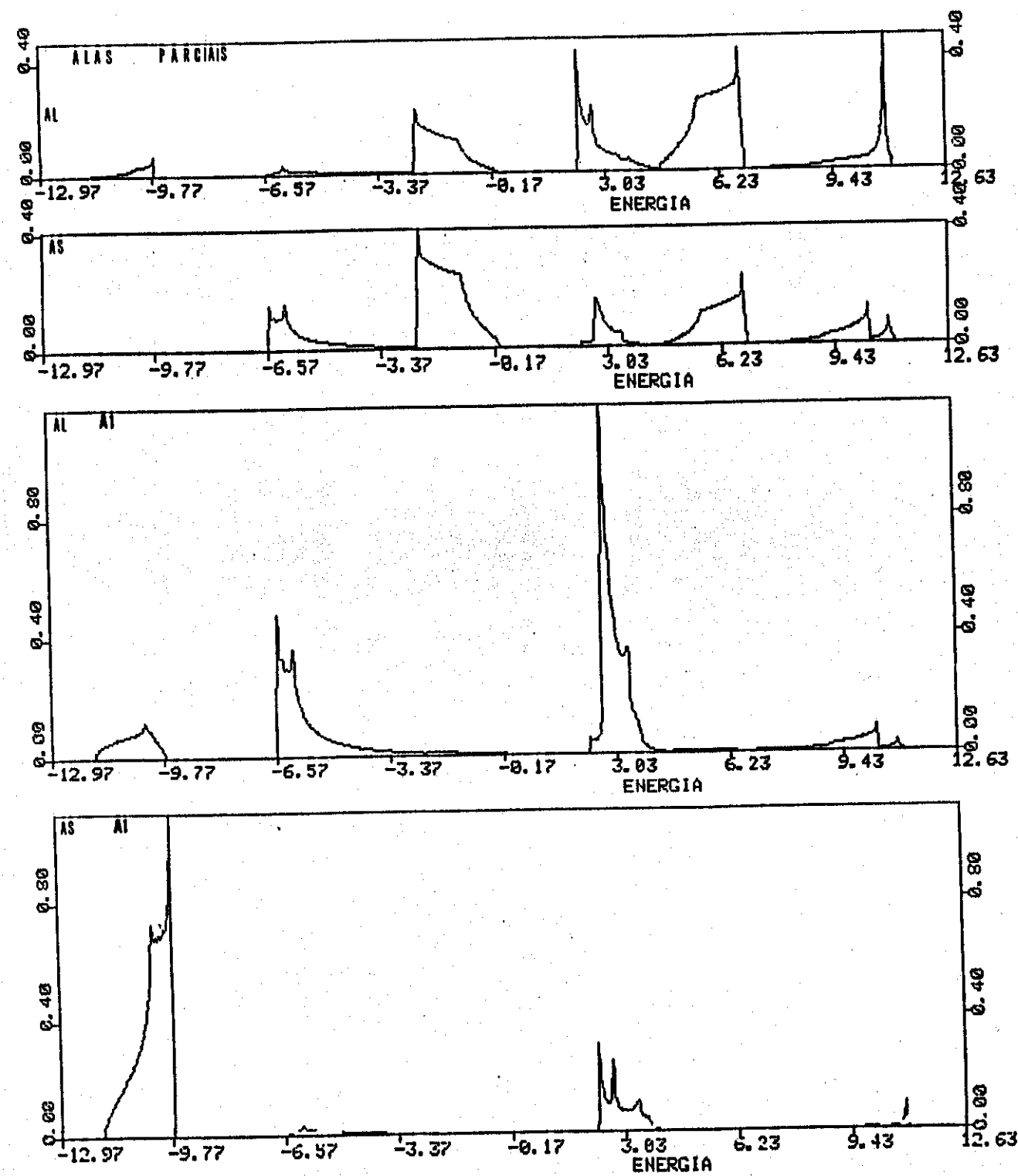


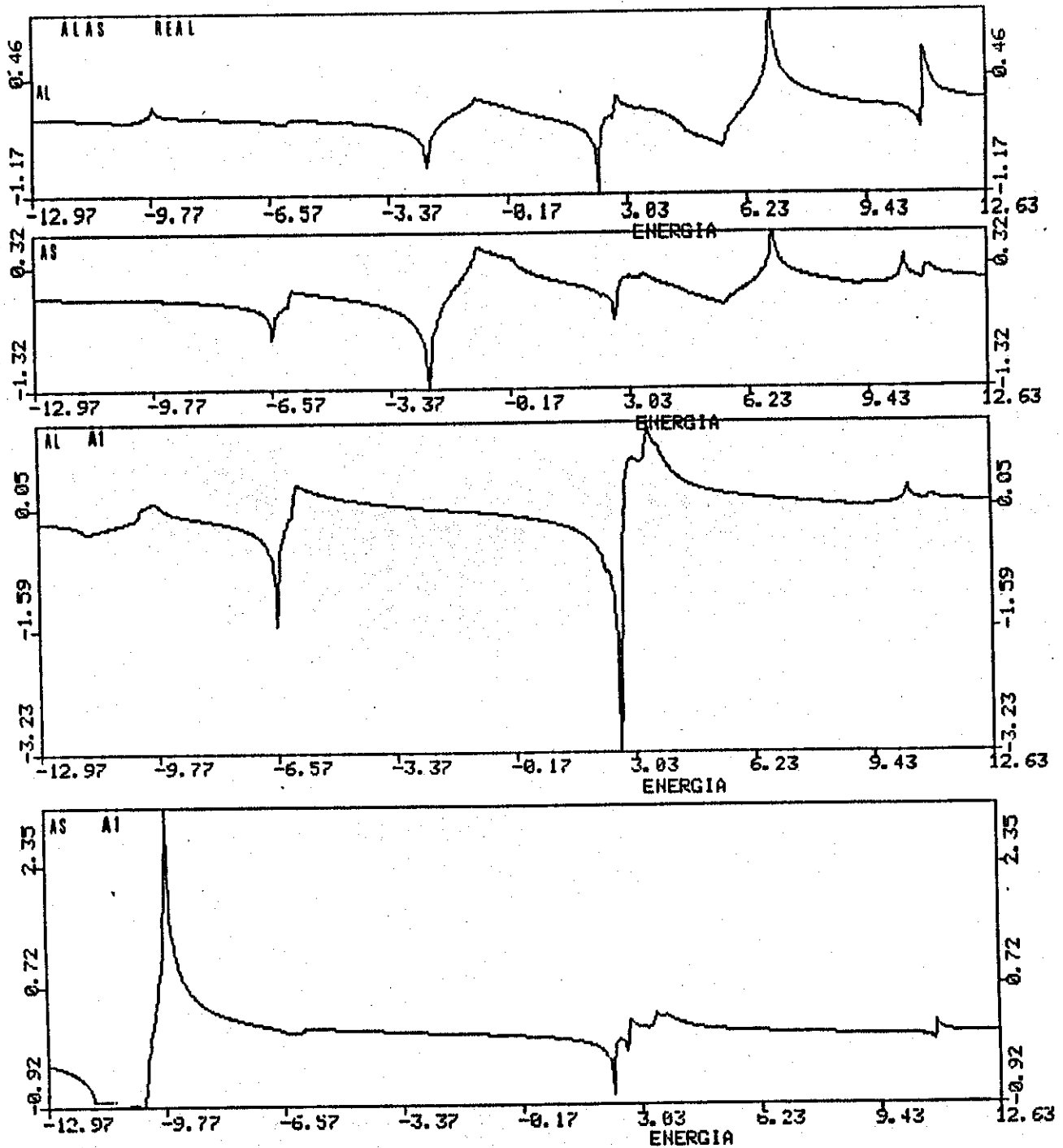


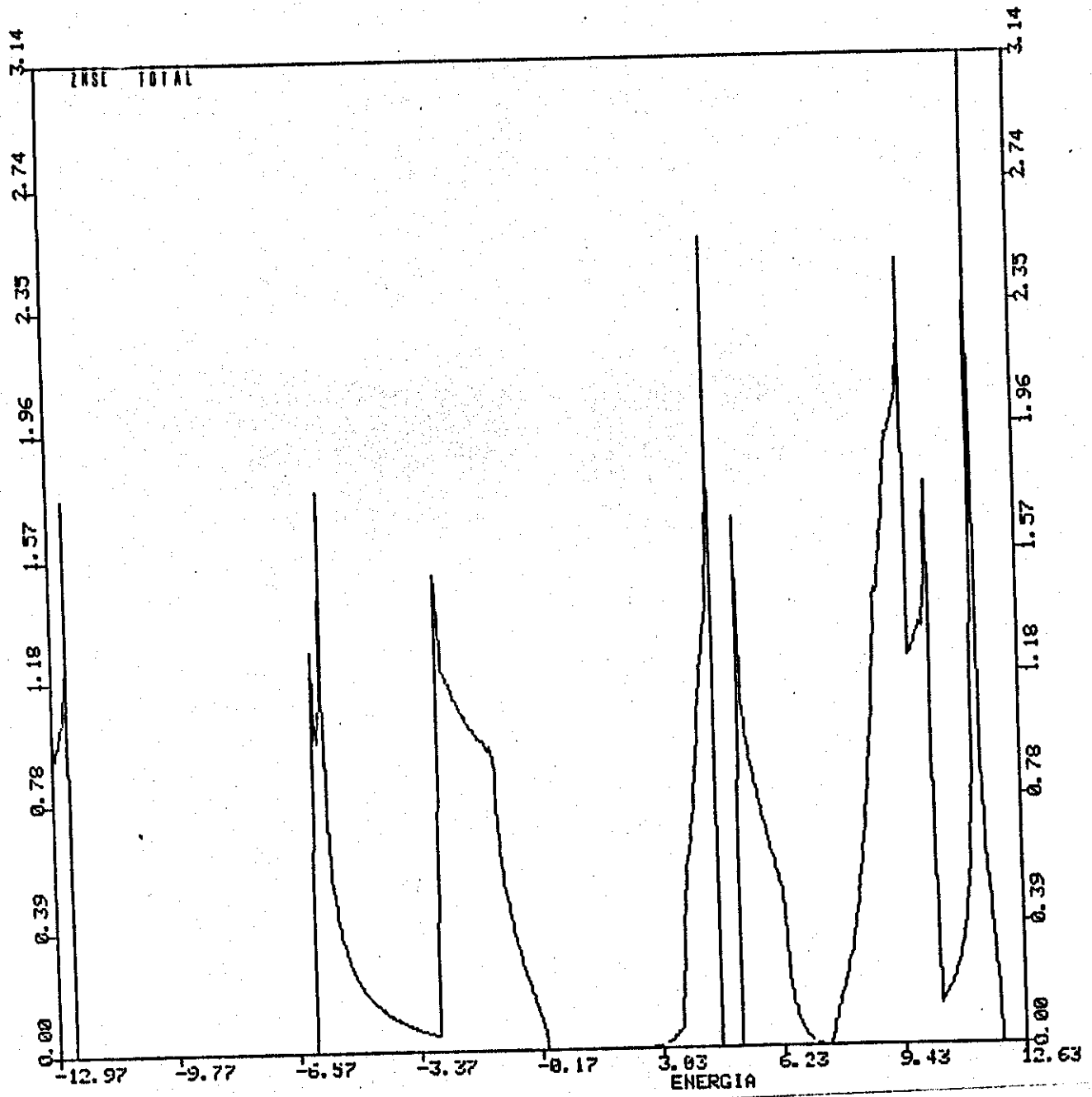


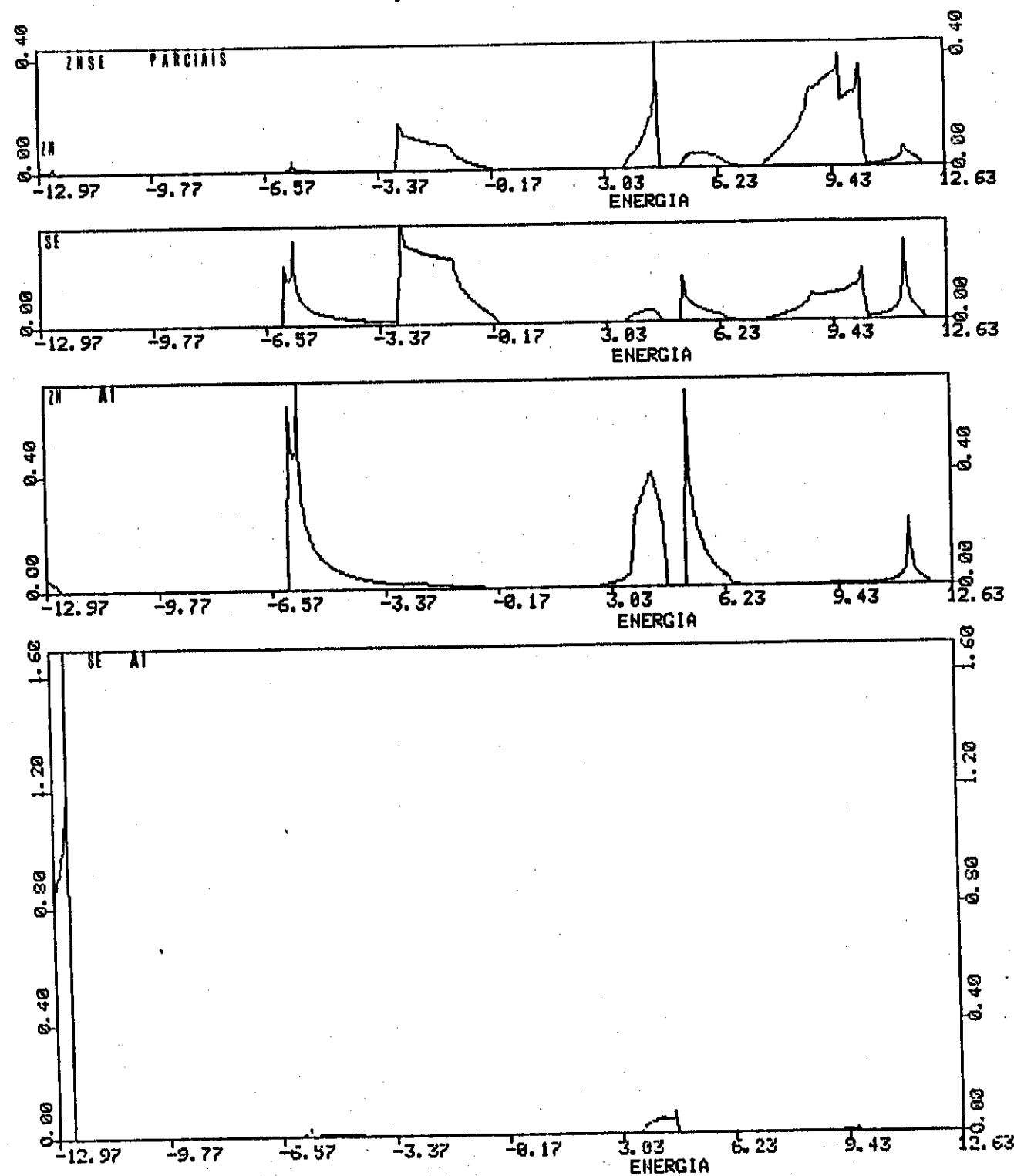


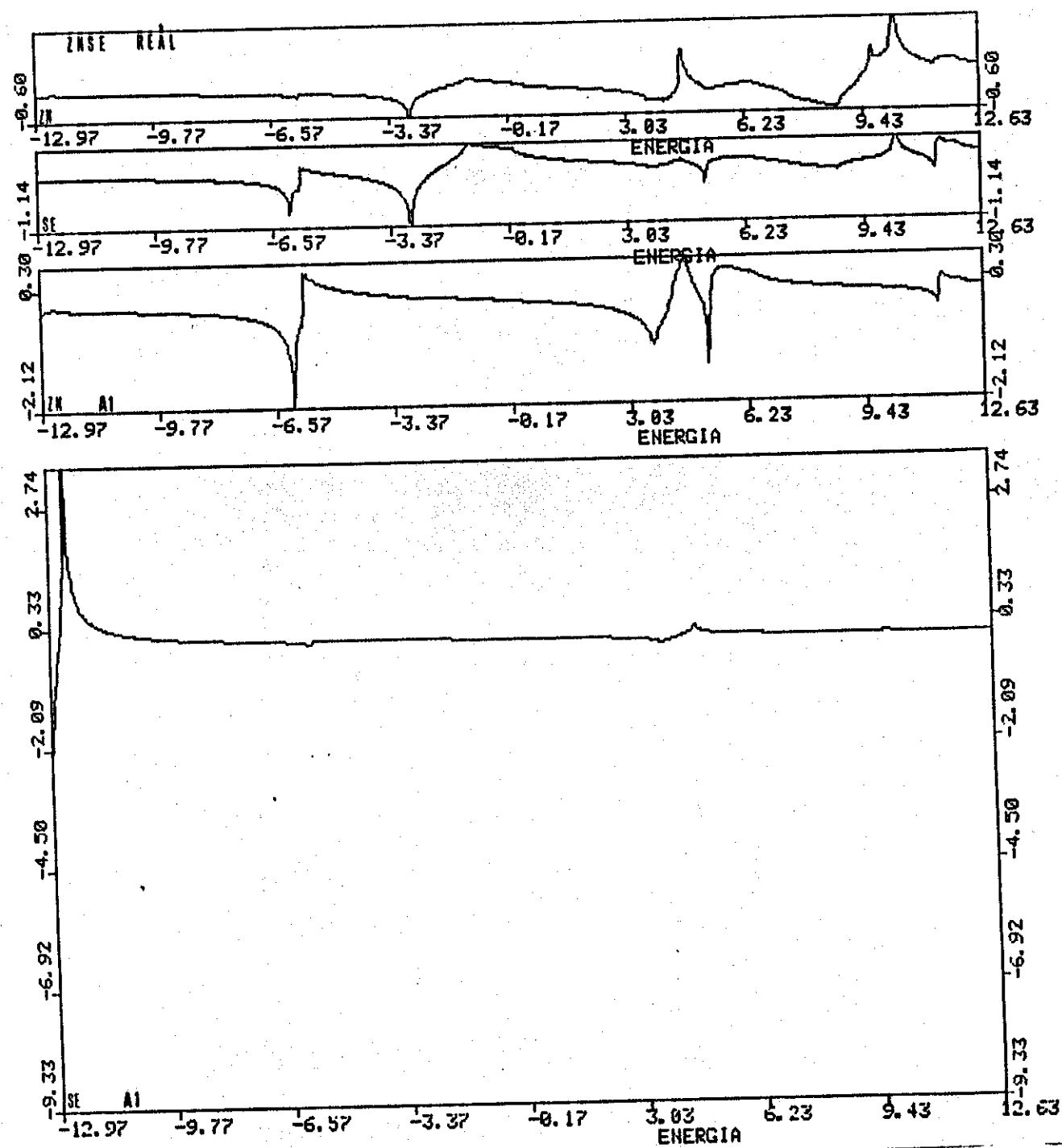












Pretendemos agora fazer uma avaliação mais detalhada do método utilizado para os cálculos deste capítulo. Teremos em mente que estamos tratando um sistema idealizado, pois não estamos introduzindo relaxação nos nossos cálculos, portanto discutiremos os problemas relacionados com a confrontação dos resultados com dados experimentais apenas no capítulo sete.

O ESTADO EXCITADO s^*

No cálculo 'tight binding' por nós utilizado [Vogl (1983)], a matriz do Hamiltoniano é de dimensão 10×10 , diferente da convencional, que é 8×8 ; isso acontece porque em cada átomo da célula unitária é introduzido um orbital com simetria esférica, que teria a função de 'simular' os estados 'd' (na verdade é uma média esférica dos orbitais 'd'). Vamos discorrer um pouco sobre a idéia que está por trás do estado excitado s ; para tanto vamos discutir a idéia de 'base mínima'.

No caso de cristais tipo 'zincblenda', a base mínima é formada por um orbital 's' e três orbitais 'p' (de valência). A princípio, dissemos no capítulo sobre 'tight binding', que a escolha dos orbitais que iriam compor as somas de Bloch dependeria de quais bandas queremos reproduzir, escolhendo orbitais com energia próxima à energia das bandas desejadas. Como desejamos representar as bandas de valência e as primeiras de condução, então a escolha de uma base sp^3 parece aceitável. Vamos no entanto apresentar uma justificação [Louie (1983)] mais razoável para o uso da base mínima. Suponhamos que $\{|\alpha\rangle\}$ representa a base mínima, e que $\{|\beta\rangle\}$ representa um conjunto de estados atômicos que têm energia maior do que os da base mínima. A princí-

pio é de se supor que a adição desses estados à base mínima forneça melhores resultados para as 'auto-energias e auto-funções. No entanto a introdução destes novos estados vai fazer com que o 'overlap' entre estados atômicos diferentes se torne cada vez mais importante [Lannoo (1984)]. Tal dificuldade pode ser eliminada através do seguinte procedimento:

i- Ortogonalizamos simetricamente entre si os estados da base mínima, gerando o conjunto designado por $(|\bar{\alpha}\rangle)$.

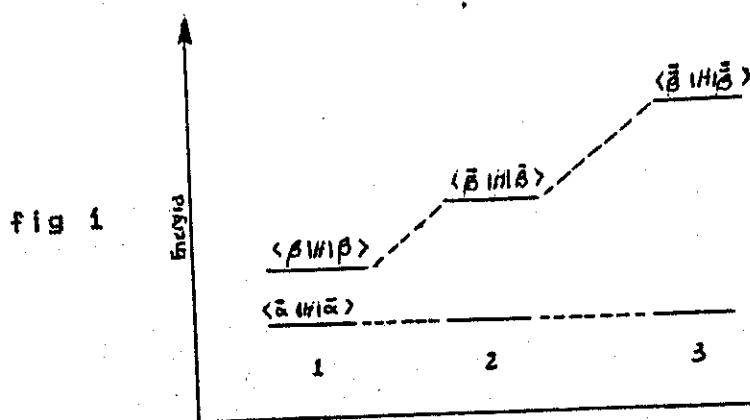
ii- Ortogonalizamos os estados $(|\beta\rangle)$ com os estados da base mínima ortogonalizada $(|\bar{\alpha}\rangle)$, através da fórmula:

$$|\bar{\beta}\rangle = |\beta\rangle - \sum |\bar{\alpha}\rangle \langle \bar{\alpha} | \beta \rangle$$

obtendo com isso o novo conjunto $(|\bar{\beta}\rangle)$.

iii- Os novos estados $(|\bar{\beta}\rangle)$ são ortogonalizados entre si dando origem aos estados $(|\bar{\bar{\beta}}\rangle)$.

Louie [Louie (1983)] mostrou que, ao menos para o silício, as energias médias desses estados se comportam como na figura abaixo, ao longo dos três passos:



CAPÍTULO VI - METAIS DE TRANSIÇÃO EM SILÍCIO

Neste capítulo vamos calcular estados ligados no gap para metais de transição intersticiais em Silício. O formalismo adotado é basicamente o mesmo que o usado no capítulo V para o cálculo das vacâncias. A base desse capítulo é um cálculo para impurezas tipo sp, intersticiais em Silício [Sankey (1983)], onde fizemos todas as modificações necessárias para fazer os cálculos com impurezas tipo 3d (Ti-Cr).

Antes de apresentarmos os cálculos, vamos discorrer um pouco sobre Metais de Transição em Silício, enfatizando os intersticiais. Os primeiros estudos sistemáticos de metais de transição em Silício foram realizados por Ludwig & Woodbury no começo da década de sessenta. Num artigo de revisão [Ludwig (1962)] eles apresentam resultados de medidas de EPR, acompanhados de interpretação via um modelo simples. A figura a seguir ilustra esses resultados.

ION CONFIGURATION	<u>INTERSTITIAL</u>						<u>SUBSTITUTIONAL</u>	
	V^{2+} $3d^3$	Cr^{+}, Mn^{2+} $3d^5$	Cr^{0}, Mn^{+} $3d^6$	Mn^{0}, Fe^{+} $3d^7$	Mn^{-}, Fe^{0} $3d^8$	Ni^{+} $3d^9$	Cr^{0}, Mn^{+} $3d^2$	Mn^{2-} $3d^5$
FILLING OF 3d ORBITALS	$\begin{Bmatrix} e \\ t_2 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} e \\ t_2 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} e \\ t_2 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} e \\ t_2 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} e \\ t_2 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} e \\ t_2 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} e \\ t_2 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} e \\ t_2 \end{Bmatrix}$
S	$3/2$	$5/2$	2	$3/2$	1	$1/2$	1	$5/2$
L'	0	0	1	1	0	-	0	0
J	$3/2$	$5/2$	1,2,3	$1/2, 3/2, 5/2$	1	$1/2$	1	$5/2$

fig 1

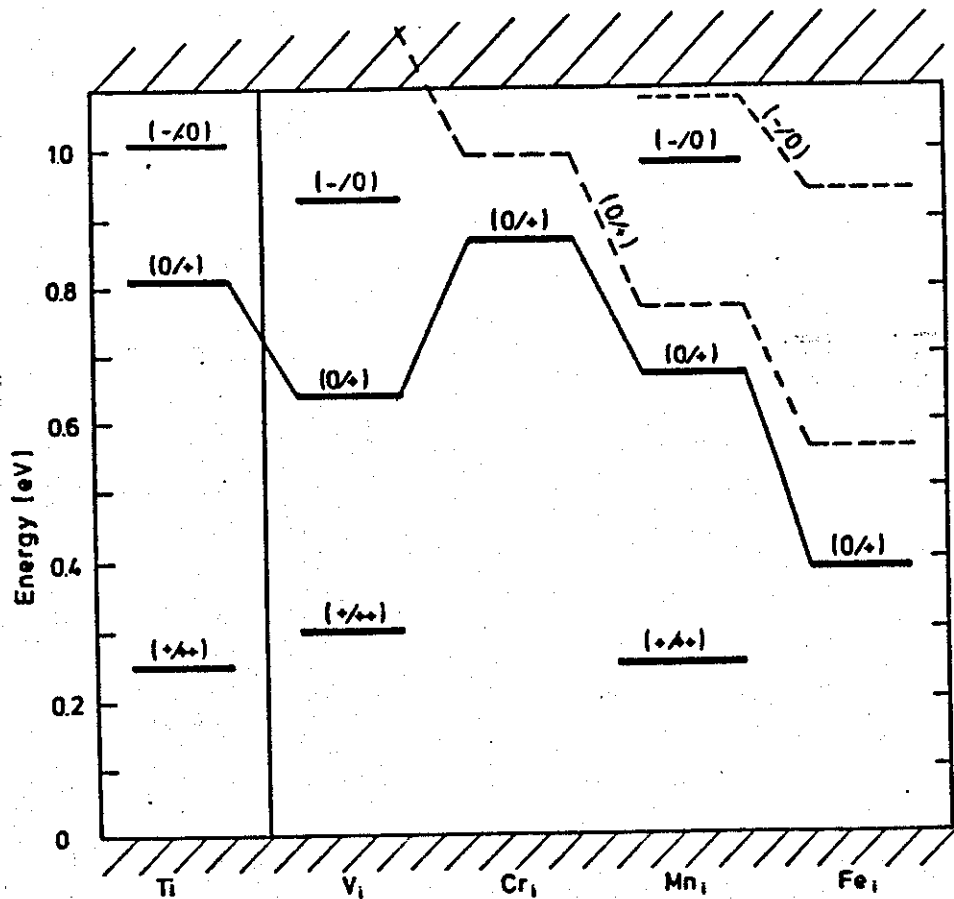
O grupo do Ferro (grupo 3d), que vai do Scândio ($3d^1 4s^2$ - Sc) ao Cobre ($3d^{10} 4s^1$ - Cu), será por nós analisado. Os resultados experimentais, para a posição dos níveis no gap, devem ser tratados com

muito cuidado. Isso advém de diversos problemas, tais como amostras mal definidas, contaminação durante o tratamento de difusão, etc.. Isso tudo implica em uma quantidade enorme de resultados que dificilmente podem ser atribuídos a defeitos específicos. Tudo isso será comentado no capítulo VII. Apresentamos a seguir uma tabela e uma figura, extraídas de [Weber(1983)], com os resultados mais confiáveis para níveis no gap. No capítulo VII vamos também discorrer sobre a relação entre nível e estado. Deixemos o problema de identificação de impurezas para ser analisado no capítulo VII e vamos ao modelo teórico e aos cálculos.

Table 3. Electron energy levels of interstitial 3d metals and metal-boron pairs in silicon. For each level, the electronic configurations are given according to the model of Ludwig and Woodbury [1] (Fig. 1). For Ti in silicon a microscopic identification is lacking (Sect. 4.1.1)

Metal	Acceptor level M_i^{-0}	Donor level $M_i^{0/+}$	Double donor level $M_i^{++/+}$	Pair donor level $(M_iB_i)^{0/+}$	Ref.
Ti	$E_c - 0.08$ eV ($3d^5/3d^4$)	$E_c - 0.28$ eV ($3d^4/3d^3$)	$E_c + 0.25$ eV ($3d^3/3d^2$)		[96, 97, 127]
V	$E_c - 0.16$ eV ($3d^6/3d^5$)	$E_c - 0.45$ eV ($3d^5/3d^4$)	$E_c + 0.30$ eV ($3d^4/3d^3$)		[36, 97, 128]
Cr		$E_c - 0.22$ eV ($3d^6/3d^5$)		$E_c + 0.28$ eV	[2, 97, 102, 129]
Mn	$E_c - 0.11$ eV ($3d^6/3d^7$)	$E_c - 0.42$ eV ($3d^7/3d^6$)	$E_c + 0.25$ eV ($3d^6/3d^5$)	$E_c - 0.55$ eV (?)	[97, 128]
Fe		$E_c + 0.385$ eV ($3d^8/3d^7$)		$E_c + 0.10$ eV	[6, 84, 85, 97, 130, 131]

fig 3



Inicialmente, vamos tratar da ligação do metal de transição intersticial com os átomos de Silício vizinhos. A configuração geral para os átomos livres é $[Ar]3d^m 4s^m$; Ludwig & Woodbury [Ludwig (1962)] assumem que um metal de transição intersticial em Silício não precisa dos elétrons 's' para estabelecer as ligações com os átomos da rede, logo tais elétrons 'caem' para o nível 3d, cuja ocupação se torna $3d^{m+m}$, e temos que considerar apenas os orbitais 'd' em tudo que se segue. Adotamos então um Hamiltoniano modelo, que numa base de orbitais localizados pode ser escrito em blocos:

$$H = \begin{pmatrix} | & H^0 & W & | \\ H = | & & & | \\ | & W^\dagger & H^2 & | \end{pmatrix} \quad (6.1)$$

onde H^0 é o Hamiltoniano do cristal de Silício sem impureza, que será tratado, como no capítulo V, através do modelo 'tight binding'; H^I é diagonal e seus elementos da diagonal são todos iguais a E_d , que é a energia do orbital 3d para um átomo livre do Metal de Transição em questão. Finalmente, W é uma matriz esparsa que acopla o intersticial à rede. Vemos na figura da próxima página as vizinhanças (até segundos vizinhos) para o intersticial.

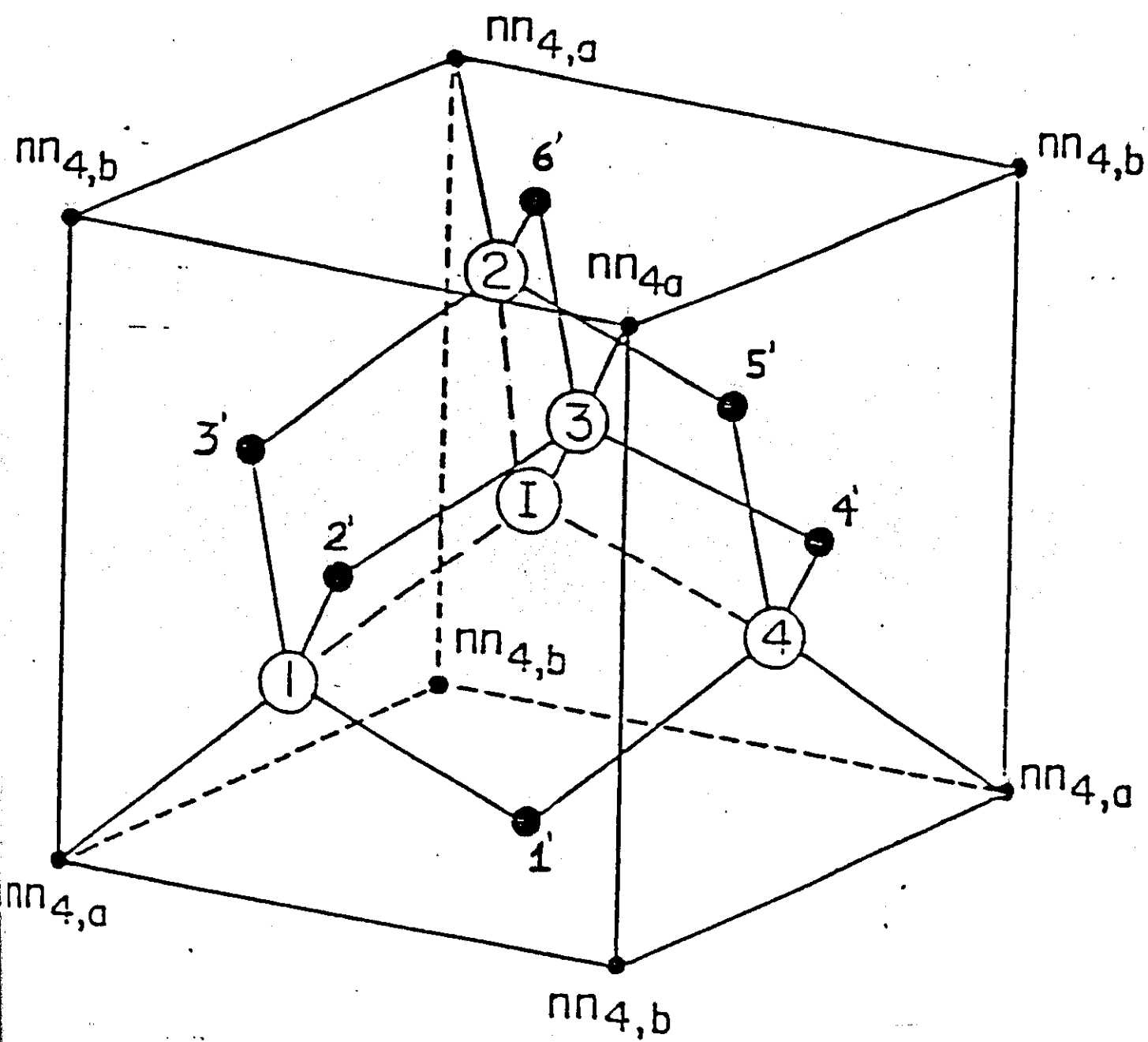


fig 4

Em W vamos considerar interações até segundos vizinhos, pois se ' d ' for o comprimento de ligação para o cristal perfeito, então a distância do intersticial até primeiros e segundos vizinhos é, respectivamente, ' d ' e ' $1.15d$ '. Como os segundos vizinhos estão muito próximos, eles têm que ser levados em consideração. A respeito da matriz W temos ainda que assumir algo muito importante: Seus elementos de matriz dependem apenas da distância e da orientação relativa dos orbitais envolvidos, não dependendo de qual seja o Metal de Transição em questão. Atribuímos isso à localização do defeito.

Vamos agora modificar a matriz H^I em (6.1), de forma a podermos calcular o estado ligado para vários Metais de Transição sem precisarmos repetir todos os cálculos a cada vez. Suponhamos que desejássemos calcular um auto-intersticial, então os elementos diagonais de H^I seriam dados por $Ed(Si)$, que é a energia do orbital 3d para um átomo livre de Silício. Se desejarmos agora fazer o cálculo para um Metal de Transição qualquer, então escrevemos os elementos diagonais de H^I como $Ed(I) = Ed(Si) + V_d$, onde V_d é o potencial necessário para que $Ed(I)$ seja a energia do orbital 3d em um átomo livre do Metal de Transição. A princípio, V_d pode ser calculado auto-consistentemente (como em [Sankey (1983)]), mas isso não será feito no presente cálculo. Assim sendo, H^I pode ser escrito como:

$$H^I = H_{ref}^I + V \quad (6.2)$$

onde $H_{ref}^I = Ed(Si) \times 1_{5 \times 5}$ e $V = V_d \times 1_{5 \times 5}$.

Em vista disso podemos escrever (6.1) na forma:

$$H = H_{ref} + V = \begin{bmatrix} H^0 & W \\ 0 & H^I \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & V \end{bmatrix} \quad (6.3)$$

Os níveis de energia são determinados pela equação de-
terminantal (cap. IV):

$$\det [1 - G_{ref}(E)V] = 0 \quad (6.4)$$

onde:

$$G_{ref}(E) = [E - H_{ref}]^{-1} \quad (6.5)$$

Vemos que $G_{ref}(E)$ contém toda a informação a cerca do cristal perfeito de Silício e das interações deste com qualquer impureza (visto que W não muda); assim sendo, só precisamos calcular $G_{ref}(E)$ uma vez, se quisermos calcular várias impurezas.

Em vista da simetria T_d do sítio onde se aloja o Metal de Transição, temos que o nível $Ed(I)$, que é cinco vezes degenerado, é separado em um triplete (simetria T_2) e um dubleto (simetria E). A equação (6.4) então, como na vacância, nos fornece:

$$[G(E)]_{t,t_1} = Vd \quad (6.6a)$$

$$[G(E)]_{e,e} = Vd \quad (6.6b)$$

Ou também:

$$\langle xy | (E - H_{rel})^{-1} | xy \rangle = V_d^{-1} \quad (6.7a)$$

$$\langle 3x^2 - r^2 | (E - H_{rel})^{-1} | 3x^2 - r^2 \rangle = V_d^{-1} \quad (6.7b)$$

onde $|xy\rangle$, $|zx\rangle$ e $|yz\rangle$ são orbitais com simetria 'T2'; 3 $|y^2 - z^2\rangle$ e $|3x^2 - r^2\rangle$ são orbitais com simetria 'E'.

Manipulando as equações (6.7a) e (6.7b) chegamos [Lannoo (1981)] a:

$$E - E_d(I) - \langle xy | W G^0(E) W | xy \rangle = 0 \quad (6.8a)$$

$$E - E_d(I) - \langle 3x^2 - r^2 | W G^0(E) W | 3x^2 - r^2 \rangle = 0 \quad (6.8b)$$

onde $G^0(E) = (E - H^0 - H_{rel}^I)^{-1}$ é a função de Green para o sistema desacoplado ($W = 0$). Como $G^0(E)$ será calculada numa base de orbitais atômicos centrados nos átomos de Silício, e como H_{rel}^I não tem elementos de matriz nessa base, então $G^0(E)$ pode ser visto simplesmente como:

$$G^0(E) = (E - H^0)^{-1} \quad (6.9)$$

Que é o mesmo que foi calculado para as vacâncias.

Nas equações (6.8a) e (6.8b) temos então que introduzir, entre W^+ e G^0 e entre G^0 e W , uma identidade do tipo:

$$1 = \sum_{\epsilon} |\epsilon\rangle \langle \epsilon| \quad (6.10)$$

onde $\{ |\epsilon\rangle \}$ representa uma base completa. A escolha mais imediata para os $|\epsilon\rangle$'s seria orbitais 's' e 'p' centrados nos átomos de Silício, fazendo a somatória percorrer todo o cristal. Como o intersticial só

interage até segundos vizinhos, a somatória pode ser truncada, percorrendo só dez átomos (quatro primeiros vizinhos e seis segundos vizinhos). No entanto, como vimos no capítulo III, a matriz H^0 (e consequentemente G^0) é calculada usando somas de Bloch feitas com orbitais de Lowdin, que têm a mesma simetria que os orbitais atômicos mas são ortogonais entre si; vimos também que eles são mais estendidos do que os orbitais atômicos. Temos então que a base $\{ | \epsilon \rangle \}$ deve ser constituída de orbitais de Lowdin, se quisermos manter coerência com os cálculos já feitos. Vamos então assumir que estamos trabalhando com orbitais de Lowdin, pois, como trabalhamos com um método semi-empírico não precisamos saber a sua forma explícita. Usando Teoria de Grupos montamos uma nova base que só contém funções que pertençam a uma das representações irredutíveis do grupo T_d . A seguir apresentamos uma lista dessas funções, por nós calculadas, agrupadas por representação e já normalizadas:

$$\begin{aligned}
 f_1^1 &= (1/2)[s_1 + s_2 + s_3 + s_4] \\
 f_2^1 &= (1/\sqrt{12})[x_1 - x_2 + x_3 - x_4 - y_1 - y_2 + y_3 + y_4 - z_1 + z_2 + z_3 - z_4] \\
 f_3^1 &= (1/\sqrt{6})[s_1' + s_2' + s_3' + s_4' + s_5' + s_6'] \\
 f_4^1 &= (1/\sqrt{6})[x_1' - x_5' - y_3' + y_4' - z_1' + z_6'] \\
 \\
 \Gamma_3 \left\{ \begin{aligned} f_{11}^3 &= (1/2\sqrt{6})[2(x_1 - x_2 + x_3 - x_4) + y_1 + y_2 - y_3 - y_4 + z_1 - z_2 - z_3 + z_4] \\ f_{12}^3 &= (1/2\sqrt{2})[z_1 - z_2 - z_3 + z_4 - y_1 - y_2 + y_3 + y_4] \\ f_{21}^3 &= (1/2\sqrt{3})[2(x_1' - x_5') + y_3' - y_4' + z_1' - z_6'] \\ f_{22}^3 &= (1/2)[-y_3' + y_4' + z_1' - z_6'] \\ f_{31}^3 &= (1/2\sqrt{3})[s_1' - 2s_2' + s_3' + s_4' - 2s_5' + s_6'] \\ f_{32}^3 &= (1/2)[s_1' + s_6' - s_3' - s_4'] \end{aligned} \right.
 \end{aligned}$$

$$\begin{cases} f_{11}^u = (1/2)[s_1 - s_2 + s_3 - s_4] \\ f_{12}^u = (1/2)[-s_1 - s_2 + s_3 + s_4] \\ f_{13}^u = (1/2)[-s_1 + s_2 + s_3 - s_4] \end{cases}$$

$$\begin{cases} f_{21}^u = (1/2)[x_1 + x_2 + x_3 + x_4] \\ f_{22}^u = (1/2)[y_1 + y_2 + y_3 + y_4] \\ f_{23}^u = (1/2)[z_1 + z_2 + z_3 + z_4] \end{cases}$$

$$\begin{cases} f_{31}^u = (1/2\sqrt{2})[y_1 - y_2 - y_3 + y_4 + z_1 + z_2 - z_3 - z_4] \\ f_{32}^u = (1/2\sqrt{2})[x_1 - x_2 - x_3 + x_4 - z_1 + z_2 - z_3 + z_4] \\ f_{33}^u = (1/2\sqrt{2})[x_1 + x_2 - x_3 - x_4 - y_1 + y_2 - y_3 + y_4] \end{cases}$$

$$T_4 \begin{cases} f_{41}^u = (1/\sqrt{2})[s_1' - s_5'] & | \\ f_{42}^u = (1/\sqrt{2})[s_4' - s_3'] & | \\ f_{43}^u = (1/\sqrt{2})[s_6' - s_1'] & | \end{cases} \quad \begin{cases} f_{51}^u = (1/\sqrt{2})[x_1' + x_5'] \\ f_{52}^u = (1/\sqrt{2})[y_3' + y_4'] \\ f_{53}^u = (1/\sqrt{2})[z_1' + z_6'] \end{cases}$$

$$\begin{cases} f_{61}^u = (1/2)[x_1' + x_3' + x_4' + x_6'] \\ f_{62}^u = (1/2)[y_1' + y_2' + y_5' + y_6'] \\ f_{63}^u = (1/2)[z_2' + z_3' + z_4' + z_5'] \end{cases}$$

$$\begin{cases} f_{71}^u = (1/2)[-z_3' + z_4' - y_1' + y_6'] \\ f_{72}^u = (1/2)[z_2' - z_5' - x_1' + x_6'] \\ f_{73}^u = (1/2)[-x_3' + x_4' + y_2' - y_5'] \end{cases}$$

$$\begin{cases} f_{11}^s = (1/2\sqrt{2})[y_1 - y_2 - y_3 + y_4 - z_1 - z_2 + z_3 + z_4] \\ f_{12}^s = (1/2\sqrt{2})[-x_1 + x_2 + x_3 - x_4 - z_1 + z_2 - z_3 + z_4] \\ f_{13}^s = (1/2\sqrt{2})[x_1 + x_2 - x_3 - x_4 + y_1 - y_2 + y_3 - y_4] \end{cases}$$

$$\begin{cases} f_{21}^s = (1/2)[-x_1' + x_3' + x_4' - x_6'] \\ f_{22}^s = (1/2)[y_1' - y_2' - y_5' + y_6'] \\ f_{23}^s = (1/2)[z_2' - z_3' - z_4' + z_5'] \end{cases}$$

$$\begin{cases} f_{31}^s = (1/2)[z_3' - z_4' - y_1' + y_6'] \\ f_{32}^s = (1/2)[x_1' - x_6' + z_2' - z_5'] \\ f_{33}^s = (1/2)[-x_3' + x_4' - y_2' + y_5'] \end{cases}$$

T₅

onde ' indica orbitais de segundos vizinhos; a numeração dos orbitais segue a figura quatro.

Temos então a somatória, vinda das equações (6.8):

$$\sum_{lmn} \sum_{pq\kappa} \langle \xi | W | f_{lm}^m \rangle \langle f_{lm}^m | G | f_{pq}^n \rangle \langle f_{pq}^n | W | \xi \rangle \quad (6.11)$$

$$\xi = xy \text{ ou } 3x^2 - r^2$$

Mas, como G° tem a simetria do grupo T_d , só teremos elementos de matriz de G° entre funções de mesma simetria; sendo que o resultado independe da simetria:

$$\langle f_{lm}^m | G | f_{pq}^n \rangle = G_m^\circ \delta_{mn} \delta_{mq} \quad (6.12)$$

Substituindo em (6.11) obtemos:

$$\sum_{lmn} \sum_{pq\kappa} \langle \xi | W | f_{lm}^m \rangle G_m^\circ \delta_{mn} \delta_{mq} \langle f_{pq}^n | W | \xi \rangle \quad (6.13)$$

ou ainda:

$$\sum_{lmnp} \langle \xi | W | f_{lm}^m \rangle G_m^\circ \langle f_{pm}^m | W | \xi \rangle \quad (6.14)$$

ou melhor:

$$\sum_m G_m^\circ \sum_{lmp} \langle \xi | W | f_{lm}^m \rangle \langle f_{pm}^m | W | \xi \rangle \quad (6.15)$$

Os elementos de matriz de W serão tratados pela aproximação de dois centros. As fórmulas para $\xi = xy$ são:

$$\begin{aligned}
E_{s,xy} &= \sqrt{3} \, l m (sd\sigma) \\
E_{x,xy} &= \sqrt{3} \, l^2 m (pd\sigma) + m(1 - 2l^2) (pd\pi) \\
E_{y,xy} &= \sqrt{3} \, l m^2 (pd\sigma) + l(1 - 2m^2) (pd\pi) \\
E_{z,xy} &= \sqrt{3} \, l m n (pd\sigma) - 2l m n (pd\pi)
\end{aligned} \tag{6.16}$$

sendo 'l', 'm' e 'n' os cossenos diretores da posição do orbital $|xy\rangle$, considerando como origem o outro átomo (primeiro ou segundo vizinho).

Temos então as seguintes interações:

$$\begin{aligned}
-\langle s_1 | W | xy \rangle &= \langle s_1 | W | xy \rangle = \langle s_3 | W | xy \rangle = -\langle s_4 | W | xy \rangle = (\sqrt{3}/3) (sd\sigma)_1 = \alpha \\
\langle x_1 | W | xy \rangle &= \langle x_2 | W | xy \rangle = \langle y_3 | W | xy \rangle = \langle y_4 | W | xy \rangle = (1/3) (pd\sigma)_1 + (1/3\sqrt{3}) (pd\pi)_1 = \beta \\
\langle x_3 | W | xy \rangle &= \langle x_4 | W | xy \rangle = \langle y_1 | W | xy \rangle = \langle y_2 | W | xy \rangle = -\beta \\
\langle z_1 | W | xy \rangle &= \langle z_2 | W | xy \rangle = \langle z_3 | W | xy \rangle = \langle z_4 | W | xy \rangle = -(1/3) (pd\sigma)_1 + (2/3\sqrt{3}) (pd\pi)_1 = \gamma \\
\langle x'_1 | W | xy \rangle &= \langle y'_3 | W | xy \rangle = \langle y'_4 | W | xy \rangle = \langle x'_5 | W | xy \rangle = 0 \\
-\langle y'_2 | W | xy \rangle &= \langle x'_3 | W | xy \rangle = -\langle x'_4 | W | xy \rangle = \langle y'_5 | W | xy \rangle = (pd\pi)_2 = \Delta \\
\langle s'_1 | W | xy \rangle &= 0 \quad \forall i \\
\langle z'_1 | W | xy \rangle &= 0 \quad \forall i
\end{aligned} \tag{6.17}$$

Em vista disso, vemos que $|xy\rangle$ interage apenas com as seguintes funções:

$$\begin{aligned}
\langle f_{13}^4 | W | xy \rangle &= 2\alpha \\
\langle f_{23}^4 | W | xy \rangle &= 2\gamma \\
\langle f_{33}^4 | W | xy \rangle &= (4/\sqrt{2})\beta \\
\langle f_{73}^4 | W | xy \rangle &= -2\Delta
\end{aligned} \tag{6.18}$$

Substituindo por xy na fórmula (6.15), obtemos:

$$G_4^0 \sum_{lp} \langle xy | W | f_{ls}^4 \rangle \langle f_{ps}^4 | W | xy \rangle \quad (6.19)$$

Da Mecânica Quântica temos que:

$$\langle \psi | A | \psi \rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle^* \quad (6.20)$$

desde que A seja hermitiano. Como W é hermiteano e $\langle f_{lm}^m | W | xy \rangle$ é real, temos:

$$\langle xy | W | f_{lm}^m \rangle = \langle f_{lm}^m | W | xy \rangle \quad (6.21)$$

Logo, a expressão (6.19) fica:

$$G_4^0 \sum_{lp} \langle f_{ls}^4 | W | xy \rangle \langle f_{ps}^4 | W | xy \rangle \quad (6.22)$$

sendo que 'l' e 'p' assumem os valores 1, 2, 3 e 7.

Escolhemos, para fazer o cálculo de G_4^0 , qualquer das funções da representação T_4 . Por questões de simplicidade escolhemos:

$$|f_{41}^4\rangle = (1/\sqrt{2})(|s_2^1\rangle - |s_5^1\rangle) \quad (6.23)$$

e obtemos:

$$G_4^0 = [\langle s_2^1 | G | s_2^1 \rangle - \text{Re}(\langle s_2^1 | G | s_5^1 \rangle)] \quad (6.24)$$

O primeiro elemento de matriz é igual aos que foram calculados para as vacâncias, o segundo, no entanto, é diferente, pois se trata de orbitais em átomos diferentes (segundos vizinhos 2 e 5, vide

figura 4). Vamos portanto detalhar um pouco os cálculos.

Seja então a fórmula (5.19):

$$G_{\alpha\beta}(E) = P \int \frac{\langle \alpha | H | \beta \rangle dE'}{E - E'} - i\pi A_{\alpha\beta}(E) \quad (6.25)$$

onde temos:

$$A_{\alpha\beta}(E) = \sum_{n\vec{k}} \langle \alpha | n\vec{k} \rangle \delta(E - E_{n\vec{k}}) \langle n\vec{k} | \beta \rangle \quad (6.26)$$

Nos nossos cálculos $|n\vec{k}\rangle$ é dado por:

$$|n\vec{k}\rangle = \sum_{\alpha,b} C_{\alpha,b}^n(\vec{k}) |\alpha b\vec{k}\rangle \quad (6.27)$$

Sendo:

$n \rightarrow$ (bandas)

$\vec{k} \rightarrow$ primeira Zona de Brillouin

$b \rightarrow$ ânion(a), cátion(c)

$\alpha \rightarrow s, x, y, z$

(6.28)

E:

$$|\alpha b\vec{k}\rangle = N^{-1/2} \sum_i \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}_i + i\vec{k} \cdot \vec{v}_b) |\alpha b\vec{R}_i\rangle \quad (6.29)$$

onde:

$|\alpha b \vec{k}\rangle \rightarrow$ Soma de Bloch

$|\alpha b \vec{R}_i\rangle \rightarrow$ orbital de Lowdin

$$v_b = \phi_{bc}(1/4, 1/4, 1/4)A \quad (6.30)$$

sendo A o parâmetro de rede do Silício (5.43 Å).

Temos então:

$$A_{s'_2 s'_3}(E) = \sum_{m, \vec{K}} \langle s'_2 | m \vec{k} \rangle \delta(E - E_{m\vec{K}}^0) \langle n \vec{k} | s'_3 \rangle \quad (6.31)$$

Utilizando (6.27) e (6.29) obtemos:

$$\langle s'_2 | m \vec{k} \rangle = \langle s a \vec{R}_2 | m \vec{k} \rangle = C_{s,a}^m(\vec{k}) N^{-1/2} \exp(i \vec{k} \cdot \vec{R}_2) \quad (6.32a)$$

$$\langle n \vec{k} | s'_3 \rangle = \langle n \vec{k} | s a \vec{R}_3 \rangle = C_{s,a}^{m*}(\vec{k}) N^{-1/2} \exp(-i \vec{k} \cdot \vec{R}_3) \quad (6.32b)$$

Portanto a fórmula (6.31) fica:

$$A_{s'_2 s'_3}(E) = N^{-1} \sum_{m, \vec{K}} |C_{s,a}^m(\vec{k})|^2 \exp[i \vec{k} \cdot (\vec{R}_2 - \vec{R}_3)] \delta(E - E_{m\vec{K}}^0) \quad (6.33)$$

Consistentemente com o sistema de coordenadas usado para fazer os cálculos de 'tight binding' e os cálculos de teoria de grupo, temos (vide figura 4):

$$\vec{R}_2 = (0, 1/2, 1/2)A \quad (6.34a)$$

$$\vec{R}_3 = (-1, 1/2, 1/2)A \quad (6.34b)$$

Logo, a fórmula (6.33) fica:

$$A_{s'_2 s'_3}(E) = N^{-1} \sum_{m, \vec{k}} |C_{s_2 s_3}^m(\vec{k})|^2 \exp(i k_x A) \delta(E - E_{m, \vec{k}}^0) \quad (6.35)$$

A essa expressão é que aplicamos o método numérico de Lehman e Taut, descrito no apêndice.

A diferença principal que temos entre o cálculo feito para as vacâncias e o cálculo atual é que no capítulo V os elementos de matriz do operador densidade espectral eram reais, enquanto na fórmula (6.35) vemos que estamos lidando com elementos de matriz que assumem valores complexos. Escrevemos então:

$$A_{s'_2 s'_3}(E) = \text{Re}(A_{s'_2 s'_3}(E)) + i \text{Im}(A_{s'_2 s'_3}(E)) \quad (6.36)$$

Substituindo (6.36) na fórmula (6.25):

$$G_{s'_2 s'_3}^0(E) = P \int \frac{\text{Re}(\langle S'_2 | A | S'_3 \rangle)}{E - E'} dE + \pi \text{Im}(A_{s'_2 s'_3}(E)) + i P \int \frac{\text{Im}(\langle S'_2 | A | S'_3 \rangle)}{E - E'} dE - \pi \text{Re}(A_{s'_2 s'_3}(E)) \quad (6.37)$$

No entanto, na fórmula (6.24) vimos que só precisamos da parte real do elemento de matriz de $G_{s'_2 s'_3}^0$, logo:

$$\text{Re}(G_{s'_2 s'_3}^0(E)) = P \int \frac{\text{Re}(\langle S'_2 | A | S'_3 \rangle)}{E - E'} dE + \pi \text{Im}(A_{s'_2 s'_3}(E)) \quad (6.38)$$

Como as fórmulas (6.8) vão ser analisadas no gap, onde $A_{s'_2 s'_3}(E)$ é zero, podemos escrever:

$$E - E_d(I) = [G_{s'_2 s'_3}^0(E) - P \int \frac{\text{Re}(\langle S'_2 | A | S'_3 \rangle)}{E - E'} dE] \sum_{\lambda p} \langle f_{\lambda 3}^4 | W | x y \rangle \langle f_{p 3}^4 | W | x y \rangle \quad (6.39)$$

Repetindo os cálculos para $|yz\rangle$ e $|zx\rangle$ obtemos a mesma equação, pois as únicas interações desses orbitais são dadas por:

$$\begin{aligned} \langle f_{11}^4 | W | zx \rangle &= \langle f_{11}^4 | W | yz \rangle = 2\alpha \\ \langle f_{21}^4 | W | zx \rangle &= \langle f_{21}^4 | W | yz \rangle = 2\gamma \\ \langle f_{31}^4 | W | zx \rangle &= \langle f_{31}^4 | W | yz \rangle = (4/\sqrt{2})\beta \\ \langle f_{32}^4 | W | zx \rangle &= \langle f_{31}^4 | W | yz \rangle = -2\Delta \end{aligned} \quad (6.40)$$

onde α, β, γ e Δ são os mesmos dos cálculos para $|xy\rangle$. Em vista disso obtivemos um tripleto, como era esperado.

Também obtemos que os valores para os orbitais $|3x^2-r^2\rangle$ e $|\sqrt{3}(y^2-z^2)\rangle$ são iguais, fornecendo um dubleto, pois só interagem com funções de T_3 , dando os mesmos valores:

$$\begin{aligned} \langle f_{12}^3 | W | y^2-z^2 \rangle &= \langle f_{12}^3 | W | 3x^2-r^2 \rangle = -(4/\sqrt{2})\alpha \\ \langle f_{22}^3 | W | y^2-z^2 \rangle &= \langle f_{21}^3 | W | 3x^2-r^2 \rangle = -2\beta \\ \langle f_{32}^3 | W | y^2-z^2 \rangle &= \langle f_{31}^3 | W | 3x^2-r^2 \rangle = -2\gamma \end{aligned} \quad (6.41)$$

Sendo que, nesse caso:

$$\alpha = \frac{(\text{pd}\pi)_1}{\sqrt{3}} \quad \beta = (\sqrt{3}/2)(\text{pd}\pi)_2 \quad \gamma = (\sqrt{3}/2)(\text{sd}\sigma)_2 \quad (6.42)$$

Escolhemos para calcular o elemento de matriz G_3^0 a função

$|f_{32}^3\rangle = (1/2)(s_1' + s_6' - s_3' - s_4')$, obtendo:

$$\langle f_{32}^3 | G_3^0 | f_{32}^3 \rangle = G_{s_3's_3}^0 - (1/2)\text{Re}(G_{s_1's_6}^0 - G_{s_1's_3}^0 - G_{s_6's_4}^0 - G_{s_3's_4}^0 - G_{s_1's_4}^0 + G_{s_6's_4}^0) \quad (6.43)$$

Sendo que:

$$A_{s'_1 s'_1}(E) = N^{-1} \sum_{m, \vec{k}} |C_{s'_1}^m(\vec{k})|^2 \exp[i\vec{k} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)] \delta(E - E_{m\vec{k}}^0) \quad (6.44)$$

As diferenças que temos em (6.43) são:

$$\begin{aligned} \vec{R}_1 - \vec{R}_6 &= (0, 0, -1)A \\ \vec{R}_1 - \vec{R}_3 &= (0, 1/2, -1/2)A \\ \vec{R}_4 - \vec{R}_1 &= (0, 1/2, 1/2)A \\ \vec{R}_6 - \vec{R}_3 &= (0, 1/2, 1/2)A \\ \vec{R}_4 - \vec{R}_6 &= (0, 1/2, -1/2)A \\ \vec{R}_3 - \vec{R}_4 &= (0, -1, 0)A \end{aligned} \quad (6.45)$$

Em vista de (6.45) temos:

$$\begin{aligned} A_{s'_1 s'_3}(E) &= A_{s'_4 s'_6}(E) \longrightarrow G_{s'_1 s'_3}(E) = G_{s'_4 s'_6}(E) \\ A_{s'_4 s'_1}(E) &= A_{s'_6 s'_3}(E) \longrightarrow G_{s'_4 s'_1}(E) = G_{s'_6 s'_3}(E) \end{aligned} \quad (6.46)$$

Isso simplifica a equação (6.43) para:

$$\langle f_{32}^3 | W | f_{32}^3 \rangle = G_{s'_1 s'_1} + \text{Re}(G_{s'_1 s'_3} + G_{s'_4 s'_1}) - (1/2)\text{Re}(G_{s'_1 s'_6} + G_{s'_3 s'_4}) \quad (6.47)$$

Finalmente, temos para a equação (6.8b):

$$E - E_d(I) - \langle f_{32}^3 | G | f_{32}^3 \rangle \sum_{lp} \langle f_{12}^3 | W | 3x^2 - r^2 \rangle \langle f_{p2}^3 | W | 3x^2 - r^2 \rangle = 0 \quad (6.48)$$

Sendo que, para resolvê-la usamos as equações 6.47, 6.38

Com isso temos as duas equações para o cálculo da posição do tripleto (6.39) e do dubleto (6.48).

Temos ainda parâmetros a serem determinados; no caso da equação 6.39, por exemplo, trata-se de α , β , γ e Δ , que estão relacionados com as interações do intersticial com os vizinhos (equações 6.17). Uma vez determinados esses parâmetros (que independem de qual Metal de Transição estamos tratando) podemos resolver uma equação para cada Metal de Transição, bastando modificar o valor de $E_d(I)$, de acordo com o Metal de Transição.

POSSIBILIDADES DE CONTINUAÇÃO DOS CÁLCULOS

Temos ainda que calcular os parâmetros das equações que fornecem o tripleto e o dubleto; no caso do tripleto, por exemplo, temos quatro parâmetros, que estão associados com as interações do Metal de Transição com os átomos vizinhos. Teríamos, a princípio, algumas possibilidades de cálculo, que chegaram a ser cogitadas, no entanto todas, menos uma, se mostram inadequadas. A primeira delas seria usar as fórmulas semi-empíricas de Harrison [Harrison (1982)] para o cálculo das interações, no entanto tais fórmulas são fornecidas para interações envolvendo orbitais 'd' dos metais de transição, não sendo fornecidas as fórmulas para o Silício, por nós desejadas. A segunda alternativa seria a fitagem dos parâmetros com dados fornecidos por medidas de 'DLTS'; no caso do tripleto chegamos a um sistema de quatro equações a quatro incógnitas que é incompatível, fazendo com que essa alternativa se torne sem sentido. Resta-nos a última alternativa, que consiste em fazer um 'tight binding' que envolva os orbitais 'd' do Silício; os parâmetros procurados seriam fornecidos já de saída. A grande vantagem dessa alternativa é que todos os parâmetros usados na teoria seriam mais coerentes entre si, pois teriam sido calculados todos juntos; além do mais, essa parece ser a única maneira de se fazer os cálculos. Tal caminho, no contexto da tese, tem um caráter de sugestão, no sentido de que pretende-se fazer tais cálculos posteriormente. A sua não apresentação aqui está relacionada justamente com a extensão excessiva de tempo (e espaço) que tais cálculos demandariam, uma vez que não estamos encontrando na literatura uma fitagem de parâmetros 'tight binding' usando orbitais 'd'. No entanto, para mostrar que tais cálculos são factíveis, e que dão bons resultados, remetemos

a [Pantelides (1986), pag 41] onde são citados cálculos não publicados cujos resultados são considerados 'altamente' satisfatórios.

CAP VII - IDENTIFICAÇÃO DE IMPUREZAS. CONCLUSÕES.

Neste capítulo final temos dois objetivos:

I- Apresentar algumas considerações relativas às dificuldades associadas com a identificação das impurezas que dão origem a um determinado estado no gap.

II- Discutir a diferença entre nível e estado e apresentar as conclusões.

IDENTIFICAÇÃO DE IMPUREZAS.

Se fôssemos estabelecer uma metodologia para trabalharmos na área de defeitos, não há dúvida de que a identificação 'segura' de qual impureza (ou defeito intrínseco) deu origem a um determinado estado no gap seria um fator importantíssimo nessa metodologia. Ou seja, deveríamos garantir uma forma de relacionar, em cada caso, o defeito com o estado medido. Para que esse assunto fique mais claro, e para que se sintam as dificuldades envolvidas, vamos olhar de que maneira o problema da identificação foi tratado até hoje, dando alguns exemplos ilustrativos.

No começo dos anos sessenta, a identificação era completamente ignorada. Feita uma difusão em um cristal, admitia-se que todos os níveis observados eram provenientes da impureza que tinha sido intencionalmente difundida no cristal, assumindo-se que a sua posição na rede era substitucional. Pode-se adiantar duas 'explicações' para esse procedimento: em primeiro lugar o interesse principal na época eram os defeitos causados por irradiação, devido ao programa espacial norte-americano, portanto as pesquisas da época estavam voltadas prin-

principalmente para defeitos intrínsecos em Silício e Germânio. Em segundo lugar podemos apontar as dificuldades técnicas enfrentadas pelos pesquisadores da época, dificuldades essas que foram citadas no capítulo dois.

No começo dos anos setenta, uma série de experiências conduzidas por Sah e colaboradores mostrou que a posição adotada quanto a identificação de impurezas, além de pouco defensável em termos científicos, estava completamente errada. Nas suas experiências as amostras eram preparadas da mesma maneira que para uma experiência comum, ou seja, a amostra de cristal era aquecida a uma temperatura de 1400 K para a difusão da impureza, no entanto não se usava nenhuma impureza. Se a suposição que era comumente adotada fosse correta, então não se deveria achar nada ao se tentar medir níveis profundos no gap. Feitas as medidas obteve-se uma concentração de impurezas com a mesma ordem de grandeza dos experimentos tradicionais, ou seja, $10^{13} - 10^{14}$ por centímetro cúbico. Isso, sem sombra de dúvidas, estabelece a identificação como o problema central das experiências da época.

Vamos agora traçar a trajetória da identificação de um centro profundo, do começo dos anos sessenta até hoje. Quando o primeiro espectro de luminescência do Silício foi apresentado, em 1965, uma linha situada em 0.97 eV (mais tarde conhecida como linha G) foi atribuída a um complexo vacância-oxigênio (conhecido como centro A), com base na coincidência aproximada dos seus níveis de energia. No entanto, feitas as medidas de concentração de oxigênio, deixou-se de lado essa idéia, em favor da divacância; a base que se tinha para isso era a não dependência com a concentração ou tipo de impureza, e a simetria obtida de medidas de 'stress' uniaxial [Spry (1968)]. Já nos anos setenta [Noonan (1976)] mostrou-se que a suposição das divacân-

cia era errada, pois as experiências mostraram que a linha G só aparecia após cozimento a temperatura ambiente, portanto não poderia ser um produto primário da irradiação. Voltando para 1965 temos um espectro de EPR, de Watkins [Watkins (1965)], chamado de G11 e que permaneceu não identificado por muito tempo. Em 1974 [Brower (1974)], com base em experimentos de EPR em Silício dopado com C, Brower propôs um modelo específico para o espectro G11; tal modelo envolvia um par de átomos de carbono. No mesmo paper onde a idéia das divacâncias foi descartada [Noonan (1976)], propôs-se que a linha G (luminescência) e o espectro G11 provinham do mesmo centro, tendo como evidência o comportamento dos dois sinais durante cozimento. Tal paper trouxe como sugestão adicional que uma linha de absorção, que fora observada no começo da década de sessenta (e que permanecera não identificada), era na verdade proveniente do mesmo centro que a linha G e o espectro G11.

Uma análise detalhada da progressão histórica apresentada acima é capaz de mostrar um aspecto interessante da evolução das técnicas de identificação: a correlação cruzada de dados. A partir de meados da década de setenta, dados provenientes de técnicas experimentais diferentes passaram a ser confrontados, e novas técnicas, tais como ODMR (capítulo dois), foram desenvolvidas basicamente para facilitar essa confrontação, à qual da-se o nome, em inglês, de 'cross-correlation of data'. Os calcogêneos em Silício são um dos melhores exemplos de bons resultados obtidos através da correlação cruzada de dados provenientes de diversas técnicas, dando origem à identificação segura de várias impurezas. Podemos associar essa 'revolução' nas técnicas de identificação com a quebra do isolamento dos diferentes pesquisadores do assunto. Houve a formação de uma comunidade científica integrada, para o assunto de defeitos profundos, a partir de encontros

a nível mundial que passaram a ser efetuados desde 1977. Nas palavras de Pantelides [Pantelides (1986)] :

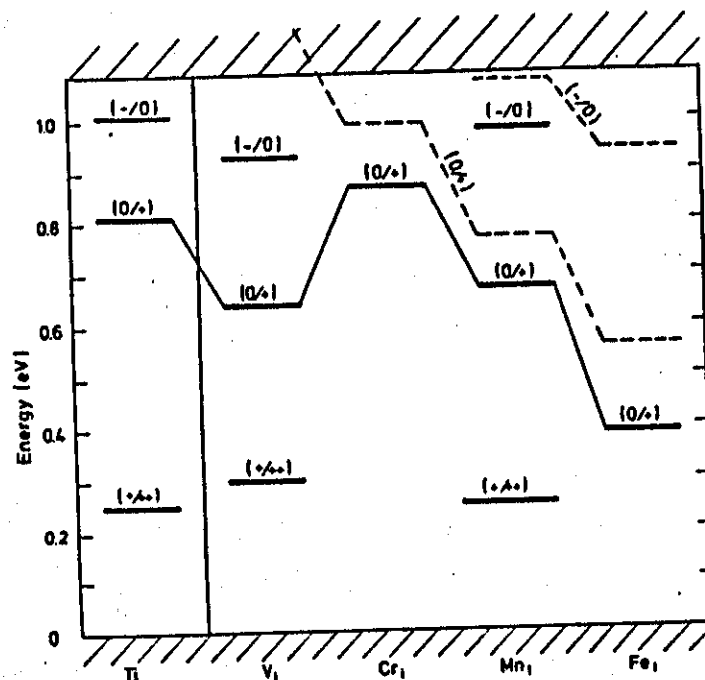
'The main theme was the determination to go after the total picture by sharing techniques and samples.'

A despeito de toda a evolução introduzida pela correlação cruzada de dados, a identificação segura ainda é o principal problema para os pesquisadores do assunto.

DIFERENÇA NÍVEL-ESTADO

Quando, no capítulo VI, analisamos a possibilidade de fazer uma fitagem das interações, os dados experimentais que iríamos usar eram medidas de DLTS que forneciam a posição dos níveis no gap. No entanto, como descrevemos naquele capítulo, nossos cálculos resultavam em equações que nos forneciam os estados no gap, ou seja, autoenergias do Hamiltoniano. A impossibilidade de seguir por esse caminho era principalmente matemática, pois chegamos a um sistema de equações incompatíveis. Porém, ao longo dos estudos realizados para relacionar os dados experimentais (níveis) com os cálculos teóricos (estados), percebemos que essa relação, quando possível, requer várias considerações e algumas aproximações, as quais precisavam ser justificadas. Para motivar a discussão, vamos inicialmente reproduzir uma figura do capítulo VI, onde são apresentados os resultados de medidas de DLTS para Metais de Transição Intersticiais em Silício [Weber (1983)]:

fig 1



Os dados que são apresentados são medidas de níveis, que podem ser assim definidas [Watkins (1982)]:

'A posição do nível doador simples, denotado por $(0/+)$, com relação ao fundo da banda de condução, é definida como a diferença em energia total, entre o estado fundamental (relaxado) do defeito neutro e o estado relaxado no qual um único elétron foi promovido para o fundo da banda de condução. Essa diferença de energia é denotada $E(0/+)$. A posição do nível aceitador simples, denotada $(-/0)$, relativa ao topo da banda de condução é definida de maneira similar, com a diferença de que aqui se fala em excitação de um buraco para a banda de valência, ao invés de excitação de um elétron para a banda de condução. Essa diferença de energia é denotada $H(-/0)$.'

Vamos então supor um caso concreto, verificando as duas transições $(0/+)$ e $(-/0)$ no caso do manganês intersticial em silício, usando a figura abaixo [Watkins (1982)], proveniente de cálculos de 'cluster':

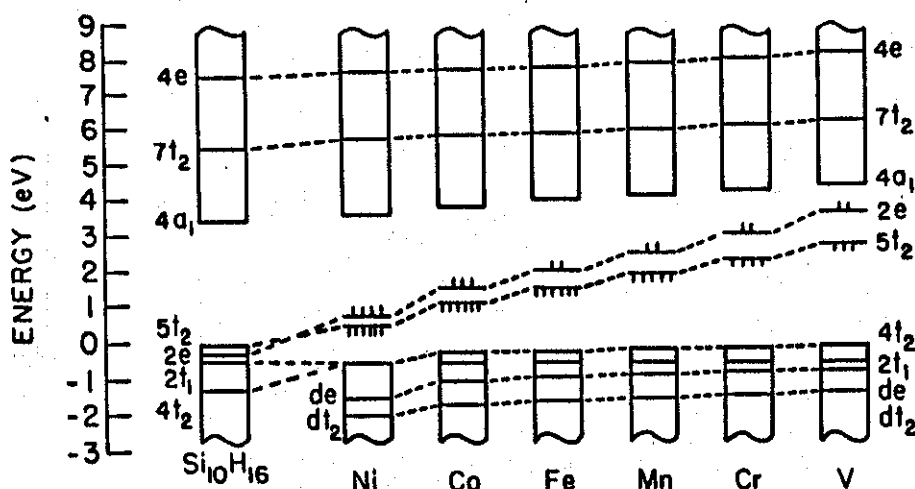


fig 2

Temos que, para esse cálculo de 'cluster', $E(0/+)$ é a diferença de energia entre as configurações $\dots(5t_1)^5(2e)^2(4a_1)^0$ e $\dots(5t_2)^4(2e)^3(4a_1)^1$, sendo que ambas estão 'eletronicamente relaxadas', mas está se desconsiderando efeitos de muitos elétrons e relaxação da rede. Da mesma forma $H(-/0)$ é a diferença de energia entre as configurações $\dots(2t_1)^6(5t_2)^5(2e)^2$ e $\dots(2t_1)^5(5t_2)^6(2e)^1$.

Vemos no caso acima, que tanto o elétron como o buraco provem do mesmo estado de partícula única, qual seja $(5t_1)$, no entanto, como se sabe, $E(0/+)$ e $H(-/0)$ não coincidem, ou seja, as duas energias somadas não perfazem o gap do semiconductor, como era de se esperar. É justamente a relaxação eletrônica que faz com que haja diferença na posição dos dois níveis. Uma maneira de estimar essa diferença de energia é usar o método do estado de transição, proposto por Slater [Slater (1974)], sobre o qual não vamos entrar em detalhes, apenas vamos salientar que ele é aplicado a um cálculo de energia total, em acordo com a definição de nível. De acordo com Watkins [Watkins (1982)], efeitos de relaxação Jahn-Teller contribuem muito pouco para o resultado final, podendo ser desprezados, no entanto, efeitos de muitos elétrons, se forem levados em consideração, são suficientes para melhorar sensivelmente os resultados.

Em vista dessas observações, consideramos que a continuidade de nossos cálculos do capítulo VI, mantendo-se dentro do proposto e não entrando em complicações que viriam a desvirtuar a proposta inicial de simplicidade, pode fornecer uma visão das tendências de deslocamento dos estados dentro do gap (conforme nos deslocamos dentro do grupo do ferro), não pretendendo qualquer comparação com resultados experimentais, visto que não nos propusemos a fazer um cálculo de energia total. Dada a complexidade do assunto e o contexto no qual se

insere o presente trabalho, consideramos como altamente satisfatória a apresentação correta dessas tendências.

CONCLUSÕES.

Consideramos que os resultados obtidos, para as vacâncias, foram bastante satisfatórios, mostrando que o método tight binding, além de fornecer uma visão qualitativa muito boa (como vimos no capítulo I), pode também fornecer resultados quantitativos razoáveis. Se a essas duas características aliarmos a rapidez computacional do método, teremos uma ferramenta muito útil para a análise de tendências, ou seja, a busca de comportamentos regulares ao nos deslocarmos por um determinado grupo da tabela periódica, permitindo a associação dos resultados obtidos com grandezas como ionicidade, eletronegatividade etc.. Quanto ao capítulo sobre Metais de Transição, a obtenção de um dubleto e um tripleto mostra que os cálculos estão corretos até aonde foram feitos, creditando-se isso principalmente ao emprego de teoria de grupos.

Como já salientamos nos capítulos VI e VII, temos como objetivo o término dos cálculos com metais de transição, buscando como resultado principal estabelecer corretamente as tendências já conhecidas para o grupo do ferro. Quanto às vacâncias, uma possibilidade de continuação dos cálculos seria o estudo dos estados de carga, levando em conta os efeitos de relaxação Jahn Teller.

Devido aos problemas associados com programas cujo tempo de CPU é elevado (por volta de sete horas), teríamos como proposta a análise comparativa dos resultados obtidos usando o método dos tetraedros com os resultados obtidos pelo uso do método dos pontos especiais

[Baldereschi (1973)]. Após o apêndice apresentamos alguns dos programas por nós usados.

APÉNDICE.

O cálculo de densidade de estados para excitações elementares, na década de 50 e até meados da década de 60, era feito pelo método de histogramas (que é esquematizado na figura abaixo):

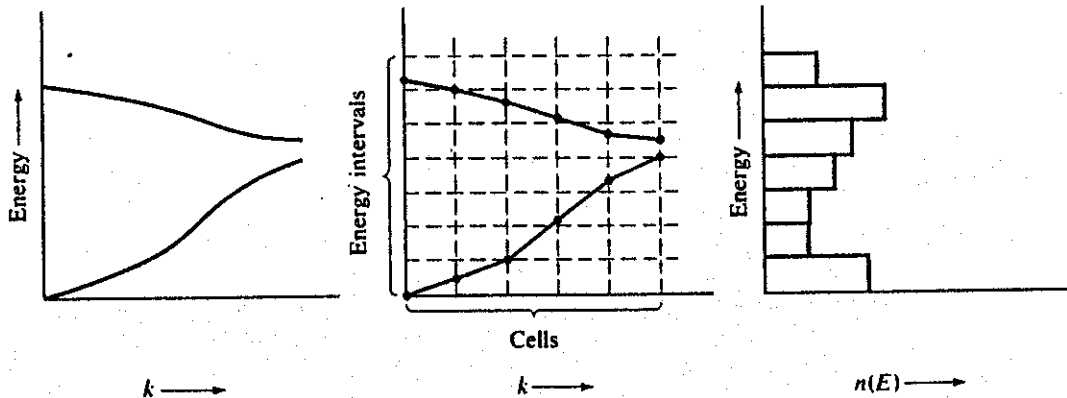


FIG 1

No entanto, tal método apresentava problemas associados com o ruído estatístico da função calculada. A flutuação média relativa de $D(e)$ em um intervalo de energia é inversamente proporcional à raiz quadrada do número de pontos naquele intervalo; no entanto, uma diminuição no valor do intervalo resulta em um aumento no ruído estatístico. Se picos estreitos em $D(e)$ devem ser descritos, então um grande número de pontos deve ser calculado a fim de distinguir entre picos estatísticos virtuais e reais.

Devido à crescente precisão que se estava atingindo nos cálculos de bandas, sentiu-se a necessidade de um método de integração na Zona de Brillouin que não sofresse dos problemas do método de histograma. Em vista disso, Gilat e Raubenheimer [Gilat (1966)] em 1966 propuseram um método de cálculo de densidade de fônons, onde a Zona de

Brillouin era dividida em cubos em cujo interior a relação de dispersão era aproximada por uma interpolação linear, sendo a densidade de estados, no interior de cada cubo, calculada analiticamente. Diminuindo o tamanho dos cubos o erro introduzido pela interpolação linear diminuía, podendo-se assim calcular a densidade de estados com precisão arbitrária.

Em 1972 [Lehman (1972)] Lehman & Taut propuseram o uso de tetraedros ao invés de cubos. As vantagens disso são duas: As Zonas de Brillouin das principais redes cristalinas eram todas perfeitamente divisíveis em tetraedros, ao contrário dos cubos que, ou não as preenchiam totalmente, ou então as excediam, criando problemas na determinação dos valores da função nas bordas da Zona de Brillouin. Em segundo lugar as fórmulas são relativamente mais fáceis de manejar. A figura abaixo descreve o processo de divisão.

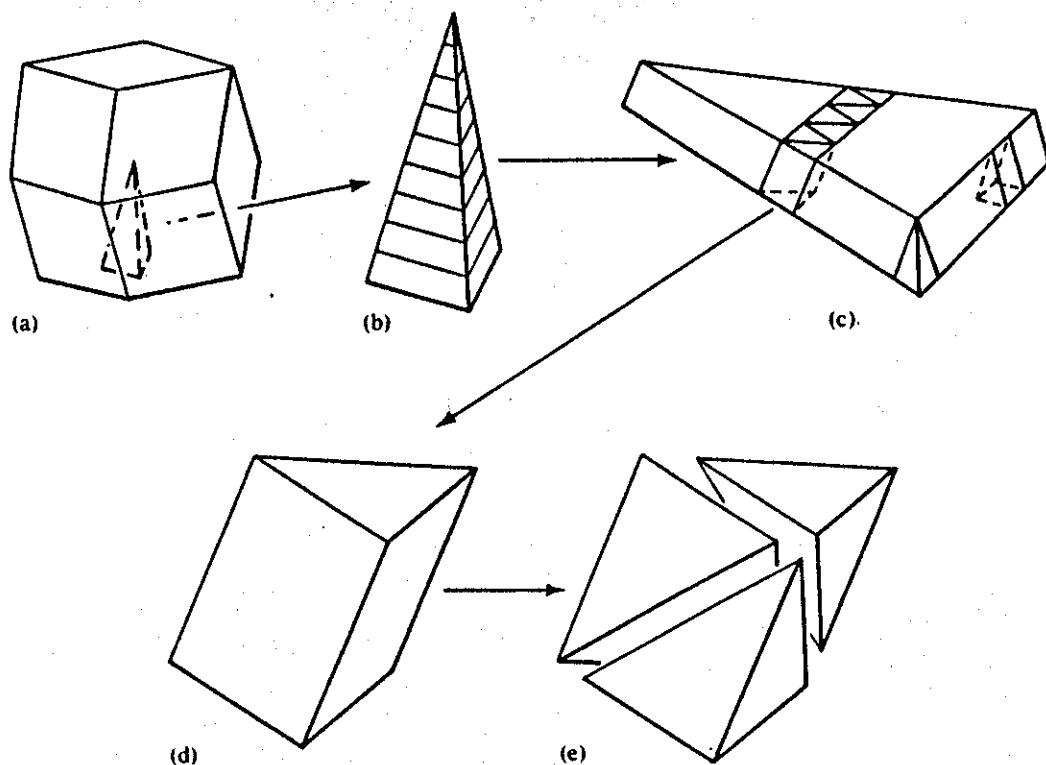


fig 2

Na seção de programas o subprograma RASTER.FOR faz a divisão em tetraedros e o programa TETRA.FOR calcula as densidades de estado total e parciais, usando o subprograma HAMILT.FOR para calcular a estrutura de bandas.

PROGRAMAS

```

PROGRAM TETRA
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
DIMENSION ZEN(820),ZENP(820),SOMA(820)
DIMENSION E(820),ZENPAR(10,820),AW(10,10,505)
DIMENSION PESO(10,10,4),PES(10,4),ZEPAR(10)
DIMENSION UNO(10),UN2(10),UN3(10)
DIMENSION VK(J),EN(10,1768),E(10)
DIMENSION Z(13,4),MAP(10,4)
DIMENSION F1(3),F2(3),F3(3),F4(3)
COMPLEX*16 AU(10,10)
INTEGER KV(505,3),IT(1768,4)
INTEGER YLONG, LONG, STRU, ITS
COMMON/PRINT/YLONG
DATA YLONG/4HSHNR/
DATA STRU/'FCC'/
A=5.43
PI=3.14159265
ST=48
NG=10
IOU=6
MFAK=16

```

```

C
C
C      CONSTRUÇÃO DO RETICULADO DA Z.B.
C
C      MFAK=NUMERO DE DIVISÕES AO LONGO DE:
C          GAMA=X PARA FCC-SC
C          GAMA=H PARA HCC
C          GAMA=M PARA HCP
C      NFAK=NUMERO DE DIVISÕES AO LONGO DE:
C          GAMA=A PARA HCP
C
C      CALL RASTER(INDEX,KV,KTET,IT,STRU,MFAK,NFAK)
C      TYPE*, 'INDEX=', INDEX, ' KTET', KTET
C
C      CALCULO DAS BANDAS E DAS FUNÇÕES PESO
C      PARA CADA VETOR VK
C
C      TYPE 200
200   FORMAT(1X, 'TITULO')
      READ(5,102) TITULO
102   FORMAT(80A1)
C
C      WRITE(*,*) TITULO
C
C      DO 110 I = 1,3
C      DO 10 I = 1, INDEX
C      GO TO (401,402,403) 110
402   AA = KV(I,1)
      KV(I,1) = KV(I,2)
      KV(I,2) = KV(I,3)
      KV(I,3) = AA
      GO TO 401
401   VK(1) = DFL0AT(KV(I,1)-1)/MFAK
      VK(2) = DFL0AT(KV(I,2)-1)/MFAK
      VK(3) = DFL0AT(KV(I,3)-1)/MFAK
      CALL HAMILT(E,AU,VO)
      DO 30 N=1,NE
      EN(N,1)=E(N)
      DO 1 J = 1,NG
      AN(J,N,1) = DREAL(DCONJG(AU(J,N))*AU(J,N))

```

```

1      CONTINUE
30     CONTINUE
10     CONTINUE
      DO 99 I=1,820
      W(I)=(-12.0)+DFLOAT(I)/32.
      I9=0
      DO 40 I=1,KTET
      DO 50 L=1,4
      I9=I9+1
      ITS=0
      ITS=IT(I,L)

C      EN Z(I,J) SE VAO COLUCAR AS COORDENADAS (J=1,2,3) DE
C      CADA VERTICE (I) E AS BANDAS EM CADA (J=4,5,...)
C
      Z(I,L) = DFLOAT(KV(ITS,1)-1)+2.*PI/MFAK
      Z(2,L) = DFLOAT(KV(ITS,2)-1)+2.*PI/MFAK
      Z(3,L) = DFLOAT(KV(ITS,3)-1)+2.*PI/MFAK
      IM=3
      DO 60 M=1,NG
      IM=IM+1
      Z(IM,L)=EN(M,ITS)
      DO 3 J = 1,NG
      PESO(J,M,L) = AW(J,M,ITS)

3      CONTINUE
60     CONTINUE
50     CONTINUE
      DO 70 IM=1,3
      F1(IM)=Z(IM,1)
      F2(IM)=Z(IM,2)
      F3(IM)=Z(IM,3)
      F4(IM)=Z(IM,4)
70     CONTINUE

C      CALCULA O VOLUME DO TETRAEDRO
C
      CALL VOLUME (F1,F2,F3,F4,VOL)
      VOL=6.*VOL

C      ORDENA DE MAIOR A MENOR AS ENERGIAS DE
C      CADA UMA DAS BANDAS PARA OS 4 VERTICES
C      Z(4,K)<Z(3,K)<Z(2,K)<Z(1,K)
C
      CALL ARRANGE(Z,MAP,NG)
      IM=0
      MM=3
      DO 90 M=1,NG
      IM=IM+1
      MM=MM+1
      VOL*=VOL
      E4=Z(MM,4)
      E3=Z(MM,3)
      E2=Z(MM,2)
      E1=Z(MM,1)
      IF((E3-E4).LE.0.0001) E3 = E4 + 0.001
      IF((E2-E3).LE.0.0001) E2 = E3 + 0.001
      IF((E1-E2).LE.0.0001) E1 = E2 + 0.001
      DO 100 LS=1,4
      DO 4 J = 1,NG
      PESO(J,LS) = PESO(J*IM,MAP(IM,LS))

```

```

4      CONTINUE
100    CONTINUE
      DEN0=(E3-E4)*(E2-E4)*(E1-E4)+2./VOL
      DEN1=(E3-E4)*(E2-E3)*(E1-E3)+2./VOL
      DEN3=(E1-E4)*(E1-E3)*(E1-E2)+2./VOL
      DO 5 J = 1,NG
      UN0(J) = ((PES(J,3)-PES(J,4))/(E3-E4)
1      +((PES(J,2)-PES(J,4))/(E2-E4)
2      +((PES(J,1)-PES(J,4))/(E1-E4)))/3,
C
      UN1(J) = ((PES(J,4)-PES(J,3))/(E4-E3)
1      +((PES(J,4)-PES(J,3))/(E2-E3)
2      +((PES(J,1)-PES(J,3))/(E1-E3)))/3,
C
      UN3(J) = ((PES(J,4)-PES(J,1))/(E4-E1)
1      +((PES(J,3)-PES(J,1))/(E3-E1)
2      +((PES(J,2)-PES(J,1))/(E2-E1)))/3,
5      CONTINUE
      IF(W(I1).LE.E4.OR.W(I1).GE.E1) GO TO 90
      IF(W(I1).GE.E2) GO TO 300
      FF0=(W(I1)-E4)+2./DEN0
      ZE=FF0
      DO 6 J = 1,NG
      ZEPAR(J) = FF0*(PES(J,4)+(W(I1)-E4)*UN0(J))
6      CONTINUE
      IF(W(I1).LT.E3) GO TO 310
      FF1=(W(I1)-E3)+2./DEN1
      ZE=FF0-FF1
      DO 7 J = 1,NG
      ZEPAR(J) = ZEPAR(J)+FF1*(PES(J,3)+(W(I1)-E3)*UN1(J))
7      CONTINUE
      GO TO 310
300    FF3=(W(I1)-E1)+2./DEN3
      ZE=FF3
      DO 8 J = 1,NG
      ZEPAR(J) = FF3*(PES(J,1)+(W(I1)-E1)*UN3(J))
8      CONTINUE
310    CONTINUE
      ZEN(I1)=ZEN(I1)+ZE
      DO J = 1,NG
      ZENPAR(J,I1) = ZENPAR(J,I1)+ZEPAR(J)
      END DO I J
90     CONTINUE
999    CONTINUE
      END DO I I1
      CONST = 16.*2./8./{2.*PI})**3.
      1345 = 1
      WRITE(7,12)
12     FORMAT('*** DENSIDADES TIPO "S" ***')
      DO 13 I1=1,820
      ZEN(I1) = CONST+ZEN(I1)
      DO J = 1,NG
      ZENPAR(J,I1) = CONST+ZEPAR(J,I1)
      END DO I J
      WRITE(7,14)W(I1),1345,ZENPAR(1,I1),ZENPAR(2,I1)
14     FORMAT(2X,E17.10,13,2E17.10)
13     CONTINUE
C
      WRITE(7,15)
15     FORMAT('*** DENSIDADES TIPO "P" ***')

```

```

DO 16 I1 = 1,820
WRITE(7,17)W(I1),I,45,ZENPAR(3,I1),ZENPAR(4,I1),ZENPAR(5,I1)
WRITE(7,18)ZENPAR(6,I1),ZENPAR(7,I1),ZENPAR(8,I1)
17  FORMAT(2X,E17.10,I3,3E17.10)
18  FORMAT(14X,3E17.10)
16  CONTINUE
C
DO 23 I1 = 1,820
DO 23 J = 1,NG
SOMA(I1) = SOMA(I1) + ZENPAR(J,I1)
23  CONTINUE
DO 24 I1 = 1,3
WRITE(7,25) W(I1),I,45,SOMA(I1),ZEN(I1)
25  FORMAT(2X,E17.10,I3,2E17.10)
24  CONTINUE
STOP
END

```

```

SUBROUTINE HAMILT(ESA,ESC,EPA,EPC,ESSA,ESSC,VSS,VXX,VXY,
  VSAPC,VSCPA,VSSAPC,VPASSC,E,UA,VK)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
DIMENSION E(10),WK(200),VK(3)
COMPLEX*16 H(10,10),U1,UA(10,10),A(65)
COMPLEX*16 H1,H2,H3,H4,G0,G1,G2,G3

```

```

U1 = (0.,1.)

```

```

AAA = 1.

```

```

PITWO = 2.*DATAN(AAA)

```

```

N = 10

```

```

IZ = 10

```

```

JOBNO = 2

```

```

IER = 0

```

```

H1 = EXP(U1*(VK(1)+VK(2)+VK(3))*PITWO)

```

```

H2 = EXP(U1*(VK(1)-VK(2)-VK(3))*PITWO)

```

```

H3 = EXP(U1*(-VK(1)+VK(2)-VK(3))*PITWO)

```

```

H4 = EXP(U1*(-VK(1)-VK(2)+VK(3))*PITWO)

```

```

G0 = (H1+H2+H3+H4)*1./4.

```

```

G1 = (H1+H2-H3-H4)*1./4.

```

```

G2 = (H1-H2+H3-H4)*1./4.

```

```

G3 = (H1-H2-H3+H4)*1./4.

```

```

DO 1 I1=1,10

```

```

DO 1 J1=1,10

```

```

M(I1,J1) = (0.,0.)

```

```

1 CONTINUE

```

```

M(1,1) = ESA

```

```

M(2,2) = ESC

```

```

M(3,3) = EPA

```

```

M(4,4) = EPA

```

```

M(5,5) = EPA

```

```

M(6,6) = EPC

```

```

M(7,7) = EPC

```

```

M(8,8) = EPC

```

```

M(9,9) = ESSA

```

```

M(10,10) = ESSC

```

```

M(3,2) = -VSCPA*(G1)

```

```

M(4,2) = -VSCPA*(G2)

```

```

M(5,2) = -VSCPA*(G3)

```

```

M(2,1) = VSS*CONJG(G0)

```

```

M(6,1) = VSAPC*CONJG(G1)

```

```

M(7,1) = VSAPC*CONJG(G2)

```

```

M(8,1) = VSAPC*CONJG(G3)

```

```

M(6,3) = VXX*CONJG(G0)

```

```

M(7,4) = M(6,3)

```

```

M(8,5) = M(6,3)

```

```

M(7,3) = VXY*CONJG(G3)

```

```

M(8,3) = VXY*CONJG(G2)

```

```

M(6,4) = M(7,3)

```

```

M(8,4) = VXY*CONJG(G1)

```

```

M(6,5) = M(8,3)

```

```

M(7,5) = M(8,4)

```

```

M(9,6) = VSSAPC*(G1)

```

```

M(9,7) = VSSAPC*(G2)

```

```

M(9,8) = VSSAPC*(G3)

```

```

M(10,3) = VPASSC*CONJG(G1)

```

```

M(10,4) = VPASSC*CONJG(G2)

```

```

M(10,5) = VPASSC*CONJG(G3)

```

```

      DO 2 I2=1,10
      DO 2 J2=1,12
      K=I2*(I2-1)/2+J2
      A(K)=M(I2,J2)
2     CONTINUE
      CALL EIGCH(A,N,JOBN,E,UA,I2,WK,IER)

      RETURN
      END

```

```

      SUBROUTINE ARRANGE(Z,MAP,NG)
      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
      DIMENSION Z(13,4),MAP(10,4),M7(4),Y(4)
      DO 50 IK = 1,NG
      K = IK+3
      DO 5 I7 = 1,4
      M7(I7) = I7
      DO 20 I7 = 1,3
      JM = I7+1
      DO 20 J = JM,4
      IF(Z(K,M7(I7))=Z(K,M7(J)))10,20,20
10     MM = M7(I7)
      M7(I7) = M7(J)
      M7(J) = MM
      20     CONTINUE
      DO 30 I7 = 1,4
      M17 = M7(I7)
      MAP(IK,I7) = M17
30     Y(I7) = Z(K,M17)
      DO 40 I7 = 1,4
      Z(K,I7) = Y(I7)
40     CONTINUE
50     RETURN
      END

```

C
C
C

```

      SUBROUTINE VOLUME(F11,F12,F13,F4,DD)
      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
      DIMENSION F1(3),F2(3),F3(3),F4(3)
      DIMENSION F11(3),F12(3),F13(3)
      DO 10 L = 1,3
      F1(L) = F11(L) - F4(L)
      F2(L) = F12(L) - F4(L)
      F3(L) = F13(L) - F4(L)
10     CONTINUE
      DD = F3(1)*(F2(2)+F1(3))-F2(3)+F1(2))
1     + F3(2)*(F2(3)+F1(1))-F2(1)+F1(3))
2     + F3(3)*(F2(1)+F1(2))-F2(2)+F1(1))
      DD = (1.0/6.0)*DABS(DD)
      RETURN
      END

```

```

SUBROUTINE HASTER(INDX,KV,KTET,IT,STRU,MFAK,NFAK)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
INTEGER IND(33,33,33),KV(500,3),KKUB(8,3),IT(1700,4)
INTEGER KENN(50000)
INTEGER STRU,SC,FCC,HCC,HCP
INTEGER LONG,YLONG
COMMON /PRINT/YLONG
DATA LONG/4HLONG/
DATA FCC,BCC,SC,HCP /4HFCC,4HBCC,4HSC,4HHCP /
INB5
IOUT=6
IRAST=20

```

```

C
DO 10 I=1,17
DO 10 J=1,17
DO 10 K=1,17
IND(I,J,K)=0
CONTINUE

```

```

C
C
NMFAK=MFAK+1
IF(STRU.EQ.FCC) GO TO 100
IF(STRU.EQ.BCC) GO TO 200
IF(STRU.EQ.SC) GO TO 300
IF(STRU.EQ.HCP) GO TO 700
WRITE(IOUT,20)
20 FORMAT(1H0,'FALSA ESTRUTURA')
STOP

```

```

C*****
C FCC

```

```

C*****
100 WRITE(IOUT,110)STRU,MFAK
110 FORMAT(1H0,10X,A4,'-ESTRUTURA'//10X,12,'DIVISOES EM GAMA=X'//)
LNAX=(MFAK+3)/2
LNFAK=LNAX+2
INDEX=0
DO 130 I=1,MFAK
JJE=INTND(1,LNFAK-1)
DO 130 J=1,JJE
KKE=INTNK(J,LNFAK-1-J+1)
DO 130 K=1,KKE
INDEX=INDEX+1
IND(I,J,K)=INDEX
KV(INDEX,1)=I
KV(INDEX,2)=J
KV(INDEX,3)=K
IF(YLONG.NE.LONG) GO TO 130
WRITE(IOUT,120) INDEX,(KV(INDEX,N),N=1,3),IND(I,J,K)
120 FORMAT(6X,14,5X,3(12,2X),5X,14)
130 CONTINUE
GO TO 400

```

```

C*****
C BCC

```

```

C*****
200 WRITE(IOUT,210)STRU,MFAK
210 FORMAT(1H0,10X,A4,'-ESTRUTURA'//10X,12,'DIVISOES EM GAMA=X'//)
INDEX=0
DO 220 I=1,MFAK
JJE=INTND(1,MFAK-1+1)
DO 220 J=1,JJE

```

```

IT(KTET,4)=IND(KKUB(8,1),KKUB(8,2),KKUB(8,3))
IF(KIYP.EQ.29) GO TO 640
KTET=KTET+1
KENN(KTET)=KTYP
IT(KTET,1)=IND(KKUB(3,1),KKUB(3,2),KKUB(3,3))
IT(KTET,2)=IND(KKUB(6,1),KKUB(6,2),KKUB(6,3))
IT(KTET,3)=IND(KKUB(7,1),KKUB(7,2),KKUB(7,3))
IT(KTET,4)=IND(KKUB(8,1),KKUB(8,2),KKUB(8,3))
GO TO 640

```

C
C
C
TYP7

```

000 KTET=KTET+1
KENN(KTET)=KTYP
IT(KTET,1)=IND(KKUB(1,1),KKUB(1,2),KKUB(1,3))
IT(KTET,2)=IND(KKUB(2,1),KKUB(2,2),KKUB(2,3))
IT(KTET,3)=IND(KKUB(4,1),KKUB(4,2),KKUB(4,3))
IT(KTET,4)=IND(KKUB(5,1),KKUB(5,2),KKUB(5,3))
GO TO 640

```

C
C
C
TYP8

```

010 KTET=KTET+1
KENN(KTET)=KTYP
IT(KTET,1)=IND(KKUB(1,1),KKUB(1,2),KKUB(1,3))
IT(KTET,2)=IND(KKUB(3,1),KKUB(3,2),KKUB(3,3))
IT(KTET,3)=IND(KKUB(4,1),KKUB(4,2),KKUB(4,3))
IT(KTET,4)=IND(KKUB(6,1),KKUB(5,2),KKUB(5,3))
KTET=KTET+1
KENN(KTET)=KTYP
IT(KTET,1)=IND(KKUB(3,1),KKUB(3,2),KKUB(3,3))
IT(KTET,2)=IND(KKUB(4,1),KKUB(4,2),KKUB(4,3))
IT(KTET,3)=IND(KKUB(5,1),KKUB(5,2),KKUB(5,3))
IT(KTET,4)=IND(KKUB(8,1),KKUB(8,2),KKUB(8,3))
KTET=KTET+1
KENN(KTET)=KTYP
IT(KTET,1)=IND(KKUB(3,1),KKUB(3,2),KKUB(3,3))
IT(KTET,2)=IND(KKUB(5,1),KKUB(6,2),KKUB(5,3))
IT(KTET,3)=IND(KKUB(8,1),KKUB(8,2),KKUB(8,3))
IT(KTET,4)=IND(KKUB(5,1),KKUB(5,2),KKUB(5,3)+1)
GO TO 640

```

C
C
C
TYP9

```

020 KTET=KTET+1
KENN(KTET)=KTYP
IT(KTET,1)=IND(KKUB(1,1),KKUB(1,2),KKUB(1,3))
IT(KTET,2)=IND(KKUB(2,1),KKUB(2,2),KKUB(2,3))
IT(KTET,3)=IND(KKUB(3,1),KKUB(3,2),KKUB(3,3))
IT(KTET,4)=IND(KKUB(6,1),KKUB(6,2),KKUB(6,3))
KTET=KTET+1
KENN(KTET)=KTYP
IT(KTET,1)=IND(KKUB(1,1),KKUB(1,2),KKUB(1,3))
IT(KTET,2)=IND(KKUB(3,1),KKUB(3,2),KKUB(3,3))
IT(KTET,3)=IND(KKUB(4,1),KKUB(4,2),KKUB(4,3))
IT(KTET,4)=IND(KKUB(6,1),KKUB(6,2),KKUB(6,3))
KTET=KTET+1
KENN(KTET)=KTYP
IT(KTET,1)=IND(KKUB(3,1),KKUB(3,2),KKUB(3,3))
IT(KTET,2)=IND(KKUB(4,1),KKUB(4,2),KKUB(4,3))

```

```

IT(KTET,3)=IND(KKUB(4,1),KKUB(4,2),KKUB(4,3))
IT(KTET,4)=IND(KKUB(5,1),KKUB(5,2),KKUB(5,3))
KTET=KTET+1
KENN(KTET)=KTYP
IT(KTET,1)=IND(KKUB(3,1),KKUB(3,2),KKUB(3,3))
IT(KTET,2)=IND(KKUB(5,1),KKUB(5,2),KKUB(5,3))
IT(KTET,3)=IND(KKUB(7,1),KKUB(7,2),KKUB(7,3))
IT(KTET,4)=IND(KKUB(8,1),KKUB(8,2),KKUB(8,3))
KTET=KTET+1
KENN(KTET)=KTYP
IT(KTET,1)=IND(KKUB(3,1),KKUB(3,2),KKUB(3,3))
IT(KTET,2)=IND(KKUB(4,1),KKUB(4,2),KKUB(4,3))
IT(KTET,3)=IND(KKUB(5,1),KKUB(5,2),KKUB(5,3))
IT(KTET,4)=IND(KKUB(8,1),KKUB(8,2),KKUB(8,3))
IF(KTYP,EQ,28) GO TO 640
KTET=KTET+1
KENN(KTET)=KTYP
IT(KTET,1)=IND(KKUB(1,1),KKUB(1,2),KKUB(1,3))
IT(KTET,2)=IND(KKUB(2,1),KKUB(2,2),KKUB(2,3))
IT(KTET,3)=IND(KKUB(3,1),KKUB(3,2),KKUB(3,3))
IT(KTET,4)=IND(KKUB(5,1),KKUB(5,2),KKUB(5,3))
KTET=KTET+1
KENN(KTET)=KTYP
IT(KTET,1)=IND(KKUB(2,1),KKUB(2,2),KKUB(2,3))
IT(KTET,2)=IND(KKUB(3,1),KKUB(3,2),KKUB(3,3))
IT(KTET,3)=IND(KKUB(5,1),KKUB(5,2),KKUB(5,3))
IT(KTET,4)=IND(KKUB(6,1),KKUB(6,2),KKUB(6,3))
KTET=KTET+1
KENN(KTET)=KTYP
IT(KTET,1)=IND(KKUB(3,1),KKUB(3,2),KKUB(3,3))
IT(KTET,2)=IND(KKUB(5,1),KKUB(5,2),KKUB(5,3))
IT(KTET,3)=IND(KKUB(6,1),KKUB(6,2),KKUB(6,3))
IT(KTET,4)=IND(KKUB(7,1),KKUB(7,2),KKUB(7,3))
GO TO 640

```

TYP 5 + 6

590

```

KTET=KTET+1
KENN(KTET)=KTYP
IT(KTET,1)=IND(KKUB(1,1),KKUB(1,2),KKUB(1,3))
IT(KTET,2)=IND(KKUB(5,1),KKUB(5,2),KKUB(5,3))
IT(KTET,3)=IND(KKUB(6,1),KKUB(6,2),KKUB(6,3))
IT(KTET,4)=IND(KKUB(8,1),KKUB(8,2),KKUB(8,3))
KTET=KTET+1
KENN(KTET)=KTYP
IT(KTET,1)=IND(KKUB(1,1),KKUB(1,2),KKUB(1,3))
IT(KTET,2)=IND(KKUB(2,1),KKUB(2,2),KKUB(2,3))
IT(KTET,3)=IND(KKUB(3,1),KKUB(3,2),KKUB(3,3))
IT(KTET,4)=IND(KKUB(6,1),KKUB(6,2),KKUB(6,3))
KTET=KTET+1
KENN(KTET)=KTYP
IT(KTET,1)=IND(KKUB(1,1),KKUB(1,2),KKUB(1,3))
IT(KTET,2)=IND(KKUB(3,1),KKUB(3,2),KKUB(3,3))
IT(KTET,3)=IND(KKUB(4,1),KKUB(4,2),KKUB(4,3))
IT(KTET,4)=IND(KKUB(8,1),KKUB(8,2),KKUB(8,3))
KTET=KTET+1
KENN(KTET)=KTYP
IT(KTET,1)=IND(KKUB(1,1),KKUB(1,2),KKUB(1,3))
IT(KTET,2)=IND(KKUB(3,1),KKUB(3,2),KKUB(3,3))
IT(KTET,3)=IND(KKUB(6,1),KKUB(6,2),KKUB(6,3))

```

C
C
C

```

IF(KTYP.EQ.14) GO TO 640
IF(KTYP.EQ.15) GO TO 560
IF(KTYP.EQ.23) GO TO 570
IF(KTYP.EQ.28) GO TO 580
IF(KTYP.EQ.36) GO TO 590
IF(KTYP.EQ.29) GO TO 590
IF(KTYP.EQ.12) GO TO 600
IF(KTYP.EQ.21) GO TO 610
IF(KTYP.EQ.16) GO TO 620
IF(KTYP.EQ.13.OR.KTYP.EQ.20) GO TO 630
WRITE(IOUT,620) KTYP

```

```

520  FORMAT(1H0, 'ERROR 1  KTYP = ',14)

```

```

WRITE(IOUT,530)

```

```

530  FORMAT(1H0)

```

```

WRITE(IOUT,540) L, {KV(L,N),N=1,3}

```

```

540  FORMAT(4I10)

```

```

WRITE(IOUT,530)

```

```

DO 550 N=1,8

```

```

WRITE(IOUT,540) (KKUB(M,N),N=1,3),IND(KKUB(M,1),KKUB(M,2),KKUB(M,3))

```

```

550  CONTINUE

```

```

GO TO 640

```

```

C
C
C
TYP1

```

```

560  KTEI=KTET+1

```

```

KENN(KTET)=KTYP

```

```

IT(KTET,1)=IND(KKUB(1,1),KKUB(1,2),KKUB(1,3))

```

```

IT(KTET,2)=IND(KKUB(3,1),KKUB(3,2),KKUB(3,3))

```

```

IT(KTET,3)=IND(KKUB(4,1),KKUB(4,2),KKUB(4,3))

```

```

IT(KTET,4)=IND(KKUB(7,1),KKUB(7,2),KKUB(7,3))

```

```

GO TO 640

```

```

C
C
C
TYP2

```

```

570  KTET=KTET+1

```

```

KENN(KTET)=KTYP

```

```

IT(KTET,1)=IND(KKUB(1,1),KKUB(1,2),KKUB(1,3))

```

```

IT(KTET,2)=IND(KKUB(2,1),KKUB(2,2),KKUB(2,3))

```

```

IT(KTET,3)=IND(KKUB(3,1),KKUB(3,2),KKUB(3,3))

```

```

IT(KTET,4)=IND(KKUB(6,1),KKUB(6,2),KKUB(6,3))

```

```

KTEI=KTET+1

```

```

KENN(KTET)=KTYP

```

```

IT(KTET,1)=IND(KKUB(1,1),KKUB(1,2),KKUB(1,3))

```

```

IT(KTET,2)=IND(KKUB(3,1),KKUB(3,2),KKUB(3,3))

```

```

IT(KTET,3)=IND(KKUB(6,1),KKUB(6,2),KKUB(6,3))

```

```

IT(KTET,4)=IND(KKUB(7,1),KKUB(7,2),KKUB(7,3))

```

```

KTET = KTET + 1

```

```

KENN(KTET)=KTYP

```

```

IT(KTET,1)=IND(KKUB(1,1),KKUB(1,2),KKUB(1,3))

```

```

IT(KTET,2)=IND(KKUB(3,1),KKUB(3,2),KKUB(3,3))

```

```

IT(KTET,3)=IND(KKUB(4,1),KKUB(4,2),KKUB(4,3))

```

```

IT(KTET,4)=IND(KKUB(7,1),KKUB(7,2),KKUB(7,3))

```

```

GO TO 640

```

```

C
C
C
TYP 3 + 4

```

```

580  KTEI=KTET+1

```

```

KENN(KTET)=KTYP

```

```

IT(KTET,1)=IND(KKUB(1,1),KKUB(1,2),KKUB(1,3))

```

```

IT(KTET,2)=IND(KKUB(3,1),KKUB(3,2),KKUB(3,3))

```

```

DO 220 K=1,J
INDEX=INDEX+1
IND(I,J,K)=INDEX
KV(INDEX,1)=I
KV(INDEX,2)=J
KV(INDEX,3)=K
IF (YLONG.NE.LONG) GO TO 220
WRITE(1001,120) INDEX,(KV(INDEX,N),N=1,3),IND(I,J,K)
220  CONTINUE
GO TO 400

C*****
C          SC
C*****
330  WRITE(1001,110) STNU,MFAK
INDEX=0
DO 310 I=1,MFAK
DO 310 J=1,I
DO 310 K=1,J

INDEX=INDEX+1
IND(I,J,K)=INDEX
KV(INDEX,1)=I
KV(INDEX,2)=J
KV(INDEX,3)=K
IF (YLONG.NE.LONG) GO TO 310
WRITE(1001,120) INDEX,(KV(INDEX,N),N=1,3),IND(I,J,K)
310  CONTINUE

C*****
C*****
400  KTEI=0
DO 440 L=1,INDEX
DO 500 I=1,8
DO 410 K=1,3
KKUB(I,K)=KV(L,K)
410  CONTINUE
GO TO (500,420,430,440,450,460,470,490),I
420  KKUB(I,2)=KKUB(I,2)+1
GO TO 500
430  KKUB(I,1)=KKUB(I,1)+1
KKUB(I,2)=KKUB(I,2)+1
GO TO 500
440  KKUB(I,1)=KKUB(I,1)+1
GO TO 500
450  KKUB(I,3)=KKUB(I,3)+1
GO TO 500
460  KKUB(I,2)=KKUB(I,2)+1
KKUB(I,3)=KKUB(I,3)+1
GO TO 500
470  DO 480 M=1,3
KKUB(I,M)=KKUB(I,M)+1
480  CONTINUE
GO TO 500
490  KKUB(I,1)=KKUB(I,1)+1
KKUB(I,3)=KKUB(I,3)+1
500  CONTINUE
KTYP=36
DO 510 I=1,8
IF (IND(KKUB(I,1),KKUB(I,2),KKUB(I,3)).EQ.0) KTYP=KTYP-1
510  CONTINUE
IF (KTYP.LE.10) GO TO 640

```



```

IT(KTET,3)=IND(KKUB(6,1),KKUB(6,2),KKUB(6,3))
IT(KTET,4)=IND(KKUB(4,1)+1,KKUB(4,2),KKUB(4,3))
GO TO 640

```

```

TYP10

```

```

630 KTET=KTET+1
KENN(KTET)=KTYP
IT(KTET,1)=IND(KKUB(1,1),KKUB(1,2),KKUB(1,3))
IT(KTET,2)=IND(KKUB(2,1),KKUB(2,2),KKUB(2,3))
IT(KTET,3)=IND(KKUB(4,1),KKUB(4,2),KKUB(4,3))
IT(KTET,4)=IND(KKUB(6,1),KKUB(6,2),KKUB(6,3))
IF(KTYP,EO,13) GO TO 640

```

```

TYP11

```

```

KTET=KTET+1
KENN(KTET)=KTYP
IT(KTET,1)=IND(KKUB(1,1),KKUB(1,2),KKUB(1,3))
IT(KTET,2)=IND(KKUB(4,1),KKUB(4,2),KKUB(4,3))
IT(KTET,3)=IND(KKUB(5,1),KKUB(5,2),KKUB(5,3))
IT(KTET,4)=IND(KKUB(6,1),KKUB(6,2),KKUB(6,3))
KTET=KTET+1
KENN(KTET)=KTYP
IT(KTET,1)=IND(KKUB(4,1),KKUB(4,2),KKUB(4,3))
IT(KTET,2)=IND(KKUB(5,1),KKUB(5,2),KKUB(5,3))
IT(KTET,3)=IND(KKUB(6,1),KKUB(6,2),KKUB(6,3))
IT(KTET,4)=IND(KKUB(8,1),KKUB(8,2),KKUB(8,3))

```

```

640 CONTINUE
GO TO 900

```

```

H C P

```

```

700 WRITE(100,710) STRU,MFAK,NFAK
710 FORMAT(1H0,10X,A4,'ESTRUTURA'//10X,12,'IDIVISOES EM GAMA=M1//10X,
1 12,'IDIVISOES EM GAMA=A1//)
MMFAK=MMFAK+1
NNFAK=NNFAK+1
INDEX=0
DO 720 K=1,NNFAK
DO 720 I=1,MMFAK
DO 720 J=1,1
INDEX=INDEX+1
IND(I,J,K)=INDEX
KV(INDEX,1)=I
KV(INDEX,2)=J
KV(INDEX,3)=K
IF(YLONG.NE.LONG) GO TO 720
WRITE(6,120) INDEX,(KV(INDEX,M),M=1,3),IND(I,J,K)
720 CONTINUE
DO 830 L=1,INDEX
KW=1
DO 790 I=1,6
DO 730 K=1,3
KKUB(I,K)=KV(L,K)
730 CONTINUE
GO TO (790,740,750,760,770,780),I
740 KKUB(I,1)=KKUB(I,1)+1
GO TO 790
750 KKUB(I,1)=KKUB(I,1)+1

```

```

      KKUB(I,2)=KKUB(I,2)+1
      GO TO 790
760   KKUB(I,3)=KKUB(I,3)+1
      GO TO 790
770   KKUB(I,3)=KKUB(I,3)+1
      KKUB(I,1)=KKUB(I,1)+1
      GO TO 790
780   KKUB(I,3)=KKUB(I,3)+1
      KKUB(I,2)=KKUB(I,2)+1
      KKUB(I,1)=KKUB(I,1)+1
790   CONTINUE
800   DO 910 I=1,6
      IF(IND(KKUB(I,1),KKUB(I,2),KKUB(I,3)).EQ.0) GO TO 830
810   CONTINUE
      DO 920 I=1,3
      KTET=KTET+1
      I1=1
      I2=I+1
      I3=I+2
      I4=I+3
      IT(KTET,1)=IND(KKUB(I1,1),KKUB(I1,2),KKUB(I1,3))
      IT(KTET,2)=IND(KKUB(I2,1),KKUB(I2,2),KKUB(I2,3))
      IT(KTET,3)=IND(KKUB(I3,1),KKUB(I3,2),KKUB(I3,3))
      IT(KTET,4)=IND(KKUB(I4,1),KKUB(I4,2),KKUB(I4,3))
820   CONTINUE
      IF (KW.GE.2) GO TO 830
      KKUB(5,1)=KKUB(5,1)-1
      KKUB(5,2)=KKUB(5,2)+1
      KKUB(2,1)=KKUB(2,1)-1
      KKUB(2,2)=KKUB(2,2)+1
      KW=3
      GO TO 800
830   CONTINUE
900   IF(YLONG.NE.LONG) GO TO 950
      DO 920 I=1,KTET
      WRITE(6,910) I,((I1,I,J),J=1,4),KENN(I)
910   FORMAT(5X,I4,5X,4(I3,2X),5X,I2)
920   CONTINUE
930   WRITE(IRAST,940) INDEX,KTET,KV,IT
940   FORMAT(1H,32I4)
950   CONTINUE
      RETURN
      END

```

REFERÊNCIAS

[Baldereschi (1973)]: A. Baldereschi, Phys. Rev. B, **7**, 5212 (1973).

[Baraff (1980)]: G. A. Baraff & M. Schluter, Phys. Rev. B **12**, 4965 (1980).

[Bassani (1969)]: F. Bassani, G. Iadonisi & B. Preziosi, Phys. Rev. **186**, 735 (1969).

[Brower (1974)]: K. L. Brower, Phys. Rev. B, **9**, 2607 (1974)

[Callaway (1964)]: J. Callaway, J. Math. Phys. **5**, 783 (1964)]

[Callaway (1967)]: J. Callaway & A. J. Hughes, Phys. Rev. **156**, 860 (1967); **164**, 1043 (1967).

[Cavenett (1981)]: B. C. Cavenett, Adv. in Phys. **30**, 475 (1981).
Revisão e referências originais.

[Chelikowsky (1974)]: J. R. Chelikowsky & M. L. Cohen, Phys. Rev. B **10**, 5095 (1974).

[Coulson (1957)]: C. A. Coulson & M. J. Kearsley, Proc. Roy. Soc. A **241**, 433 (1957).

[Gilat (1966)]: G. Gilat & L. J. Raubenheimer, Phys. Rev., 144, 390 (1966).

[Harrison (1974)]: W. Harrison, Phys. Rev. B 8, 1187 (1973); 10, 1516 (1974).

[Harrison (198)]: W. Harrison, Electronic Structure and the Properties of Solids. W. H. Freeman and Company, San Francisco.

[Herman (1952)]: F. Herman, Phys. Rev. 88, 1210 (1952).

[Herman (1953)]: F. Herman & J. Callaway, Phys. Rev. 89, 518 (1953).

[Hjalmarson (1979)]: Ph. D. Thesis, University of Illinois at Urbana-Champaign.

[Lafon (1966)]: E. E. Lafon & C. C. Lin, Phys. Rev. 152, 579 (1966).

[Lang (1974)]: D. V. Lang, J. App. Phys. 45, 3023 (1974).

[Lannoo (1973)]: M. Lannoo & J. N. Decarpigny, Phys. Rev. B 8, 5704 (1973).

[Lannoo (1981)]: M. Lannoo & J. Bourgoin, Point Defects In Semiconductors I, Theoretical Aspects, Springer-Verlag (1981).

[Lannoo (1984)]: M. Lannoo, J. Phys. C, **17**, 3137 (1984)

[Lehman (1972)]: G. Lehman & M. Taut, Physica Status Solid, (B) **54**, 469(1972).

[Louie (1983)]: S. G. Louie, Phys. Rev. B, **22**, 1933 (1983)

[Lowdin (1950)]: P. O. Lowdin, J. Chem. Phys. **18**, 365 (1950)

[Ludwig (1962)]: G. W. Ludwig & H. H. Woodbury, Solid State Physics **13**, 223 (1962).

[Messmer (1973)]: R. P. Messmer & G. D. Watkins, Phys. Rev. B **7**, 2568 (1973).

[Noonan (1976)]: J. R. Noonan et al., J. Appl. Phys. **47**, 3010 (1976).

[Pantelides (1978)]: J. Bernholck & S. T. Pantelides, Phys. Rev. B **18**, 1780 (1978).

[Pantelides (1980)]: J. Bernholck, N. O. Lipari & S. T. Pantelides Phys. Rev. B **21**, 3545 (1980).

[Pantelides (1986)]: Deep Centers in Semiconductors - A state-of-the-Art Approach: Gordon & Breach Science Publishers (1986).

[Sah (1976)]: C. T. Sah, Solid State Electronics 12, 975 (1976).

[Sankey (1983)]: D. F. Sankey & J. D. Dow, Phys. Rev. B 22, 7641 (1983).

[Slater (1954)a]: G. F. Koster & J. C. Slater, Phys. Rev. 25, 1167 (1954); 26, 1208 (1954).

[Slater (1954)b]: G. F. Koster & J. C. Slater, Phys. Rev. 24, 1498 (1954).

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

[Spry (1968)]: R. J. Spry & W. D. Compton, Phys. Rev. 125, 1010 (1968).

[Thorpe (1971)]: M. F. Thorpe & D. Weaire, Phys. Rev. Lett. 22, 1581 (1971).

[Vogl (1983)]: P. Vogl et. al., J. Phys. Chem. Solids 44, 365 (1983).

[Watkins (1965)]: G. D. Watkins, in Radiation Damage in Semiconductors, (Dunod, Paris, 1965), pg. 97.

[Watkins (1982)]: G. G. DeLeo, G. D. Watkins & W. B. Fowler, Phys. rev. B, 25, 4962, 4972 (1982).

[Weber (1983)]: Eicke R. Weber, Appl. Phys. A=30, 1 (1983).