

UNIVERSIDADE DE SAO PAULO  
INSTITUTO DE FÍSICA



MODOS VIBRACIONAIS DO  
COMPLEXO B - H EM SILÍCIO

SBI-IFUSP



305M810T1507

*Jacaron*  
*M. P.*  
*Walter da Luz*

Marilene Gonçalves Pena

Tese apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo, para a obtenção do Título de Mestre em Ciências.

*Data da defesa 3/3/89*

São Paulo

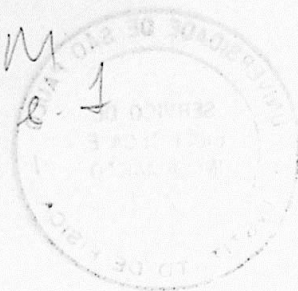
1988

537.622

P397M

M

e. 1



FICHA CATALOGRÁFICA

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

Pena, Marilene Gonçalves

Modos vibracionais do complexo B-H em silício.  
São Paulo, 1988.

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

Área de Concentração: Física do Estado Sólido.  
Orientador: Prof. Dr. José Roberto Leite.

Unitermos: 1.Semicondutores; 2.Propriedades vibra-  
cionais; 3.Pares de impureza: hidrogênio-boro, hidro-  
gênio-gálio e hidrogênio-alumínio em silício; 4.Téc-  
nica do aglomerado molecular.

USP/IF/SBI - 56/88

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado sob a orientação do Prof. Dr. José Roberto Leite.

Ao Prof. Dr. José Roberto Leite, pelo apoio e orientação durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. José Roberto Leite, pelo apoio e orientação durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. José Roberto Leite, pelo apoio e orientação durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. José Roberto Leite, pelo apoio e orientação durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. José Roberto Leite, pelo apoio e orientação durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. José Roberto Leite,  
com carinho.

## AGRADECIMENTOS

Desejo expressar meus sinceros agradecimentos:

Ao Prof. Dr. José Roberto Leite pelo apoio e amizade durante este período de minha vida.

À Euzi Conceição Fernandes da Silva pela sua grande dedicação nas discussões e colaboração desta tese.

Ao Iran Mamedes de Amorim pelo seu trabalho datilográfico.

Ao João Carlos na confecção dos desenhos pertencentes a este trabalho.

E aos amigos do departamento que me proporcionaram alegria e muito incentivo.

À FAPESP pelo apoio financeiro.

## RESUMO

Nesta tese estudamos os modos vibracionais localizados associados aos complexos formados em silício pelos aceitadores rasos do grupo III (B, Al e Ga) e hidrogênio.

Nós usamos a técnica do aglomerado molecular, e as interações entre os átomos foram simuladas por molas apenas entre primeiros vizinhos. Dois parâmetros são usados para a descrição dos movimentos atômicos, um do tipo "bond-stretching" e outro do tipo "bond-bending".

Existem dois modelos propostos na literatura para explicar a posição do átomo de hidrogênio no complexo aceitador -H em silício: a configuração proposta por Assali e Leite (modelo "anti-bonding") que parece prevalecer em altas temperaturas e a configuração proposta por Pankove e colaboradores (modelo "bond-centered") para baixas temperaturas.

Apresentamos cálculos para os modos vibracionais do complexo B-H(D) em silício utilizando as duas configurações e para os complexos Al-H(D) e Ga-H(D) usando o modelo "bond-centered". Fizemos comparações de nossos resultados com medidas de absorção no infravermelho e efeito Raman.

Nossos resultados reforçam o argumento de biestabilidade para os complexos impureza aceitadora - hidrogênio em silício cristalino.

### ABSTRACT

In This work we have studied the localized vibrational modes of the acceptor-hydrogen complexes insilicon, for the group-III shallow acceptors B, Al and Ga.

We have used the molecular cluster technique where the cluster is embedded in a silicon rigid lattice and the interaction between the first neighbor atoms of the defect is simulated by spring force constants. Two parameters have been used to describe the atomic vibrations represented by the bond stretching and the bond bending force constants.

Two microscopic models for three acceptor-hydrogen complexes insilicon have been proposed in the literature: the Assali and Leite model (an antibonding configuration) which seems to prevail at high temperatures and the model proposed by Pankove and collaborators (a bond-centered configuration) for low temperatures.

We have carried out calculations for the B-H(D) complex in the two configurations assumed by the models mentioned above.

For the Al-H(D) and Ga-H(D) complexes we have considered only the bond-centered configuration. The results are compared with infrared absorption and Raman scattering measurements.

Our predictions give support to the bistability argument ascribed to these complexes in crystalline silicon.

# I N D I C E

## RESUMO

## ABSTRACT

I - INTRODUÇÃO GERAL .....	1
II - ESPECTRO DE FÔNONS DO SILÍCIO	
II.1 - Introdução.....	8
II.2 - Equação Dinâmica da Rede.....	10
II.3 - Modelo do Potencial Cristalino.....	17
II.4 - Curvas de Dispersão para o Cristal de Silício.....	22
III - MODOS VIBRACIONAIS DE DEFEITOS E IMPUREZAS NA REDE - TEORIA	
III.1 - Introdução.....	28
III.2 - Modos Vibracionais - Modelo Molecular.....	29
III.3 - Teoria Aplicada a Complexos em Simetria $C_{3v}$ , na Configuração Proposta por Pankove e Colaboradores (Modelo "Bond-Centered").....	36
III.4 - Teoria Aplicada a Complexos em Simetria $C_{3v}$ , na configuração Proposta por Assali e Leite (Modelo "Antibonding").....	46
IV - MODOS VIBRACIONAIS DE DEFEITOS E IMPUREZAS NA REDE - APLICAÇÕES	
IV.1 - Introdução.....	52
IV.2 - Resultados para o Complexo B-H em Silício.....	68
IV.3 - Resultados para os Complexos Al-H e Ga-H em Silício.....	84
IV.4 - Análise dos Resultados e Conclusões.....	91

## APÊNDICE A - SIMETRIA DOS MODOS NORMAIS DE VIBRAÇÃO

A.1 - Introdução.....	97
A.2 - Coordenadas Coletivas para um Aglomerado de 9 Átomos, Dispostos Segundo a Configuração "Bond-Centered", em Simetria $C_{3v}$ .....	98
A.3 - Coordenadas Coletivas para um Aglomerado de 9 Átomos, Dispostos Segundo a Configuração "Antibonding", em Simetria $C_{3v}$ .....	109



## CAPÍTULO I

## INTRODUÇÃO GERAL

O interesse no estudo de defeitos relacionados com hidrogênio em semicondutores tem atraído muita atenção devido à importância que estes centros têm para a tecnologia de dispositivos eletrônicos baseados em materiais cristalinos, policristalinos e amorfos. A importância deste tema para a pesquisa básica e aplicada em semicondutores é destacada em recente artigo de revisão sobre o assunto feito por Pearton, Corbett e Shi<sup>(1)</sup>. Os efeitos conhecidos da presença de hidrogênio em semicondutores são de várias naturezas. Quando o hidrogênio atômico é introduzido em uma amostra de alto grau de pureza em silício ou germânio, ele não é visto por nenhuma técnica usualmente empregada para a detecção de impurezas localizadas em semicondutores. É bem conhecido o esforço inútil que tem sido feito para se detectar hidrogênio em silício por ressonância paramagnética-eletrônica, por exemplo<sup>(2)</sup>.

Por outro lado, é bem conhecido também que quando hidrogênio é introduzido em um semicondutor amorfo, ele facilmente satura os orbitais pendentes do material, melhorando seu aproveitamento em células solares<sup>(3)</sup>. Este efeito de passivação ou neutralização de defeitos e impurezas em semicondutores por hidrogênio tem sido bem documentado ao longo dos anos e revisto por Pearton, Corbett e Shi<sup>(1)</sup>.

Hidrogênio atômico reage com estados provenientes de contornos de grãos e melhora as características elétricas do cristal e de filmes finos de semicondutores policristalinos. Hidrogênio

tem sido diretamente correlacionado com a inatividade elétrica de deslocamentos, interfaces e outros tipos de defeitos em semicondutores<sup>(1)</sup>. Mais recentemente tem atraído muita atenção o fato de hidrogênio passivar ou neutralizar defeitos pontuais em semicondutores<sup>(1)</sup>. Por exemplo, o efeito da passivação de aceitadores do grupo III (B, Al, Ga e In) e de doadores do grupo V (P e As) em silício por hidrogênio é bem conhecido<sup>(4-6)</sup>.

Uma situação bastante diversa ocorre, entretanto, quando hidrogênio é introduzido por exemplo em uma amostra de germânio dopada com carbono ou silício. Estes centros, que são naturalmente neutros, se ativam eletricamente tornando-se aceitadores rasos na presença do hidrogênio<sup>(7,8)</sup>. Estes são exemplos das propriedades de ativação de defeitos e impurezas por hidrogênio.

O objetivo de produzir-se dispositivos eletrônicos mais eficientes e duradouros pode ser atingido quando a hidrogenação do semicondutor resulta na passivação dos níveis profundos presentes no material. Assim, justifica-se a hidrogenação de materiais amorfos, de contornos de grão, de deslocamentos, etc.

Todavia, quando o hidrogênio neutraliza ou passiva níveis rasos, como os portadores associados a B ou P em silício, nos confrontamos com uma situação que queremos evitar. Neste caso o hidrogênio tem propriedades impróprias para o objetivo que se quer alcançar. Ocorre, porém, que apesar dos cuidados que são tomados, o hidrogênio pode ser inadequadamente introduzido na amostra em muitos processos comumente usados na indústria da eletrônica.

Do ponto de vista de ciência básica, entendimento dos mecanismos de passivação e ativação de impurezas por hidrogênio em semicondutores, representa um grande desafio. Praticamente todas

as propriedades associadas ao hidrogênio, tais como mecanismos de difusão do mesmo na rede e a estrutura microscópica dos complexos que o hidrogênio forma com o defeito ou a impureza, são objetos hoje de controvérsias<sup>(9-11)</sup>.

Atualmente, está claro que a idéia bastante aceita de que a química do hidrogênio nestes materiais é única e simples não é verdadeira. O conceito de que o hidrogênio partilha o seu elétron com outro elétron de algum orbital pendente (saturando este orbital semi-ocupado) não é suficiente para explicar todos os mecanismos observados. Ainda que esta idéia se aplique de certa maneira para materiais amorfos, ela é totalmente inadequada no caso da passivação de doadores rasos em semicondutores e no caso da ativação do C e Si em germânio.

Neste trabalho nos concentramos no estudo da estrutura microscópica dos complexos formados em silício pelos aceitadores rasos do grupo III (B, Al e Ga) e hidrogênio, que é uma consequência de um provável mecanismo de passivação por hidrogênio.

Tem sido admitido e questionado, que a passivação de níveis aceitadores e doadores rasos em silício seja responsável pela formação de um complexo (par) entre o hidrogênio e a impureza aceitadora ou doadora presente na amostra<sup>(12)</sup>.

Existem dois modelos propostos na literatura para a estrutura microscópica do complexo aceitador -H em silício. Um proposto por Pankove e colaboradores<sup>(13)</sup>, onde o hidrogênio ocupa uma posição estável entre o aceitador substitucional na rede e um átomo de silício<sup>(13)</sup>. Esta configuração, denominada BC ("Bond-Centered"), foi estudada teoricamente por DeLeo e Fowler<sup>(14)</sup> para o boro, que de fato constataram ser uma configuração de mínima ener-

gia. Este estudo foi efetuado através de um método semi-empírico conhecido como MNDO ("Modified Neglect of Diatomic Overlap").

Um modelo inteiramente diferente foi proposto por Assali e Leite<sup>(15)</sup>, onde o hidrogênio ocupa uma posição estável na posição intersticial da rede próximo ao átomo aceitador. Esta configuração, conhecida como AB ("Antibonding"), foi estudada por Assali e Leite que mostraram o efeito passivador do hidrogênio. O nível aceitador criado pelo B desaparece do gap do silício quando o par B-H é formado. Os autores usaram nesta investigação o método do Espalhamento Múltiplo  $X\alpha$  (EM- $X\alpha$ ), usualmente empregado pelo grupo da Universidade de São Paulo para o estudo de defeitos de complexos em semicondutores. Os resultados destas aplicações foram recentemente revistos por Leite, Assali e Gomes<sup>(16)</sup>.

A estrutura microscópica dos pares aceitador -H formados em silício (BC ou AB) bem como a natureza das ligações químicas envolvidas na estabilização dos mesmos, tem sido assunto de intenso debate na literatura<sup>(9,10)</sup>. Entretanto, experiências de canalização iônica ("ion channeling"), correlação angular perturbada, absorção no infravermelho e efeito Raman, têm contribuído bastante para elucidar muitas destas controvérsias<sup>(10,17-20)</sup>. Uma melhora bastante sensível em nosso entendimento da estrutura microscópica destes complexos em silício ocorreu com a divulgação de resultados recentes, tanto experimentais como teóricos, feita durante as três principais conferências de semicondutores do ano de 1988. A passivação de impurezas rasas em silício por hidrogênio foi objeto de discussão na "Third International Conference on Shallow Impurities in Semiconductors", na Suécia, na "19th International Conference on the Physics of Semiconductors" na Polônia e na "15th Interna-

tional Conference on Defects in Semiconductors" na Hungria.

Dentre os principais resultados divulgados nestas conferências destacamos aqueles oriundos de medidas de absorção no infravermelho sob pressão uniaxial feitas por Stavola e colaboradores<sup>(21)</sup> e por Stutzmann<sup>(22)</sup> para o par B-H em silício. Entre as contribuições teóricas divulgadas durante estas conferências, destacamos os cálculos de primeiros princípios feitos por Van de Walle e colaboradores<sup>(23)</sup> e Sasaki e Katayama-Yoshida<sup>(24)</sup> para o par B-H em ambas as configurações BC e AB. Uma possível explicação para a origem de atividades aceitadoras rasas associadas ao par C-H em silício foi dada por Assali e colaboradores<sup>(25)</sup> baseada no modelo AB.

Uma conclusão que pode ser tirada destes trabalhos é que os modelos BC de Pankove e AB de Assali e Leite são complementares. De fato, a configuração BC parece prevalecer em baixas temperaturas e a configuração AB em regimes de temperaturas mais altas. Variando-se a temperatura variam-se as populações dos complexos nestas duas configurações, atingindo-se concentrações de equilíbrio para cada temperatura. Ainda que a biestabilidade destes complexos aceitador -H não seja totalmente aceita, as experiências de correlação angular perturbada e de canalização iônica indicam que ela pode ser um fato<sup>(17,19)</sup>. Por outro lado, indicações vem aparecendo nos resultados de medidas de absorção no infravermelho que parecem reforçar esta idéia de biestabilidade dos complexos<sup>(26)</sup>.

Nesta tese adicionamos mais um argumento que favorece a hipótese de biestabilidade. Mostramos teoricamente que ambas as configurações BC e AB são inteiramente compatíveis com os resultados obtidos até agora através de experiências de absorção no infra

vermelho na ausência de pressão uniaxial<sup>(13,26-27)</sup> e através de medidas de efeito Raman<sup>(9)</sup>. Mostramos que ambos os modelos, de Pankove e de Assali e Leite, podem estar associados às frequências até agora medidas para os modos locais de vibração dos complexos aceitador -H em silício. A reprodução dos resultados experimentais, inclusive quando substituições isotópicas são consideradas, além de reforçar a hipótese de biestabilidade pode explicar alguns fatos até agora não entendidos no espectro de absorção do infravermelho, por exemplo, a existência de "side-bands" para o Al-H em silício<sup>(26)</sup>.

Para o estudo dos modos vibracionais dos complexos aceitador -H em silício que efetuamos nesta tese usamos um modelo molecular semi-empírico, onde os átomos são ligados por molas, análogo àquele utilizado por Assali e Leite<sup>(28)</sup> e da Silva e colaboradores<sup>(29)</sup> em trabalhos anteriores. Só interação entre primeiros vizinhos é considerada e cada mola ligando dois átomos representa duas constantes de força, uma tipo "bond-stretching" e outra tipo "bond bending". Um aglomerado de átomos é escolhido para cada uma das configurações BC e AB. Os modos de vibração do complexo aceitador -H na rede são simulados através dos modos de vibração dos aglomerados. O aglomerado é embebido em uma rede, considerada rígida, e as interações entre os átomos são descritas por molas obtidas da simulação do espectro de fônons do cristal.

Esta tese está organizada da seguinte forma: no capítulo II formulamos a equação dinâmica da rede na aproximação harmônica, simulando a interação entre átomos primeiros vizinhos através de molas, que representam dois parâmetros ou duas constantes de força. Estes parâmetros são determinados ajustando as soluções da equação

dinâmica ao espectro de fônons observado para o cristal de silício. Tais parâmetros serão usados para ligar os átomos de silício entre si no aglomerado, e para ligar todo o aglomerado na rede rígida.

No capítulo III iniciamos o desenvolvimento matemático para o estudo dos modos normais de vibração de defeitos. O capítulo IV é dedicado à apresentação e discussão dos resultados obtidos para os modos vibracionais dos complexos aceitador raso -H em silício. No Apêndice A, desenvolvemos a Teoria de Grupos para a determinação dos conjuntos de coordenadas coletivas referentes às simetrias dos defeitos pontuais investigados neste trabalho.

## CAPÍTULO II

## ESPECTRO DE FÔNONS DO SILÍCIO

## II.1 - Introdução

O espectro vibracional de cristais tem sido muito estudado, e os trabalhos teóricos relacionados com este assunto podem ser divididos em dois grandes grupos: os cálculos "ab-initio" e os cálculos "semi-empíricos".

Os cálculos teóricos que utilizam métodos "ab-initio" são, hoje, razoavelmente comuns no estudo da dinâmica da rede de cristais perfeitos. Podemos citar, por exemplo, trabalhos sobre curvas completas de dispersão<sup>(30-31)</sup>.

No entanto, em contraposição a esses métodos, temos os semi-empíricos que há muito têm sido aplicados à descrição da dinâmica da rede. Eles foram elaborados no final da década de cinquenta e encontramos, hoje, na literatura modelos bastantes complexos, tal como o de Kunc et al<sup>(32)</sup> que utiliza 15 parâmetros e foi aplicado com sucesso na descrição das curvas de dispersão de compostos III-V.

Ajustar um modelo de 15 parâmetros não é apenas um problema técnico. Mesmo quando existe grande quantidade de dados experimentais disponíveis, pode-se encontrar vários conjuntos de parâmetros que reproduzem todos os resultados experimentais.

Esta situação é ainda mais grave quando estamos interessados no estudo de defeitos e impurezas na rede. A simulação das interações entre as impurezas e os átomos do cristal introduz novos parâmetros ao cálculo, que eventualmente não são disponíveis.



Apesar das dificuldades apresentadas quanto à obtenção de parâmetros para a realização dos cálculos, os métodos semi-empíricos constituem, praticamente, os únicos meios de estudarmos as propriedades vibracionais de defeitos e impurezas na rede, até o presente momento.

Utilizamos neste trabalho um modelo de dois parâmetros para descrever a dinâmica de rede em cristais perfeitos<sup>(33)</sup>. Este modelo foi, também, aplicado com sucesso ao estudo de modos vibracionais de defeitos em semicondutores. Ele assume que as interações entre os átomos originam-se dos elétrons de valência e são predominantemente forças de curto alcance. As ligações covalentes são descritas em termos de constantes de força atômica, e a parametrização é feita obtendo-se relações entre estas constantes e espectros de fônons experimentais. Há também a alternativa de utilizar-se constantes de força atômica provenientes de cálculos de aglomerados moleculares<sup>(34)</sup>.

Descreveremos no restante deste capítulo o desenvolvimento teórico utilizado neste trabalho para a descrição da dinâmica da rede do cristal perfeito. As etapas do desenvolvimento teórico serão apresentadas na seguinte seqüência: 1) na seção II.2 apresentamos a equação dinâmica da rede; 2) na seção II.3 descrevemos o modelo para o potencial cristalino; 3) na seção II.4 apresentamos as curvas de dispersão para o cristal de silício.

## II.2 - Equação Dinâmica da Rede

Neste ítem, nossa atenção estará voltada para a descrição da dinâmica da rede de um cristal perfeito, que é o ponto de partida para o estudo de defeitos na rede.

Antes de expormos o procedimento utilizado para estudarmos defeitos na rede, comentaremos, em linhas gerais, as etapas do desenvolvimento teórico que apresentaremos neste trabalho, visando fornecer uma visão global do problema.

O primeiro passo consiste em adotar o modelo que descreverá as interações entre os átomos do cristal. Em nosso tratamento, os átomos são acoplados aos seus vizinhos através de molas, conhecidas por "bond-stretching" e "bond-bending", e suas constantes elásticas são parâmetros em nosso problema<sup>(33)</sup>. Em seguida, devemos resolver a equação dinâmica da rede - equação que descreve o movimento de todos os átomos do sólido - que nos fornece o espectro de fônons do cristal perfeito. Este estudo é necessário uma vez que ele permite-nos relacionar as constantes de força atômica (parâmetros em nossos cálculos) com os espectros de fônons experimentais.

Em seguida, "colocamos" a impureza em uma posição que pode ser substitucional tetraédrica, intersticial tetraédrica ou hexagonal, etc. na rede. Usando novas molas para simular a interação do defeito com seus vizinhos, construímos a matriz que descreve o movimento dos átomos do aglomerado de defeito (matriz  $L$ ). A partir desta matriz obtemos as frequências dos modos normais de vibração introduzidos no cristal pela impureza.

Esse esquema nos dá acesso direto às frequências dos modos de vibração introduzidos pelo defeito, o que permite uma compa

ração direta com as experiências de absorção no infravermelho e espalhamento Raman.

Depois do breve comentário sobre o procedimento que utilizaremos no estudo dos modos vibracionais de defeitos, passamos à descrição da equação dinâmica da rede.

Para descrevermos a equação dinâmica da rede, devemos inicialmente estabelecer as equações de movimento dos átomos do sistema. Consideremos um cristal com  $r$  átomos na célula unitária e  $N$  células unitárias. A posição da  $l$ -ésima célula unitária no cristal é dada pelo vetor,

$$\vec{R}(l) = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3 \quad \text{II.1}$$

onde  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  e  $\vec{a}_3$  são três vetores primitivos de translação do cristal e  $l_1$ ,  $l_2$  e  $l_3$  são três inteiros. A posição dos  $r$  átomos da célula unitária são dados pelos vetores  $\{\vec{R}(K)\}$ ,  $K = 0, 1, 2, \dots, r-1$ , e a origem da célula unitária é escolhida de maneira que  $\vec{R}(K=0) = 0$ . A posição do  $K$ -ésimo átomo da  $l$ -ésima célula é dada por:

$$\vec{R}(lK) = \vec{R}(l) + \vec{R}(K) \quad \text{II.2}$$

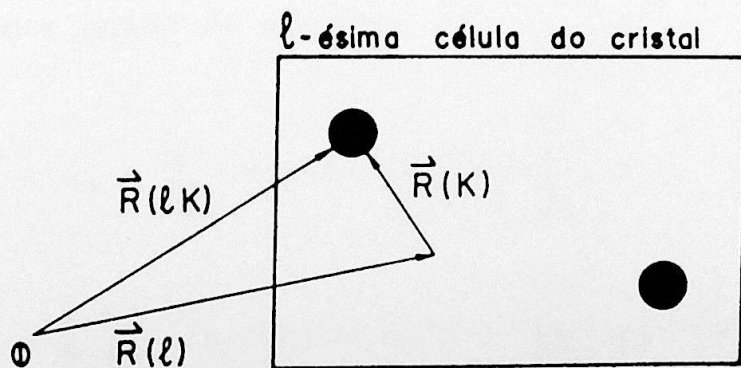


Figura II.1 - Esquema explicativo para a convenção de índices adotados. Os círculos indicam os átomos da célula do cristal. "O" indica a origem do sistema de coordenadas em algum ponto do cristal.

O deslocamento do átomo ( $\ell K$ ) de sua posição de equilíbrio será dado por  $\vec{U}(\ell K)$  e o momento conjugado por  $\vec{p}(\ell K)$ .

A energia cinética dos átomos será dada por:

$$T = \sum_{\ell K \alpha} \frac{1}{2} \frac{p_{\alpha}^2(\ell K)}{M_K} = \frac{1}{2} \sum_{\ell K \alpha} M_K \dot{U}_{\alpha}^2(\ell K) \quad \text{II.3}$$

onde  $\alpha$  designa as componentes cartesianas  $x, y, z$ , e  $M_K$  é a massa do  $K$ -ésimo átomo.

Para escrevermos o termo da energia potencial devemos definir as forças interatômicas do cristal. No entanto, podemos assumir, de acordo com a aproximação adiabática, a existência de uma função  $\phi(\vec{U}(\ell K))$ , que expressa a energia total dos elétrons e núcleos do cristal em termos da posição instantânea de todos os átomos ou, mais, em termos de seus deslocamentos a partir de suas posições de equilíbrio. Podemos assumir, também, que esta função tem um mínimo quando todos os deslocamentos  $\vec{U}(\ell K)$  são nulos e esta situação corresponderia à configuração de equilíbrio estável do cristal. Utilizando teoria de pequenas oscilações, podemos expandir  $\phi$  em série de potências nas componentes cartesianas,  $U_{\alpha}(\ell K)$ , de  $\vec{U}(\ell K)$ , em torno deste ponto de mínimo,

$$\begin{aligned} \phi = \phi_0 + \sum_{\ell K \alpha} U_{\alpha}(\ell K) \left[ \frac{\partial \phi}{\partial U_{\alpha}(\ell K)} \right]_0 + \\ + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\ell K \alpha \\ \ell' K' \beta}} U_{\alpha}(\ell K) U_{\beta}(\ell' K') \left[ \frac{\partial^2 \phi}{\partial U_{\alpha}(\ell K) \partial U_{\beta}(\ell' K')} \right]_0 + \dots \quad \text{II.4} \end{aligned}$$

O termo constante não é relevante neste contexto e o coeficiente do termo linear nos deslocamentos é nulo, já que por hipótese estamos perto da configuração de equilíbrio do cristal. Para amplitudes de vibrações suficientemente pequenas, os termos mais altos podem ser negligenciados. Então, o termo quadrático nos deslocamentos é o de importância nesta série e é chamado termo harmônico da expansão.

Desta forma, a energia potencial na aproximação harmônica pode ser escrita como:

$$\phi = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\ell K \alpha \\ \ell' K' \beta}} U_{\alpha}(\ell K) U_{\beta}(\ell' K') \phi_{\alpha\beta}^0(\ell K, \ell' K') \quad \text{II.5}$$

com

$$\phi_{\alpha\beta}^0(\ell K, \ell' K') = \left[ \frac{\partial^2 \phi}{\partial U_{\alpha}(\ell K) \partial U_{\beta}(\ell' K')} \right]_0 \quad \text{II.6}$$

onde  $\phi_{\alpha\beta}^0(\ell K, \ell' K')$  é chamado tensor de constante de força atômica.

Como temos  $r$  átomos por unidade celular e  $N$  células unitárias, as equações do movimento são dadas por um conjunto de  $3rN$  equações diferenciais acopladas. Utilizando as equações II.3 e II.5 e a formulação lagrangeana da mecânica clássica, obtemos:

$$M_K \ddot{U}_{\alpha}(\ell K) = - \sum_{\ell' K' \beta} \phi_{\alpha\beta}^0(\ell K, \ell' K') U_{\beta}(\ell' K') \quad \text{II.7}$$

para todos os átomos do cristal, e para cada componente cartesiana  $\alpha = x, y$  e  $z$  dos deslocamentos  $\vec{U}(\ell K)$ .

Supondo que as componentes dos deslocamentos atômicos são escritos como ondas planas de vetor de onda  $\vec{k}$  e frequência angular  $w$ , ou seja,

$$U_{\alpha}(\ell K) = \frac{w_{\alpha}(K|\vec{k})}{\sqrt{M_K}} \exp\{i[\vec{k} \cdot \vec{R}(\ell K) - w(\vec{k})t]\} \quad \text{II.8}$$

e substituindo esta expressão em II.7 obtemos a equação de autovalores para as frequências do cristal

$$w^2(\vec{k}) w_{\alpha}(K|\vec{k}) = \sum_{K'\beta} D_{\alpha\beta}(KK'|\vec{k}) w_{\beta}(K'|\vec{k}) \quad \text{II.9}$$

com

$$D_{\alpha\beta}(KK'|\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{M_K M_{K'}}} \sum_{\ell} \phi_{\alpha\beta}^0(\ell K, \ell' K') \exp\{i\vec{k} \cdot [\vec{R}(\ell' K') - \vec{R}(\ell K)]\} \quad \text{II.10}$$

A matriz  $D$  é real e simétrica e é conhecida como matriz dinâmica.

Os elementos  $\phi_{\alpha\beta}^0(\ell K, \ell' K')$  são invariantes às translações da rede, ou seja, não dependem dos índices de célula  $\ell$  e  $\ell'$  e sim apenas de suas diferenças  $(\ell' - \ell)$ ,

$$\phi_{\alpha\beta}^0(\ell K, \ell' K') = \phi_{\alpha\beta}^0(\ell K, (\ell' - \ell) K') \quad \text{II.11}$$

Desta forma, podemos fazer  $\ell = 0$  e substituir  $\ell \leftrightarrow \ell'$ , e a expressão II.10 fica,

$$D_{\alpha\beta}(KK'|\vec{K}) = \frac{1}{\sqrt{M_K M_{K'}}} \sum_{\ell} \phi_{\alpha\beta}^0(OK, \ell K') \exp\left\{i\vec{K} \cdot [\vec{R}(\ell K') - \vec{R}(OK)]\right\} \quad \text{II.12}$$

A expressão II.9 pode ser escrita em notação matricial como:

$$(D - \mathbf{I}w^2)W = 0 \quad \text{II.13}$$

Os autovalores de D são os quadrados das autofreqüências. Devido à periodicidade da rede cristalina, os elementos de matriz  $D_{\alpha\beta}(KK'|\vec{K})$  são independentes de  $\ell$  e a dimensão do problema a ser resolvido se reduz a 3r. Escolhendo valores representativos de  $\vec{K}$  dentro da zona de Brillouin e estabelecendo um modelo para determinarmos os elementos  $\phi_{\alpha\beta}^0(OK, \ell K')$ , a matriz dinâmica fica completamente estabelecida. No caso de cristais cuja célula primitiva contém dois átomos, como é o caso do silício, teremos um problema de autovalores de dimensão (6x6).

A energia potencial tem de ser invariante sob as operações de simetria, e esta condição leva a uma lei de transformação para a constante de força atômica dada por:

$$\phi_{\alpha\beta}^0(LK, L'K') = \sum_{\gamma\delta} S_{\alpha\gamma} S_{\beta\delta} \phi_{\gamma\delta}^0(\ell K, \ell' K') \quad \text{II.14}$$

onde  $S_{iK}$  são as componentes de uma matriz que representa as rotações pertencentes às operações do grupo espacial que envia os sí-

tios  $(\ell K)$  e  $(\ell'K')$  nos sítios  $(LK)$  e  $(L'K')$  respectivamente.

Por conveniência, vamos citar algumas propriedades, para os tensores das constantes de força atômica  $\{\phi^0(\ell K, \ell'K')\}$ :

$$\phi_{\alpha\beta}^0(\ell K, \ell'K') = \phi_{\beta\alpha}^0(\ell'K', \ell K) ; \quad \text{II.15}$$

a invariância da força exercida em um átomo, com respeito a uma translação do corpo rígido do cristal leva à condição:

$$\sum_{\ell'K'} \phi_{\alpha\beta}^0(\ell K, \ell'K') = 0 \quad \text{II.16}$$

e, finalmente, a invariância da energia potencial com respeito a rotações infinitesimais de corpo rígido do cristal adiciona a condição:

$$\sum_{\ell'K'} \phi_{\alpha\beta}^0(\ell K, \ell'K') R_{\gamma}(\ell'K') = \sum_{\ell'K'} \phi_{\alpha\gamma}^0(\ell K, \ell'K') R_{\beta}(\ell'K') \quad \text{II.17}$$

As condições expressas pelas equações II.15, II.16 e II.17, não dependem da hipótese de um arranjo periódico para os átomos com índices  $(\ell K)$ . Elas dependem de um sistema de partículas cuja energia potencial têm forma quadrática nos deslocamentos das partículas segundo suas posições médias.

A solução da equação II.13 fornece o espectro vibracional do cristal. Para cada valor de  $K$ , obtemos uma matriz  $\mathbf{D}$  de dimensão  $3r$ , que descreve um conjunto de  $3r$  equações lineares acopladas,



que fornecem os autovalores ao quadrado que são reais.

Para determinarmos explicitamente os elementos da matriz  $D$  de uma determinada estrutura cristalina, devemos assumir um modelo para a descrição do potencial cristalino. Na seção seguinte, apresentaremos o modelo utilizado neste trabalho para a descrição deste potencial.

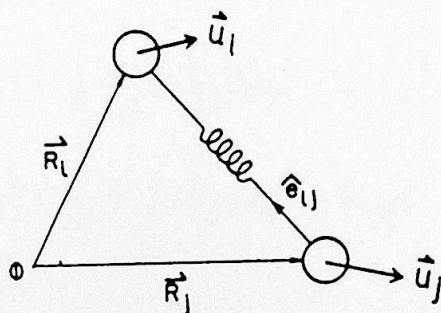
### II.3 - Modelo do Potencial Cristalino

O modelo usado neste trabalho para a descrição do potencial cristalino é um modelo de dois parâmetros como o de Grimm e colaboradores (33), onde as interações entre os átomos são simuladas por molas. A contribuição à energia potencial do cristal dada por dois átomos  $i$  e  $j$ , conectados por molas, é escrita como:

$$V(i,j) = \frac{1}{2} f_1 |(\vec{u}_i - \vec{u}_j) \cdot \vec{e}_{ij}|^2 + \frac{1}{2} f_2 |(\vec{u}_i - \vec{u}_j) \times \vec{e}_{ij}|^2 \quad \text{II.18}$$

com

$$\vec{e}_{ij} = \frac{\vec{R}_i - \vec{R}_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}$$



onde  $\vec{u}_i$  é o deslocamento do  $i$ -ésimo átomo de sua posição de equilíbrio. Os parâmetros  $f_1$  e  $f_2$  são conhecidos como constantes de força "bond-stretching" e "bond-bending", respectivamente.

Tendo definido o modelo para a descrição do potencial cristalino, a matriz dinâmica fica completamente estabelecida. A resolução da equação II.13, para vetores de onda  $\vec{k}$  na primeira zo-

na de Brillouin, fornece-nos o espectro de fônons do cristal.

Os elementos da matriz  $\mathbf{D}$  são construídos a partir de tensores  $\{\phi^0(\ell K, \ell' K')\}$ . A título de ilustração, determinaremos o tensor  $\phi^0(11, 22)$  utilizando a expressão II.18.

A energia potencial do cristal na aproximação de interação apenas entre primeiros vizinhos é escrita como:

$$\begin{aligned} \phi = & \frac{1}{2} f_1 |(\vec{u}_1 - \vec{u}_2) \cdot \hat{e}_{12}|^2 + \frac{1}{2} f_2 |(\vec{u}_1 - \vec{u}_2) \times \hat{e}_{12}|^2 + \\ & \frac{1}{2} f_1 |(\vec{u}_1 - \vec{u}_3) \cdot \hat{e}_{13}|^2 + \frac{1}{2} f_2 |(\vec{u}_1 - \vec{u}_3) \times \hat{e}_{13}|^2 + \\ & \frac{1}{2} f_1 |(\vec{u}_1 - \vec{u}_4) \cdot \hat{e}_{14}|^2 + \frac{1}{2} f_2 |(\vec{u}_1 - \vec{u}_4) \times \hat{e}_{14}|^2 + \\ & \frac{1}{2} f_1 |(\vec{u}_1 - \vec{u}_5) \cdot \hat{e}_{15}|^2 + \frac{1}{2} f_2 |(\vec{u}_1 - \vec{u}_5) \times \hat{e}_{15}|^2 + \\ & \frac{1}{2} f_1 |(\vec{u}_2 - \vec{u}_6) \cdot \hat{e}_{26}|^2 + \frac{1}{2} f_2 |(\vec{u}_2 - \vec{u}_6) \times \hat{e}_{26}|^2 + \\ & \frac{1}{2} f_1 |(\vec{u}_2 - \vec{u}_7) \cdot \hat{e}_{27}|^2 + \frac{1}{2} f_2 |(\vec{u}_2 - \vec{u}_7) \times \hat{e}_{27}|^2 + \\ & \frac{1}{2} f_1 |(\vec{u}_2 - \vec{u}_8) \cdot \hat{e}_{28}|^2 + \frac{1}{2} f_2 |(\vec{u}_2 - \vec{u}_8) \times \hat{e}_{28}|^2 + \\ & + (\text{termos que independem dos vetores deslocamentos} \\ & \quad \vec{u}_1 \text{ e } \vec{u}_2) \end{aligned} \quad \text{II.19}$$

Os vetores  $\vec{u}_1$  e  $\vec{u}_2$  referem-se aos deslocamentos dos dois átomos situados ao longo da direção  $\langle 111 \rangle$  e designados pelos índices ( $\ell K = 11$ ) e ( $\ell K = 22$ ), respectivamente. Os vetores deslocamentos  $\vec{u}_3$ ,  $\vec{u}_4$  e  $\vec{u}_5$  estão relacionados com os primeiros vizinhos do

átomo no sítios ( $\ell K = 11$ ) e os vetores  $\vec{u}_6$ ,  $\vec{u}_7$  e  $\vec{u}_8$  estão relacionados com os primeiros vizinhos do átomo no sítio ( $\ell K = 22$ ).

O cálculo do potencial do cristal, envolve versores que indicam direções de determinadas ligações entre os átomos. Para o nosso exemplo temos os seguintes versores:

$$\hat{e}_{1,2} = \frac{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}{\sqrt{3}} \quad ; \quad \hat{e}_{1,3} = -\hat{e}_{2,6} = \frac{1\bar{1}\bar{1}}{\sqrt{3}}$$

$$\hat{e}_{1,4} = -\hat{e}_{2,8} = \frac{1\bar{1}1}{\sqrt{3}} \quad ; \quad \hat{e}_{1,5} = -\hat{e}_{2,7} = \frac{\bar{1}11}{\sqrt{3}}$$

também devemos assumir que,

$$\vec{u}_1 = x \vec{i} + y \vec{j} + z \vec{k}$$

$$\vec{u}_2 = x' \vec{i} + y' \vec{j} + z' \vec{k}$$

$$\vec{u}_3 = \vec{u}_4 = \vec{u}_5 = \dots = 0$$

substituindo na expressão II.19 e resolvendo, obtemos:

$$\begin{aligned} \phi = & \frac{1}{6} f_1 \{4x^2 + 4y^2 + 4z^2 + 4x'^2 + 4y'^2 + 4z'^2 - 2xx' - 2yy' \\ & - 2zz' - 2x'y - 2xy' - 2x'z - 2xz' - 2y'z - 2yz'\} + \\ & \frac{1}{6} f_2 \{8x^2 + 8y^2 + 8z^2 + 8x'^2 + 8y'^2 + 8z'^2 - 4xx' - 4yy' \\ & - 4zz' + 2xz' + 2xy' + 2yx' + 2yz' + 2zx' + 2zy'\} \end{aligned}$$

Utilizando a definição dada na expressão II.6, obtemos para o tensor  $\phi^0(11,22)$  a seguinte matriz:

$$\phi^0(11,22) = - \begin{pmatrix} A & B & B \\ B & A & B \\ B & B & A \end{pmatrix}$$

onde definimos

$$A = \frac{f_1 + 2f_2}{3} \quad e \quad B = \frac{f_1 - f_2}{3} \quad \text{II.20}$$

Um procedimento análogo permite-nos calcular os demais tensores necessários para a construção da matriz  $D$  para cristais com dois átomos por célula.

Devemos conhecer as seguintes propriedades:

$$D_{\alpha\beta}(12|\vec{k}) = D_{\beta\alpha}(12|\vec{k})$$

$$D_{xx}(12|\vec{k}) = D_{yy}(12|\vec{k}) = D_{zz}(12|\vec{k})$$

e, devido a sua hermiticidade

$$D_{\alpha\beta}^*(12|\vec{k}) = D_{\beta\alpha}(21|\vec{k})$$

Os elementos da matriz dinâmica são dados por:

$$D_{\alpha\beta}(11/\vec{k}) = \delta_{\alpha\beta}(4A/M_1),$$

$$D_{\alpha\beta}(22/\vec{k}) = \delta_{\alpha\beta}(4A/M_2),$$

$$D_{xx}(12/\vec{k}) = \frac{4A}{(M_1 M_2)^{1/2}} \left\{ -\cos\left(\frac{a_0 k_x}{2}\right) \cos\left(\frac{a_0 k_y}{2}\right) \cos\left(\frac{a_0 k_z}{2}\right) + i \sin\left(\frac{a_0 k_x}{2}\right) \sin\left(\frac{a_0 k_y}{2}\right) \sin\left(\frac{a_0 k_z}{2}\right) \right\}$$

$$D_{xy}(12/\vec{k}) = \frac{4B}{(M_1 M_2)^{1/2}} \left\{ +\sin\left(\frac{a_0 k_x}{2}\right) \sin\left(\frac{a_0 k_y}{2}\right) \cos\left(\frac{a_0 k_z}{2}\right) - i \cos\left(\frac{a_0 k_x}{2}\right) \cos\left(\frac{a_0 k_y}{2}\right) \sin\left(\frac{a_0 k_z}{2}\right) \right\}$$

$$D_{xz}(12/\vec{k}) = \frac{4B}{(M_1 M_2)^{1/2}} \left\{ +\sin\left(\frac{a_0 k_x}{2}\right) \cos\left(\frac{a_0 k_y}{2}\right) \sin\left(\frac{a_0 k_z}{2}\right) - i \cos\left(\frac{a_0 k_x}{2}\right) \sin\left(\frac{a_0 k_y}{2}\right) \cos\left(\frac{a_0 k_z}{2}\right) \right\}$$

$$D_{yz}(12/\vec{k}) = \frac{4B}{(M_1 M_2)^{1/2}} \left\{ +\cos\left(\frac{a_0 k_x}{2}\right) \sin\left(\frac{a_0 k_y}{2}\right) \sin\left(\frac{a_0 k_z}{2}\right) - i \sin\left(\frac{a_0 k_x}{2}\right) \cos\left(\frac{a_0 k_y}{2}\right) \cos\left(\frac{a_0 k_z}{2}\right) \right\}.$$

As massas  $M_1$  e  $M_2$  referem-se a cada um dos átomos da célula primitiva,  $\{k_x, k_y, k_z\}$  são as componentes cartesianas dos vetores de onda  $\vec{k}$  da primeira zona de Brillouin e  $2a_0$  é o parâmetro da rede.

## II.4 - Curvas de Dispersão para o Cristal de Silício

Nesta seção, apresentaremos as curvas de dispersão para o cristal perfeito de silício obtidas com o formalismo descrito nas seções II.2 e II.3.

Os valores dos parâmetros  $f_1$  (bond-stretching) e  $f_2$  (bond-bending) são obtidos ajustando as energias dos fônons nos pontos  $TA_X$  e  $TO_\Gamma$  para os seguintes valores de  $\vec{k}$

$$\vec{k} = \frac{\pi}{a_0} (100) \text{ no ponto } TA_X$$

$$\vec{k} = (000) \text{ no ponto } TO_\Gamma$$

Substituindo esses valores do vetor de onda  $\vec{k}$  na matriz dinâmica apresentada na seção II.3 obtemos os seguintes autovalores nos pontos  $\Gamma$  e  $X$  (35):

$$\omega^2 (TO_\Gamma) = \frac{4A}{M} \quad \text{II.21}$$

$$\omega^2 (TA_X) = \frac{4A}{M} \left\{ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \left[ 1 - \frac{4M}{M_1 + M_2} \left( 1 - \frac{B^2}{A^2} \right) \right]^{1/2} \right\} \quad \text{II.22}$$

onde  $A$  e  $B$  são definidos na seção anterior pela expressão II.20 e

$$M = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$$

Escolhendo o ponto  $TO_{\Gamma}$ , obtemos o valor do parâmetro A e ajustamos o limite superior do espectro vibracional a resultados experimentais. Escolhendo o ponto  $TA_X$  obtemos o parâmetro B, conhecendo-se A.

Em seguida, apresentaremos os valores das frequências de vibração dos modos  $TO_{\Gamma}$  e  $TA_X$  utilizados na parametrização de nossos cálculos para o cristal de silício.

Apresentamos na figura II.2 o modelo usado neste trabalho para descrever o espectro de fônons do cristal de silício.

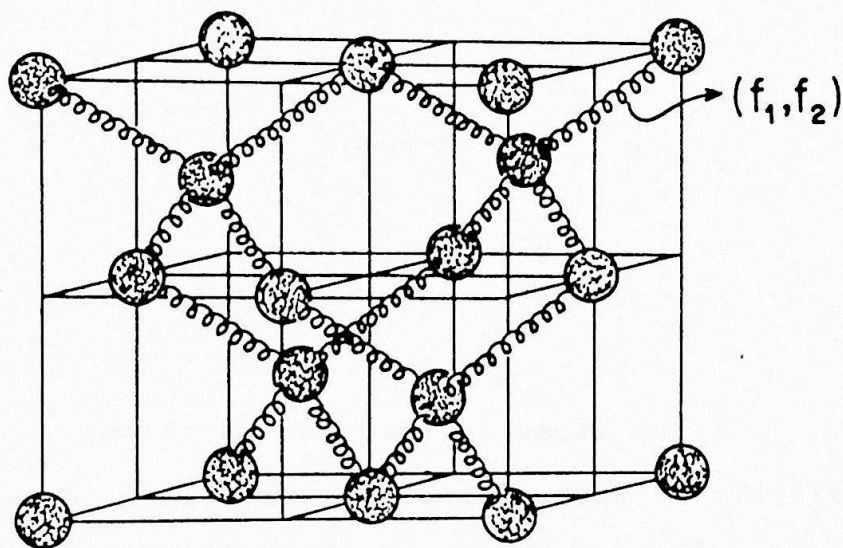


Figura II.2 - Estrutura cristalina do silício. As molas simulam, de acordo com nosso modelo, as ligações entre os átomos do cristal.

Os parâmetros  $f_1$  e  $f_2$  para o cristal de silício foram calculados utilizando-se o espectro vibracional de Brockhouse<sup>(35)</sup> obtido por espalhamento inelástico de neutrons. Este espectro apresenta os seguintes valores para as frequências de vibração nos pontos  $TO_{\Gamma}$  e  $TA_X$ :

$$\nu(TO_{\Gamma}) = 15.3 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$$

$$\nu(TA_X) = 4.35 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$$

que fornece para a máxima energia do espectro de fônons o valor

$$E = (\text{TO}_{\Gamma}) = h\nu = 63.27 \text{ meV} \quad \text{II.24}$$

onde  $h$  é a constante de Planck.

Utilizando as equações II.21 e II.22 e os valores das frequências dadas em II.23 obtemos os valores das constantes de molas dadas por

$$f_1 = 9.07 \text{ eV/\AA}^2 \quad \text{II.25}$$

$$f_2 = 0.55 \text{ eV/\AA}^2$$

Utilizamos também,  $M_1 = M_2 =$  massa do átomo de silício = 28.086 u.a..

Com a matriz  $D$ , definida na seção anterior e os valores dos parâmetros  $f_1$  e  $f_2$ , calculamos as curvas de dispersão para o cristal de silício para alguns vetores de onda  $\vec{K}$  da zona de Brillouin. Estes resultados estão apresentados na tabela II.1 e representados graficamente na figura II.3.

O espectro vibracional do cristal de silício possui seis ramos: um LA (longitudinal acústico), um LO (longitudinal ótico), dois TA (transversal acústicos) e dois TO (transversais óticos).



Tabela II.1 - Energias dos fônons em função dos vetores de onda  $\vec{k}$  para algumas direções de alta simetria da zona de Brillouin do cristal de silício.  $E(TO_{\Gamma}) = 63.27 \text{ meV}$   
 L = longitudinal, T = transversal, O = ótico e  
 A = acústico.

vetor de onda $\vec{k}$ em unidades de $\pi/a_0$			TA	LA	LO	TO		
			Energias (meV)					
$k_x$	$k_y$	$k_z$	$E_1$	$E_2$	$E_3$	$E_4$	$E_5$	$E_6$
0.0	0.0	0.0	0.00	0.00	0.00	63.27	63.27	63.27
0.1	0.0	0.0	2.70	2.70	4.96	63.08	63.22	63.22
0.2	0.0	0.0	5.35	5.35	9.90	62.50	63.05	63.05
0.3	0.0	0.0	7.89	7.89	14.77	61.53	62.78	62.78
0.4	0.0	0.0	10.28	10.28	19.55	60.18	62.43	62.43
0.5	0.0	0.0	12.44	12.44	24.22	58.46	62.04	62.04
0.6	0.0	0.0	14.33	14.33	28.73	56.38	61.63	61.63
0.7	0.0	0.0	15.88	15.88	33.06	53.95	61.25	61.25
0.8	0.0	0.0	17.03	17.03	37.19	51.19	60.94	60.94
0.9	0.0	0.0	17.75	17.75	41.09	48.11	60.74	60.74
1.0	0.0	0.0	17.99	17.99	44.74	44.74	60.66	60.66
0.0	0.1	0.1	2.81	3.81	7.45	62.83	63.16	63.21
0.0	0.2	0.2	5.56	7.47	14.70	61.54	62.83	63.03
0.0	0.3	0.3	8.17	10.86	21.53	59.50	62.34	62.74
0.0	0.4	0.4	10.57	13.80	27.75	56.86	61.75	62.38
0.0	0.5	0.5	12.72	16.15	33.17	53.88	61.18	61.98
0.0	0.6	0.6	14.55	17.75	37.60	50.89	60.73	61.58
0.0	0.7	0.7	16.03	18.51	40.93	48.25	60.50	61.21
0.0	0.8	0.8	17.11	18.53	43.15	46.29	60.51	60.91
0.0	0.9	0.9	17.77	18.19	44.36	45.12	60.60	60.73
0.0	1.0	1.0	17.99	17.99	44.74	44.74	60.66	60.66
0.1	0.1	0.1	3.86	3.86	9.30	62.58	63.15	63.15
0.2	0.2	0.2	7.37	7.37	18.28	60.58	62.84	62.84
0.3	0.3	0.3	10.21	10.21	26.53	57.45	62.45	62.45
0.4	0.4	0.4	12.07	12.07	33.30	53.80	62.11	62.11
0.5	0.5	0.5	12.72	12.72	36.40	51.76	61.98	61.98

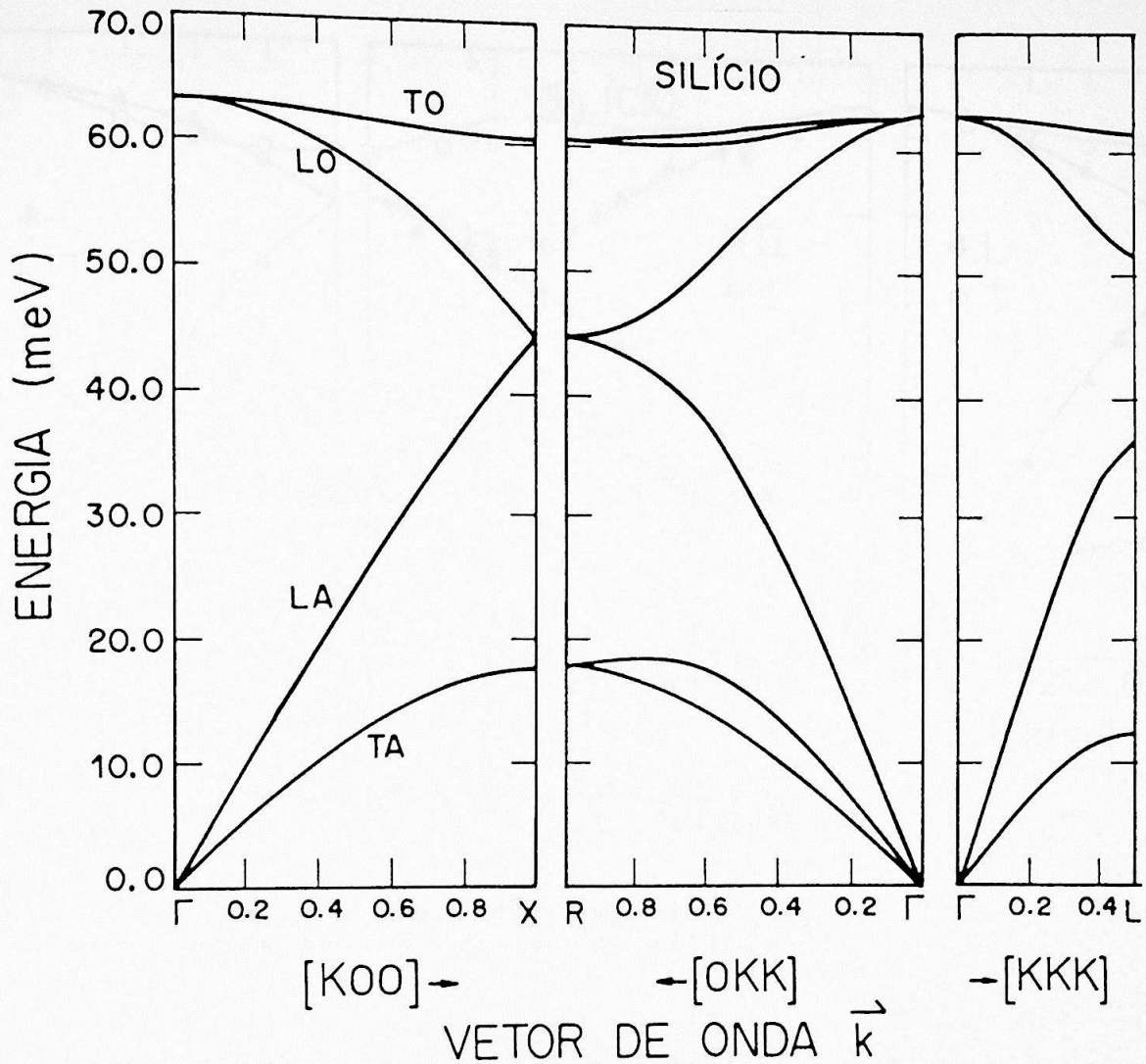


Figura II.3 - Curvas de dispersão para o cristal de silício, obtidas com o modelo de dois parâmetros descrito na seção II.3. A = acústico, O = ótico, L = longitudinal e T = transversal.

Podemos observar em nossos resultados a degenerescência dos ramos óticos em  $\vec{k} = 0$  (ponto  $\Gamma$ ) e dos ramos LO e LA em  $\vec{k} = \frac{\pi}{a_0} (100)$  (ponto x). Além disso, temos ramos degenerados ao longo de direções de alta simetria do cristal, como é o caso dos ramos TA e TO, nas direções  $\Gamma X$  e  $\Gamma L$ .

Apresentamos na figura II.4, as curvas experimentais de dispersão obtidas por Brockhouse.

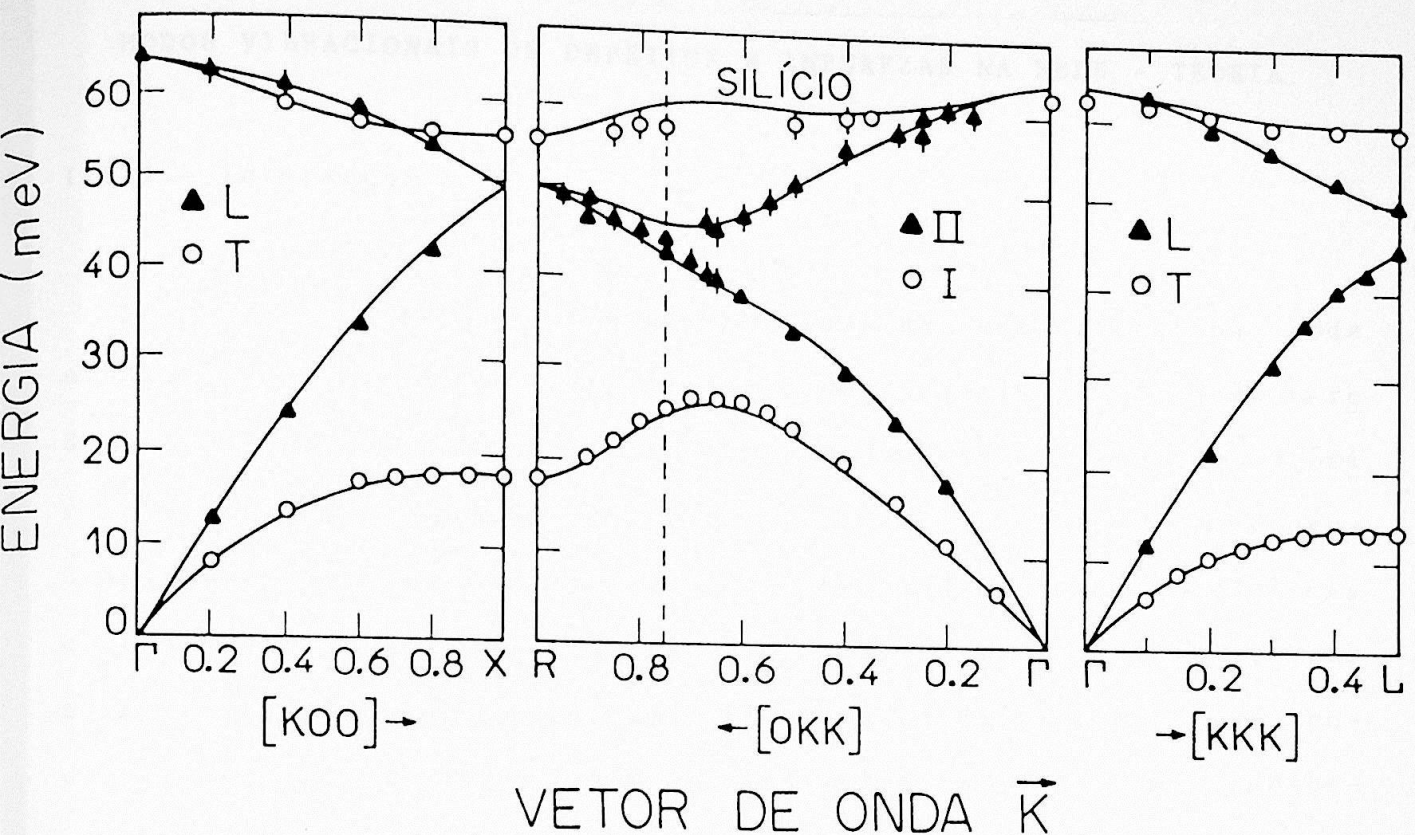


Figura II.4 - Curvas de dispersão experimentais obtidas por Brockhouse para o cristal de silício<sup>(35)</sup>.

Comparando as figuras II.3 e II.4 vemos que os valores calculados, utilizando o modelo de dois parâmetros, ajustam razoavelmente bem o espectro de fônons experimental. Alguns refinamentos, no entanto, só podem ser obtidos levando-se em conta interações de curto alcance entre segundos ou mais vizinhos ou mesmo interações de longo alcance entre os átomos do cristal.

## CAPÍTULO III

## MODOS VIBRACIONAIS DE DEFEITOS E IMPUREZAS NA REDE - TEORIA

## III.1 - Introdução

A presença de defeitos pontuais na rede cristalina pode alterar profundamente o caráter dos modos normais de vibração da rede hospedeira. As modificações nas frequências de vibrações atômicas em cristais contendo átomos de impureza, podem ter consequências observáveis em uma variedade de propriedades cristalinas nas quais as vibrações da rede participam. Estes efeitos incluem, por exemplo, o aparecimento de modos localizados de vibração, que podem ser detetados através das técnicas experimentais, como absorção no infravermelho e espalhamento Raman, e constituem um meio alternativo para a investigação das características microestruturais de defeitos e impurezas em semicondutores.

As dificuldades nos cálculos das propriedades vibracionais em cristais que contém impurezas aumentam rapidamente com o número de graus de liberdade ligado à presença do defeito. Uma forma de simplificar o problema consiste em considerarmos interações apenas entre vizinhos mais próximos.

Nesta seção, descrevemos a técnica do modelo molecular utilizada nos estudos de defeitos pontuais nas propriedades vibracionais da rede cristalina, e tratamos as vibrações da rede na aproximação harmônica.

De acordo com esta técnica, o ambiente cristalino é simulado por um aglomerado de átomos acoplados entre si, contendo o sí

tio da impureza e embutido em uma rede fixa.

A resolução deste problema tem duas metas primárias: uma é estabelecer a matriz dinâmica que descreve o movimento dos átomos do aglomerado; a outra é determinar as auto-energias do sistema, ou por diagonalização da matriz ou pela procura dos zeros do correspondente determinante. A matriz a ser diagonalizada, possuirá dimensão  $(3N \times 3N)$ , sendo  $N$  o número de átomos do aglomerado.

Neste modelo, as vibrações dos átomos do aglomerado não se acoplam às vibrações da rede. Desta forma, as vibrações do aglomerado não são transmitidas pela rede e não temos acesso direto às informações sobre o espectro vibracional do cristal. A principal vantagem é que ele fornece as amplitudes dos deslocamentos atômicos relacionadas aos modos vibracionais do aglomerado de defeito.

### III.2 - Modos Vibracionais - Modelo Molecular

O procedimento teórico para determinar os modos normais de vibração do aglomerado de defeito consiste em estabelecermos as equações de movimento dos átomos deste sistema. Para isto, consideremos um sistema poliatômico, constituído de  $N$  átomos dispostos segundo a simetria de um grupo de rotação, embutido em uma rede cristalina fixa. A posição dos átomos do aglomerado será designada pelo conjunto de vetores  $\vec{R}(K)$ , onde  $K = 1, 2, \dots, N$ .

Seja  $\vec{U}(K)$  o vetor que define o deslocamento da posição de equilíbrio,  $\vec{R}(K)$ , do  $K$ -ésimo átomo com massa  $M_K$ . A energia cinética dos átomos será dada por:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{K\alpha} M_K \dot{U}_\alpha^2(K) \quad \text{III.1}$$

onde  $\alpha$  designa as componentes cartesianas  $x$ ,  $y$  e  $z$ .

A energia potencial do sistema, na aproximação harmônica, será escrita como:

$$\phi = \frac{1}{2} \sum_{\substack{KK' \\ \alpha\beta}} \left[ \frac{\partial^2 \phi}{\partial U_{\alpha}(K) \partial U_{\beta}(K')} \right]_0 U_{\alpha}(K) U_{\beta}(K') \quad \text{III.2}$$

onde  $\phi(\vec{U}(K))$  expressa a energia total dos elétrons e núcleos deste conjunto de átomos, em termos de suas posições instantâneas. As derivadas são avaliadas nas posições de equilíbrio.

Utilizando as expressões III.1 e III.2 e a formulação Lagrangeana da mecânica clássica, obtemos as equações de movimento dos  $N$  átomos do aglomerado,

$$M_K \ddot{U}_{\alpha}(K) = - \sum_{K'\beta} \left[ \frac{\partial^2 \phi}{\partial U_{\alpha}(K) \partial U_{\beta}(K')} \right]_0 U_{\beta}(K') \quad \text{III.3}$$

para todos os átomos do sistema e para cada componente cartesiana  $\alpha = x, y, z$  dos deslocamentos  $\vec{U}(K)$ .

Chamamos,

$$\phi_{\alpha\beta}(KK') = \left[ \frac{\partial^2 \phi}{\partial U_{\alpha}(K) \partial U_{\beta}(K')} \right]_0 \quad \text{III.4}$$

Supondo que as componentes dos deslocamentos atômicos são oscilatórias no tempo, tomamos como soluções da equação III.3 a expressão:

$$U_{\alpha}(K, t) = U_{\alpha}(K) e^{-i\omega t} \quad \text{III.5}$$

e substituindo III.5 em III.3, obtemos:

$$\sum_{K'\beta} \{M_K \omega^2 \delta_{KK'} \delta_{\alpha\beta} - \phi_{\alpha\beta}(K, K')\} U_\beta(K') = 0 \quad \text{III.6}$$

onde  $M_K$  é a massa do átomo no  $K$ -ésimo sítio, enquanto que  $\{\phi_{\alpha\beta}(K, K')\}$  são as constantes de força atômica do cristal perturbado.

A equação III.6 pode ser escrita mais compactamente como:

$$(M\omega^2 - \phi) U = 0 \quad \text{III.7}$$

ou

$$L U = 0$$

onde  $L$  é uma matriz ( $3N \times 3N$ ) e os elementos  $(K\alpha, K'\beta)$  são dados por

$$L_{\alpha\beta}(K, K') = M_K \omega^2 \delta_{KK'} \delta_{\alpha\beta} - \phi_{\alpha\beta}(K, K') \quad \text{III.8}$$

Na expressão III.7 chamamos:

$M \equiv \{M_K \delta_{KK'} \delta_{\alpha\beta}\}$ , matriz diagonal ( $3N \times 3N$ ) correspondendo às mas sas do aglomerado ;

$U \equiv \{U_\alpha(K)\}$ , matriz coluna com  $3N$  componentes e seus elementos são as amplitudes de vibração dos átomos do aglomerado, e

$\phi \equiv \{\phi_{\alpha\beta}(K, K')\}$ , matriz ( $3N \times 3N$ ) correspondentes às derivadas se gundas da energia potencial do sistema.

Para que o sistema de equações representado em III.7 tenha soluções não triviais, é necessário que se verifique a equação determinantal

$$\det(\mathbf{L}) = \det(\mathbf{M} \omega^2 - \phi) = 0 \quad \text{III.9}$$

Tendo definido o modelo para a descrição do potencial cristalino, a matriz  $\mathbf{L}$  fica completamente estabelecida. A resolução da equação III.9 fornece as frequências de vibração dos átomos do aglomerado.

Devido à simetria do espaço do defeito, a tarefa de encontrar os zeros do determinante da matriz  $\mathbf{L}$ , pode ser reduzida consideravelmente por meio da transformação de coordenadas cartesianas para coordenadas coletivas do sistema.

Usando técnicas da teoria de grupos, nós exploramos a simetria do aglomerado de defeito para simplificar os cálculos e prozir um esquema de classificação natural para os modos vibracionais do sistema. As posições dos  $N$  átomos do aglomerado, que são especificadas por  $3N$  coordenadas cartesianas, formam a base para a representação redutível do grupo pontual do defeito considerado. Esta representação redutível pode ser decomposta nas suas representações irredutíveis, que classificam as coordenadas coletivas do sistema de  $N$  átomos.

As novas coordenadas,  $Q_K$ , são relacionadas com as coordenadas originais,  $x_K$ , através de equações lineares da forma:

$$Q_K = \sum_{\ell=1}^{3N} S_{K\ell}^{-1} x_{\ell} \quad \text{III.10}$$



onde  $S$  é uma matriz ortogonal ( $3N \times 3N$ ) e pode ser obtida com as técnicas de teoria de grupos. As matrizes  $S$  para os grupos pontuais de defeito estudados, serão definidas no Apêndice A.

Utilizando a matriz  $S$ , a equação que nos permite determinar as frequências dos modos normais de vibração do sistema de  $N$  átomos será escrita como:

$$\det[S^{-1}(M \omega^2 - \phi)S] = 0$$

III.11

$$\det(M' \omega^2 - \phi') = 0$$

onde chamamos

$$S^{-1}(M)S = M'$$

e

$$S^{-1}(\phi)S = \phi'$$

Esta transformação de similaridade blocodiagonaliza a matriz  $L$  e cada bloco está associado a uma representação irredutível do grupo. A dimensão de cada bloco será dada pelo número de vezes que uma dada representação irredutível ocorre na representação re-  
dutível do grupo pontual do aglomerado.

As soluções da equação de autovalores III.11 fornecem as frequências dos modos normais do cristal perturbado pela presença do átomo de impureza, e são calculadas diagonalizando-se as submatrizes.

Designando por  $\omega_f^2$  um autovalor da equação III.11 e por

$U_f$  um autovetor por ela determinado, podemos escrever

$$(M' \omega_f^2 - \phi') U_f = 0 \quad \text{III.12}$$

Desta forma, podemos definir uma matriz cujas colunas são formadas pelos autovetores  $U_f$ . Esta matriz ( $3N \times 3N$ ) liga as coordenadas coletivas com as coordenadas normais de vibração do sistema através da equação

$$d = \tilde{U}Q \quad \text{III.13}$$

onde

$d \equiv \{d_f\}$ , é um vetor coluna formado pelas coordenadas normais de vibração;

$U \equiv \{U_f\}$ , é uma matriz ( $3N \times 3N$ ) cujas colunas são formadas pelos autovetores  $U_f$ ; e

$Q \equiv \{Q_i\}$ , é um vetor coluna formado pelas coordenadas coletivas do sistema.

Nos ítems seguintes deste capítulo exploraremos a teoria descrita na seção III.2 para investigar as propriedades vibracionais dos complexos impureza aceitadora -H e impureza aceitadora -D para os aceptadores Boro, Alumínio e Gálio.

Os estudos dos modos vibracionais destes pares de defeitos foram efetuados para as configurações proposta por Assali e Leite<sup>(15)</sup> (modelo "antibonding") e Pankove e colaboradores<sup>(13)</sup> (modelo "bond-centered"). Na seção III.3 apresentamos o formalismo desenvolvido para o estudo destes complexos segundo o modelo "bond-

centered". Na seção III.4 apresentamos a teoria utilizada para descrever o modelo "antibonding". Como já mencionamos, a reprodução das frequências dos modos vibracionais dos complexos, medidas até agora, constitui um teste fundamental para a verificação da validade dos modelos microscópicos propostos para estes pares de defeitos.



### III.3 - Teoria Aplicada a Complexos em Simetria $C_{3v}$ , na Configuração Proposta por Pankove e Colaboradores (Modelo "Bond-Centered")

Nesta seção apresentamos a aplicação da teoria baseada no formalismo do modelo molecular desenvolvido na seção anterior. Nós essencialmente apresentamos um método numérico para determinarmos as propriedades vibracionais de complexos associados com a introdução de um defeito pontual dentro de uma rede com estrutura "zinc-blend". Aqui nós tratamos do caso do par de defeito impureza aceitadora substitucional - hidrogênio intersticial em cristais de silício, dispostos segundo o modelo proposto por Pankove e colaboradores<sup>(13)</sup>. O aglomerado utilizado para este modelo, está representado na figura III.1.

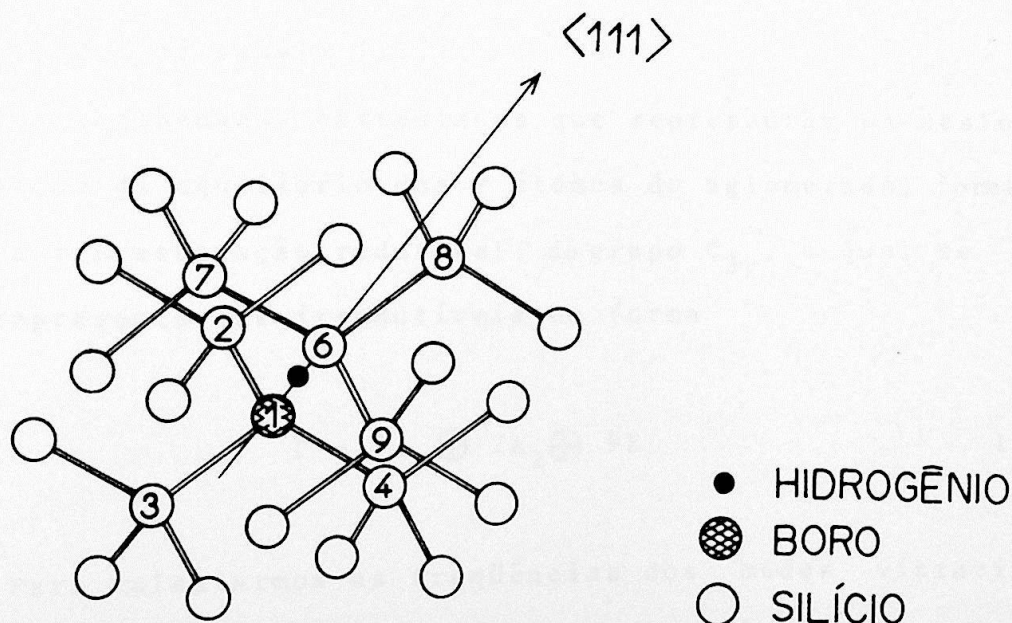


Figura III.1 - Aglomerado contendo  $25\text{Si} + \text{B}_s\text{H}_i$ . Os átomos de boro substitucional ( $\text{B}_s$ ) e hidrogênio intersticial ( $\text{H}_i$ ) estão dispostos segundo a configuração proposta por Pankove e colaboradores (Ref. 13).

Para a realização de nossos cálculos consideramos um aglomerado de 9 átomos (impureza aceitadora  $\text{-HSi}_7$ ), presos a uma rede rígida, centrado no sítio da impureza substitucional, tal como está representado na figura III.2.

Nesta figura, as constantes de força "bond-stretching" e "bond-bending",  $f'_1$  e  $f'_2$ , respectivamente, referem-se à ligação impureza aceitadora - hidrogênio;  $f''_1$  e  $f''_2$  relacionam-se à ligação H-Si;  $f'''_1$  e  $f'''_2$  referem-se às molas que ligam a impureza substitucional aos átomos de silício do aglomerado. Finalmente,  $f_1$  e  $f_2$  referem-se às molas que simulam as ligações dos átomos de silício do aglomerado com o resto da rede.

Considerando o parâmetro da rede como  $2a_0$  e a origem do sistema de coordenadas no sítio da impureza substitucional, as posições dos átomos do aglomerado serão especificadas pelas coordenadas apresentadas na tabela III.1.

As coordenadas cartesianas que representam os deslocamentos da posição de equilíbrio dos 9 átomos do aglomerado, formam uma base para a representação redutível  $\Gamma$  do grupo  $C_{3v}$ , a qual se reduz nas suas representações irredutíveis da forma

$$\Gamma = 7A_1 \oplus 2A_2 \oplus 9E \quad \text{III.14}$$

Para calcularmos as frequências dos modos vibracionais deste complexo, devemos obter a matriz L (equação III.8). Esta matriz está apresentada na tabela III.2. Nesta tabela os parâmetros A e B, A' e B', A'' e B'', A''' e B''' estão definidos como no capítulo II. Como já dissemos, para simplificar a procura dos zeros do de-

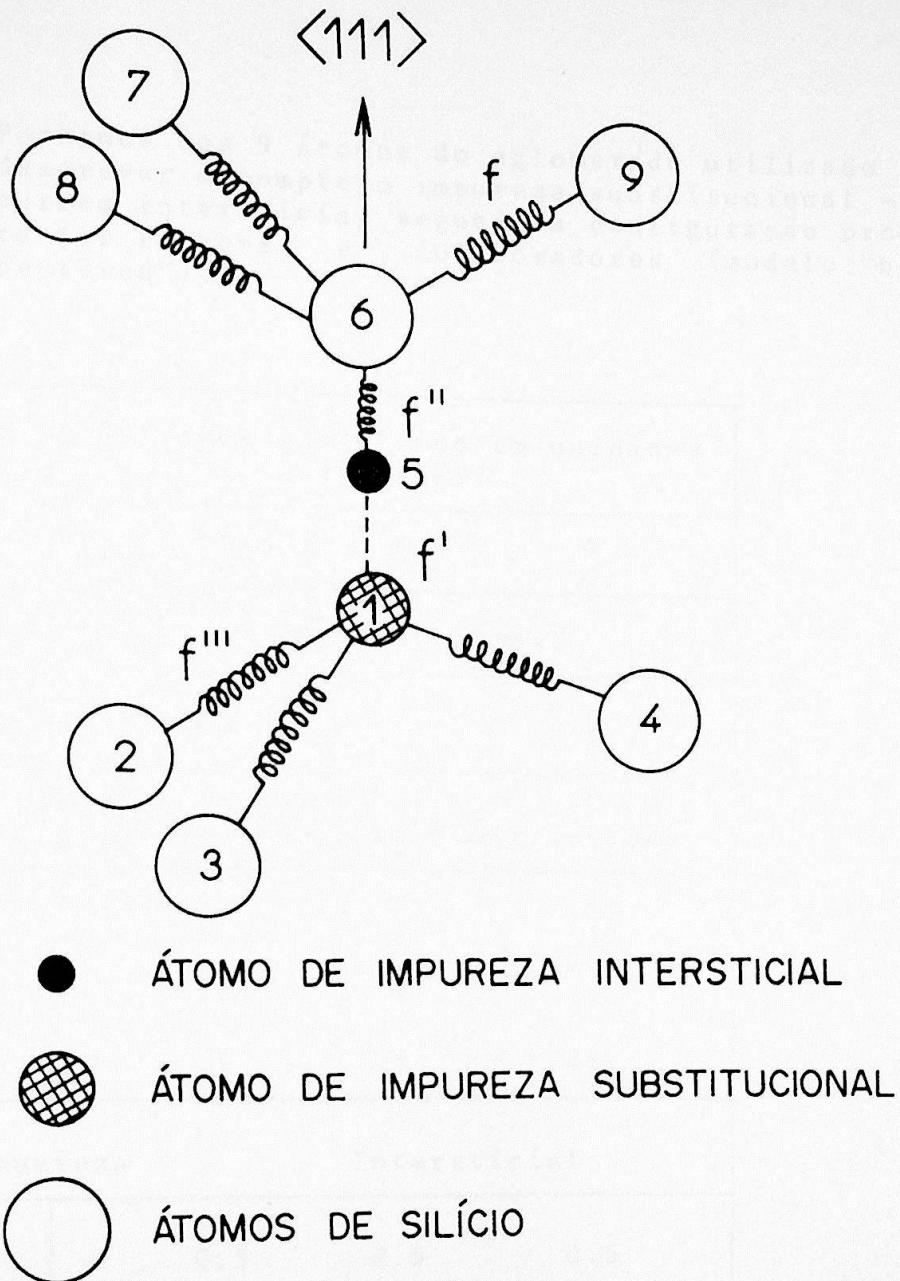


Figura III.2 - Representação esquemática do aglomerado de 9 átomos contendo o complexo impureza intersticial - impureza substitucional em simetria  $C_{3v}$ . Os átomos de impureza estão dispostos segundo a configuração proposta por Pankove e colaboradores (Modelo "Bond-Centered") (Ref. 13). O parâmetro  $f'$  simula a interação da impureza intersticial com a impureza substitucional. O parâmetro  $f''$  representa a interação impureza intersticial - Si. Os parâmetros  $f'''$  descrevem as interações impureza aceitadora - Si. Os parâmetros  $f$  descrevem as interações dos átomos de silício do aglomerado com o resto da rede. A ligação B-H-Si está orientada ao longo da direção  $\langle 111 \rangle$  do cristal.

Tabela III.1 - Posições dos 9 átomos do aglomerado utilizado para descrever o complexo impureza substitucional - impureza intersticial segundo a configuração proposta por Pankove e colaboradores (modelo "bond-centered").

sítios atômicos (k)	Posições dos átomos em unidades de $(a_0/2)$		
	x	y	z
Impureza Substitucional			
1	0	0	0
Silícios ligados à Impureza Substitucional			
2	-1	-1	1
3	-1	1	-1
4	1	-1	-1
Impureza Intersticial			
5	0.5	0.5	0.5
Demais átomos de silício			
6	1	1	1
7	0	2	2
8	2	0	2
9	2	2	0





Continuação da Tabela III.2.

$\ell K = 63$			$\ell K = 73$			$\ell K = 83$			$\ell K = 93$		
0			0			0			0		
0			0			0			0		
0			0			0			0		
0			0			0			0		
-A''	-B''	-B''	0			0			0		
-B''	-A''	-B''	0			0			0		
-B''	-B''	-A''	0			0			0		
A''+3A	B''-B	B''-B	-A	B	B	-A	B	-B	-A	-B	B
B''-B	A''+3A	B''-B	B	-A	-B	B	-A	B	-B	-A	B
B''-B	B''-B	A''+3A	B	-B	-A	-B	B	-A	B	B	-A
-A	B	B	4A	0	0	0			0		
B	-A	-B	0	4A	0	0			0		
B	-B	-A	0	0	4A	0			0		
-A	B	-B	0			4A	0	0	0		
B	-A	B	0			0	4A	0	0		
-B	B	-A	0			0	0	4A	0		
-A	-B	B	0			0			4A	0	0
-B	-A	B	0			0			0	4A	0
B	B	-A	0			0			0	0	4A

terminante da matriz  $L$ , nós trabalhamos com o conjunto de coordenadas coletivas desse sistema.

Utilizando a tabela A.4 das coordenadas coletivas do grupo  $C_{3v}$ , podemos realizar uma transformação em nossa matriz  $L$  para blocodiagonalizá-la da seguinte maneira:

$$L' = S^{-1} \left[ \frac{L}{\sqrt{M_K M_{K'}}} \right] S$$

onde  $M_K$  é a massa do  $K$ -ésimo átomo e  $M_{K'}$  é a massa do  $K'$ -ésimo átomo do aglomerado.

A blocodiagonalização, permite-nos considerar cada representação irreduzível separadamente, produzindo um esquema de classificação para o movimento vibracional do defeito.

Nosso procedimento para encontrar os modos vibracionais do cristal contendo o par de defeitos impureza substitucional - impureza intersticial em simetria  $C_{3v}$  reduz-se, portanto, à resolução das equações

$$\det(L'_{A_1}) = \det(L'_{A_2}) = \det(L'_E) = 0 \quad \text{III.15}$$

A forma explícita destas matrizes está apresentada na tabela III.3. Os parâmetros nesta tabela estão definidos no capítulo II.

Nosso trabalho de encontrar as autofreqüências do aglomerado de 9 átomos, embutido na rede rígida, reduz-se à diagonalização de uma matriz (7 x 7) correspondente aos 7 modos de simetria  $A_1$ , uma matriz (2 x 2) correspondente aos 2 modos de simetria  $A_1$ .

Tabela III.3 - Matriz L para o cálculo das autofreqüências do aglomerado de 9 átomos, embebido em uma rede rígida, contendo o par impureza substitucional - impureza intersticial segundo a configuração proposta por Pankove e colaboradores (modelo "bond-centered").

$M_1$  = massa do átomo substitucional,  $M_2$  = massa do átomo intersticial e  $M_3$  = massa do átomo de silício.

$L' (A_1)$

$\frac{A' + 2B' + 3A''' - 2B'''}{M_1}$	0	$\frac{-A'' + 2B''}{\sqrt{M_1 M_3}}$	$\frac{-\sqrt{2} A'''}{\sqrt{M_1 M_3}}$	0	0
$\frac{-A' - 2B'}{\sqrt{M_1 M_2}}$	$\frac{-A'' - 2B''}{\sqrt{M_2 M_3}}$	0	0	0	0
0	$\frac{3A - 2B + A'' + 2B''}{M_3}$	0	0	$\frac{-A + 2B}{M_3}$	$\frac{-\sqrt{2} A}{M_3}$
$\frac{-A''' + 2B'''}{\sqrt{M_1 M_3}}$	0	$\frac{3A + A'''}{M_3}$	$\frac{\sqrt{2} B - \sqrt{2} B'''}{M_3}$	0	0
$\frac{-\sqrt{2} A'''}{\sqrt{M_1 M_3}}$	0	$\frac{\sqrt{2} B - \sqrt{2} B'''}{M_3}$	$\frac{3A - B + A'' + B''}{M_3}$	0	0
0	$\frac{-A + 2B}{M_3}$	0	0	$\frac{4A}{M_3}$	0
0	$\frac{-\sqrt{2} A}{M_3}$	0	0	0	$\frac{4A}{M_3}$

$L' (A_2)$

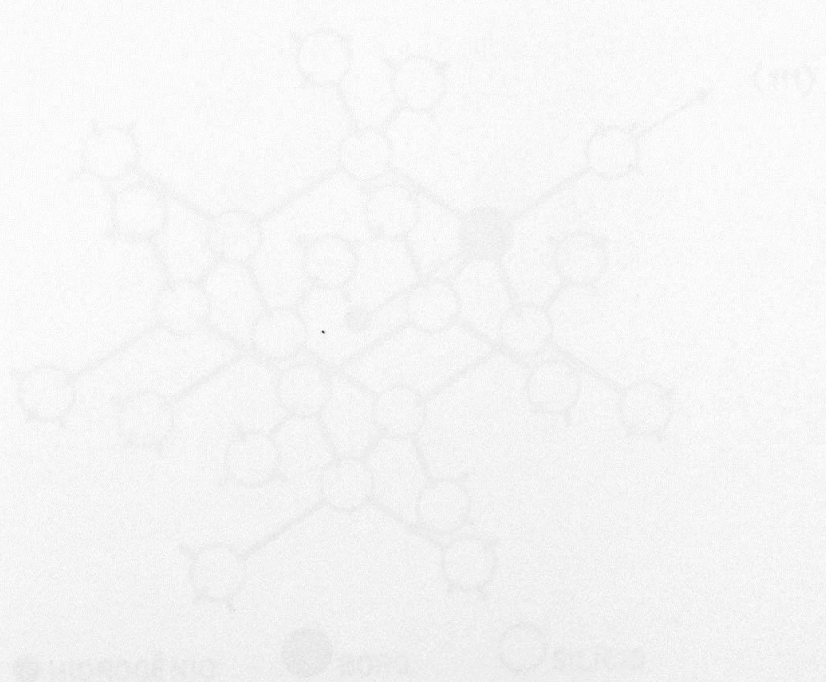
$\frac{3A + B + A''' - B''}{M_3}$	0
0	$\frac{4A}{M_3}$

Continuação da Tabela III.3.

L' (E)

$A' - B' + 3A'' + B'''$	$0$	$\frac{A''' + B'''}{\sqrt{M_1 M_3}}$	$-\frac{2 A'''}{\sqrt{M_1 M_3}}$	$-\frac{6 B'''}{\sqrt{M_1 M_3}}$	$0$	$0$	$0$
$M_1$	$0$	$0$	$0$	$0$	$0$	$0$	$0$
$\frac{-A' + B'}{\sqrt{M_1 M_2}}$	$\frac{A' - B' + A'' - B'''}{M_2}$	$0$	$0$	$0$	$0$	$0$	$0$
$\frac{-A' + B'}{\sqrt{M_1 M_2}}$	$\frac{-A'' + B''}{\sqrt{M_2 M_3}}$	$0$	$0$	$0$	$0$	$0$	$0$
$0$	$\frac{3A + B + A'' - B''}{M_3}$	$0$	$0$	$0$	$\frac{A + B}{M_3}$	$\frac{A + B}{M_3}$	$-\frac{6 B}{M_3}$
$\frac{A''' + B'''}{\sqrt{M_1 M_3}}$	$0$	$\frac{3A + A'''}{M_3}$	$\frac{\frac{2}{2} B - \frac{2}{2} B'''}{M_3}$	$\frac{\frac{6}{2} B - \frac{6}{2} B'''}{M_3}$	$0$	$0$	$0$
$-\frac{2 A}{\sqrt{M_1 M_3}}$	$0$	$\frac{\frac{2}{2} B - \frac{2}{2} B'''}{M_3}$	$\frac{3A + A'' + \frac{B}{2} - \frac{B'''}{2}}{M_3}$	$-\frac{\frac{3}{2} B + \frac{3}{2} B'''}{M_3}$	$0$	$0$	$0$
$-\frac{6 B'''}{\sqrt{M_1 M_3}}$	$0$	$\frac{\frac{6}{2} B - \frac{6}{2} B'''}{M_3}$	$-\frac{\frac{3}{2} B + \frac{3}{2} B'''}{M_3}$	$\frac{3A + A''' + \frac{B'''}{2} - \frac{B}{2}}{M_3}$	$0$	$0$	$0$
$0$	$\frac{A + B}{M_3}$	$0$	$0$	$0$	$0$	$\frac{4 A}{M_3}$	$0$
$0$	$-\frac{2 A}{M_3}$	$0$	$0$	$0$	$0$	$\frac{4 A}{M_3}$	$0$
$0$	$-\frac{6 B}{M_3}$	$0$	$0$	$0$	$0$	$0$	$\frac{4 A}{M_3}$

tria  $A_2$  e de uma matriz (9 x 9) correspondente aos 9 modos degenerados de simetria E.



... de simetria E. ... matriz (9 x 9) ... modos degenerados ...

### III.4 - Teoria Aplicada a Complexos em Simetria $C_{3v}$ , na Configuração Proposta por Assali e Leite (Modelo "Anti-Bonding")

Nesta seção apresentamos a aplicação da teoria desenvolvida na seção III.2 para o cálculo dos modos vibracionais de complexos que apresentem a configuração impureza substitucional - impureza intersticial, dispostas segundo o modelo proposto por Assali e Leite<sup>(15)</sup>. Como já dissemos, este modelo assume que o hidrogênio encontra-se em um sítio intersticial, perto da impureza aceitadora, ao longo da direção  $\langle 111 \rangle$ . A impureza aceitadora forma uma 5ª ligação covalente com o hidrogênio, ligado a três silícios vizinhos. O aglomerado utilizado nos cálculos de Assali e Leite para o complexo B-H em silício, está representado na figura III.3.

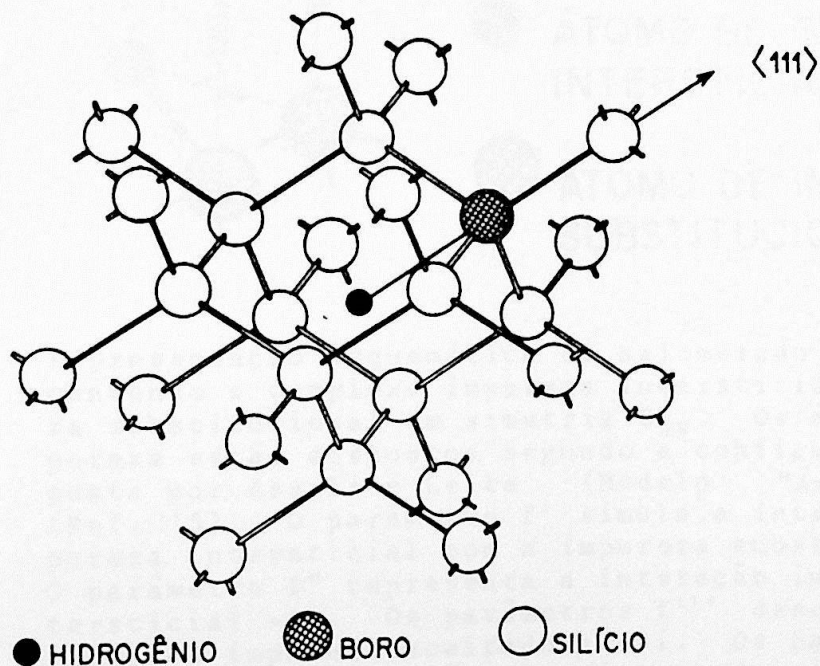


Figura III.3 - Modelo do aglomerado,  $25\text{Si} + \text{B}_5\text{H}_1$ , utilizado por Assali e Leite para simular o complexo boro substitucional ( $\text{B}_5$ ) e hidrogênio intersticial ( $\text{H}_1$ ) em silício. O aglomerado tem simetria  $C_{3v}$  e é centrado em um sítio intersticial tetraédrico.

A simulação da região de defeito no cristal perturbado foi feita utilizando-se um aglomerado de 9 átomos, presos a uma rede rígida, centrado no sítio da impureza substitucional. Este aglomerado está representado na figura III.4.

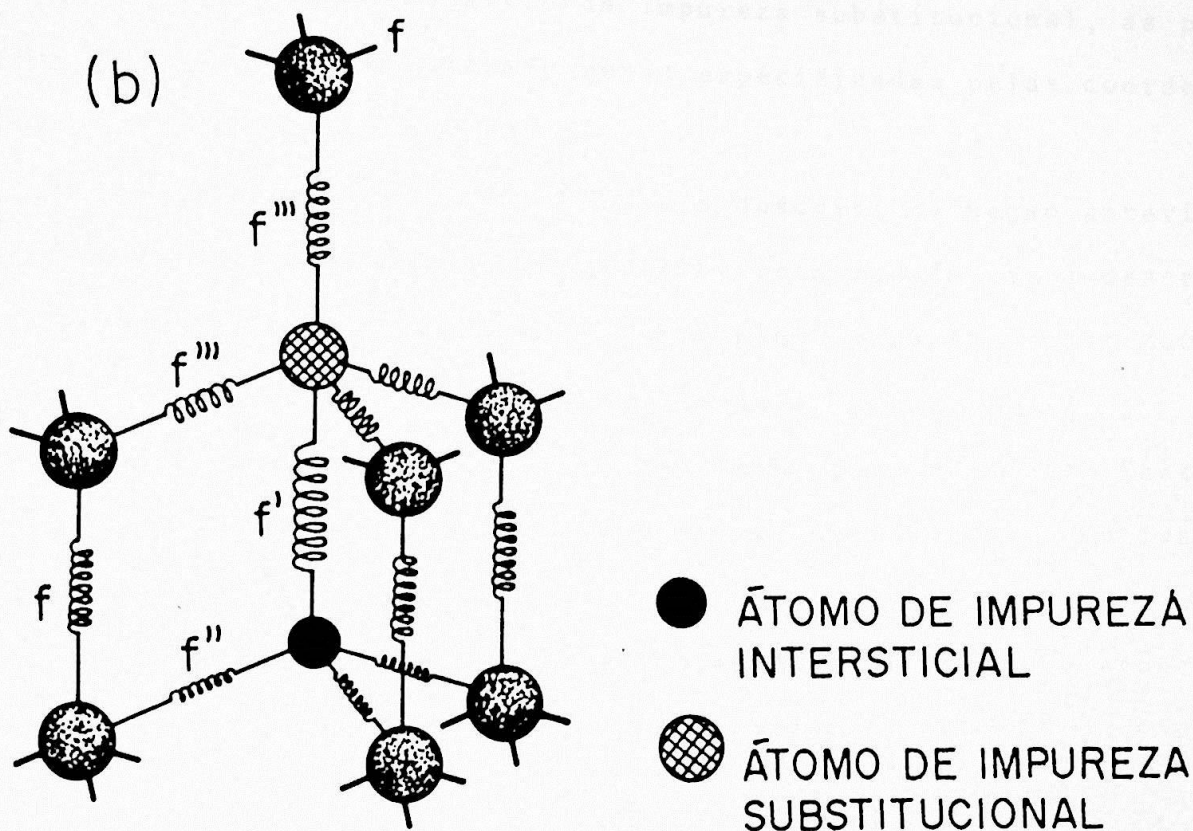


Figura III.4 - Representação esquemática do aglomerado de 9 átomos contendo o complexo impureza intersticial - impureza substitucional em simetria  $C_{3v}$ . Os átomos de impureza estão dispostos segundo a configuração proposta por Assali e Leite (Modelo "Antibonding") (Ref. 15). O parâmetro  $f'$  simula a interação da impureza intersticial com a impureza substitucional. O parâmetro  $f''$  representa a interação impureza intersticial - Si. Os parâmetros  $f'''$  descrevem as interações impureza aceitadora - Si. Os parâmetros  $f$  descrevem as interações dos átomos de silício do aglomerado com o resto da rede. A ligação H-B-Si está orientada ao longo da direção  $\langle 111 \rangle$  do cristal.

Nesta figura, as constantes de força  $f'_1$  e  $f'_2$  referem-se à ligação B-H. Os parâmetros  $f''_1$  e  $f''_2$  referem-se à ligação H-Si.

Os parâmetros  $f_1'''$  e  $f_2'''$  referem-se à ligação B-Si. Finalmente, os parâmetros  $f_1$  e  $f_2$  referem-se às ligações dos átomos de silício do aglomerado ao resto da rede.

Considerando o parâmetro da rede como  $2a_0$ , e a origem do sistema de coordenadas no sítio da impureza substitucional, as posições dos átomos do aglomerado serão especificadas pelas coordenadas apresentadas na tabela III.4.

Procedendo de forma análoga à descrita na seção anterior deste trabalho, determinamos a matriz  $L'$  relacionada com a descrição das propriedades vibracionais do complexo impureza substitucional - impureza intersticial segundo o modelo "antibonding".

A blocodiagonalização da matriz  $L'$  para o modelo "antibonding" foi feita utilizando o conjunto de coordenadas coletivas, que está apresentado no Apêndice A.

Apresentamos na tabela III.5 a matriz  $L'$  blocodiagonalizada para este modelo, onde definimos os parâmetros A e B no capítulo II.

Nosso procedimento se reduz, também, à resolução das equações:

$$\det(L'_{A_1}) = \det(L'_{A_2}) = \det(L'_E) = 0$$

De modo semelhante ao modelo "bond-centered" as autofrequências do modelo "antibonding" são determinadas com a diagonalização de uma matriz (7 x 7) correspondente aos 7 modos de simetria  $A_1$ , uma matriz (2 x 2) correspondente aos 2 modos de simetria  $A_2$  e de uma matriz (9 x 9) correspondente aos 9 modos degenerados de simetria E.



Tabela III.4 - Posições dos 9 átomos do aglomerado utilizado para descrever o complexo impureza substitucional - impureza intersticial segundo a configuração proposta por Assali e Leite (modelo "antibonding") (referência 15).

sítios atômicos (k)	Posições dos átomos em unidades de $(a_0/2)$		
	x	y	z
Impureza Substitucional			
1	0	0	0
Silício ligados à Impureza Substitucional			
2	1	1	1
3	-1	-1	1
4	-1	1	-1
5	1	-1	-1
Impureza Intersticial			
6	-1	-1	-1
Silício ligados à Impureza Intersticial			
7	-2	-2	0
8	-2	0	-2
9	0	-2	-2

Tabela III.5 - Matriz para o cálculo das autofreqüências do aglomerado de 9 átomos, embutido em uma rede rígida, contendo o par impureza substitucional - impureza intersticial segundo a configuração proposta por Assali e Leite (Modelo "antibonding").  
 $M_1$  = massa do átomo intersticial,  $M_2$  = massa do átomo substitucional e  $M_3$  = massa do átomo de silício.

$L'(A_1)$								
$\frac{A' + 2B' + 4A''}{M_2}$	$\frac{-A''' - 2B'''}{\sqrt{M_2 M_3}}$	$\frac{-A''' + 2B'''}{\sqrt{M_2 M_3}}$	$\frac{-\sqrt{2} A'''}{\sqrt{M_2 M_3}}$	$\frac{-A' - 2B'}{\sqrt{M_1 M_2}}$	0	0	$-\frac{A}{M_3}$	$-\frac{\sqrt{2} B}{M_3}$
$\frac{-A''' - 2B'''}{\sqrt{M_2 M_3}}$	$M_3$	0	0	0	0	0	$-\frac{A}{M_3}$	$-\frac{\sqrt{2} B}{M_3}$
$\frac{-A''' + 2B'''}{\sqrt{M_2 M_3}}$	$\frac{A''' + 2B'''}{M_3}$	$\frac{A''' + 3A}{M_3}$	$\frac{-\sqrt{2}(B''' - B)}{M_3}$	0	0	$-\frac{A}{M_3}$	$-\frac{\sqrt{2} B}{M_3}$	$-\frac{A - B}{M_3}$
$\frac{-\sqrt{2} A'''}{\sqrt{M_2 M_3}}$	0	$\frac{-\sqrt{2}(B''' - B)}{M_3}$	$\frac{A''' + B''' + 3A - B}{M_3}$	0	0	$-\frac{\sqrt{2} B}{M_3}$	$-\frac{A - B}{M_3}$	$-\frac{A - B}{M_3}$
$\frac{-A' - 2B'}{\sqrt{M_1 M_2}}$	0	0	0	$\frac{A' + 2B' + 3A'' - 2B''}{M_1}$	$\frac{-A'' + 2B''}{\sqrt{M_1 M_3}}$	$\frac{-A'' + 2B''}{M_3}$	$\frac{-A'' + 2B''}{\sqrt{M_1 M_3}}$	$-\frac{\sqrt{2} B''}{M_3}$
0	0	$-\frac{A}{M_3}$	$-\frac{\sqrt{2} B}{M_3}$	0	$\frac{A'' + 4A}{M_3}$	$\frac{A'' + 4A}{M_3}$	$\frac{A'' + 4A}{M_3}$	$\frac{A'' + B'' + 4A}{M_3}$
0	0	$-\frac{\sqrt{2} B}{M_3}$	$-\frac{A - B}{M_3}$	0	$-\frac{\sqrt{2} B}{M_3}$	$-\frac{\sqrt{2} B}{M_3}$	$-\frac{\sqrt{2} B}{M_3}$	$-\frac{\sqrt{2} B}{M_3}$



## CAPÍTULO IV

## MODOS VIBRACIONAIS DE DEFEITOS E IMPUREZAS NA REDE - APLICAÇÕES

## IV.1 - Introdução

Como já dissemos, é bem conhecido que hidrogênio atômico passiva defeitos pontuais em semicondutores cristalino (veja, por exemplo, o artigo de revisão da referência 1). Entretanto, muito pouco é conhecido sobre os detalhes da estrutura microscópica do hidrogênio nas amostras passivadas. Até agora, a maioria das informações microscópicas sobre esses sistemas foi obtida através de experiências de absorção no infravermelho, espalhamento Raman, experiências de "ion channeling" e espectroscopia de correlação angular perturbada. Estas técnicas foram aplicadas com sucesso para o caso da passivação de impurezas aceitadoras em silício cristalino<sup>(9-10, 13, 17, 19-22, 26-27, 36-38)</sup>. Assim sendo, nesta seção de nosso trabalho, descreveremos com mais detalhes alguns resultados experimentais que podem ser relevantes na interpretação dos nossos resultados para os pares B-H(D), Al-H(D) e Ga-H(D) em silício cristalino.

As principais conclusões obtidas nesses trabalhos experimentais serão numeradas, em seqüência, visando facilitar alguma comparação com nossos resultados:

- 1 - Inicialmente, alguns pesquisadores observaram para silício cristalino dopado com boro e hidrogênio (c-Si:B:H) uma banda vibracional em aproximadamente  $1870\text{cm}^{-1}$  (13, 27, 36). Os autores desses trabalhos atribuíram essa banda a um modo vibracional do átomo

de hidrogênio ligado a átomos de silício (e não boro). Esta conclusão foi baseada na observação que átomos de hidrogênio em silício cristalino e amorfo dão origem a bandas vibracionais em  $\sim 2000\text{cm}^{-1}$ . Eles excluíram a possibilidade do átomo de hidrogênio estar ligado ao boro, pois em silício amorfo as ligações B-H produzem bandas vibracionais em  $\sim 2560\text{cm}^{-1}$ . Estas experiências foram realizadas em temperaturas maiores do que  $125^{\circ}\text{C}$ .

2 - Em seguida, Johnson<sup>(27)</sup> observou um banda vibracional com energia  $1360\text{cm}^{-1}$  em c-Si:B:D. Como a razão  $r$  entre essas bandas vibracionais detetadas em silício cristalino ( $r = w(\text{Si:B:H})/w(\text{Si:B:D}) = (1870/1360) = 1.375$ ) é praticamente a mesma que esperada entre as frequências das moléculas diatômicas Si-H e Si-D ( $r = w(\text{Si-H})/w(\text{Si-D}) = 1.394$ ) ficou reforçada a proposição onde o átomo de hidrogênio estaria ligado a átomos de silício da rede. Esta experiência foi realizada em  $T = 150^{\circ}\text{C}$ .

3 - Posteriormente, Stutzmann<sup>(9)</sup> detetou dois modos localizados de vibração em amostras de silício dopadas com boro e hidrogenadas: um modo não degenerado com energia  $1880\text{cm}^{-1}$  (associado pelo autor a vibrações Si-H) e um modo bidegenerado com energia  $650\text{cm}^{-1}$  (associado a vibrações do átomo de boro). Neste trabalho, nenhuma hipótese é feita sobre a configuração

do complexo B-H, que poderia dar origem a esses modos vibracionais. Esta experiência foi realizada na temperatura ambiente.

- 4 - Experiências de absorção no infravermelho realizadas por Stavola e colaboradores (26) em amostras de silício dopado com B, Al e Ga, e hidrogenadas (deuteradas) forneceram as seguintes energias para os modos vibracionais desses complexos:

energia ( $\text{cm}^{-1}$ )	energia ( $\text{cm}^{-1}$ )
B-H = 1907	B-D = 1392
Al-H = 2201	Al-D = 1596
Ga-H = 2171	Ga-D = 1577

Estas medidas foram realizadas na temperatura do Hélio líquido (4K).

Os autores deste trabalho estudaram, também, o comportamento do espectro de absorção dos complexos B-H, Al-H e Ga-H em função da temperatura, na região espectral de altas energias ( $>1900\text{cm}^{-1}$ ). Eles apresentaram apenas os resultados obtidos para o complexo Al-H que está mostrado na figura IV.1.

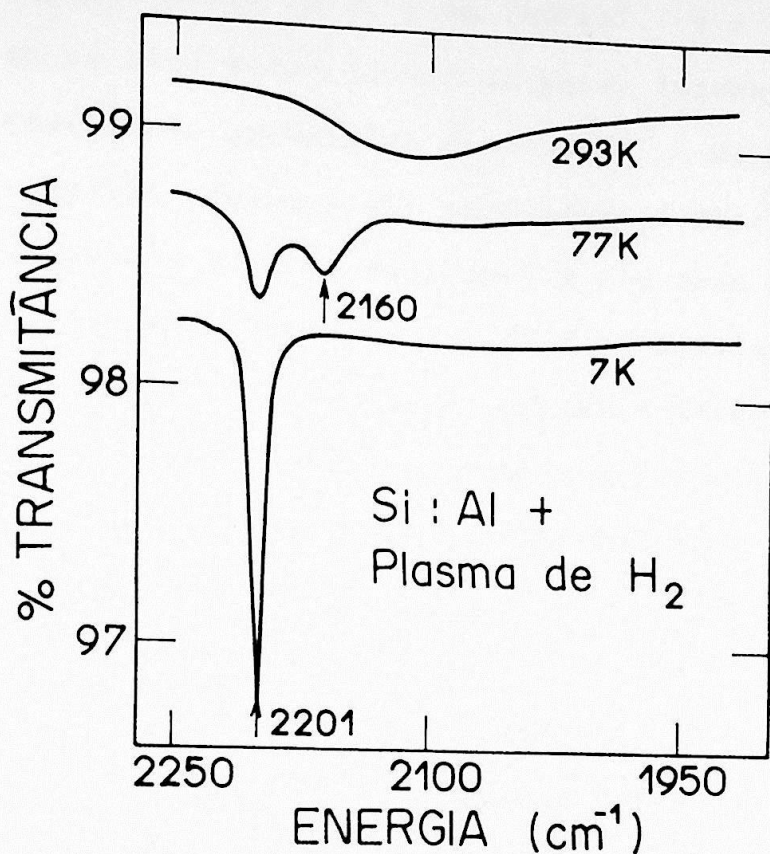


Figura IV.1 - Espectro de absorção no infravermelho em função da temperatura para o complexo Al-H em silício cristalino. Estes resultados foram obtidos na referência 26.

Nesta figura podemos observar a banda vibracional do complexo Al-H em  $2201\text{cm}^{-1}$  obtida em baixas temperaturas ( $T=7\text{K}$ ). Esta banda de absorção é estreita e muito intensa. Vemos, também, que aumentando a temperatura ( $T = 77\text{K}$ ) a intensidade desta banda de absorção diminui notadamente sem alterar de maneira significativa a sua localização em energia (isto é, o pico continua centrado em  $2201\text{cm}^{-1}$ ). Muito interessante, no entanto, é o aparecimento, nesta temperatura, de uma nova banda de absorção em  $2160\text{cm}^{-1}$ . Aumentando ainda mais a temperatura ( $T = 293\text{K}$ ) observa-se o de-

saparecimento do pico em  $2201\text{cm}^{-1}$  e o aparecimento de um pico muito largo, de baixa intensidade, em uma frequência aproximada de  $2100\text{cm}^{-1}$ . Os autores deste trabalho comentam que esse mesmo comportamento foi observado para os complexos B-H e Ga-H em silício. Salientam, também, que o pico em  $2160\text{cm}^{-1}$  pode estar associado a vibrações de oxigênio intersticial mas que uma descrição mais completa desta banda de absorção seria reportada, posteriormente, em outro trabalho.

- 5 - Ainda afim de obter mais informações sobre a estrutura microscópica do complexo B-H em silício, Stutzmann e Herrero <sup>(20)</sup> realizaram um estudo do comportamento do espectro de espalhamento Raman desse sistema em função da temperatura e de tensão uniaxial. Neste trabalho os autores observaram em c-Si:B:H dois modos localizados de vibração: um em  $652\text{cm}^{-1}$  e outro em  $680\text{cm}^{-1}$ , que foram associados aos isótopos  $^{11}\text{B}$  e  $^{10}\text{B}$ , respectivamente. Em seguida, substituindo hidrogênio por deutério estes pesquisadores verificaram que estes modos vibracionais eram insensíveis a essa substituição isotópica. Estes resultados estão mostrados na figura IV.2. Convém salientarmos que  $^{11}\text{B}$  e  $^{10}\text{B}$  dão origem a modos vibracionais em silício com energias em  $620\text{cm}^{-1}$  e  $643\text{cm}^{-1}$ , respectivamente.



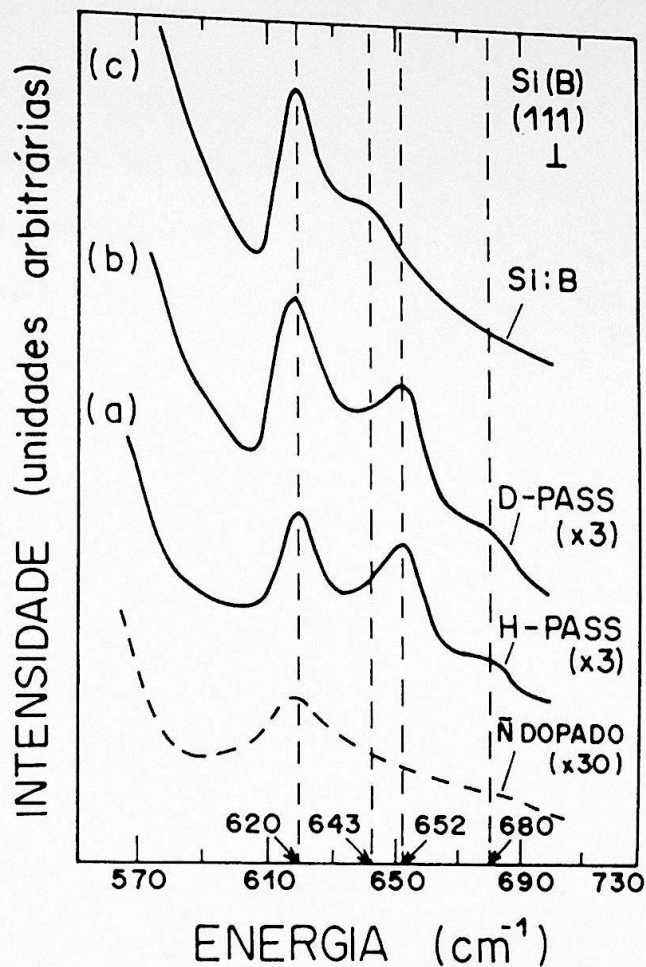


Figura IV.2 - Modos vibracionais localizados de boro em: a) silício dopado com boro e hidrogenado; b) silício dopado com boro e deuterado; c) silício dopado com boro. A linha tracejada representa o espectro Raman de silício não dopado. Estes resultados foram obtidos na referência 20.

Uma das conclusões retiradas dessa experiência é que o átomo de boro está completamente desacoplado do átomo de hidrogênio em amostras c-Si:B:H. Caso contrário, deveria haver uma variação em energia desses modos vibracionais ( $652\text{cm}^{-1}$  e  $680\text{cm}^{-1}$ ), quando substituíssemos hidrogênio por deutério.

6 - Em seguida, os autores analisaram a dependência da energia do modo vibracional não degenerado (em  $1906\text{cm}^{-1}$ ) com a temperatura. Como já dissemos, este modo vi-

bracional vem sendo atribuído a vibrações Si-H em amostras de silício dopadas com boro e hidrogenadas. Este estudo está mostrado na figura IV.3. Podemos observar que no intervalo de temperatura de 0 - 100K esse modo vibracional tem energia praticamente constante. Para temperaturas no intervalo de 100 - 400K ocorre um decréscimo de  $\sim 100\text{cm}^{-1}$  na energia deste modo vibracional. Stutzmann e Herrero salientam que esta forte dependência da energia de vibração com a temperatura pode estar associada com mudanças na posição de equilíbrio do átomo de hidrogênio (deutério).

- 7 - Um estudo do comportamento do modo localizado não degenerado do complexo B-H em Si em função de substituições isotópicas (H/D, B/ $^{11}\text{B}$  e B/ $^{10}\text{B}$ ) foi realizado por Pajot e colaboradores<sup>(37)</sup>. A técnica utilizada foi a de absorção no infravermelho e as medidas foram realizadas na temperatura  $T = 6\text{K}$ . Os resultados obtidos estão mostrados nas figuras IV.4 e IV.5. Na figura IV.4a observamos o modo vibracional não degenerado em  $1904.8\text{cm}^{-1}$  para o par B-H em silício. Na figura IV.4b observamos que a substituição de B por  $^{11}\text{B}$  ou  $^{10}\text{B}$  causa um pequeno deslocamento na energia de vibração dos pares  $^{11}\text{B-H}$  e  $^{10}\text{B-H}$  em silício. Este mesmo comportamento é observado para o modo vibracional não degenerado em  $1390.7\text{cm}^{-1}$  (figura IV.5) para o complexo B-D em Si.

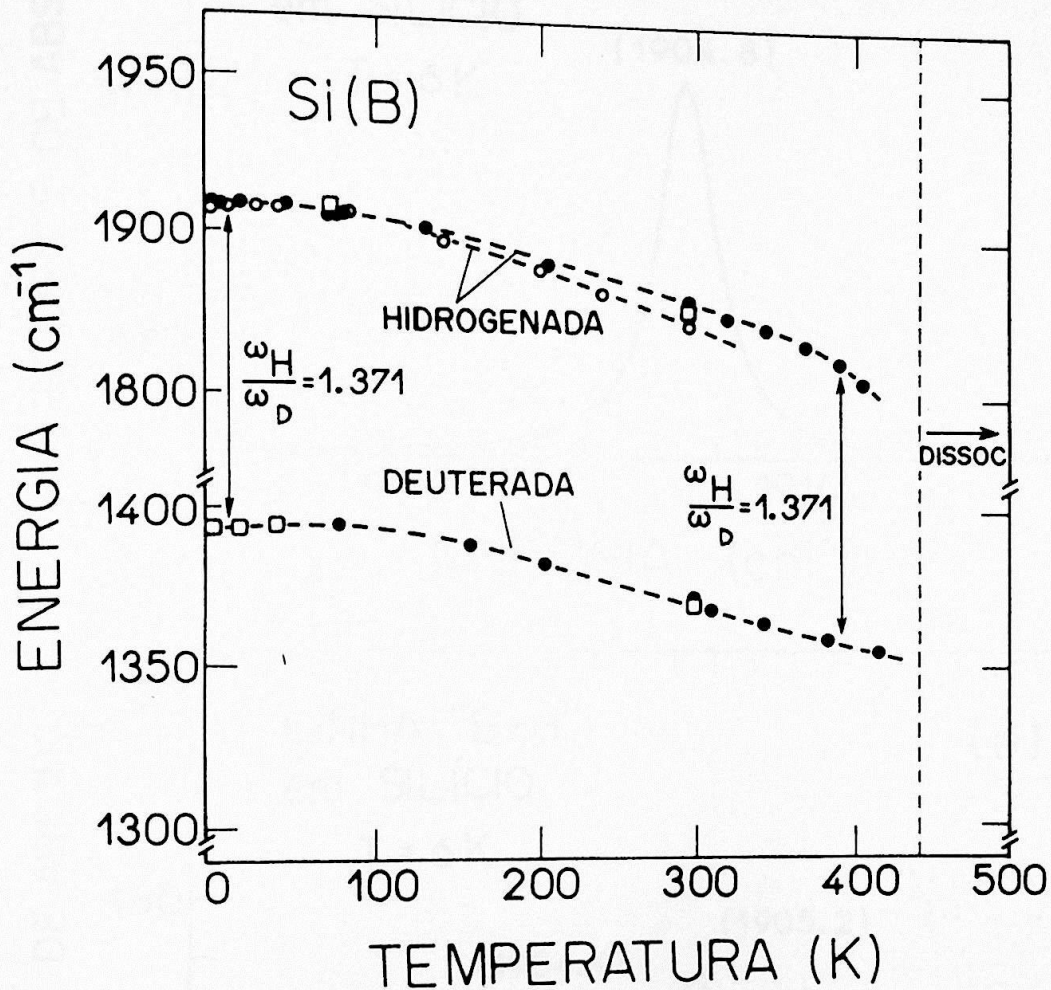


Figura IV.3 - Energia do modo vibracional do hidrogênio (deutério) em função da temperatura em silício dopado com boro e hidrogenado. A linha pontilhada vertical indica o início da dissociação térmica do par B-H(B-D). Estes resultados foram extraídos da referência 20.

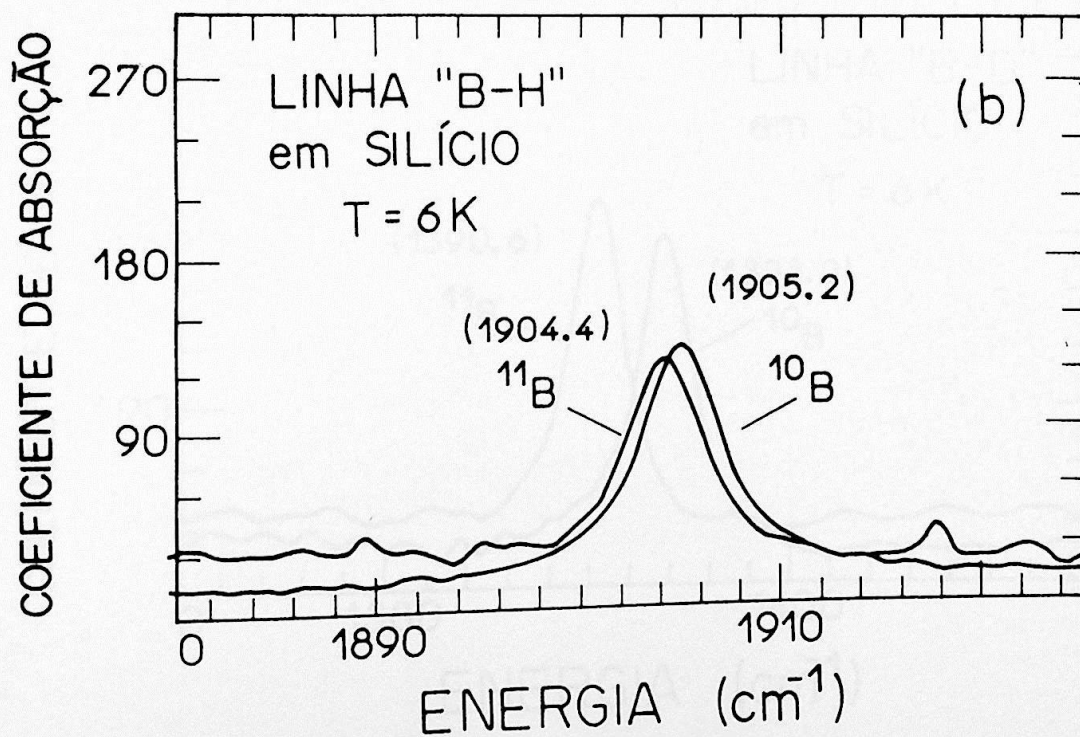
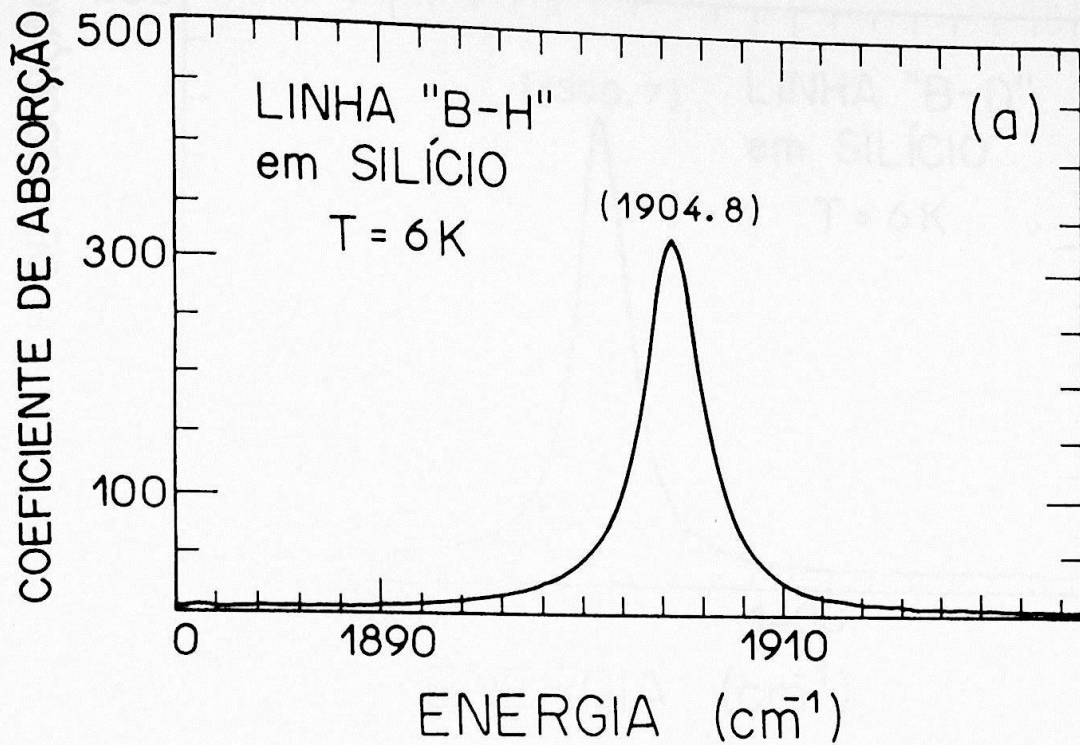


Figura IV.4 - Espectros de absorção no infravermelho, obtidos na temperatura  $T = 6K$  para os complexos: a) B-H em silício; b)  $^{11}B-H$  e  $^{10}B-H$  em silício. Estes resultados foram obtidos na referência 37.

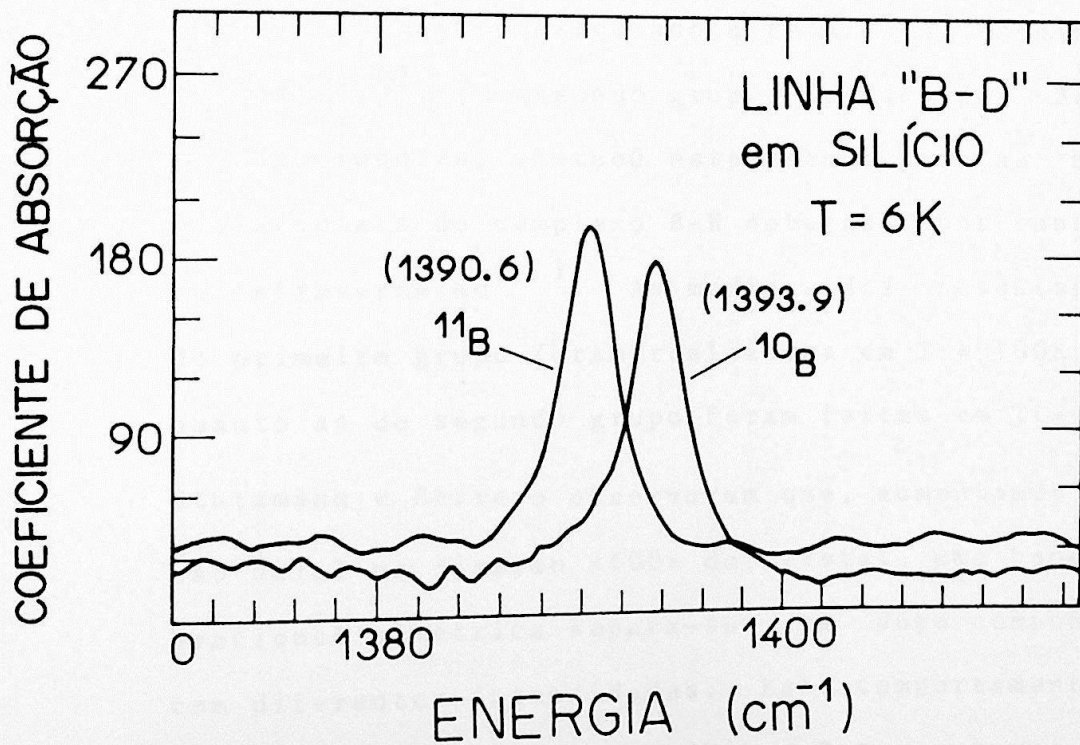
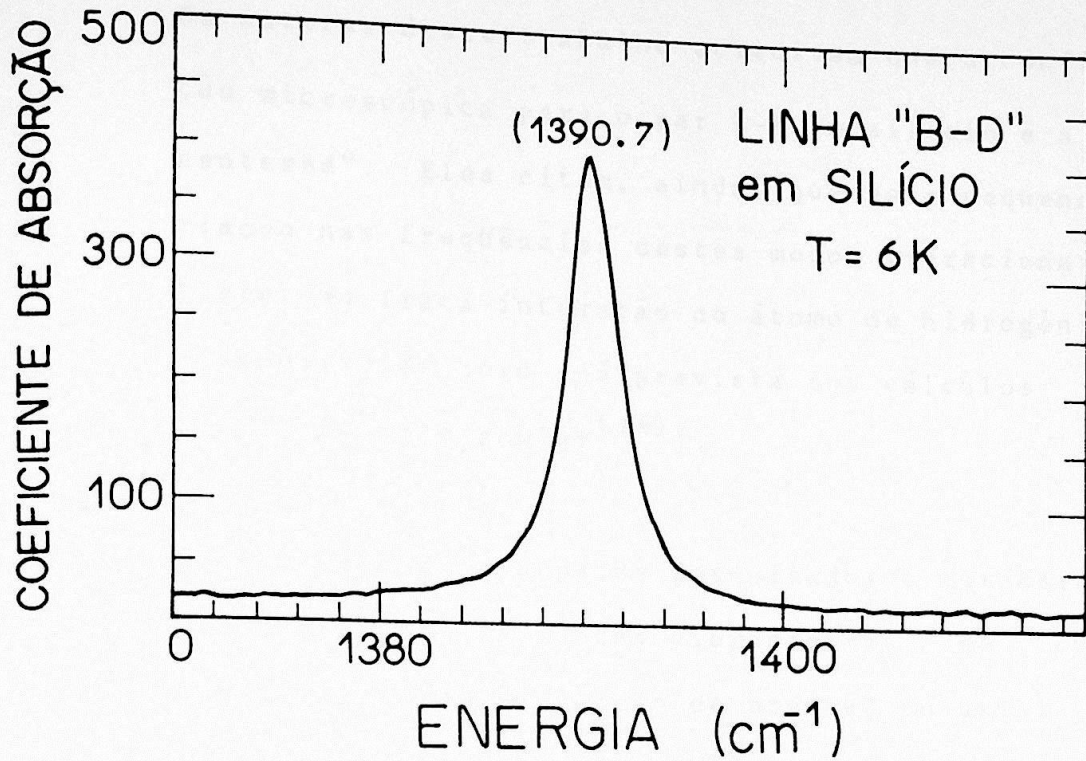


Figura IV.5 - Espectros de absorção no infravermelho, obtidos na temperatura  $T = 6\text{K}$  para os complexos: a) B-D em silício; b)  $^{11}\text{B}$ -D e  $^{10}\text{B}$ -D em silício. Estes resultados foram obtidos na referência 37.

Os autores deste trabalho acreditam que a configuração microscópica para o par B-H em silício é a "bond-centered". Eles citam, ainda, que esta pequena variação nas frequências destes modos vibracionais reflete uma fraca interação do átomo de hidrogênio com a impureza de boro (já prevista por cálculos teóricos de DeLeo e Fowler<sup>(14)</sup>).

- 8 - Dois grupos distintos de pesquisadores estudaram o comportamento das bandas vibracionais do complexo B-H em silício, em função de pressão uniaxial. O primeiro grupo, formado por Stutzmann e Herrero, realizou este estudo associado à técnica de espalhamento Raman<sup>(20)</sup>. O segundo grupo, formado por Bergman e colaboradores, efetuou este estudo para as bandas vibracionais do complexo B-H detetadas por absorção no infravermelho<sup>(21)</sup>. As medidas dos pesquisadores do primeiro grupo foram realizadas em  $T = 100K$ , enquanto as do segundo grupo foram feitas em  $T = 4K$ . Stutzmann e Herrero observaram que, aumentando a tensão axial na direção  $\langle 100 \rangle$  do cristal, uma banda vibracional simétrica separa-se em duas componentes com diferentes intensidades. Este comportamento está representado na figura IV.6. Estes autores observaram, também, que quando pressão uniaxial é aplicada na direção  $\langle 111 \rangle$  não ocorre este fenômeno, isto é, esta banda vibracional é insensível à pressão na di-

reçãc &lt;111&gt;.

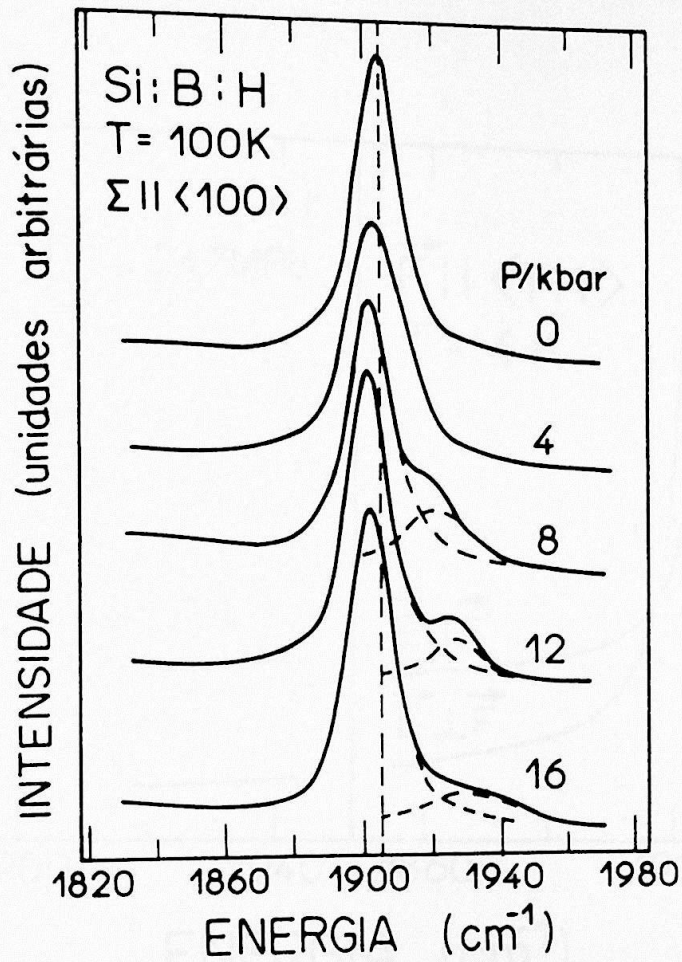


Figura IV.6 - Comportamento do espectro de espalhamento Raman em função de pressão uniaxial na direção  $\langle 100 \rangle$  para silício dopado com boro e hidrogênio. Estes resultados foram obtidos na referência 20.

No entanto, Bergman e colaboradores observaram um comportamento completamente oposto ao de Stutzmann e Herero. Quando Bergman et al tensionaram o cristal na direção  $\langle 100 \rangle$ , a banda de absorção em  $\sim 1900 \text{cm}^{-1}$  mostrou-se insensível à pressão. Quando a tensão foi aplicada na direção  $\langle 111 \rangle$  eles observaram a separa-

ção da banda em duas componentes com diferentes intensidades. Estes resultados estão mostrados na figura IV.7.

INTENSIDADE DE ABSORÇÃO

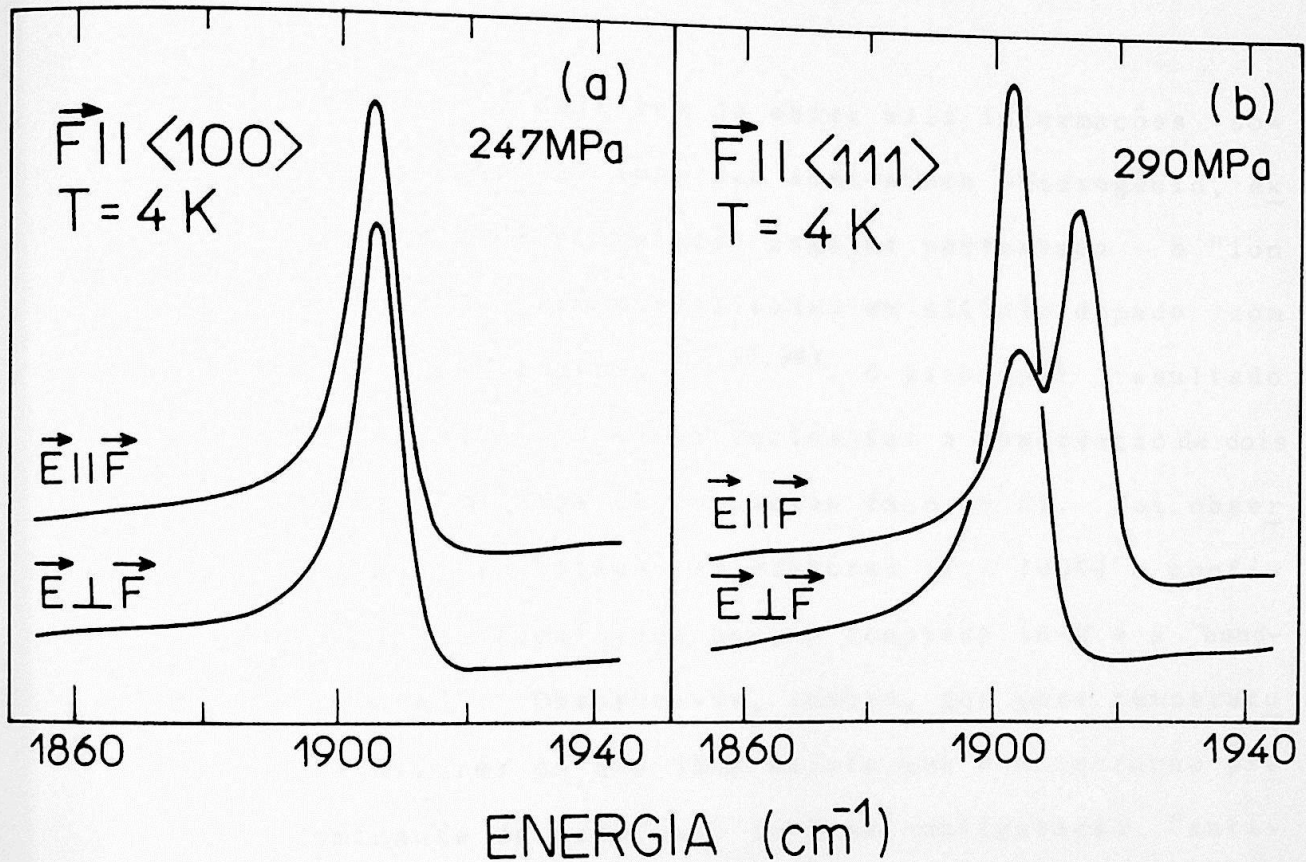


Figura IV.7 - Comportamento do espectro de absorção no infravermelho em função de pressão uniaxial na direção: a)  $\langle 100 \rangle$  e b)  $\langle 111 \rangle$ . Estes resultados foram obtidos para silício dopado com boro e hidrogênio, conforme referência 21.

Os resultados apresentados nas figuras IV.6 e IV.7 são, no mínimo, surpreendentes. Eles tanto podem indicar a relevância da temperatura nas experiências descritas até agora (os efeitos de temperatura são im



portantíssimos para se descrever ou estabelecer o comportamento biestável dos complexos B-H em Si), quanto podem indicar muita confusão na interpretação dos resultados experimentais relacionados com esses pares de defeito em silício.

- 9 - Ainda com o objetivo de obter mais informações sobre os complexo impureza aceitadora -hidrogênio, experiências de correlação angular perturbada e "ion channeling" foram realizadas em silício dopado com índio e hidrogenado<sup>(17,19,38)</sup>. O principal resultado retirado dessas experiências foi a observação de dois tipos distintos de complexos In-H em Si. Foi observado que em baixas temperaturas ( $T < 100K$ ) a configuração predominante para o complexo In-H é a "bond-centered". Observou-se, também, que para temperaturas maiores do que 150K existe uma concentração predominante de complexos In-H na configuração "antibonding". Para temperaturas  $T > 100K$ , apesar da configuração "antibonding" ser predominante, as concentrações dos complexos nas duas configurações são competitivas. Estes resultados estão sintetizados na figura IV.8.

Nesta figura, a curva  $f_1$  descreve o comportamento da concentração de complexos In-H na configuração "antibonding" em função da temperatura. Semelhantemente, a curva designada por  $f_2$  descreve o comportamento da concentração de complexos In-H na configuração "bond-

centered" em função da temperatura.

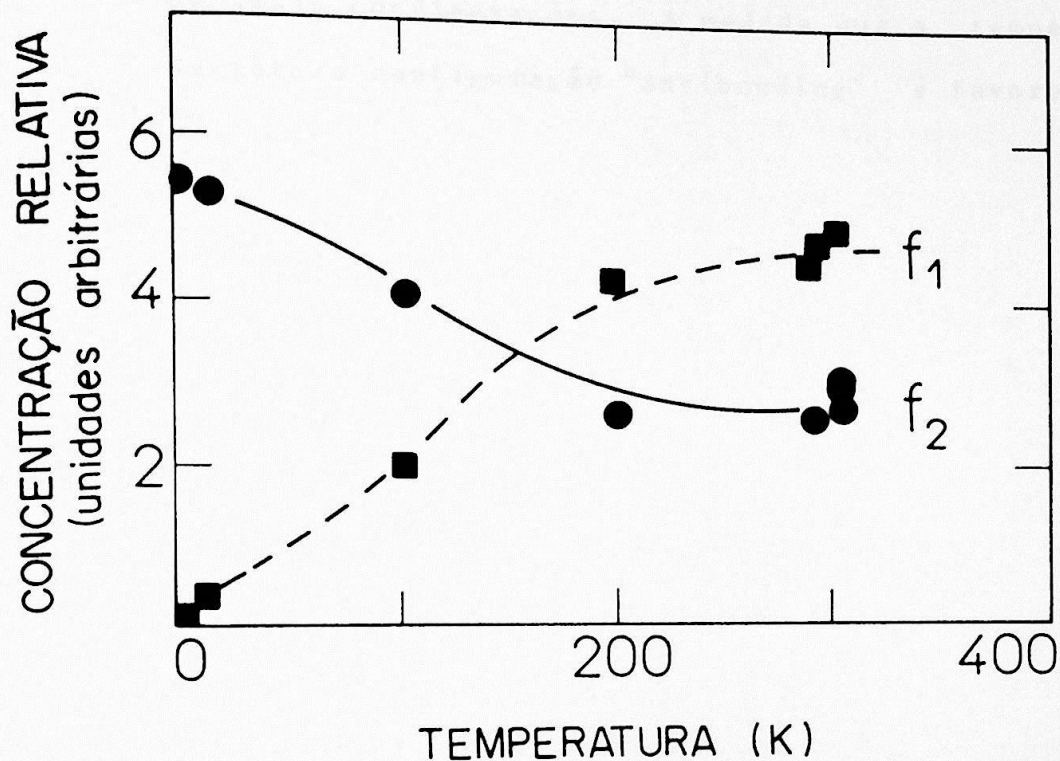


Figura IV.8 - Comportamento da concentração relativa de complexos In-H em silício em função da temperatura. A curva  $f_1$  designa a concentração de complexos In-H na configuração "antibonding". A curva  $f_2$  designa a concentração de complexos In-H na configuração "bond-centered". Estes resultados foram obtidos na referência 38.

Com base neste resultado, acreditamos que em baixas temperaturas ( $T < 10K$ ) qualquer informação dos espectros de absorção no infravermelho e espalhamento Raman está associada com complexos na configuração proposta por Pankove e colaboradores ("bond-centered"). Nesse regime de temperatura, a concentração de complexos na configuração "antibonding" é muito baixa

podendo não fornecer sinais detetáveis nos espectros de absorção. Acreditamos, também, que em temperaturas maiores ( $T > 100K$ ) podemos ter sinais detetáveis de ambas configurações. A medida que a temperatura aumenta a configuração "antibonding" é favorecida.

## IV.2 - Resultados para o Complexo B-H em Silício

Apresentamos nesta seção, os resultados de nossos cálculos sobre os modos vibracionais dos complexos B-H(D) em silício cristalino.

As energias dos modos vibracionais desses complexos, tanto na configuração "antibonding" quanto na configuração "bond-centered", foram calculadas em função dos parâmetros  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  dados por:

$$\alpha = \frac{f'_1}{f_1} = \frac{f'_2}{f_2} \quad \beta = \frac{f''_1}{f_1} = \frac{f''_2}{f_2} \quad \gamma = \frac{f'''_1}{f_1} = \frac{f'''_2}{f_2} \quad \text{IV.1}$$

Como já dissemos, as constantes de força "bond-stretching" e "bond-bending",  $f'_1$  e  $f'_2$ , respectivamente, referem-se à ligação hidrogênio-impureza aceitadora (H-B);  $f''_1$  e  $f''_2$  referem-se à ligação hidrogênio-silício (H-Si) e  $f'''_1$  e  $f'''_2$  descrevem as interações da impureza aceitadora com átomos de silício (B-Si). Os parâmetros  $f_1$  e  $f_2$  descrevem as interações dos átomos de silício do aglomerado com o resto da rede.

As constantes de força  $f_1 = 9.07 \text{ eV/\AA}^2$  e  $f_2 = 0.55 \text{ eV/\AA}^2$  foram determinadas ajustando-se, à resultados experimentais, as energias de vibração dos modos  $TO_T$  e  $TA_X$ , que assumem os valores  $510.3 \text{ cm}^{-1}$  e  $145.1 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente (35).

Nós adotamos o seguinte procedimento para a obtenção dos modos vibracionais dos complexos B-H(D) em silício. Para cada valor do parâmetro  $\alpha$  ( $0 \leq \alpha \leq 1.2$ ) variamos convenientemente os valores dos parâmetros  $\beta$  (ligações H-Si) e  $\gamma$  (ligações B-Si), a fim de reproduzir os modos vibracionais com energias  $1907 \text{ cm}^{-1}$  (simetria  $A_1$ ) e  $652 \text{ cm}^{-1}$  (simetria E), associados ao complexo  $^{11}\text{B-H}$ .

Em seguida, utilizamos os mesmos parâmetros obtidos para o par  $^{11}\text{B-H}$  no cálculo dos modos vibracionais do complexo  $^{11}\text{B-D}$  em silício. Para isso, substituímos somente a massa do átomo de hidrogênio pela massa do átomo de deutério. Este mesmo procedimento (isto é, manter as mesmas constantes de força encontradas nos cálculos do complexo  $^{11}\text{B-H}$ ) foi utilizado no cálculo dos modos vibracionais dos complexos  $^{10}\text{B-H(D)}$  e  $^{\text{M}}\text{B-H(D)}$ . Estamos chamando de modos vibracionais dos complexos  $^{\text{M}}\text{B-H}$  e  $^{\text{M}}\text{B-D}$  os modos de uma amostra de silício com 80% de  $^{11}\text{B}$  e 20% de  $^{10}\text{B}$  e, posteriormente, hidrogenada ou deuterada. Para os cálculos destes modos vibracionais utilizamos:

$$m_{\text{M}_\text{B}} = 0.80m_{^{11}\text{B}} + 0.20m_{^{10}\text{B}}$$

Apresentamos, neste trabalho, apenas os modos vibracionais localizados destes complexos, que caracterizam-se por possuir energias maiores do que  $510.3\text{cm}^{-1}$ . Não temos, até o momento, informações experimentais sobre os modos ressonantes (se, porventura, existirem) dos complexos  $\text{B-H(D)}$  em silício.

Mostraremos, inicialmente, os resultados obtidos para os complexos  $\text{B-H(D)}$  com a configuração "bond-centered". Antes, porém, apresentamos na tabela IV.1 os modos vibracionais experimentais, que serão utilizados na comparação com nossos cálculos.

Tabela IV.1 - Energias dos modos vibracionais associados aos complexos B-H(D) em silício. As energias são dadas em  $\text{cm}^{-1}$  e foram obtidas na referência 20.

complexo	simetria $A_1$	simetria E
$^{11}\text{B-H}$	1907	652
$^{11}\text{B-D}$	1392	652
$^{10}\text{B-H}$	1907	680
$^{10}\text{B-D}$	1392	680

Nas tabelas IV.2, IV.3 e IV.4 apresentamos as energias dos modos vibracionais encontradas em nossos cálculos para os complexos  $^{11}\text{B-H(D)}$ ,  $^{10}\text{B-H(D)}$  e  $^{\text{M}}\text{B-H(D)}$ , respectivamente.

Na tabela IV.2, evidenciamos (em negrito) as frequências experimentais utilizadas nos ajustes dos parâmetros  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  que permitem-nos determinar os modos normais de vibração do nosso aglomerado de defeito (figura III.2). Podemos observar nesta tabela que a configuração "bond-centered" prevê para cada conjunto de parâmetros  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ , apenas, dois modos vibracionais localizados para o complexo  $^{11}\text{B-H}$  em Si (indicados por  $\nu_1(\text{H})$  e  $\nu_2(\text{H})$ ). O mesmo acontece para o complexo  $^{11}\text{B-D}$  em Si, isto é, temos apenas dois modos vibracionais localizados (indicados por  $\nu_1'(\text{D})$  e  $\nu_2'(\text{D})$ ). Podemos observar, também, que as frequências experimentais em  $1907\text{cm}^{-1}$  e  $652\text{cm}^{-1}$  podem ser obtidas para vários valores dos parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$ , e que o parâmetro  $\gamma$  (ligação B-Si) permanece aproximadamente igual a um. Isto significa que a impureza de boro liga-se à rede de silício com constantes de força iguais às ligações Si-Si.

Tabela IV.2 - Freqüências vibracionais,  $\nu$ , para os complexos  $^{11}\text{B-H}$  e  $^{11}\text{B-D}$  em silício, dispostos segundo a configuração de Pankove e colaboradores. As freqüências em  $1907\text{cm}^{-1}$  e  $652\text{cm}^{-1}$ , medidas por Stutzmann e colaboradores (20), foram utilizadas para fixar os valores dos parâmetros  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  (equação IV.1) que descrevem as interações entre os átomos do aglomerado (Figura III.2). As freqüências são dadas em  $\text{cm}^{-1}$ . Indicamos nesta tabela, também, as simetrias destes modos vibracionais.

	Parâmetros			$A_1$		E	
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\nu_1(\text{H})$	$\nu_1'(\text{D})$	$\nu_2(\text{H})$	$\nu_2'(\text{D})$
	$^{11}\text{B}$	0.00	1.45	1.035	1907	1373	652
	0.10	1.35	1.032	1907	1370	652	652
	0.20	1.26	1.029	1907	1368	652	652
	0.30	1.16	1.026	1907	1367	652	652
	0.40	1.06	1.022	1907	1367	652	651
	0.50	0.96	1.018	1907	1367	652	651
	0.60	0.86	1.013	1907	1369	652	651
	0.70	0.75	1.008	1907	1371	652	650
	0.80	0.64	1.003	1907	1374	652	649
	0.90	0.54	0.998	1907	1378	652	649
	1.00	0.43	0.992	1907	1384	652	648
	1.10	0.31	0.986	1907	1389	652	648
	1.20	0.20	0.979	1907	1396	652	647

Tabela IV.3 - Freqüências vibracionais,  $\nu$ , para os complexos  $^{10}\text{B-H}$  e  $^{10}\text{B-D}$  em silício, segundo a configuração de Pankove e colaboradores. Apresentamos nesta tabela os valores dos parâmetros  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  utilizados na determinação destas freqüências e as simetrias destes modos vibracionais. As freqüências são dadas em  $\text{cm}^{-1}$ .

	Parâmetros			$A_1$		E	
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\nu_1(\text{H})$	$\nu_1'(\text{D})$	$\nu_2(\text{H})$	$\nu_2'(\text{D})$
	$^{10}\text{B}$	0.00	1.45	1.035	1907	1373	676
	0.10	1.35	1.032	1907	1370	676	676
	0.20	1.26	1.029	1907	1369	676	676
	0.30	1.16	1.026	1907	1368	676	676
	0.40	1.06	1.022	1908	1368	676	677
	0.50	0.96	1.018	1908	1369	676	675
	0.60	0.86	1.013	1909	1371	676	675
	0.70	0.75	1.008	1909	1374	676	674
	0.80	0.64	1.003	1910	1379	676	674
	0.90	0.54	0.998	1911	1384	676	673
	1.00	0.43	0.992	1912	1390	676	673
	1.10	0.31	0.986	1913	1398	676	672
	1.20	0.20	0.979	1914	1406	676	671



Tabela IV.4 - Frequências vibracionais,  $\nu$ , para os complexos MB-H e MB-D em silício, dispostos segundo a configuração de Pankove e colaboradores. Apresentamos nesta tabela os valores dos parâmetros  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  utilizados na determinação destas frequências e as simetrias destes modos vibracionais. As frequências são dadas em  $\text{cm}^{-1}$ .

	Parâmetros			$A_1$		E	
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\nu_1(\text{H})$	$\nu_1'(\text{D})$	$\nu_2(\text{H})$	$\nu_2'(\text{D})$
	$M_B$	0.00	1.45	1.035	1907	1373	656
	0.10	1.35	1.032	1907	1370	656	656
	0.20	1.26	1.029	1907	1368	656	656
	0.30	1.16	1.026	1907	1367	656	656
	0.40	1.06	1.022	1907	1367	656	656
	0.50	0.96	1.018	1907	1368	656	655
	0.60	0.86	1.013	1907	1369	656	655
	0.70	0.75	1.008	1907	1372	656	655
	0.80	0.64	1.003	1908	1375	656	654
	0.90	0.54	0.998	1908	1379	656	653
	1.00	0.43	0.992	1908	1385	656	653
	1.10	0.31	0.986	1908	1391	656	652
	1.20	0.20	0.979	1908	1398	656	651

É interessante, agora, analisarmos os movimentos atômicos de vibração dos modos com energia  $1907\text{cm}^{-1}$  e  $652\text{cm}^{-1}$  da tabela IV.2. Como o modelo de Pankove e colaboradores sugere, a ligação do átomo de boro com o átomo de hidrogênio deve ser muito fraca ou inexistente. Assim sendo, vamos fornecer os autovetores destes modos vibracionais descritos com o conjunto de parâmetros  $\alpha = 0.0$ ,  $\beta = 1.45$  e  $\gamma = 1.035$ . Este conjunto de parâmetros descreve um aglomerado onde o átomo de boro está completamente desacoplado do átomo de hidrogênio ( $\alpha = 0.0$ ), a ligação do átomo de hidrogênio com seu primeiro vizinho de silício é 45% mais forte do que as ligações Si-Si ( $\beta = 1.45$ ), e o átomo de boro liga-se à rede com constantes de força aproximadamente iguais às ligações Si-Si ( $\gamma = 1.035$ ).

Nesta situação, o autovetor normalizado correspondente ao modo de simetria  $A_1$  e energia  $1907\text{cm}^{-1}$  é dado por:

$$\vec{v} = 0.98\vec{e}_1 - 0.19\vec{e}_2 \quad \text{IV.2}$$

onde  $\vec{e}_1$  indica um vetor unitário na direção  $\langle 111 \rangle$  ligado ao átomo de hidrogênio e  $\vec{e}_2$  indica um vetor unitário na direção  $\langle 111 \rangle$  associado ao átomo de silício diretamente ligado ao átomo de hidrogênio. O átomo de boro não participa deste modo vibracional.

O autovetor normalizado correspondente ao modo de simetria E e energia  $652\text{cm}^{-1}$  é dado por:

$$\vec{w} = -0.88\vec{e}_3 + 0.47\vec{e}_4 \quad \text{IV.3}$$

onde  $\vec{e}_3$  indica um vetor unitário na direção  $\langle 2\bar{1}\bar{1} \rangle$  associado ao átomo

mo de boro e  $\vec{e}_4$  é um vetor que não iremos especificar a direção mas está associado ao movimento dos átomos de silício ligados diretamente com a impureza de boro.

Podemos observar, portanto, que o modo de simetria  $A_1$  e energia  $1907\text{cm}^{-1}$  é um modo vibracional do átomo de hidrogênio enquanto que o de simetria E é um modo vibracional do átomo de boro.

Ainda nesta tabela, observamos que para ligações fracas entre o boro e o hidrogênio ( $0.0 \leq \alpha \leq 0.30$ ) o modo vibracional de simetria E ( $\nu_2(\text{H})$ ) não altera sua energia quando fazemos a substituição isotópica de hidrogênio por deutério. No entanto, para  $\alpha \geq 0.40$  este modo torna-se sensível a esta substituição. Isso ocorre pois, com o fortalecimento da ligação B-H, o átomo de hidrogênio passa a participar deste modo vibracional.

Como já vimos, o modo de simetria  $A_1(\nu_1(\text{H}))$  e energia  $1907\text{cm}^{-1}$  é uma vibração do átomo de hidrogênio, sem nenhuma participação do átomo de boro e é, portanto, muito sensível à substituição do hidrogênio por deutério. Este modo vibracional, para  $\alpha=0.0$ , passa a ter energia igual a  $1373\text{cm}^{-1}$  quando substituimos H por D. Além disso, nossos resultados mostram que para  $\alpha \geq 0.40$  o átomo de boro passa a ter participação significativa nestes modos vibracionais de simetria  $A_1$ .

Resumindo estas observações podemos dizer que:

1. Para valores pequenos de  $\alpha$  ( $\alpha \leq 0.30$ ) os modos vibracionais de simetria  $A_1$  são vibrações da impureza intersticial (hidrogênio ou deutério) e não temos variações em energia quando fazemos substituições isotópicas dos átomos de boro.

2. Para esses mesmos valores de  $\alpha$ , os modos vibracionais de simetria E são vibrações da impureza substitucional (boro) e não temos variações em energia quando fazemos a substituição de hidrogênio por deutério.
3. Para  $\alpha \geq 0.40$  temos vibrações acopladas dos átomos de boro e hidrogênio. Os modos de simetria  $A_1$  são, predominantemente, associados à impureza intersticial. Os modos de simetria E são, predominantemente, associados à impureza substitucional. Para estes parâmetros, esses modos são sensíveis às substituições de boro e/ou hidrogênio.

Todas essas observações podem ser verificadas nas tabelas IV.2, IV.3 e IV.4. Para concluir queremos salientar que o modelo de Pankove e colaboradores descreve muito bem os dados experimentais de absorção no infravermelho e espalhamento Raman.

Mostraremos, agora, os resultados obtidos para os complexos B-H(D) com a configuração "antibonding". As energias dos modos vibracionais obtidas em nossos cálculos estão apresentadas nas tabelas IV.5, IV.6 e IV.7 para os complexos  $^{11}\text{B-H(D)}$ ,  $^{10}\text{B-H(D)}$  e  $^{\text{M}}\text{B-H(D)}$ , respectivamente.

Na tabela IV.5 evidenciamos (em negrito) as frequências experimentais utilizadas nos ajustes dos parâmetros  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  que permitem-nos determinar os modos normais de vibração do aglomerado de defeito na configuração "antibonding" (figura III.4). Podemos observar nesta tabela que a configuração "antibonding" prevê para cada conjunto de parâmetros  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  quatro modos vibracionais lo-

Tabela IV.5 - Freqüências vibracionais,  $\nu$ , para os complexos  $^{11}\text{B-H}$  e  $^{11}\text{B-D}$  em silício, dispostos segundo a configuração de Assali e Leite. As freqüências em  $1907\text{cm}^{-1}$  e  $652\text{cm}^{-1}$ , medidas por Stutzmann e colaboradores (20), foram utilizadas para fixar os valores dos parâmetros  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  (equação IV.1) que descrevem as interações entre os átomos do aglomerado (Figura III.4). As freqüências são dadas em  $\text{cm}^{-1}$ . Indicamos nesta tabela, também, as simetrias destes modos vibracionais.

$^{11}\text{B}$	Parâmetros			$A_1$		E		$A_1$		E	
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\nu_1(\text{H})$	$\nu_1'(\text{D})$	$\nu_2(\text{H})$	$\nu_2'(\text{D})$	$\nu_3(\text{H})$	$\nu_3'(\text{D})$	$\nu_4(\text{H})$	$\nu_4'(\text{D})$
	0.0	2.88	1.007	1907	1386	3202	2292	652	652	652	652
	0.10	2.69	1.005	1907	1382	3100	2219	663	663	652	652
	0.20	2.50	1.002	1907	1379	2992	2142	674	674	652	652
	0.30	2.31	1.000	1907	1376	2879	2060	683	683	652	652
	0.40	2.12	0.997	1907	1375	2757	1973	690	689	652	652
	0.50	1.92	0.995	1907	1375	2627	1881	695	692	652	652
	0.60	1.71	0.993	1907	1376	2488	1781	697	693	652	652
	0.70	1.50	0.990	1907	1378	2336	1672	696	690	652	652
	0.80	1.29	0.988	1907	1381	2171	1554	692	683	652	652
	0.90	1.07	0.986	1907	1386	1987	1422	685	673	652	652
	1.00	0.85	0.984	1907	1392	1780	1274	675	660	652	652
	1.10	0.62	0.982	1907	1398	1539	1102	662	644	652	652
	1.20	0.39	0.982	1907	1406	1246	893	647	626	652	652

Tabela IV.6 - Freqüências vibracionais,  $\nu$ , para os complexos  $^{10}\text{B-H}$  e  $^{10}\text{B-D}$  em silício, dispostos segundo a configuração de Assali e Leite. Apresentamos nesta tabela os valores dos parâmetros  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  utilizados na determinação destas freqüências e as simetrias destes modos vibracionais. As freqüências são dadas em  $\text{cm}^{-1}$ .

$^{10}\text{B}$	Parâmetros			$A_1$		E		$A_1$		E	
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\nu_1(\text{H})$	$\nu_1'(\text{D})$	$\nu_2(\text{H})$	$\nu_2'(\text{D})$	$\nu_3(\text{H})$	$\nu_3'(\text{D})$	$\nu_4(\text{H})$	$\nu_4'(\text{D})$
	0.0	2.88	1.007	1907	1386	3202	2292	676	676	676	676
0.10	2.69	1.005	1907	1382	3100	2219	689	689	676	676	
0.20	2.50	1.002	1907	1379	2992	2142	700	700	676	676	
0.30	2.31	1.000	1908	1377	2879	2060	710	709	676	676	
0.40	2.12	0.997	1908	1376	2757	1973	717	715	676	676	
0.50	1.92	0.995	1908	1377	2627	1881	722	719	677	677	
0.60	1.71	0.993	1909	1379	2488	1781	724	719	677	677	
0.70	1.50	0.990	1910	1382	2336	1672	722	715	677	677	
0.80	1.29	0.988	1910	1387	2171	1552	718	707	677	677	
0.90	1.07	0.986	1911	1393	1987	1422	710	696	677	677	
1.00	0.85	0.984	1912	1400	1780	1274	700	682	677	677	
1.10	0.62	0.982	1913	1409	1539	1102	686	665	677	677	
1.20	0.39	0.982	1914	1418	1246	893	670	645	677	677	

Tabela IV.7 - Freqüências vibracionais,  $\nu$ , para os complexos  $M_{B-H}$  e  $M_{B-D}$  em silício, dispostos segundo a configuração de Assali e Leite. Apresentamos nesta tabela os valores dos parâmetros  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  utilizados na determinação destas freqüências e as simetrias destes modos vibracionais, que são dadas em  $cm^{-1}$ .

Parâmetros			A <sub>1</sub>		E		A <sub>1</sub>		E	
$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\nu_1(H)$	$\nu_1'(D)$	$\nu_2(H)$	$\nu_2'(D)$	$\nu_3(H)$	$\nu_3'(D)$	$\nu_4(H)$	$\nu_4'(D)$
0.0	2.88	1.007	1907	1386	3202	2292	656	656	656	656
0.10	2.69	1.005	1907	1382	3100	2218	668	668	656	656
0.20	2.50	1.002	1907	1379	2992	2142	679	678	656	656
0.30	2.31	1.000	1907	1376	2879	2060	688	687	656	656
0.40	2.12	0.997	1907	1375	2757	1973	695	694	656	656
0.50	1.92	0.995	1907	1375	2627	1881	700	697	656	656
0.60	1.71	0.993	1907	1376	2488	1781	701	697	656	656
0.70	1.50	0.990	1907	1378	2336	1672	700	694	656	656
0.80	1.29	0.988	1908	1382	2171	1554	696	688	656	656
0.90	1.07	0.986	1908	1387	1987	1422	689	678	656	656
1.00	0.85	0.984	1908	1393	1780	1274	679	664	656	656
1.10	0.62	0.982	1908	1401	1539	1102	667	648	656	656
1.20	0.39	0.982	1908	1408	1246	893	652	630	656	656

$M_B$

calizados para o complexo  $^{11}\text{B-H}$  em silício (indicados por  $\nu_1(\text{H})$ ,  $\nu_2(\text{H})$ ,  $\nu_3(\text{H})$  e  $\nu_4(\text{H})$ ). O mesmo ocorre para o complexo  $^{11}\text{B-D}$  em silício, isto é, temos quatro modos vibracionais localizados (indicados por  $\nu'_1(\text{D})$ ,  $\nu'_2(\text{D})$ ,  $\nu'_3(\text{D})$  e  $\nu'_4(\text{D})$ ). Podemos observar, também, que as frequências experimentais em  $1907\text{cm}^{-1}$  e  $652\text{cm}^{-1}$  podem ser obtidas para vários valores dos parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$ , e que o parâmetro  $\gamma$  (ligação B-Si) permanece aproximadamente igual a um. Isto também ocorre na configuração "bond-centered". Podemos concluir, portanto, que em ambas as configurações a impureza substitucional acopla-se à rede com constantes de força aproximadamente iguais às ligações Si-Si.

Vamos analisar, agora, os movimentos atômicos associados aos quatro modos localizados previstos para o complexo  $^{11}\text{B-H}$ . De acordo com os cálculos de estrutura eletrônica de Assali e Leite<sup>(15)</sup>, as ligações H-Si são fracas e a ligação B-H é uma ligação covalente e forte. Assim sendo, vamos fornecer os autovetores destes modos vibracionais descritos com o conjunto de parâmetros  $\alpha = 1.2$ ,  $\beta = 0.39$  e  $\gamma = 0.982$ . Este conjunto de parâmetros descreve um aglomerado onde o átomo de boro está fortemente ligado ao átomo de hidrogênio, com uma ligação 20% mais forte do que as ligações Si-Si ( $\alpha = 1.2$ ); as ligações do átomo de hidrogênio com seus vizinhos de silício são aproximadamente 60% mais fracas do que as ligações Si-Si ( $\beta = 0.39$ ); e o átomo de boro liga-se à rede com constantes de força aproximadamente iguais às ligações Si-Si ( $\gamma = 0.982$ ).

Nesta situação, o autovetor normalizado correspondente ao modo de simetria  $A_1$  e energia  $1907\text{cm}^{-1}$  é dado por:

$$\vec{\nu}_1 = -0.96\vec{e}_1 + 0.28\vec{e}_2$$



onde  $\vec{e}_1$  indica um vetor unitário na direção  $\langle 111 \rangle$  ligado ao átomo de hidrogênio e  $\vec{e}_2$  em vetor unitário na direção  $\langle 111 \rangle$  associado ao átomo de boro.

O autovetor normalizado correspondente ao modo de simetria  $E(\nu_2(\text{H}))$  e energia  $1246\text{cm}^{-1}$  é dado por:

$$\vec{\nu}_2 = 0.99\vec{e}_3 - 0.04\vec{e}_4 \quad \text{IV.5}$$

onde  $\vec{e}_3$  e  $\vec{e}_4$  indicam vetores unitários na direção  $\langle 2\bar{1}\bar{1} \rangle$  associados aos átomos de hidrogênio e boro, respectivamente.

O autovetor normalizado correspondente ao modo de simetria  $A_1(\nu_3(\text{H}))$  e energia  $647\text{cm}^{-1}$  é dado por:

$$\vec{\nu}_3 = 0.25\vec{e}_1 + 0.85\vec{e}_2 \quad \text{IV.6}$$

onde  $\vec{e}_1$  e  $\vec{e}_2$  indicam vetores unitários na direção  $\langle 111 \rangle$  associados aos átomos de hidrogênio e boro, respectivamente.

Finalmente, o autovetor normalizado correspondente ao modo de simetria  $E(\nu_4(\text{H}))$  e energia  $652\text{cm}^{-1}$  é dado por:

$$\vec{\nu}_4 = 0.04\vec{e}_3 + 0.88\vec{e}_4 \quad \text{IV.7}$$

onde  $\vec{e}_3$  e  $\vec{e}_4$  indicam vetores unitários na direção  $\langle 2\bar{1}\bar{1} \rangle$  associados aos átomos de hidrogênio e boro, respectivamente.

Na descrição dos autovetores destes quatro modos vibracionais localizados, não apresentamos as contribuições dos átomos de silício do aglomerado.

Podemos observar, portanto, que os modos de simetria  $A_1$  ( $\nu_1(H)$ ) e  $E$  ( $\nu_2(H)$ ) são vibrações associadas predominantemente ao átomo de hidrogênio, com pequena participação do átomo de boro. Estes modos vibracionais são muito sensíveis à substituição isotópica do hidrogênio pelo deutério como podemos observar na tabela IV.5. Por exemplo, o modo com energia  $1907\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_1(H)$ ) passa a ter  $1406\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_1'(D)$ ) quando trocamos H por D.

É interessante observar que apesar da ligação B-H ser muito forte, estes modos vibracionais estão associados, essencialmente, com o movimento do átomo intersticial (hidrogênio ou deutério).

Ainda na tabela IV.5 observamos que os modos de simetria  $A_1$  ( $\nu_3(H)$ ) e  $E$  ( $\nu_4(H)$ ) são vibrações associadas, predominantemente, ao átomo de boro. O modo vibracional  $\nu_3(H)$  tem uma participação significativa do átomo de hidrogênio sendo portanto sensível à substituição de H por D. O modo  $\nu_4(H)$  é uma vibração que tem pouquíssima participação do átomo de hidrogênio e é, portanto, insensível à substituição do hidrogênio pelo deutério.

Resumindo estas observações podemos dizer que:

1. A configuração "antibonding" prevê dois modos vibracionais localizados associados à impureza intersticial. Estes modos têm simetria  $A_1$  e  $E$  e são indicados nas tabelas IV.5, IV.6 e IV.7, por  $\nu_1(H)$  e  $\nu_2(H)$ .
2. Semelhantemente, a configuração "antibonding" prevê, também, dois modos vibracionais localizados associa-

dos, predominantemente, à impureza substitucional. Estes modos têm simetria  $A_1$  e E e são indicados nas tabelas IV.5, IV.6 e IV.7, por  $\nu_3(H)$  e  $\nu_4(H)$ , respectivamente.

Para finalizar a apresentação dos resultados, queremos salientar que as configurações "antibonding" e "bond-centered" conseguem prever muito bem os resultados experimentais obtidos até agora para os complexos B-H(D) em silício. É claro que em ambos os casos, dentro das limitações de nossos cálculos, não conseguimos prever exatamente os resultados experimentais. Por exemplo, o modelo de Pankove e colaboradores prevê um modo vibracional com energia  $1373\text{cm}^{-1}$  para o complexo  $^{11}\text{B-D}$  enquanto que o valor experimental é de  $1392\text{cm}^{-1}$  (tabela IV.1). Já o modelo de Assali e Leite prevê um modo com energia  $1406\text{cm}^{-1}$  para este mesmo modo vibracional.

### IV.3 - Resultados para os Complexos Al-H e Ga-H em Silício

Mostraremos, nesta seção, nossos resultados para os complexos Al-H(D) e Ga-H(D) em silício utilizando a configuração "bond-centered".

A energia do modo localizado de simetria  $A_1$  foi medida por Stavola e colaboradores<sup>(26)</sup> para os complexos Al-H(D) e Ga-H(D) em silício, isto é,  $2201(1596)\text{cm}^{-1}$  e  $2171(1577)\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Outros modos vibracionais para estes pares ainda não foram detetados. Sendo assim, não pudemos adotar o mesmo procedimento utilizado para o complexo B-H na determinação das constantes de força que descrevem as vibrações destes complexos. Assim sendo, fixamos o valor do parâmetro  $\gamma$  igual a 1.0 (ligações impurezas aceitadora-Silício iguais às ligações Si-Si), e variamos convenientemente os valores dos parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$  a fim de reproduzir os modos vibracionais de simetria  $A_1$ , associados aos complexos Al-H e  $^M\text{Ga-H}$ .

Em seguida, utilizamos os mesmos conjuntos de parâmetros para o cálculo dos modos vibracionais dos complexos Al-D e  $^M\text{Ga-D}$ , substituindo somente a massa do átomo de hidrogênio pela massa do átomo de deutério. O mesmo procedimento foi empregado no cálculo dos modos vibracionais dos complexos  $^{69}\text{Ga-H(D)}$  e  $^{71}\text{Ga-H(D)}$ .

Apresentamos na tabela IV.8 as frequências dos modos vibracionais para os complexos Al-H e Al-D. Nesta tabela evidenciamos (em negrito) a frequência experimental utilizada nos ajustes dos parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$ . Podemos observar nesta tabela que a configuração "bond-centered" prevê para cada conjunto de parâmetros  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma = 1,0$  dois modos localizados para o complexo Al-H (indicados por  $\nu_1(\text{H})$  e  $\nu_2(\text{H})$ ) e dois modos para

o complexo Al-D (indicados por  $\nu_1'(D)$  e  $\nu_2'(D)$ ). Observamos, também, que as previsões para o complexo Al-D (relativas ao modo  $\nu_1'(D)$ ) es tão em excelente acordo com o valor experimental ( $1596\text{cm}^{-1}$ ). O conjunto de parâmetros  $\alpha=0.0$ ,  $\beta=1.93$  e  $\gamma=1.0$  é o que melhor descreve a frequência experimental para o par Al-D, e obtemos nestas condições  $\nu_1'(D) = 1584\text{cm}^{-1}$ .

Tabela IV.8 - Frequências vibracionais,  $\nu$ , para os complexos Al-H(D) em silício, dispostos segundo a configuração de Pankove e colaboradores. A frequência em  $2201\text{cm}^{-1}$ , medida por Stavola e colaboradores (26), foi utilizada para fixar os valores dos parâmetros  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  que descrevem as interações entre os átomos do aglomerado. As frequências são dadas em  $\text{cm}^{-1}$ .

	Parâmetros			$A_1$		E	
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\nu_1(H)$	$\nu_1'(D)$	$\nu_2(H)$	$\nu_2'(D)$
Alumínio	0.0	1.93	1.0	2201	1584	554	374
	0.1	1.83	1.0	2201	1582	553	375
	0.2	1.73	1.0	2201	1580	552	375
	0.3	1.64	1.0	2201	1578	551	376
	0.4	1.55	1.0	2201	1576	551	376
	0.5	1.45	1.0	2201	1574	550	377
	0.6	1.35	1.0	2201	1573	550	377
	0.7	1.26	1.0	2201	1572	550	378
	0.8	1.16	1.0	2201	1572	549	378
	0.9	1.06	1.0	2201	1571	549	378
1.0	0.96	1.0	2201	1571	548	378	

Vamos apresentar, agora, os autovetores dos modos vibracionais localizados descritos com o conjunto de parâmetros  $\alpha = 0.0$ ,  $\beta = 1.93$  e  $\gamma = 1.0$ .

O autovetor normalizado correspondente ao modo de simetria  $A_1$  ( $\nu_1(H)$ ) e energia  $2201\text{cm}^{-1}$  é dado por:

$$\vec{v} = 0.98\vec{e}_1 - 0.19\vec{e}_2$$

onde  $\vec{e}_1$  é um vetor unitário na direção  $\langle 111 \rangle$  ligado ao átomo de hidrogênio e  $\vec{e}_2$  é um vetor unitário na direção  $\langle 111 \rangle$  associado ao átomo de silício diretamente ligado ao átomo de hidrogênio. O átomo de alumínio não participa deste modo vibracional.

O autovetor normalizado correspondente ao modo de simetria E ( $\nu_2(\text{H})$ ) e energia  $554\text{cm}^{-1}$  é dado por:

$$\vec{w} = -0.88\vec{e}_3 + 0.41\vec{e}_4 + 0.23\vec{e}_5 \quad \text{IV.9}$$

onde  $\vec{e}_3$  indica um vetor unitário na direção  $\langle 2\bar{1}\bar{1} \rangle$  associado ao átomo de hidrogênio,  $\vec{e}_4$  é um vetor unitário na direção  $\langle 2\bar{1}\bar{1} \rangle$  associado ao átomo de silício diretamente ligado ao átomo de hidrogênio, e  $\vec{e}_5$  é um vetor que não iremos especificar a direção mas está associado ao movimento dos átomos de silício primeiros vizinhos do átomo de Si ligado ao hidrogênio.

Podemos observar, portanto, que tanto o modo de simetria  $A_1$  quanto o modo de simetria E são vibrações associadas ao átomo de hidrogênio.

Observamos também na tabela IV.8 que os modos localizados previstos para os pares Al-H e Al-D diminuem suas energias quando fortificamos a ligação Al-H e, na substituição isotópica de hidrogênio por deutério, os modos de simetria E tornam-se ressonantes.

Apesar do parâmetro  $\alpha = 0.0$  fornecer os melhores resultados para estes pares de defeitos, achamos que o valor  $\beta = 1.93$  é pouco provável pois ele indica que a ligação H-Si é 93% mais forte do que as ligações Si-Si. Quando aumentamos o valor do parâmetro  $\alpha$ , o parâmetro  $\beta$  diminui para valores mais aceitáveis mas o modo

vibracional  $\nu'_1(D)$  afasta-se cada vez mais do valor experimental. Assim sendo, resolvemos avaliar a importância das ligações Al-Si na obtenção destes modos vibracionais.

Para isso, fixamos o parâmetro  $\alpha$  em dois valores arbitrários ( $\alpha = 0.0$  e  $\alpha = 0.30$ ) e variamos os valores dos parâmetros  $\beta$  e  $\gamma$ . Estes resultados estão apresentados na tabela IV.9. Verificamos que o parâmetro  $\beta$  (para  $\alpha$  fixo) é quem determina o modo vibracional de simetria  $A_1$  em  $2201\text{cm}^{-1}$  e que este modo vibracional é insensível às variações do parâmetro  $\gamma$ . Além disso, os outros modos vibracionais já obtidos na tabela IV.8 também são insensíveis às variações em  $\gamma$ . No entanto, para  $\gamma \geq 1.2$  observamos o aparecimento de um modo localizado de simetria E ( $\nu_3(H)$ ) associado predominantemente ao átomo de alumínio. Este modo é insensível à substituição isotópica de H por D visto que a impureza intersticial não participa neste modo vibracional. Apenas para valores muito altos de  $\alpha$  é que o hidrogênio passa a ter uma participação significativa nestas vibrações.

Passamos, agora, a apresentar os resultados para os complexos  $^M\text{Ga-H(D)}$  que estão mostrados na tabela IV.10. Nesta tabela evidenciamos em negrito a frequência experimental utilizada nos ajustes dos parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$ . Obtivemos para  $^M\text{Ga-H}$  dois modos vibracionais localizados ( $\nu_1(H)$  e  $\nu_2(H)$ ) e dois modos vibracionais para o complexo Ga-D ( $\nu'_1(D)$  e  $\nu'_2(D)$ ). Observamos que as previsões para o modo vibracional  $\nu'_1(D)$  estão em excelente acordo com o resultado experimental ( $1577\text{cm}^{-1}$ ). Os parâmetros que melhor descrevem a frequência experimental  $\nu'_1(D)$  são dados por:  $\alpha = 0.0$ ,  $\beta = 1.87$  e  $\gamma = 1.0$ . Com esses valores de  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  obtivemos  $\nu'_1(D) = 1563\text{cm}^{-1}$ . Os modos vibracionais de simetria  $A_1$  ( $\nu_1(H)$ ) e E ( $\nu_2(H)$ ) são associados predominantemente ao átomo de hidrogênio, sem nenhu-

Tabela IV.9 - Freqüências vibracionais,  $\nu$ , para os complexos Al-H(D) em silício, dispostos segundo a configuração de Pankov e colaboradores. A freqüência em  $2201\text{cm}^{-1}$  foi utilizada para fixar os valores dos parâmetros  $\beta$  e  $\gamma$ . As freqüências são dadas em  $\text{cm}^{-1}$ .

Parâmetros			$A_1$		E			
$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\nu_1(\text{H})$	$\nu_1'(\text{D})$	$\nu_2(\text{H})$	$\nu_2'(\text{D})$	$\nu_3(\text{H})$	$\nu_3'(\text{D})$
		1.1	2201	1584	554	374	—	—
		1.2	2201	1584	554	374	524	524
		1.3	2201	1584	554	374	544	545
		1.4	2201	1584	554	374	564	564
0.0	1.93	1.5	2201	1584	554	374	582	582
		1.6	2201	1584	554	374	600	600
		1.7	2201	1584	554	374	618	618
		1.8	2201	1584	554	374	635	635
		1.9	2201	1584	554	374	651	651
		1.1	2201	1578	551	376	—	—
		1.2	2201	1578	551	376	528	528
		1.3	2201	1578	551	376	545	545
		1.4	2201	1578	551	376	565	565
0.3	1.64	1.5	2201	1578	551	376	583	583
		1.6	2201	1578	551	376	601	601
		1.7	2201	1578	551	376	619	619
		1.8	2201	1578	551	376	635	635
		1.9	2201	1578	551	376	652	652



ma participação do átomo de gálio. Quando substituimos hidrogênio por deutério observamos grandes variações em energia para estes modos vibracionais. Nesta substituição os modos de simetria E tornam-se ressonantes. Os resultados para os complexos  $^{71}\text{Ga-H(D)}$  e  $^{69}\text{Ga-H(D)}$  são idênticos aos mostrados na tabela IV.10.

Tabela IV.10- Frequências vibracionais,  $\nu$ , para os complexos Ga-H(D) em silício, dispostos segundo a configuração de Pankove e colaboradores. A frequência em  $2171\text{cm}^{-1}$ , medida por Stavola e colaboradores<sup>(26)</sup>, foi utilizada para fixar os valores dos parâmetros  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ . As frequências são dadas em  $\text{cm}^{-1}$ .

	Parâmetros			$A_1$		E	
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\nu_1(\text{H})$	$\nu_1'(\text{D})$	$\nu_2(\text{H})$	$\nu_2'(\text{D})$
Gálio	0.0	1.87	1.0	2171	1563	548	370
	0.1	1.78	1.0	2171	1560	547	370
	0.2	1.69	1.0	2171	1558	546	371
	0.3	1.59	1.0	2171	1556	545	371
	0.4	1.49	1.0	2171	1553	544	372
	0.5	1.40	1.0	2171	1552	543	372
	0.6	1.30	1.0	2171	1550	542	373
	0.7	1.21	1.0	2171	1548	541	373
	0.8	1.11	1.0	2171	1547	540	374
	0.9	1.02	1.0	2171	1546	539	374
1.0	0.92	1.0	2171	1545	538	374	

Novamente, apesar do parâmetro  $\alpha = 0.0$  fornecer os melhores resultados para estes pares de defeitos, consideramos  $\beta = 1.87$  um valor muito alto para ligação H-Si. Assim sendo, investigamos a importância das ligações Ga-Si na obtenção destes modos vibracionais.

Verificamos que variando o parâmetro  $\gamma$  no intervalo  $0 \leq \gamma \leq 1.9$  obtemos os mesmos resultados apresentados na tabela IV.10.

Diferentemente do comportamento observado para os complexos Al-H(D), não obtivemos modos vibracionais localizados associados à impureza aceitadora.

Para finalizar, queremos comentar que os modos vibracionais para os complexos Al-H(D) e Ga-H(D) na configuração "bond-centered", foram investigados por da Silva e colaboradores<sup>(29)</sup> e os resultados obtidos por estes pesquisadores também estão em ótima concordância com os resultados experimentais.

#### IV.4. Análise dos Resultados e Conclusões

Como vimos na seção IV.2 deste trabalho, nossos cálculos indicam que as configurações propostas por Pankove e colaboradores e por Assali e Leite conseguem descrever as medidas experimentais de absorção no infravermelho e espalhamento Raman para os complexos B-H(D) em silício cristalino.

Acreditamos (semelhantemente aos resultados apresentados na figura IV.8 para o complexo In-H em Si) que o complexo B-H na configuração "antibonding" prevalece em altas temperaturas. Para sermos mais precisos, acreditamos que esta configuração é predominante em temperaturas superiores a  $T = 100\text{K}$ .

Nós forneceremos, agora, os argumentos que justificam esta importante afirmação. Podemos interpretar os resultados da figura IV.1 da seguinte forma: a banda de absorção em  $2201\text{cm}^{-1}$  ( $T=7\text{K}$ ) é uma vibração associada ao complexo Al-H na configuração "bond-centered". À medida que aumentamos a temperatura, a concentração desses pares diminui e começa a aparecer uma concentração detetável de complexos Al-H na configuração "antibonding" que dá origem ao modo vibracional em  $2160\text{cm}^{-1}$  ( $T = 77\text{K}$ ). Observe que nesta temperatura ainda temos o pico remanescente em  $2201\text{cm}^{-1}$ . Em  $T = 293\text{K}$  este pico desaparece e ficamos apenas com complexos Al-H na configuração "antibonding". A intensidade de absorção em  $2160\text{cm}^{-1}$  já é bem menor e pode ser devido à dissociação destes pares ou mesmo ao fato da concentração relativa dos complexos aceitador -H na configuração "antibonding" ser menor que a "bond-centered" (esta afirmação pode ser verificada na figura IV.8). O deslocamento em energia do modo vibracional em  $2160\text{cm}^{-1}$ , quando passamos de  $T = 77\text{K}$  pa

ra  $T = 293\text{K}$ , pode ser explicado em termos do deslocamento da impureza intersticial que aproxima-se da impureza substitucional, ao longo da direção  $\langle 111 \rangle$  (20). A análise que apresentamos foi baseada em resultados para o complexo Al-H mas acreditamos que aplica-se, também, aos pares B-H e Ga-H.

Outra evidência desta biestabilidade pode ser observada na figura IV.3. Acreditamos que os complexos B-H na configuração "bond-centered" dão origem a modos vibracionais associados ao átomo de hidrogênio, em aproximadamente  $1900\text{cm}^{-1}$  no intervalo de temperatura  $0 \leq T \leq 100\text{K}$ . Para temperaturas maiores do que estas, temos a configuração de Assali e Leite que fornece para este modo vibracional frequências da ordem de  $1800\text{cm}^{-1}$ . Isto porque, de acordo com a configuração "antibonding", o átomo de boro tem uma participação significativa neste modo vibracional e contribui para diminuir sua frequência (em relação à configuração "bond-centered") (20).

Nós questionamos se os resultados da figura IV.3 não poderiam apresentar um comportamento semelhante ao apresentado na figura IV.9. Os resultados desta figura foram obtidos por Bech Nielsen em experiências de "ion-channeling" para deutério em silício (39). Este autor observou que deutério em silício ocupa a posição "bond-centered" em temperaturas menores do que  $100\text{K}$  e dá origem a um modo vibracional em  $1990\text{cm}^{-1}$  (vibração de deutério associado com um defeito intrínseco do material). Para temperaturas maiores do que  $100\text{K}$ , deutério encontra-se, preferencialmente, na posição intersticial tetraédrica e dá origem a um modo vibracional em  $1840\text{cm}^{-1}$ . Acreditamos que deve ocorrer um comportamento semelhante para os complexos impureza aceitadora -H em silício. Achamos que é muito importante que sejam realizadas experiências de absorção que mos-

trem o comportamento da intensidade de absorção dos modos vibracionais apresentados na figura IV.3 e não apenas um estudo do comportamento das energias destes modos vibracionais em função da temperatura.

Se estas experiências forem realizadas esperamos que a intensidade de absorção associada ao modo vibracional de energia  $1907\text{cm}^{-1}$  para o par B-H, decresça rapidamente no intervalo de temperatura  $0 \leq T \leq 100\text{K}$ . Acreditamos, também, que para temperaturas superiores a  $T = 100\text{K}$  ocorra o aparecimento e intensificação de outra banda de absorção em aproximadamente  $1800\text{cm}^{-1}$ . É claro que a intensidade desta banda não deve crescer indefinidamente uma vez que temos o processo de dissociação destes pares de defeitos.

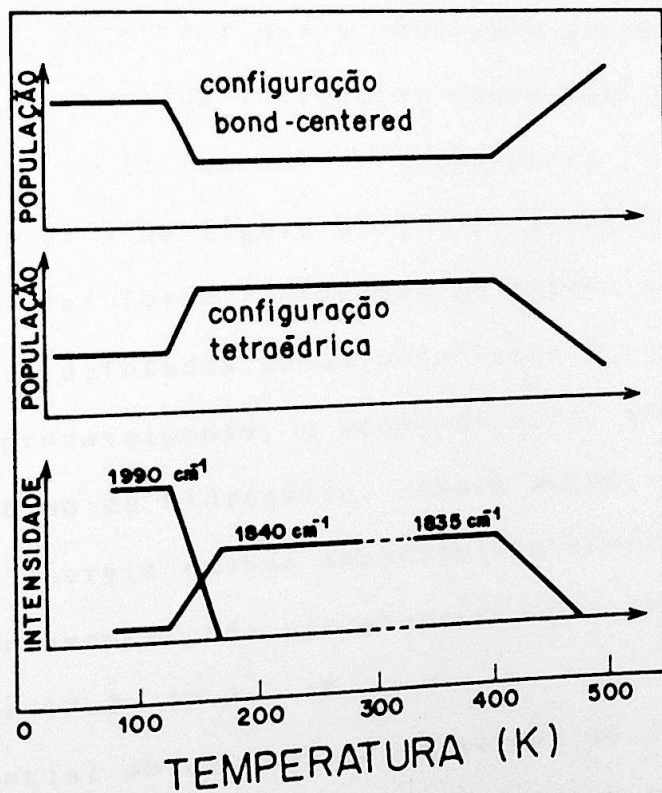


Figura IV.9 - Informações sobre a mudança de posição do deutério em silício cristalino em função da temperatura. Resultados obtidos na referência 39.

Mais evidências desta biestabilidade são os resultados incompatíveis apresentados nas figuras IV.6 e IV.7. A observação da temperatura em que foram realizadas estas experiências é suficiente para entendermos esses resultados. Se nossas observações estão corretas, estes diferentes grupos de pesquisadores analisaram modos vibracionais associados a complexos B-H em diferentes configurações. Isto porque na experiência descrita na figura IV.6 o pico se desloca para a esquerda com a pressão e na experiência descrita na figura IV.7 ele não se desloca.

Para finalizar, vamos comentar as experiências que observam variações isotópicas nas frequências dos modos vibracionais do complexo B-H(D) em silício.

Queremos salientar que a conclusão de Stutzmann e Herreiro apresentada no item 5 da introdução deste capítulo é incompleta. Esses autores não explicitam em que temperatura foi observado o comportamento descrito na figura IV.2. De acordo com nossas análises, se estas medidas foram realizadas em baixas temperaturas, os modos vibracionais detetados estão associados à configuração "bond-centered" onde, provavelmente, o átomo de boro, está completamente desacoplado do átomo de hidrogênio. Assim sendo, não se deve esperar variações em energia quando substituí-se hidrogênio por deutério. Este comportamento pode ser observado nos resultados apresentados nas tabelas IV.2, IV.3 e IV.4.

Em especial observamos na expressão IV.7 a pouquíssima participação do hidrogênio no modo vibracional com energia  $652\text{cm}^{-1}$ . Mesmo quando a ligação H-B é mais forte, não se observa em nossos resultados uma acentuada variação em energia nestes modos vibracionais. Entretanto, se este tipo de medida for realizado em altas

temperaturas, esperamos maiores variações em energia quando fazemos a substituição de hidrogênio por deutério, pois nesta situação devemos estar obtendo informações sobre os modos vibracionais do complexo B-H na configuração "antibonding". Acreditamos, portanto, que os resultados da figura IV.2 referem-se às medidas em baixas temperaturas. Sendo assim, as conclusões de Stutzmann e Herrero de que o hidrogênio e boro estão completamente desacoplados pode ser verdadeiro mas isto não indica que a outra configuração não exista.

Por fim, queremos comentar que ambas as configurações estudadas neste trabalho são compatíveis com os resultados experimentais de baixas temperaturas, apesar de acreditarmos que os complexos B-H na configuração "antibonding" dão origem a modos vibracionais em aproximadamente  $1870\text{cm}^{-1}$  (altas temperaturas) e não em  $1907\text{cm}^{-1}$  (baixas temperaturas).

Os modos vibracionais em altas temperaturas ( $1880\text{cm}^{-1}$  e  $650\text{cm}^{-1}$ ) para o par  $^M\text{B-H}$  na configuração "antibonding" já foram investigados em nosso grupo de pesquisa<sup>(29)</sup>. Os autores do trabalho verificaram que a configuração de Assali e Leite consegue prever estes resultados em excelente concordância com as medidas experimentais. Novamente verificou-se que a ligação B-H é forte ( $\alpha = 1.277$ ) e as ligações H-Si são bem fracas ( $\beta = 0.104$ ). Eles adotaram  $\gamma = 1.00$  (ligação B-Si iguais às ligações Si-Si).

Um teste importante para a comprovação de nossas análises é procurar medir-se os outros modos localizados previstos pela configuração de Assali e Leite, isto é, um modo de simetria  $A_1$  e energia aproximadamente igual a  $647\text{cm}^{-1}$  associado ao átomo de boro, e outro de simetria E em aproximadamente  $1246\text{cm}^{-1}$  associa-

do ao átomo de hidrogênio, para o complexo  $^{11}\text{B-H}$ . Esses modos vibracionais não foram ainda detetados. No entanto, até o momento uma única medida foi realizada em altas temperaturas (9).



## Apêndice A

## SIMETRIA DOS MODOS NORMAIS DE VIBRAÇÃO

## A.1 - Introdução

Nesta seção, apresentaremos o desenvolvimento teórico, baseado nas técnicas de Teoria de Grupos, que permite-nos simplificar a procura dos modos vibracionais associados aos aglomerados de defeito estudados neste trabalho. De acordo com esta técnica, podemos encontrar um conjunto de novas coordenadas que se transformam segundo as representações irredutíveis do grupo pontual do aglomerado em estudo.

Este conjunto de coordenadas,  $\{Q_K\}$ , blocodiagonaliza a matriz  $L$ , permite-nos determinar as simetrias de todos os possíveis movimentos atômicos do aglomerado, e são chamadas coordenadas coletivas. No ítem seguinte deste apêndice determinaremos o conjunto de coordenadas coletivas para os aglomerados de 9 átomos em simetria  $C_{3v}$ , estudados neste trabalho.

A.2 - Coordenadas Coletivas para um Aglomerado de 9 Átomos, Dispostos Segundo a Configuração "Bond-Centered", em Simetria  $C_{3v}$ .

Determinaremos neste ítem, as coordenadas coletivas para um aglomerado de 9 átomos em simetria  $C_{3v}$ , dispostos segundo a configuração "bond-centered".

A obtenção das coordenadas coletivas,  $Q_K^v$ , associadas a uma dada representação irredutível  $v$  do grupo, pode ser feita pelo uso dos operadores de projeção do grupo pontual  $C_{3v}$ . De acordo com esta técnica podemos fazer combinações lineares de funções de base que resultarão em novas coordenadas para as várias representações irredutíveis do grupo. Assim sendo, devemos escolher uma base de funções arbitrárias a partir da qual iremos extrair as coordenadas  $Q_K^v$ . Na figura A.1, apresentamos o desenho do aglomerado assim como o conjunto de funções de base com o qual contruiremos a representação redutível  $\Gamma$  do grupo. Nesta figura, indicamos também o eixo de simetria  $C_3$ .

A tabela de caracteres do grupo de simetria  $C_{3v}$  assim como os caracteres da representação redutível  $\Gamma$  gerada pelo conjunto de coordenadas cartesianas  $x_K, y_K, z_K$  ( $K = 1, 2, \dots, 9$ ) associado aos átomos do aglomerado, está apresentada na tabela A.1.

Tabela A.1 - Tabela de caracteres do grupo de simetria  $C_{3v}$  juntamente com os caracteres da representação redutível  $\Gamma$  gerada pelo conjunto de coordenadas cartesianas apresentado na figura A.1.

$C_{3v}$	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A <sub>1</sub>	1	1	1
A <sub>2</sub>	1	1	-1
E	2	-1	0
$\Gamma$	27	0	5

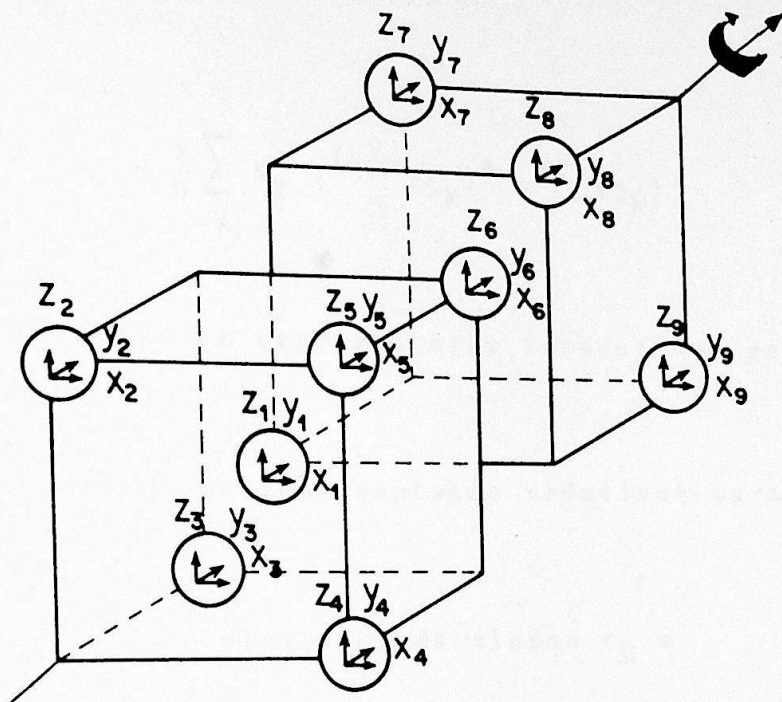


Figura A.1 - Disposição de 9 átomos em simetria  $C_{3v}$ . As operações de simetria  $C_3(R_5)$  e  $C_3(R_9)$  são rotações em torno do eixo  $C_3$  no sentido indicado na figura e no sentido contrário ao indicado na figura, respectivamente. As operações de simetria  $\sigma_{v1}(R_{23})$ ,  $\sigma_{v2}(R_{21})$  e  $\sigma_{v3}(R_{19})$  são reflexões por planos que passam pelos átomos 1, 2, 5, 6 e 9; 1, 3, 5, 6 e 8; 1, 4, 5, 6 e 7, respectivamente. A numeração das operações  $R_i$  está de acordo com a referência 40.

Com a utilização da tabela A.1 de caracteres, podemos reduzir a representação redutível  $\Gamma$  em suas componentes irreduzíveis. As mesmas representações irreduzíveis podem ocorrer mais que uma vez na redução de  $\Gamma$  tal que o número de vezes que a representação irreduzível  $\Gamma^v$  aparece em  $K$  diferentes representações do grupo é

$$\Gamma = \sum_{v=1}^K a_v \Gamma^v$$

A.1

onde  $a_\nu$  é o número de vezes que  $\Gamma^\nu$  ocorre na redução de  $\Gamma$  e é dada por:

$$a_\nu = \frac{1}{h} \sum_K N_K \chi^{(\Gamma^\nu)}(\zeta_K)^* \chi^{(\Gamma)}(\zeta_K) \quad \text{A.2}$$

onde  $\chi^{(\Gamma^\nu)}(\zeta) =$  caracter da representação irredutível para a classe  $\zeta$ ,

$\chi^{(\Gamma)}(\zeta) =$  caracter da representação redutível para a classe  $\zeta$ ,

$N_K =$  número de elementos da classe  $\zeta_K$  e

$h =$  número de operações do grupo.

Substituindo os valores apropriados nesta expressão, ob-

temos:

$$a^{A_1} = \frac{1}{6} (27 \times 1 \times 1 + 0 \times 1 \times 2 + 5 \times 1 \times 3) = 7$$

$$a^{A_2} = \frac{1}{6} (27 \times 1 \times 1 + 0 \times 1 \times 2 - 5 \times 1 \times 3) = 2$$

$$a^E = \frac{1}{6} (27 \times 2 \times 1 + 0 \times 1 \times 2 + 5 \times 0 \times 3) = 9$$

Então, a redução da representação  $\Gamma$  resulta em:

$$\Gamma = 7A_1 \oplus 2A_2 \oplus 9E$$



A tabela A.2 contém os elementos de matriz  $\Gamma^j(R)_{\lambda K}$  pertencentes às três representações irredutíveis do grupo  $C_{3v}$  e foram obtidas de acordo com a referência 40.

Tabela A.2 - Elementos de matriz  $\Gamma^j(R)_{\lambda K}$  das representações irredutíveis  $A_1$ ,  $A_2$  e  $E$  para todas as operações de simetria  $R$  do grupo  $C_{3v}$ .

	$E(R_1)$	$C_3(R_5)$	$C_3'(R_9)$	$\sigma_{v_1}(R_{23})$	$\sigma_{v_2}(R_{21})$	$\sigma_{v_3}(R_{19})$
$\Gamma_{11}^{A_1}$	1	1	1	1	1	1
$\Gamma_{11}^{A_2}$	1	1	1	-1	-1	-1
$\Gamma_{11}^E$	1	-1/2	-1/2	-1/2	-1/2	1
$\Gamma_{21}^E$	0	$\sqrt{3}/2$	$-\sqrt{3}/2$	$\sqrt{3}/2$	$-\sqrt{3}/2$	0
$\Gamma_{12}^E$	0	$-\sqrt{3}/2$	$\sqrt{3}/2$	$\sqrt{3}/2$	$-\sqrt{3}/2$	0
$\Gamma_{22}^E$	1	-1/2	-1/2	1/2	1/2	-1

Vamos, agora, apresentar o método utilizado para a obtenção das coordenadas coletivas associadas às representações de dimensionalidade maior que 1, que surge quando o grupo de simetria conduz à possibilidade de degenerescência.

Indicaremos a função de base  $Q_K^j$  como sendo pertencente à  $K$ -ésima linha da  $j$ -ésima representação irredutível. As outras funções  $Q_K^j$ , necessárias para completar a base para a representação de

gerada, são chamadas de "partners" da função e são expressas como combinação linear de  $Q_K^j$ , isto é

$$P_K Q_K^j = \sum_{\lambda=1}^{\ell_j} Q_{\lambda}^j \Gamma^j(R)_{\lambda K} \quad \text{A.3}$$

onde  $\ell_j$  é a dimensão da representação irredutível  $\Gamma^j$ .

Multiplicando a equação A.3 por  $\Gamma^{(i)*}(R)_{\lambda'K'}$ , somando sobre os elementos do grupo R e usando o teorema da grande ortogonalidade, obtemos:

$$\sum_R \Gamma^{(i)*}(R)_{\lambda'K'} P_R Q_K^j = \frac{h}{\ell_j} \delta_{ij} \delta_{KK'} Q_{\lambda}^j \quad \text{A.4}$$

Isto implica que

$$Q_{\lambda}^j = \frac{\ell_j}{h} \sum_R \Gamma^{(j)*}(R)_{\lambda K} P_R Q_K^j \quad \text{A.5}$$

onde definimos o operador projeção, dado por

$$P_{\lambda K}^j = \frac{\ell_j}{h} \sum_R \Gamma^{(j)*}(R)_{\lambda K} P_R \quad \text{A.6}$$

para  $h$  = ordem da representação irredutível

$R$  = elemento do grupo

$P_R$  = operações de simetria.

Assim, verificamos que a aplicação do operador projeção, que projeta para uma outra função pertencente a  $K$ -ésima linha da

$j$ -ésima representação, é uma combinação linear do operador  $P_R$  com coeficientes que depende das matrizes  $\Gamma^{(j)}(R)_{\lambda K}$ .

Desta forma as coordenadas coletivas podem ser determinadas e valem as propriedades:

$$P_{KK}^j Q_K^j = Q_K^j$$

$$P_{\lambda K}^j Q_K^j = Q_\lambda^j$$

A.7

Para obtermos as coordenadas coletivas das representações irreduzíveis, devemos conhecer os resultados da aplicação dos operadores de simetria do grupo  $C_{3v}$  sobre as funções de base em cada átomo do aglomerado, que podem ser vistas na tabela A.3 para o modelo do aglomerado na configuração "bond-centered".

Apresentamos, agora, a maneira como se determina as coordenadas coletivas associadas às representações irreduzíveis do grupo, calculando os operadores de projeção  $P_{\lambda K}^j$ .

Para o modo não degenerado  $A_1$ , devemos ter:

$$P_{11}^{A_1} = \frac{1}{6} \left[ \Gamma^{A_1}(R_1)P_{R_1} + \Gamma^{A_1}(R_5)P_{R_5} + \Gamma^{A_1}(R_9)P_{R_9} + \Gamma^{A_1}(R_{23})P_{R_{23}} + \Gamma^{A_1}(R_{21})P_{R_{21}} + \Gamma^{A_1}(R_{19})P_{R_{19}} \right]$$

onde a atuação das operações de simetria  $P_{R_i}$  ( $i = 1, 5, 9, 19, 21$  e 23) estão especificadas na tabela A.3 e os elementos de matriz  $\Gamma_{11}^{A_1}$  são encontrados na tabela A.2.

Este projetor deve ser aplicado à base de vetores em cada átomo do aglomerado. Por exemplo, a aplicação do operador  $P_{11}^{A_1}$

Tabela A.3 - Atuação das operações de simetria do grupo C<sub>3v</sub> sobre as funções de base em cada átomo do aglomerado especificado na figura A.1.

$E = P_{R_1}$	$x_1 \ y_1 \ z_1$	$x_2 \ y_2 \ z_2$	$x_3 \ y_3 \ z_3$	$x_4 \ y_4 \ z_4$	$x_5 \ y_5 \ z_5$	$x_6 \ y_6 \ z_6$	$x_7 \ y_7 \ z_7$	$x_8 \ y_8 \ z_8$	$x_9 \ y_9 \ z_9$
$C_3 = P_{R_5}$	$y_1 \ z_1 \ x_1$	$y_4 \ z_4 \ x_4$	$y_2 \ z_2 \ x_2$	$y_3 \ z_3 \ x_3$	$y_5 \ z_5 \ x_5$	$y_6 \ z_6 \ x_6$	$y_8 \ z_8 \ x_8$	$y_9 \ z_9 \ x_9$	$y_7 \ z_7 \ x_7$
$C_3^1 = P_{R_9}$	$z_1 \ x_1 \ y_1$	$z_3 \ x_3 \ y_3$	$z_4 \ x_4 \ y_4$	$z_2 \ x_2 \ y_2$	$z_5 \ x_5 \ y_5$	$z_6 \ x_6 \ y_6$	$z_9 \ x_9 \ y_9$	$z_7 \ x_7 \ y_7$	$z_8 \ x_8 \ y_8$
$\sigma V1 = P_{R_{23}}$	$y_1 \ x_1 \ z_1$	$y_2 \ x_2 \ z_2$	$y_4 \ x_4 \ z_4$	$y_3 \ x_3 \ z_3$	$y_5 \ x_5 \ z_5$	$y_6 \ x_6 \ z_6$	$y_8 \ x_8 \ z_8$	$y_7 \ x_7 \ z_7$	$y_9 \ x_9 \ z_9$
$\sigma V2 = P_{R_{21}}$	$z_1 \ y_1 \ x_1$	$z_4 \ y_4 \ x_4$	$z_3 \ y_3 \ x_3$	$z_2 \ y_2 \ x_2$	$z_5 \ y_5 \ x_5$	$z_6 \ y_6 \ x_6$	$z_9 \ y_9 \ x_9$	$z_8 \ y_8 \ x_8$	$z_7 \ y_7 \ x_7$
$\sigma V3 = P_{R_{19}}$	$x_1 \ z_1 \ y_1$	$x_3 \ z_3 \ y_3$	$x_2 \ z_2 \ y_2$	$x_4 \ z_4 \ y_4$	$x_5 \ z_5 \ y_5$	$x_6 \ z_6 \ y_6$	$x_7 \ z_7 \ y_7$	$x_9 \ z_9 \ y_9$	$x_8 \ z_8 \ y_8$



nas funções de base  $x_1$ ,  $y_1$  e  $z_1$  do átomo 1 nos fornecerá resultados iguais, dados por:

$$P_{11}^{A_1} x_1 = P_{11}^{A_1} y_1 = P_{11}^{A_1} z_1 = \frac{1}{3} (x_1 + y_1 + z_1)$$

Determinamos, então, uma das coordenadas coletivas normalizada para o modo  $A_1$ , isto é:

$$Q_1^{A_1} = \frac{1}{\sqrt{3}} (x_1 + y_1 + z_1)$$

Repetindo esta operação para as outras funções de base, nós obtemos as coordenadas coletivas restantes associadas ao modo não degenerado  $A_1$ .

De forma similar, procedemos na construção das coordenadas coletivas para as representações irredutíveis  $A_2$  e  $E$ . Devemos ressaltar que o modo  $E$  é duplamente degenerado, onde teremos que determinar as "partners" associadas às funções de base desta representação.

Para demonstrar como se determina estas "partners", vamos calcular, primeiramente, uma coordenada coletiva associada ao modo  $E$ .

O operador projeção, por exemplo  $P_{11}^E$ , tem o seguinte as

pecto:

$$P_{11}^E = \frac{2}{6} \left[ \Gamma_{11}^E(R_1) P_{R_1} + \Gamma_{11}^E(R_5) P_{R_5} + \Gamma_{11}^E(R_9) P_{R_9} + \right]$$

$$+ \Gamma_{11}^E (R_{23}) P_{R_{23}} + \Gamma_{11}^E (R_{21}) P_{R_{21}} + \Gamma_{11}^E (R_{19}) P_{R_{19}} \Big] \\ P_{11}^E = \frac{1}{3} \left[ P_{R_1} - \frac{P_{R_5}}{2} - \frac{P_{R_9}}{2} - \frac{P_{R_{23}}}{2} - \frac{P_{R_{21}}}{2} + \frac{P_{R_{19}}}{2} \right]$$

Aplicando este operador à função de base  $x_1$  obtemos:

$$P_{11}^E (x_1) = \frac{1}{3} \left[ x_1 - \frac{y_1}{2} - \frac{z_1}{2} - \frac{y_1}{2} - \frac{z_1}{2} + x_1 \right]$$

$$P_{11}^E (x_1) = \frac{1}{3} \left[ 2x_1 - y_1 - z_1 \right]$$

A coordenada coletiva normalizada é igual a

$$Q_{10}^E = \frac{1}{\sqrt{6}} \left[ 2x_1 - y_1 - z_1 \right]$$

Para calcularmos a "partner", devemos escolher um operador da representação irredutível E e utilizar a expressão A.5.

Vamos escolher o operador  $P_{21}^E$  que é igual a

$$P_{21}^E = \frac{1}{3} \left[ \frac{\sqrt{3}}{2} R_5 - \frac{\sqrt{3}}{2} R_9 + \frac{\sqrt{3}}{2} R_{23} - \frac{\sqrt{3}}{2} R_{21} \right]$$

onde temos:

$$Q_{11}^E = \frac{1}{3} \left[ \frac{\sqrt{3}}{2} R_5 - \frac{\sqrt{3}}{2} R_9 + \frac{\sqrt{3}}{2} R_{23} - \frac{\sqrt{3}}{2} R_{21} \right] \times \frac{1}{6} \left[ 2x_1 - y_1 - z_1 \right]$$

Isto significa que a aplicação do operador projeção  $P_{21}^E$  à função de base  $Q_{10}^E$  resulta em:

$$\begin{aligned} Q_{11}^E &= \frac{\sqrt{3}}{6\sqrt{6}} \left[ 2y_1 - 2z_1 + 2y_1 - 2z_1 - z_1 + x_1 - x_1 + y_1 - x_1 + y_1 - z_1 + x_1 \right] \\ &= \frac{1}{6\sqrt{2}} \left[ 6y_1 - 6z_1 \right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ y_1 - z_1 \right] \end{aligned}$$

isto é,  $\frac{1}{\sqrt{2}} (y_1 - z_1)$  é "partner" de  $\frac{1}{\sqrt{6}} (2x_1 - y_1 - z_1)$ .

Agora somos capazes de montar a matriz  $S$  das 27 coordenadas coletivas,  $Q_K^V$ , que são relacionadas com os 27 deslocamentos cartesianos  $x_i, y_i, z_i$  ( $i = 1, 2, \dots, 9$ ) dos 9 átomos do aglomerado por uma transformação ortogonal. Esta matriz esta apresentada na tabela A.4.

Tabela A.4 - Matriz **S** de coordenadas coletivas para o aglomerado de 9 átomos em simetria  $C_{3v}$ , conforme modelo "bond-centered". FN denota o fator de normalização.

	$Q_1$	$Q_2$	$Q_3$	$Q_4$	$Q_5$	$Q_6$	$Q_7$	$Q_8$	$Q_9$	$Q_{10}$	$Q_{11}$	$Q_{12}$	$Q_{13}$	$Q_{14}$	$Q_{15}$	$Q_{16}$	$Q_{17}$	$Q_{18}$	$Q_{19}$	$Q_{20}$	$Q_{21}$	$Q_{22}$	$Q_{23}$	$Q_{24}$	$Q_{25}$	$Q_{26}$	$Q_{27}$	$x_1$	$y_1$	$z_1$							
B O R O	1									2																											
	1								-1	1																											
	1								-1	-1																											
S I L Í C I O					1	1	1	1										2																			
				1	1	1		-1												2																	
					1	1			-1												-2																
				1	1	1																															
					1	1	1																														
						1	1																														
H I D R O G E N I O		1									2																										
		1								-1	1																										
		1								-1	-1																										
S I L Í C I O			1																																		
			1																																		
			1																																		
S I L Í C I O						1																															
						1																															
						1																															
							1																														
								1																													
									1																												
(FN)	$\sqrt{3}$	$\sqrt{3}$	$\sqrt{3}$	$\sqrt{3}$	$\sqrt{6}$	$\sqrt{3}$	$\sqrt{6}$	$\sqrt{6}$	$\sqrt{6}$	$\sqrt{6}$	$\sqrt{2}$	$\sqrt{6}$	$\sqrt{2}$	$\sqrt{6}$	$\sqrt{2}$	$\sqrt{6}$	$\sqrt{2}$	$2\sqrt{3}$	2	$2\sqrt{3}$	$\sqrt{6}$	$\sqrt{2}$	$2\sqrt{3}$	2	2	$2\sqrt{3}$	2	$2\sqrt{3}$	2	2	$2\sqrt{3}$	$z_6$					

A.3 - Coordenadas Coletivas para um Aglomerado de 9 Átomos, Dispostos Segundo a Configuração "Antibonding", em Simetria  $C_{3v}$

Nesta seção apresentamos o conjunto de coordenadas coletivas para o aglomerado de 9 átomos em simetria  $C_{3v}$  segundo a configuração "antibonding". Ela foi obtida por Euzi C.F. da Silva em seu trabalho de tese de doutorado<sup>(41)</sup>, utilizando o procedimento apresentado neste apêndice.

Apresentamos na figura A.2 as funções de base em cada átomo do aglomerado, dispostos em simetria  $C_{3v}$ , e na tabela A.5, o conjunto de coordenadas coletivas referentes a esta configuração.

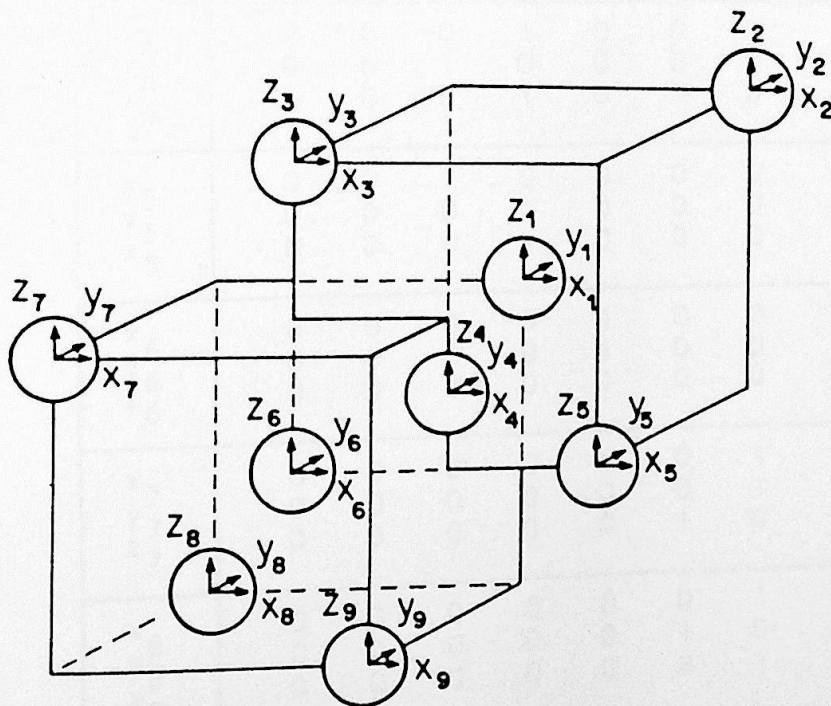


Tabela A.2 - Disposição de 9 átomos em simetria  $C_{3v}$  segundo o modelo "antibonding". O eixo de simetria  $C_3$  tem a direção  $\langle 111 \rangle$  e passa pelos átomos 1, 2 e 6 do aglomerado.

Tabela A.5 - Matriz  $S$  de coordenadas coletivas para o aglomerado de 9 átomos em simetria  $C_{3v}$  segundo o modelo antibonding. As coordenadas  $Q$  são expressas em termos das coordenadas Cartesianas  $(x,y,z)$  de cada átomo. Os átomos são numerados de 1-9 e estão localizados de acordo com as coordenadas  $(0,0,0)$ ,  $(1,1,1)$ ,  $(-1,-1,1)$ ,  $(-1,1,-1)$ ,  $(1,-1,-1)$ ,  $(-1,-1,-1)$ ,  $(-2,-2,0)$ ,  $(-2,0,-2)$  e  $(0,-2,-2)$ , respectivamente. FN denota o fator de normalização.

	$A_1$							$A_2$	
	$Q_1$	$Q_2$	$Q_3$	$Q_4$	$Q_5$	$Q_6$	$Q_7$	$Q_8$	$Q_9$
$x_1$	1	0	0	0	0	0	0	0	0
$y_1$	1	0	0	0	0	0	0	0	0
$z_1$	1	0	0	0	0	0	0	0	0
$x_2$	0	1	0	0	0	0	0	0	0
$y_2$	0	1	0	0	0	0	0	0	0
$z_2$	0	1	0	0	0	0	0	0	0
$x_3$	0	0	0	1	0	0	0	1	0
$y_3$	0	0	0	1	0	0	0	-1	0
$z_3$	0	0	1	0	0	0	0	0	0
$x_4$	0	0	0	1	0	0	0	-1	0
$y_4$	0	0	1	0	0	0	0	0	0
$z_4$	0	0	0	1	0	0	0	1	0
$x_5$	0	0	1	0	0	0	0	0	0
$y_5$	0	0	0	1	0	0	0	1	0
$z_5$	0	0	0	1	0	0	0	-1	0
$x_6$	0	0	0	0	1	0	0	0	0
$y_6$	0	0	0	0	1	0	0	0	0
$z_6$	0	0	0	0	1	0	0	0	0
$x_7$	0	0	0	0	0	0	1	0	1
$y_7$	0	0	0	0	0	0	1	0	-1
$z_7$	0	0	0	0	0	1	0	0	0
$x_8$	0	0	0	0	0	0	1	0	-1
$y_8$	0	0	0	0	0	1	0	0	0
$z_8$	0	0	0	0	0	0	1	0	1
$x_9$	0	0	0	0	0	1	0	0	0
$y_9$	0	0	0	0	0	0	1	0	1
$z_9$	0	0	0	0	0	0	1	0	-1
FN	$\sqrt{3}$	$\sqrt{3}$	$\sqrt{3}$	$\sqrt{6}$	$\sqrt{3}$	$\sqrt{3}$	$\sqrt{6}$	$\sqrt{6}$	$\sqrt{6}$

Continuação da Tabela A.5.

	E																	
	Q <sub>10</sub>	Q <sub>11</sub>	Q <sub>12</sub>	Q <sub>13</sub>	Q <sub>14</sub>	Q <sub>15</sub>	Q <sub>16</sub>	Q <sub>17</sub>	Q <sub>18</sub>	Q <sub>19</sub>	Q <sub>20</sub>	Q <sub>21</sub>	Q <sub>22</sub>	Q <sub>23</sub>	Q <sub>24</sub>	Q <sub>25</sub>	Q <sub>26</sub>	Q <sub>27</sub>
x <sub>1</sub>	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
y <sub>1</sub>	-1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
z <sub>1</sub>	-1	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
x <sub>2</sub>	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
y <sub>2</sub>	0	0	-1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
z <sub>2</sub>	0	0	-1	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
x <sub>3</sub>	0	0	0	0	0	0	2	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0
y <sub>3</sub>	0	0	0	0	0	0	-1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0
z <sub>3</sub>	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
x <sub>4</sub>	0	0	0	0	0	0	2	0	0	-2	0	0	0	0	0	0	0	0
y <sub>4</sub>	0	0	0	0	1	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
z <sub>4</sub>	0	0	0	0	0	0	-1	-1	1	-1	0	0	0	0	0	0	0	0
x <sub>5</sub>	0	0	0	0	-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
y <sub>5</sub>	0	0	0	0	0	0	-1	1	-1	-1	0	0	0	0	0	0	0	0
z <sub>5</sub>	0	0	0	0	0	0	-1	-1	-1	1	0	0	0	0	0	0	0	0
x <sub>6</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0
y <sub>6</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	1	0	0	0	0	0	0
z <sub>6</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	-1	0	0	0	0	0	0
x <sub>7</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	2
y <sub>7</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	1	1	1
z <sub>7</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0
x <sub>8</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	-2
y <sub>8</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	-1	0	0	0	0
z <sub>8</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	-1	1	-1
x <sub>9</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-2	0	0	0	0	0
y <sub>9</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	1	-1	-1
z <sub>9</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	-1	-1	1
FN	$\sqrt{6}$	$\sqrt{2}$	$\sqrt{6}$	$\sqrt{2}$	$\sqrt{6}$	$\sqrt{2}$	$\sqrt{12}$	2	2	$\sqrt{12}$	$\sqrt{6}$	$\sqrt{2}$	$\sqrt{6}$	$\sqrt{2}$	$\sqrt{12}$	2	2	$\sqrt{12}$

## Referências

1. S.J. Pearton, J.W. Corbett and T.S. Shi,  
Appl.Phys., A43, 153(1987).
2. J.W. Corbett , R.L. Kleinhenz and You Zhi-pu,  
Lect. Notes in Physics, 175, 11(1983).
3. S. Yamasaky, S. Kuroda, K. Tanaka and S. Hayashi,  
Solid State Commun., 50, 9(1984).
4. J.I. Pankove, D.E. Carlson, J.E. Berkeyheiser and R.O. Wance,  
Phys.Rev.Lett., 51, 2224(1983).
5. C.T. Sah, J.Y.C. Sun and J.J.T. Tzou,  
Appl.Phys.Lett., 43, 204(1983).
6. N.M. Johnson, C. Herring and D.J. Chadi,  
Phys.Rev.Lett., 56, 769(1986).
7. E.E. Haller,  
FestKörperprobleme, XXVI, 203(1986).
8. J.M. Kahn, R.E. McMurray Jr., E.E. Haller and L.M. Falikov,  
Phys.Rev., B36, 8001(1987).
9. M. Stutzmann  
Phys.Rev., B35, 5921(1987).



10. A.D. Marwick, G.S. Oehrlein and N.M. Johnson,  
Phys.Rev., B36, 4539(1987).
11. S.T. Pantelides  
Materials Science Forum, 10-12, 573(1986).
12. S.T. Pantelides,  
Appl.Phys.Lett., 50, 995(1987).
13. J.I. Pankove, P.J. Zanzucchi, C.W. Magee and G. Lucovsky,  
Appl.Phys.Lett., 46, 421(1985).
14. G.G. DeLeo and W.B. Fowler,
  - a. Phys.Rev., B31, 6861(1985).
  - b. J. Electron.Mater. 14a, 745(1985).
15. L.V.C. Assali and J.R. Leite,  
Phys.Rev.Lett., 55, 980(1985).
16. J.R. Leite, L.V.C. Assali and V.M.S. Gomes,  
Lect. Notes in Physics, 301, 75(1988).
17. Th. Wichert, H. Skudlik, M. Deicher, G. Gröbel, R. Keller, E.  
Recknagel and L. Song,  
Phys.Rev.Lett., 59, 2087(1987).
18. B. Bech Nielsen, J.U. Andersen and S.J. Pearton,  
Phys.Rev.Lett., 60, 321(1988).

19. Th. Wichert, H. Skudlik, H.D. Carstangen, T. Enders, M. Deicher, G. Gröbel, R. Keller, L. Song and M. Stutzmann, Mat.Res.Soc.Symp., 104, 265(1988).
20. M. Stutzmann and C.P. Herrero, Mat.Res.Soc.Symp., 104, 271(1988).
21. M. Stavola, K. Bergman, S.J. Pearton, J. Lopata and T. Hayes, Proceedings of the Third International Conference on Shallow Impurities in Semiconductors, Linköping, Sweden (1988).
22. M. Stutzmann and C.P. Herrero, Proceedings of the 19<sup>th</sup> International Conference on the Physics of Semiconductors, Warsaw, Poland (1988).
23. C.G. Van de Walle, P.J.H. Denteneer, Y. Bar-Yam and S.T. Pantelides, Proceedings of the Third International Conference on the Shallow Impurities in Semiconductors, Linköping, Sweden (1988).
24. T. Sasaki and H. Katayama-Yoshida, Proceedings of the Third International Conference on the Shallow Impurities in Semiconductors, Linköping, Sweden (1988).
25. L.V.C. Assali, V.M.S. Gomes, J.R. Leite, H. Chacham and J.L.A. Alves, Proceedings of the Third International Conference on the Shallow Impurities in Semiconductors, Linköping, Sweden (1988).

26. M. Stavola, S.J. Pearton, J. Lopata and W.C. Dautremont-Smith,  
Appl.Phys.Lett., 50, 1086(1987).
27. N.M. Johnson,  
Phys.Rev., B31, 5525(1985).
28. L.V.C. Assali and J.R. Leite,  
Phys.Rev.Lett., 56, 403(1986).
29. E.C.F. da Silva, L.V.C. Assali, J.R. Leite and A. Dal Pino Jr.,  
Phys.Rev., B37, 3113(1988).
30. M.T. Yin and M.L. Cohen,  
Phys.Rev., B25, 4317(1982).
31. K. Kunc and R.M. Martin,  
Phys.Rev.Lett., 48, 406(1982).
32. K. Kunc, M. Balkanski and M.A. Nusimovici,  
Phys.Stat.Sol., 72, 229(1975).
33. A. Grimm, A.A. Maradudin, I.P. Ipatova and A.V. Subashiev,  
J.Phys.Chem.Solids., 33, 775(1972).
34. H.W.L. Alves, A.N. Borges, J.L.A. Alves and J.R. Leite,  
Solid State Commun., 51, 939(1984).

35. B.N. Brockhouse,  
Phys.Rev.Lett., 2, 256(1959).
36. Du Yong-Chang, Zhang Yu-Feng, Qin Guo-Gand and Weng Shi-Fu,  
Solid State Commun., 55, 501(1985).
37. B. Pajot, A. Chari, M. Aucouturier, M. Astier and A. Chantre,  
Solid State Commun. (to be published).
38. A. Baurichter, S. Deubler, D. Forkel, M. Uhrmacher, H. Wolf and  
W. Witthuhn,  
Proceedings of the Third International Conference of the Shallow  
Impurities in Semiconductors, Linköping, Sweden (1988).
39. B. Bech Nielsen,  
Phys.Rev., B37, 6353(1988).
40. J.C. Slater,  
"Quantum Theory of Molecules and Solids", vol.II, McGraw-Hill  
Book Co., New York, 1963.
41. Euzi C.F. da Silva - "Propriedades Vibracionais de Defeitos e Im-  
purezas em Semicondutores" - Tese de Doutorado, IFUSP (1988).