

TESE DE
DOUTORADO

IMPUREZAS EM SEMICONDUTORES:
ESTRUTURA ELETRÔNICA E
MAGNETISMO

CARMEN LÚCIA CARDOSO OCHI

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS
RIO DE JANEIRO, MAIO DE 1996

DEDICATÓRIA

A um belo ser,
Daniel,
meu filho.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Norberto Majlis por sua orientação e disponibilidade, em todo o decurso do trabalho de tese.

À Profa. Belita Koiller pela clareza com que conduziu a orientação da primeira Parte deste trabalho.

Ao Prof. Jorge S. Helman, pelo incentivo na fase inicial.

Ao Prof. Walter Baltensperger pelas enriquecedoras e estimulantes discussões físicas.

Aos colegas do CBPF, por toda colaboração ao longo da jornada. Em especial, ao Ladário da Silva pela ajuda computacional, e ao Francisco Tamarit, pelas agradáveis e proveitosas discussões sobre rede de Bethe.

À Vanda Wood e ao Almério V. de Castro pela doce amizade.

Ao Núcleo de Computação de Alto Desempenho (NACAD) da COPPE-UFRJ por ter permitido a utilização do seu computador CRAY, com o qual tornou-se possível a obtenção de todos os resultados de simulação.

Ao CNPq e FAPERJ pelo suporte financeiro.

A todos a minha gratidão.

Resumo

A influência de impurezas nas propriedades físicas de um semicondutor, tais como, nas propriedades eletrônicas e de transporte, tem sido intensamente investigada nos últimos anos, devido especialmente a sua aplicação tecnológica. Muitos problemas físicos tem surgido, os níveis profundos foram investigados por métodos de cluster e técnica "ab initio", medidas de fotoluminescência caracterizaram as mais variadas estruturas, como filmes finos, multicamadas, contribuindo para o aperfeiçoamento das técnicas de crescimento.

As propriedades magnéticas também tem sido investigadas, de um modo geral, através de medidas de ressonância magnética, e recentemente, com especial interesse, em multicamadas, nas quais a camada espaçadora tanto pode ser um metal, como um semicondutor.

Neste trabalho de tese, estudamos alguns aspectos das propriedades eletrônicas e magnéticas em um semicondutor, devido a presença de impurezas.

A 1ª Parte foi desenvolvida sob a orientação da Profa. Belita Koiller e consta num estudo sobre a estrutura eletrônica de defeitos localizados, tais como: impurezas e complexos (impureza-vacância e impureza-impureza), através do método cluster-rede de Bethe. Com este método, pudemos investigar um efeito interessante em ligas semicondutoras; o alargamento dos níveis de impurezas em função da composição da liga.

Na 2ª Parte, com a orientação do Prof. Norberto Majlis, analisamos um aspecto do magnetismo num semicondutor, ao propor a investigação da interação de troca indireta entre spins localizados numa banda de impurezas, via os demais elétrons da mesma. Para isto, utilizamos inicialmente um modelo desenvolvido por Matsubara e Toyozawa (modelo MT), que trata a desordem por método gráfico perturbativo. Posteriormente, estudamos este problema, resolvendo-o de uma forma exata, tendo gerado por simulação as posições aleatórias das impurezas.

Essas duas partes, embora pareçam independentes, e assim foram feitas, podem ser interligadas, pois o método cluster-rede de Bethe pode ser utilizado na investigação de propriedades magnéticas, o que já foi feito por Salsberg et al[10], ao estudar ferromagnetos

diluídos, e Trias e Yndurain[1] no exame da dispersão de magnons para um arranjo de spins ferromagnéticos interagindo via um Hamiltoniano de Heisenberg.

Índice

Dedicatória	i
Agradecimentos	ii
Resumo	iii
Índice	iv
1 MÉTODO CLUSTER-REDE DE BETHE	1
1.1 INTRODUÇÃO.	1
1.2 FORMALISMO.	2
1.3 APLICAÇÃO ÀS IMPUREZAS.	6
1.3.1 CLUSTER DE 5 ÁTOMOS.	6
1.3.2 CLUSTER DE 29 ÁTOMOS.	8
1.4 RESULTADOS.	9
1.5 APLICAÇÃO AOS COMPLEXOS.	10
1.6 RESULTADOS E DISCUSSÕES.	12
1.7 BASE REALISTA.	13
1.8 RESULTADOS	18
2 LIGAS SEMICONDUTORAS	25
2.1 INTRODUÇÃO.	25
2.2 FORMALISMO.	26
2.3 LIGA COM UMA IMPUREZA.	29
2.3.1 CASO ACEITADOR.	29

2.3.2	CASO DOADOR.	31
2.4	COMPLEXO IMPUREZA-IMPUREZA	35
2.4.1	CASO ACEITADOR.	36
2.4.2	CASO DOADOR.	37
2.5	CONCLUSÕES.	39
3	PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE SEMICONDUTORES	42
3.1	INTRODUÇÃO	42
3.2	INTERAÇÃO RKKY	42
3.3	SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA EM SEMICONDUTORES	46
3.4	TRANSIÇÃO METAL-ISOLANTE E SEUS MODELOS	48
3.5	MODELOS DE BANDA DE IMPUREZAS	53
4	INTERAÇÃO DE TROCA INDIRETA EM SEMICONDUTORES COM BANDA DE IMPUREZAS	61
4.1	INTRODUÇÃO.	61
4.2	INTERAÇÃO ENTRE SPINS LOCALIZADOS NO MODELO MT.	63
4.3	RESULTADOS	66
4.4	SIMULAÇÃO.	71
4.5	RESULTADOS.	73
4.6	COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS E CONCLUSÃO.	77
	CONCLUSÃO GERAL	84
	REFERÊNCIAS	85

Capítulo 1

MÉTODO CLUSTER-REDE DE BETHE

1.1 INTRODUÇÃO.

A estrutura eletrônica de defeitos em sólidos, particularmente em semicondutores, é bem entendida através de vários métodos de cálculo, em especial destacamos os métodos de cluster e da função de Green.

Os métodos de cluster[2] envolvem o cálculo da estrutura eletrônica de um grupo finito de átomos, em torno do defeito, com particulares condições de contorno imposta aos átomos da superfície. Todos os estados, assim obtidos, são localizados. No método da função de Green[3], um cluster em torno do defeito é embebido no cristal infinito: isto tem a vantagem de descrever tanto estados de banda itinerantes como estados de defeitos localizados, sem introduzir condições descontínuas. No entanto, a dificuldade da técnica de função de Green aumenta quando a simetria do grupo pontual do defeito decresce, tornando-se impraticável para o tratamento de extensos complexos de impurezas.

O método *cluster-rede de Bethe*[4] é um método de cluster, que consiste basicamente, em tratar o sistema como composto de duas regiões: uma do *cluster*, em que as propriedades físicas são descritas de forma exata, e a outra a *rede de Bethe*, que mantém o

mesmo número de coordenação do cluster, porém sem anéis de ligação, e assim sendo, reproduz o resto do sistema. Os átomos da superfície do cluster são conectados a rede de Bethe através da matriz de transferência (T). Desta forma, a função de Green do sistema é calculada exatamente numa base de orbitais fortemente ligados (*tight-binding*), produzindo assim estados eletrônicos estendidos, como também localizados.

Este método tem sido muito eficiente no exame de algumas propriedades físicas dos sólidos, tais como: a *densidade de estados eletrônicos* examinada por muitos pesquisadores, em cristais[4, 5, 6, 22], em materiais amorfos[4, 5] e também em ligas[7, 8, 9]; a *amplitude da função de onda* que pode ser analisada em cada sítio[40, 11]; as *propriedades magnéticas*, como: os espectros de onda de spin em ferromagnetos diluídos[10] e a curva de dispersão de magnons para um arranjo de spins ferromagnéticos[1]; e no estudo de *defeitos pontuais* em cristais[11, 12, 13].

Nós utilizamos este método para estudar os estados eletrônicos de impurezas e complexos (impureza-vacância) em sistema tetraédrico heteropolar, como aplicação o *GaAs*. Posteriormente, no Cap.2, estenderemos este método ao estudo de ligas semicondutoras do tipo $A_x^{III}B_{1-x}^{III}C^V$ e, em particular, ao efeito de alargamento dos níveis de impurezas com a composição x da liga.

1.2 FORMALISMO.

O método cluster-rede de Bethe utiliza o formalismo da função de Green, de forma que os efeitos do cluster são propagados ao longo do sólido. As impurezas num semicondutor são bem descritas por um Hamiltoniano *tight-binding*,

$$H = \sum_i U_i |i\rangle \langle i| + \sum_{\langle ij \rangle} V_{ij} |i\rangle \langle j| \quad (1.1)$$

onde $\{|i\rangle\}$ é a base de orbitais- s centrados nos sítios da rede $\{i\}$, U_i é a auto-energia no sítio i e V_{ij} é o *hopping* entre o sítio i e seus primeiros vizinhos j . Em todo o trabalho a ser apresentado, consideramos somente a interação entre os primeiros vizinhos.

A função de Green correspondente ao operador H é bem definida pela equação de Dyson, como

$$G(z) = (z - H)^{-1} \quad (1.2)$$

onde $z = E + i\eta$ com $\eta \rightarrow +0$. A parte imaginária foi introduzida com o intuito de termos uma função de Green retardada e por motivo de convergência numérica, pois os pólos são as auto-energias do sistema. No entanto por simplicidade, no decurso de todo o trabalho designaremos por apenas E a energia complexa do sistema.

Os elementos de matriz da função de Green na base "tight-binding" são obtidos então por:

$$E \langle i|G(z)|j \rangle = \delta_{ij} + \sum_k \langle i|H|k \rangle \langle k|G(z)|j \rangle \quad (1.3)$$

onde a condição de ortonormalidade δ_{ij} implica em que o recobrimento das funções de onda em sítios diferentes seja nulo, o que é satisfatório para se estudar defeitos localizados.

Da eq.(1.3) e utilizando a notação $\langle i|G(z)|j \rangle \equiv G_{ij}$ obtemos uma série infinita de equações lineares, tais como:

$$(E - U_C)G_{00} = 1 + 3VG_{10} \quad (1.4)$$

$$(E - U_A)G_{10} = VG_{00} + 3VG_{20} \quad (1.5)$$

$$(E - U_C)G_{20} = VG_{10} + 3VG_{30} \quad (1.6)$$

$$\vdots \quad \quad \quad \vdots \quad \quad \quad \vdots$$

$$(E - U_A)G_{2n+1,0} = VG_{2n,0} + 3VG_{2n+2,0} \quad (1.7)$$

cujas soluções (os elementos da função de Green) permitem descrever as propriedades físicas em cada sítio. Por exemplo, a densidade de estados local no sítio i é obtida do elemento de matriz diagonal da função de Green, como:

$$n_i(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \langle i|G(z)|i \rangle \quad (1.8)$$

e a densidade de estados total à energia E , por:

$$N(E) = \sum_i n_i(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im Tr } G(z) \quad (1.9)$$

Como um sistema homopolar é um caso particular do sistema heteropolar, vamos iniciar a análise por este último.

Num sistema heteropolar temos duas espécies de átomo: o ânion (A) e o cátion (C), com as respectivas auto-energias $U_A = -U$ e $U_C = U$. Assim sendo, existe a necessidade de definirmos duas matrizes de transferência: a T^A que conecta o sítio aniônico ao catiônico e a T^C que vai do cátion ao seguinte ânion. Ambas são definidas na rede de Bethe, como:

$$T^A \equiv \frac{\langle 2n+1 | G(z) | 0 \rangle}{\langle 2n | G(z) | 0 \rangle} \quad (1.10)$$

$$T^C \equiv \frac{\langle 2n+2 | G(z) | 0 \rangle}{\langle 2n+1 | G(z) | 0 \rangle} \quad (1.11)$$

cujas soluções para o sistema de eq.(1.3), fornecem,

$$T^C = \frac{E - U_C}{2(m-1)V} \pm \frac{\sqrt{(E - U_A)(E - U_C)[(E - U_A)(E - U_C) - 4(m-1)V^2]}}{2(m-1)V(E - U_A)} \quad (1.12)$$

onde V é o parâmetro de *hopping* entre os primeiros vizinhos e m o número de coordenação, que num sistema tetraédrico é igual a 4.

A expressão para a matriz de transferência T^A é análoga a T^C , assim sendo, elas obedecem a relação:

$$T^A = \frac{E - U_A}{E - U_C} T^C \quad (1.13)$$

A escolha do sinal na frente do radical da eq.(1.12), obedece alguns critérios, sendo os válidos para ambas matrizes (T^A e T^C).

1. $\lim_{E \rightarrow \infty} |T^A(E)|$ deve ser finito, reafirmando a validade da eq.(1.10).
2. Dentro das bandas (valência e condução) o sinal de T^A e T^C é tal que forneça uma densidade de estados positiva.

3. Os elementos de matriz $\langle n|G(z)|0 \rangle$ quando $n \rightarrow \infty$ devem convergir e para isto é necessário que obedeça a condição em que $(m-1) |T^C T^A| < 1$.

Mas a mudança de sinal em frente do radical só ocorre nas regiões definidas pelo zero do radicando, ou seja, em $E = \pm U$ e $E = \pm \sqrt{U^2 + 4(m-1)V^2}$, pois consideramos $U_A = -U$ e $U_C = U$. Na Tabela 1.1 mostramos as 5 regiões de um sistema heteropolar e seu correspondente sinal na frente do radical, para a matriz de transferência, obedecendo os critérios já mencionados.

Tabela 1.1: Análise das 5 regiões de um sistema heteropolar.

região	intervalo	sinal
ultra-profunda	$E < -\sqrt{U^2 + 4(m-1)V^2}$	negativo
banda de valência	$-\sqrt{U^2 + 4(m-1)V^2} < E < -U$	positivo
gap	$-U < E < U$	positivo
banda de condução	$U < E < \sqrt{U^2 + 4(m-1)V^2}$	negativo
ultra-profunda	$E > \sqrt{U^2 + 4(m-1)V^2}$	negativo

Conhecendo as matrizes de transferência, podemos resolver o sistema infinito de equações e, por conseguinte, obter todos os elementos de matriz da função de Green, cuja expressão formal depende do cluster em estudo.

Num sistema homopolar temos apenas uma espécie de átomo, neste caso, define-se apenas uma matriz de transferência (T). A região do gap ($U_A < E < U_C$), que é obtida pela diferenciação dos átomos, aqui não pode ser observada, de forma que para o sistema homopolar, tem-se apenas 3 regiões:

$$E < -\sqrt{U^2 + 4(m-1)V^2}$$

$$-\sqrt{U^2 + 4(m-1)V^2} < E < \sqrt{U^2 + 4(m-1)V^2}$$

$$E > \sqrt{U^2 + 4(m-1)V^2}$$

A região central corresponde a região da única banda observada no sistema homopolar.

1.3 APLICAÇÃO ÀS IMPUREZAS.

Nós aplicamos o método cluster-rede de Bethe no estudo de impurezas, tanto doadoras como aceitadoras em sistemas tetraédricos heteropolares do grupo III-V, em particular, no GaAs. Este estudo foi realizado em dois clusters de diferentes tamanhos: um de apenas 5 átomos e outro de 29 átomos, este último tendo anéis de ligação. Em ambos, uma única impureza ocupou o sítio central (sítio 0).

O Hamiltoniano deste sistema foi previamente definido pela Eq.(1.1), na qual consideramos que $U_i = +U, -U$ e U_0 nos respectivos sítios do cátion, do ânion e da impureza. Consideramos também que o "hopping" entre os sítios dos primeiros vizinhos é $V_{ij} = V$, exceto se i ou j é um sítio de impureza, que neste caso teremos $V_{ij} = V_0$.

Tomando V como unidade de energia definimos os parâmetros diagonal (α) e não-diagonal (β), como:

$$\alpha = U_0/V,$$

$$\beta = V_0/V.$$

1.3.1 CLUSTER DE 5 ÁTOMOS.

Iniciamos o estudo com um cluster simples de apenas 5 átomos, que é apresentado na Fig.1.1.

A impureza que ocupa o sítio central é do grupo *IV*, tais como *Si*, *Ge* ou *Sn*. Quando ela substitui o *Ga*, cria nível de energia doador no gap, e nesta situação, sua auto-energia é igual $+U_0$.

As matrizes de transferência foram definidas pelas eqs.(1.10) e (1.11) e para esta

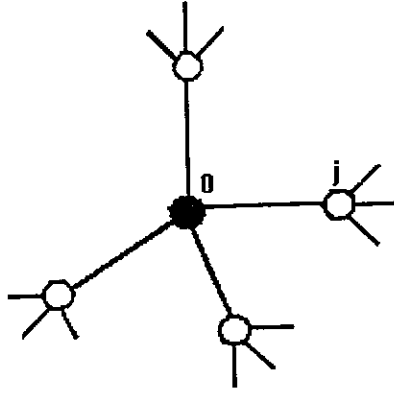


Figura 1.1: Cluster de 5 átomos com uma impureza no sítio central.

situação, o elemento diagonal de matriz da função de Green, $G_{00} \equiv \langle 0|G(z)|0 \rangle$, toma a forma:

$$G_{00}^C = \left[(E - U_0) - \frac{4V_0^2}{(E - U) - 3VT^A} \right]^{-1} \quad (1.14)$$

onde VT^A pode ser caracterizado como um *potencial efetivo* da interação com a rede de Bethe.

Em termos de parâmetros adimensionais, a eq.(1.14) é expressa como:

$$G_{00}^C = \left[V(E' - \alpha) - \frac{4V\beta^2}{(E' - U') - 3T^A} \right]^{-1} \quad (1.15)$$

onde $E' = \frac{E}{V}$ e $U' = \frac{U}{V}$.

Para o caso em que a impureza é aceitadora, o que ocorre quando ela substitui o A_s , tendo com isto uma auto-energia igual a $-U_0$, e devido ao fato dos átomos na superfície do cluster serem todos cátions, obtem-se de forma análoga a eq.(1.14),

$$G_{00}^A = \left[(E + U_0) - \frac{4V_0^2}{(E - U) - 3VT^C} \right]^{-1} \quad (1.16)$$

1.3.2 CLUSTER DE 29 ÁTOMOS.

O cluster de 29 átomos com anéis de ligação, pode ser visto na Fig.1.2.

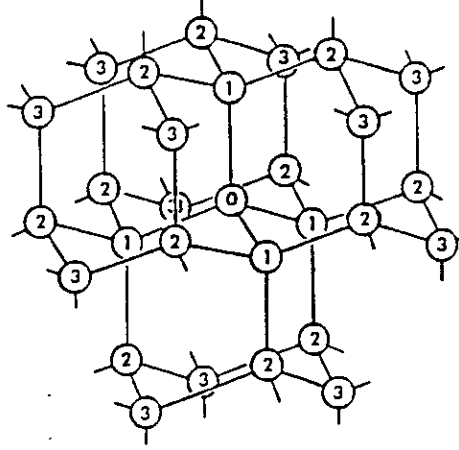


Figura 1.2: Cluster de 29 átomos com uma impureza no sítio central.

Neste caso, o elemento diagonal de matriz da função de Green, G_{00} , tem uma expressão um pouco mais complicada devido aos anéis de ligação, ou seja,

$$G_{00}^C = \left[(E - U_0) - \frac{4V_0^2}{(E + U) - \frac{3V^2}{\tilde{V}^C - \frac{4V^2}{V^A}}} \right]^{-1} \quad (1.17)$$

onde

$$\tilde{V}^C = (E - U_C - VT^C) = (E - U - VT^C) \quad (1.18)$$

$$\tilde{V}'^A = (E - U_A - 2VT^A) = (E + U - 2VT^A) \quad (1.19)$$

para o caso em que a impureza é doadora. Observe na Fig.1.2, que todos os átomos "3" estão conectados a rede de Bethe através de duas ligações, e os átomos "2" por apenas uma ligação. Isto justifica a forma da expressão para \tilde{V}^C e \tilde{V}'^A . Para a impureza aceitadora a expressão é equivalente, apenas trocando U por $-U$ e T^A por T^C , o que resultará em

termos os novos parâmetros \tilde{V}^A e \tilde{V}'^C .

1.4 RESULTADOS.

Na Fig.1.3 apresentamos os resultados obtidos com os dois clusters: 5 átomos (linha pontilhada) e 29 átomos (linha contínua), para o espectro do Hamiltoniano definido na Eq.(1.1) em função dos parâmetros α e β , considerando $U/V = 0.5$ e para o caso em que a impureza substitucional ocupa um sítio aniônico. A região contínua das bandas, de valência e condução, são determinadas pela rede de Bethe e os níveis da impureza são obtidos de acordo com os parâmetros α e β , tanto na região do gap como também nas regiões ultra-profundas (abaixo da banda de valência e acima da banda de condução). Como os resultados nas duas regiões ultra-profundas são equivalentes, nós só mostramos uma delas.

Em cristais de ligações covalentes, o parâmetro diagonal adimensional α é da ordem 0.2 e "hopping" adimensional β é aproximadamente igual a 1, contrastando com os cristais iônicos que apresentam uma desordem diagonal grande e um pequeno hopping. Isto significa que, nos cristais covalentes, o elétron da impureza está muito mais livre para percorrer a rede. Na Fig.1.3 podemos ver que na região do gap e para valores de α correspondentes às ligações covalentes, o nível de energia da impureza se aproxima mais da banda de valência com o aumento do hopping. Isto é claro, visto que estados localizados são característicos da região profunda do gap.

A influência do tamanho do cluster na posição energética do nível da impureza é considerável na região do gap, apresentando uma diferença de aproximadamente 20% entre os dois clusters. De um modo geral, essa diferença é mais significativa na região profunda do gap, devido à localização do estado. No entanto, ela é pequena nas regiões ultra-profundas, apenas notável, próximo das bandas contínuas. Mas o comportamento dos níveis (diferentes α) é o mesmo para todos os valores de β nos dois clusters, visto que as linhas não se cruzam.

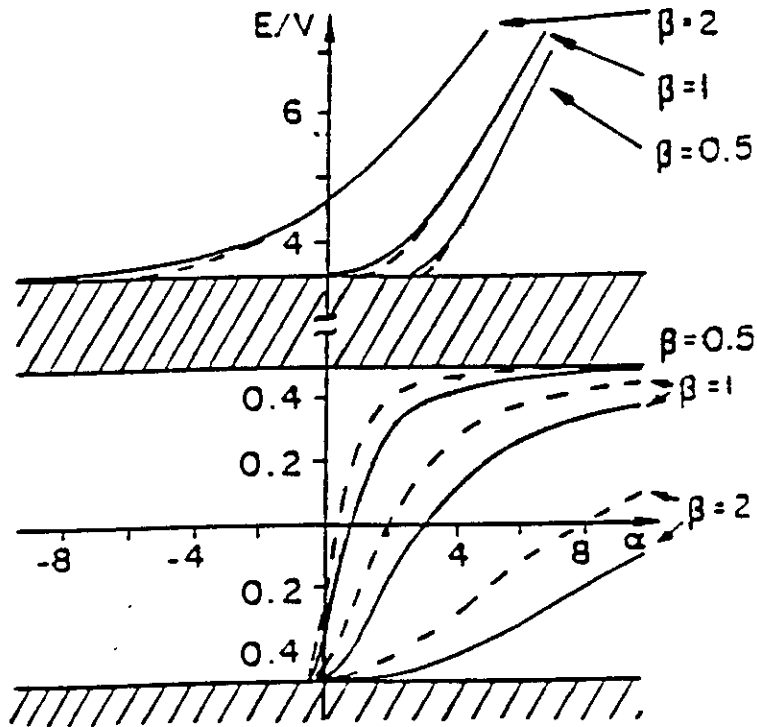


Figura 1.3: Energia dos níveis de impureza em função de α para os indicados valores de β calculados num cluster de 5 átomos (linha pontilhada) e de 29 átomos (linha contínua). As regiões hachuradas correspondem a estados contínuos.

A densidade de estados local (n_0) no sítio da impureza, para $\alpha = 0$ e $\beta = 0.5$, pode ser vista na Fig.1.4, onde a linha contínua corresponde aos resultados obtidos com o cluster de 29 átomos e a linha pontilhada, aos de 5 átomos. Observamos, então, que os resultados para a densidade de estados são muito mais sensíveis ao tamanho do cluster do que a posição energética dos níveis de impureza, apresentando a densidade de estados uma estrutura mais detalhada para o cluster maior.

1.5 APLICAÇÃO AOS COMPLEXOS.

Nós estendemos o método ao estudo de complexos, em especial, o *complexo impureza-vacância*, com a impureza ocupando o sítio central ($i = 0$) e a vacância em um dos quatro sítios equivalentes ($i = 1$). Este defeito quebra a simetria do cristal, resultando

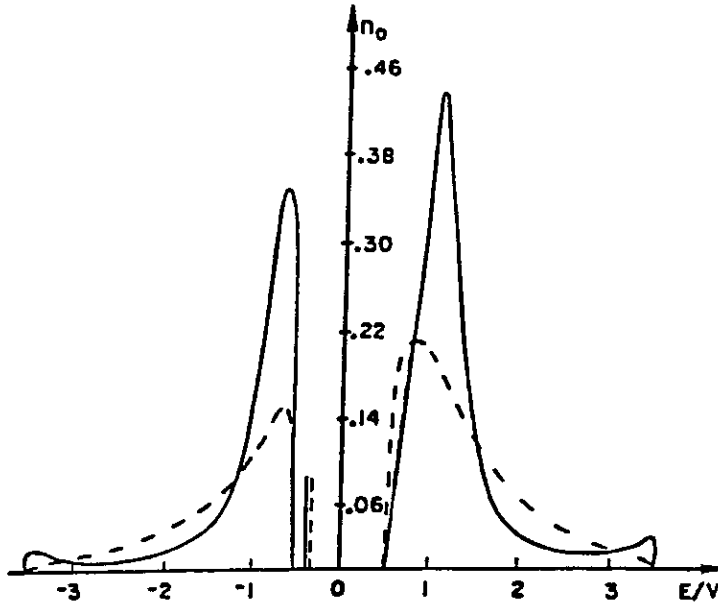


Figura 1.4: Densidade de estados no sítio da impureza, para o cluster de 5 átomos (linha pontilhada) e de 29 átomos (linha contínua). O nível da impureza é representado por uma função δ .

numa expressão mais complicada para a $G_{00} \equiv \langle 0|G(z)|0 \rangle$.

No cluster de 5 átomos, por não haver anéis de ligação, este complexo elimina todo um ramo de átomos, resultando em,

$$G_{00}^C = \left[(E - U_0) - \frac{3V_0^2}{(E + U) - \frac{3V^2}{(E-U) - 3VT^A}} \right]^{-1} \quad (1.20)$$

E para o cluster de 29 átomos,

$$G_{00}^C = \left[(E - U_0) - \frac{3V_0^2}{(E - U_A) - \frac{3V^2 \tilde{V}'^A (\tilde{V}'^A \tilde{V}^C - 2V^2)}{(\tilde{V}'^A \tilde{V}^C - 2V^2)^2 - V^2 \tilde{V}'^A \tilde{V}^C}} \right]^{-1} \quad (1.21)$$

onde \tilde{V}^C e \tilde{V}'^A foram definidos pelas eqs.(1.18) e (1.19). Em ambos casos a impureza substitucional ocupa um sítio catiônico. Impureza aceitadora produz uma expressão análoga.

1.6 RESULTADOS E DISCUSSÕES.

Como uma ilustração, nós aplicamos o modelo ao $GaAs$ dopado com Si , Ge ou Sn , utilizando a parametrização *tight-binding* obtida por Vogl[14]. Devido ao fato do Hamiltoniano da eq.(1.1) ser restrito a um orbital s por sítio, consideramos os resultados do Vogl apenas para os parâmetros relativos aos elétrons s . Os valores desses parâmetros utilizados em nosso cálculo estão contidos na Tabela 1.2.

Tabela 1.2: Parâmetros utilizados em nosso cálculo, obtidos por Vogl et al.

	Ga	As	Si	Ge	Sn
E_g	-2.65	-8.34	-4.20	-5.88	-5.67
V_{ss}	-6.45	-6.45	-8.30	-6.78	-5.67
U_i	2.84	-2.84	1.30	-0.38	-0.17
V	-6.45		7.31	6.61	6.04
α			-0.20	0.06	0.03
β			1.13	1.02	0.93

A Tabela 1.3 resume todos os resultados obtidos para uma única impureza, como também, para o complexo impureza-vacância, nos dois clusters.

Tabela 1.3: Níveis aceitador (E_a) e doador (E_d) em meV , para as impurezas do Si , Ge e Sn no $GaAs$.

	Si	Ge	Sn
cluster de 5 átomos			
impureza E_a	38	232	277
complexo E_a	64	367	438
impureza E_d	251	135	219
complexo E_d	412	225	341
cluster de 29 átomos			
impureza E_a	-	58	77
complexo E_a	32	225	277
impureza E_d	63	32	58
complexo E_d	251	129	212

Os resultados mostram que a vacância próxima à impureza, produz o efeito de aprofundar o nível da impureza, o que já é conhecido na literatura[15, 16]. No entanto, neste modelo simples, este efeito ocorre independentemente do tamanho do cluster, como também da espécie de impureza, tanto para impurezas doadoras como para as aceitadoras. Um outro fato interessante é que a tendência dos níveis associados as três impurezas, não é alterado com o tamanho do cluster ou pela presença de uma vacância, ou seja: $E_a(Sn) > E_a(Ge) > E_a(Si)$ e $E_d(Si) > E_d(Sn) > E_d(Ge)$.

Concluimos, então, que para uma análise qualitativa, o cluster simples de 5 átomos é adequado ao estudo de impurezas e complexos. Do ponto de vista quantitativo, o modelo numa base s não é suficiente para reproduzir com fidelidade os resultados experimentais, o que é claramente visto na Tabela 1.3, pois resultados experimentais mostram que $E_d(Sn) = 5meV$, $E_d(Si) = 3meV$ e $E_a(Ge) = 30meV$. Embora os nossos resultados sejam bem diferentes dos conhecidos na literatura, nós procuramos mostrar que, com o método cluster-rede de Bethe, numa base simples, é possível descrever os efeitos de impurezas e complexos.

1.7 BASE REALISTA.

Com o objetivo de termos resultados mais realistas, calculamos a densidade de estados para os semicondutores de Ge e $GaAs$, utilizando uma base sp^3 e sp^3s^* . Trabalhos do Harrison[17, 18, 19, 20] numa base *tight-binding* sp^3 descrevem bem a banda de valência da maioria dos semicondutores de gap direto, entretanto, não conseguem descrever os estados anti-ligantes da banda de condução e tão pouco reproduz corretamente a região da banda proibida de semicondutores importantes, tais como Si , Ge , $AlAs$ e GaP , todos de gap indireto. A fim de suprir esta deficiência, Vogl e colaboradores[14] introduziram sobre cada átomo um orbital s excitado, s^* , como um artifício que produz efeito semelhante ao orbital d , porém, muito mais simples em termos de cálculo. O estado excitado s^* repele os níveis de energia do átomo vizinho, que estão desocupados e são energeticamente inferiores

a ele, resultando em um abaixamento energético da banda de condução.

O formalismo que será utilizado nesta seção é muito semelhante ao que será apresentado no próximo capítulo, no estudo de ligas semicondutoras do tipo $A_xB_{1-x}C$, ou seja, aqui teríamos $x = 1$. No entanto, a notação utilizada é um pouco diferente, pois no tratamento de uma base completa exige-se atenção quanto a direção do acoplamento interatômico entre os sítios vizinhos, devido a polaridade dos lóbulos do orbital p , enquanto que nas ligas, numa base simples de um orbital por sítio, a exigência recai apenas sobre a desordem atômica em cada sub-rede. A notação sofisticada de uma base completa torna-se desnecessária e inconveniente no estudo de ligas.

Consideramos um cluster de 5 átomos, Fig.1.1, e calculamos a densidade de estados no sítio central. Um fragmento da rede de Bethe é apresentado na Fig.1.5, onde α e $\bar{\alpha}$ designam as duas sub-redes; n , $n - 1$, $n + 1$ os sítios da rede e J , K , L as espécies atômicas. Num sistema heteropolar temos apenas duas espécies de átomos, a notação acima é genérica.

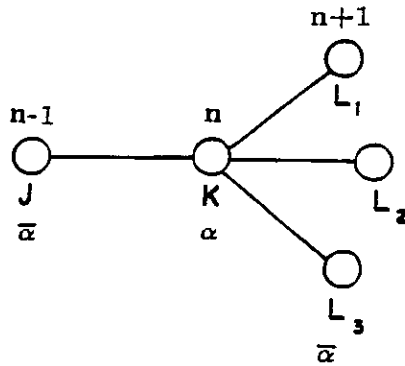


Figura 1.5: Fragmento da rede de Bethe. α e $\bar{\alpha}$ designam as duas sub-redes.

A partir da equação de Dyson, obtemos a série infinita de equações lineares, que na rede de Bethe são:

$$(E - U_K)G_{n0}^{K,\alpha} = V_\lambda(K, J)G_{n-1,0}^{J,\bar{\alpha}} + \sum_{\lambda' \neq \lambda} V_{\lambda'}(K, L(\lambda'))G_{n+1,0}^{L,\bar{\alpha}} \quad (1.22)$$

onde λ representa a direção da ligação, que neste caso origina-se na sub-rede α em direção

a sub-rede $\bar{\alpha}$ e $\bar{\lambda}$ corresponde a uma outra direção da ligação que parte da sub-rede $\bar{\alpha}$ para a sub-rede α .

Define-se então as matrizes de transferência:

$$G_{n,0}^{K,\alpha} = \tau_{KJ}^{\alpha\bar{\alpha}}(\lambda) G_{n-1,0}^{J,\bar{\alpha}} \quad (1.23)$$

$$G_{n+1,0}^{L,\bar{\alpha}} = \tau_{LK}^{\bar{\alpha}\alpha}(\bar{\lambda}) G_{n,0}^{K,\alpha} \quad (1.24)$$

Usando a definição de matriz de transferência, eqs.(1.23) e (1.24) na eq.(1.22) obtemos a equação:

$$\left[(E - U_K) - \sum_{\lambda' \neq \lambda} V_{\lambda'}(K, L(\lambda')) \tau_{LK}^{\bar{\alpha}\alpha}(\bar{\lambda}) \right] \tau_{KJ}^{\alpha\bar{\alpha}}(\lambda) = V_{\lambda}(K, J) \quad (1.25)$$

E ao introduzir a definição de matriz de transferência reduzida, $t_{K\overline{line}\lambda}$, como:

$$\tau_{KJ}^{\alpha\bar{\alpha}}(\lambda) = t_{K\lambda} V_{\lambda}(K, J) \quad (1.26)$$

E a sua substituição na eq.(1.25) fornece a relação de recorrência,

$$t_{K\lambda} = \left[(E - U_K) - \sum_{\lambda' \neq \lambda} V_{\lambda'}(K, L(\lambda')) t_{L\bar{\lambda}} V_{\bar{\lambda}}(L(\bar{\lambda}), K) \right]^{-1} \quad (1.27)$$

que é resolvida auto-consistentemente.

Por sua vez, no cluster temos,

$$(E - U_I) G_{00}^{I\alpha} = 1 + \sum_{\lambda \neq \lambda'} V_{\lambda'}(I, J) G_{10}^{J\bar{\alpha}} \quad (1.28)$$

$$(E - U_J) G_{10}^{J\bar{\alpha}} = V_{\bar{\lambda}}(I, J) G_{00}^{I\alpha} + \sum_{\bar{\lambda}' \neq \bar{\lambda}} V_{\bar{\lambda}'}(J, K) G_{20}^{K\alpha} \quad (1.29)$$

que ao utilizar a matriz de transferência definida em (1.23), fornece a expressão para o

elemento de matriz da função de Green no sítio central, como sendo,

$$G_{00}^{I\alpha} = \left[(E - U_I) - \sum_{\lambda} V_{\lambda}(I, J) t_{J\lambda} V_{\lambda}(J, I) \right]^{-1} \quad (1.30)$$

Vogl e colaboradores[14] calcularam os elementos de matriz do Hamiltoniano tight-binding, ao ajustá-los a dados de estrutura de banda de diversos semicondutores. Eles são expressos na base de orbitais atômicos ortogonais $|nb\mathbf{R}\rangle$, como:

$$\begin{aligned} E(s, b) &= (sb\mathbf{R}|H|sb\mathbf{R}) \\ E(p, b) &= (p_x b\mathbf{R}|H|p_x b\mathbf{R}) \\ E(s^*, b) &= (s^* b\mathbf{R}|H|s^* b\mathbf{R}) \\ V(s, s) &= 4(sa\mathbf{R}|H|sc\mathbf{R}) \\ V(x, x) &= 4(p_x a\mathbf{R}|H|p_x c\mathbf{R}) \\ V(x, y) &= 4(p_x a\mathbf{R}|H|p_y c\mathbf{R}) \\ V(sa, pc) &= 4(sa\mathbf{R}|H|p_x c\mathbf{R}) \\ V(pa, sc) &= 4(p_x a\mathbf{R}|H|sc\mathbf{R}) \\ V(s^* a, pc) &= 4(s^* a\mathbf{R}|H|p_x c\mathbf{R}) \\ V(pa, s^* c) &= 4(p_x a\mathbf{R}|H|s^* c\mathbf{R}) \end{aligned}$$

onde $b = a$ (ânion) ou $b = c$ (cátion).

Eles não consideram o acoplamento do orbital excitado s^* com os estados s em diferentes sítios, ou seja, $V(s^* a, s^* c) = V(s^* a, sc) = 0$, como também o elemento de matriz diagonal $E(s^*, s^*)$.

A Fig.1.6 mostra o acoplamento dos orbitais atômicos e as ligações resultantes: σ que correspondem as ligações ao longo do mesmo eixo, e as π que resultam do acoplamento entre orbitais paralelos. Consideramos que o orbital p_z está ao longo de uma das direções tetraédricas da estrutura *zincblende* (sistema heteropolar) ou do *diamante* (sistema homopolar).

Os elementos de matriz interatômicos[21, 20] são então expressos como:

$$V_{ss} = 4V_{ss\sigma} \quad (1.31)$$

$$V_{sp} = -\frac{4}{\sqrt{3}}V_{sp\sigma} \quad (1.32)$$

$$V_{s^*p} = -\frac{4}{\sqrt{3}}V_{s^*p\sigma} \quad (1.33)$$

$$V_{xx} = 4\left(\frac{1}{3}V_{pp\sigma} + \frac{2}{3}V_{pp\pi}\right) \quad (1.34)$$

$$V_{xy} = 4\left(\frac{1}{3}V_{pp\sigma} - \frac{1}{3}V_{pp\pi}\right) \quad (1.35)$$

O sinal negativo nas eqs.(1.32) e (1.33) deve-se ao sinal negativo do lóbulo do orbital p_z e o fator 4 refere-se as quatro ligações tetraédricas. Ao resolver este sistema de equações obtemos,então, os elementos de matriz de hopping em termos dos parâmetros de Vogl.

$$V_{ss\sigma} = \frac{1}{4}V_{ss} \quad V_{pp\sigma} = \frac{(V_{xx} + 2V_{xy})}{4}$$

$$V_{sp\sigma} = -\frac{\sqrt{3}}{4}V_{sp} \quad V_{s^*p\sigma} = -\frac{\sqrt{3}}{4}V_{s^*p} \quad V_{pp\pi} = \frac{(V_{xx} - V_{xy})}{4}$$

Assim sendo, podemos escrever a matriz (5×5) de hopping na direção λ como:

$$V(\lambda) = \begin{pmatrix} V_{pp\pi} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & V_{pp\pi} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & V_{pp\sigma} & -V_{sp\sigma} & -V_{s^*p\sigma} \\ 0 & 0 & V_{sp\sigma} & V_{ss\sigma} & 0 \\ 0 & 0 & V_{s^*p\sigma} & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

e a matriz de hopping na direção $\bar{\lambda}$ é simplesmente a matriz transposta de $V(\lambda)$, ou seja,

$$V(\bar{\lambda}) = \tilde{V}(\lambda)$$

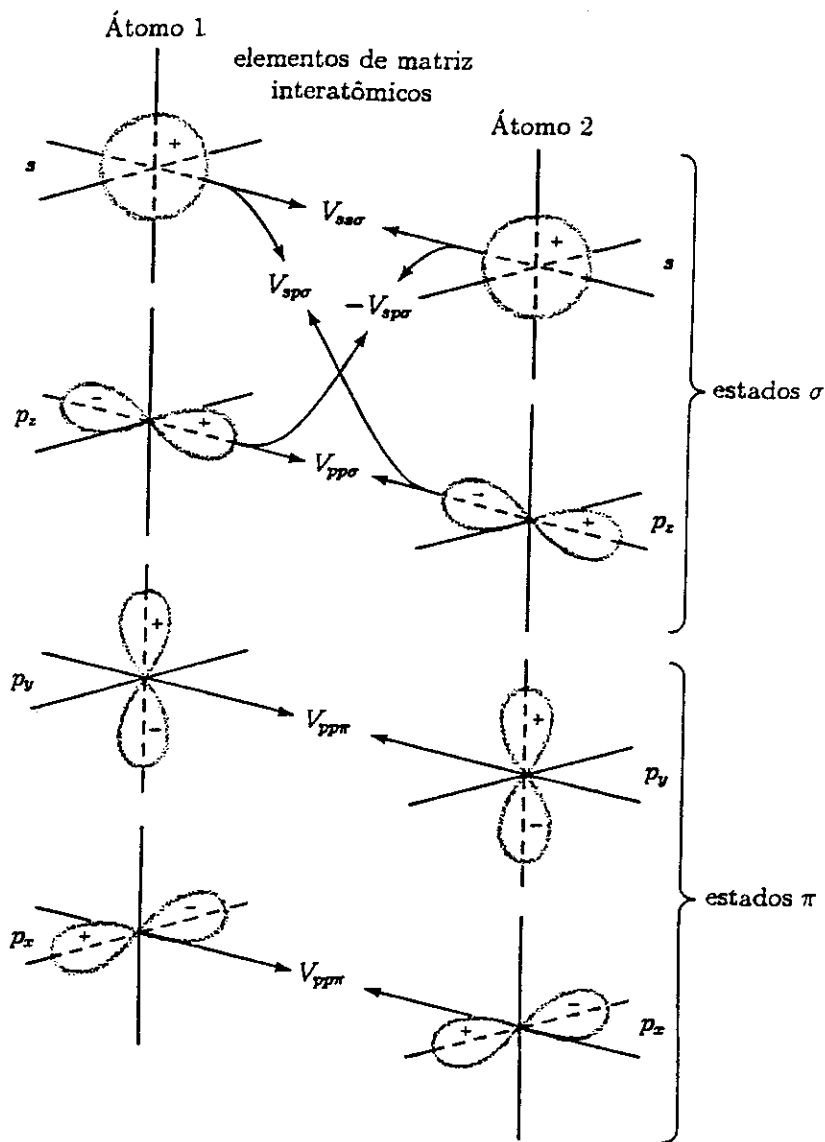


Figura 1.6: Acoplamento de orbitais atômicos e as ligações resultantes.

1.8 RESULTADOS

Um trabalho interessante foi feito por Rajan e Yndurain[22], os quais calcularam a densidade de estados para o *Ge* numa rede de Bethe, que corresponde a ter um "cluster" de um átomo, considerando todas as interações possíveis entre os híbridos sp^3 , primeiros vizinhos. Seus resultados podem ser vistos na Fig.1.7, nos quais utilizaram os parâmetros definidos por Joannopoulos e Cohen[23] e a notação $\gamma_2, \gamma_3, \gamma_4, \gamma_5$ e γ_6 desenvolvida por Hirabayashi[24] para designar os elementos de matriz do Hamiltoniano entre os orbitais híbridos sp^3 .

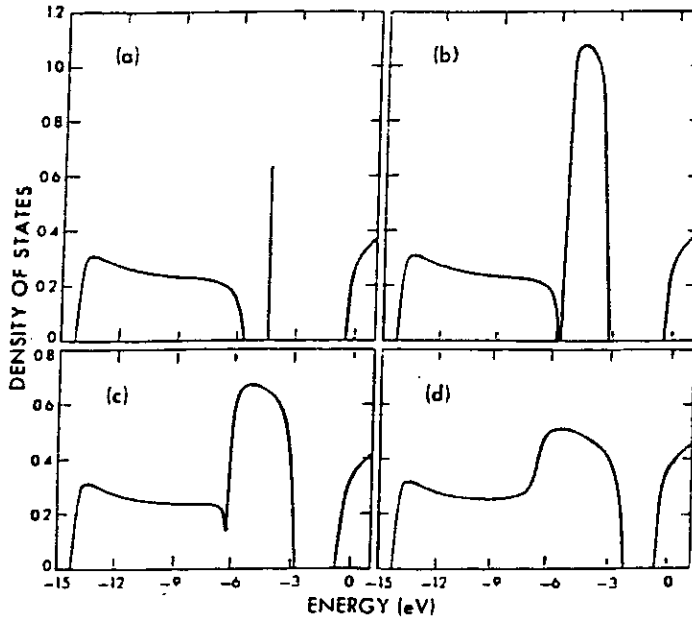


Figura 1.7: Densidade de estados na rede de Bethe correspondendo a um Hamiltoniano sp^3 , para o Ge , obtida por Rajan e Yndurain. O mínimo da banda de condução ocorre em $-1.0eV$. Parâmetros: $\gamma_2 = 2.0eV$, $\gamma_3 = 5.0eV$ e $\gamma_4 = 0.2eV$. Em (a) $\gamma_5 = \gamma_6 = 0.066eV$ ($V_{pp\pi} = 0.$); (b) $\gamma_5 = -0.266eV$, $\gamma_6 = 0.333eV$ ($V_{pp\pi} = 0.6eV$); (c) $\gamma_5 = -0.4eV$, $\gamma_6 = 0.6eV$ ($V_{pp\pi} = 1.0eV$); (d) $\gamma_5 = -0.533eV$, $\gamma_6 = 0.866eV$ ($V_{pp\pi} = 1.6eV$).

Na Fig.1.7(a) eles consideraram nula a interação $pp\pi$ e obtiveram uma função- δ de estados ligantes p no topo da banda de valência. Com o aumento da interação $pp\pi$, a função- δ alarga-se dando surgimento a uma banda de largura finita centrada em torno da função- δ , itens (b), (c) e (d). Eles observaram que para valores não muito grandes da interação $pp\pi$, as partes ligantes sp e p , da banda de valência, são independentes. Assim sendo, para estimar a largura da banda ligante p , basta considerar apenas a interação $pp\pi$, desprezando as demais.

Os autores afirmam que os parâmetros utilizados na Fig.1.7(c) são os mais apropriados para descrever a densidade de estados do Ge puro. Observe que o gap obtido é aproximadamente de $2.0eV$, muito grande ao ser comparado com seu valor experimental ($E_{gap}(Ge) = 0.76eV$), à baixas temperaturas[20, 25, 26].

Nós obtivemos também a densidade de estados para o Ge puro, utilizando a para-

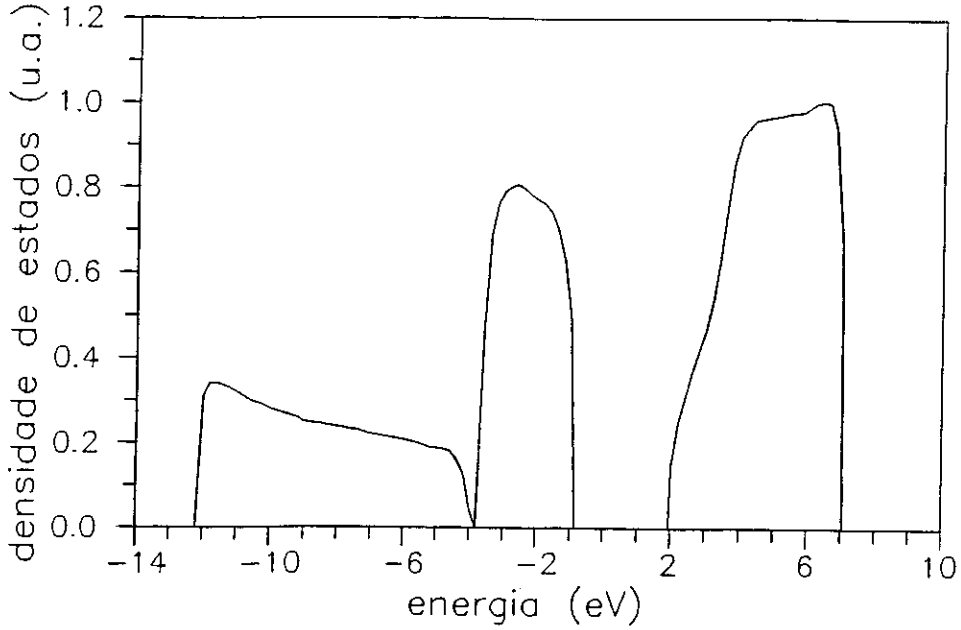


Figura 1.8: Densidade de estados para o *Ge*, numa base sp^3 , usando os parâmetros de Vogl. A parte imaginária da energia $\eta = 1 \times 10^{-4}$.

metrização de Vogl, numa base sp^3 (Fig.1.8) que corresponde a desprezar as interações que envolvem o orbital excitado s^* , e na base completa sp^3s^* (Fig.1.9). Os nossos resultados obtidos na base sp^3 são muito semelhantes, em estrutura, aos obtidos por Rajan e Yndurain, porém, apresentam-se em posições energéticas distintas. Devemos lembrar que a parametrização utilizada por nós não foi a mesma utilizada por Rajan e Yndurain. Na Fig.1.9 vemos claramente que ao introduzir o orbital s^* a energia do gap decresce e, embora ainda grande ($1.6eV$), melhor se ajusta aos resultados experimentais.

Vogl et al[14] aplicaram a parametrização do modelo sp^3s^* ao cálculo da estrutura de banda (Fig.1.10) e da densidade de estados (Fig.1.11) para o *GaP*, mostrando boa concordância com outros resultados. Como pode ser visto na Fig.1.11 a inclusão do orbital s^* acentua os mínimos da estrutura da densidade de estados, observada por fotoemissão.

Nós estendemos o modelo de base realista ao *GaAs* puro. Na Fig.1.12 apresentamos a densidade de estados local obtida no sítio do *Ga*, para uma base sp^3 , e na Fig.1.13 para uma base sp^3s^* . Observamos que, numa base hibridizada, as bandas de valência e

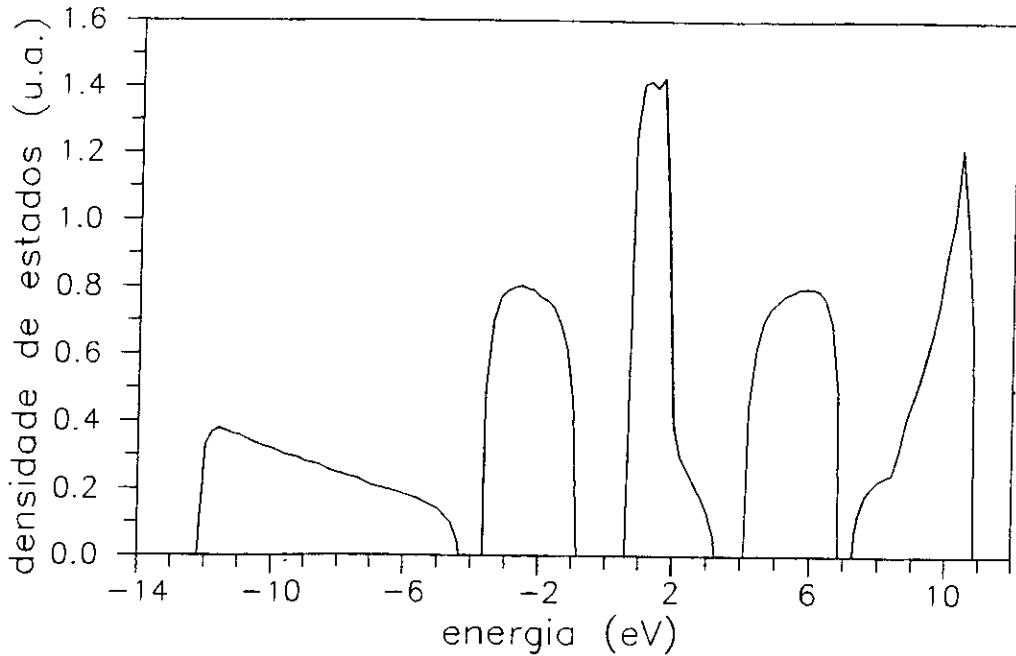


Figura 1.9: Densidade de estados para o *Ge*, numa base sp^3s^* . $\eta = 1 \times 10^{-4}$.

condução, apresentam-se com uma estrutura bem mais detalhada e é visível a influência do orbital excitado s^* , reduzindo a região do gap e dando surgimento aos *pseudo-gaps*.

Resultados preliminares obtidos por nós nas bases sp^3 e sp^3s^* , para o *GaAs* dopado com as impurezas de *Si*, *Ge* ou *Sn*, mostram que, em termos quantitativos, os níveis de energia destas impurezas ajustam-se melhor aos resultados experimentais, porém nem sempre para ambos tipos de impurezas (doadoras e aceitadoras). O trabalho computacional é grande, e no entanto, não tão satisfatório.

Para finalizar, podemos dizer que todos os resultados apresentados neste capítulo indicam uma importância adicional ao modelo cluster-rede de Bethe: o de ser capaz de descrever corretamente os efeitos devido às impurezas e complexos.

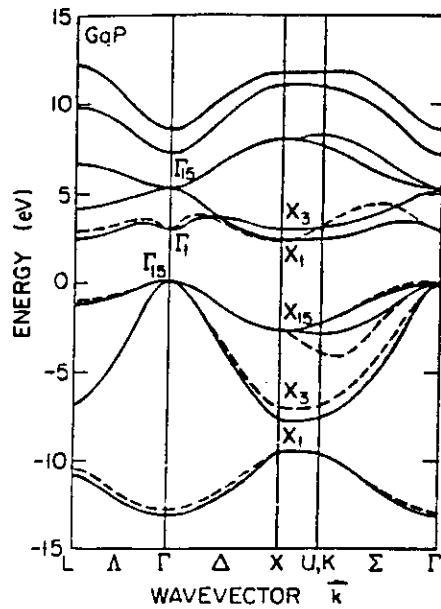


Figura 1.10: Estrutura de banda no modelo sp^3s^* (linha sólida) comparada com a obtida por pseudo-potencial (linha pontilhada). Figura extraída do trabalho do Vogl et al.

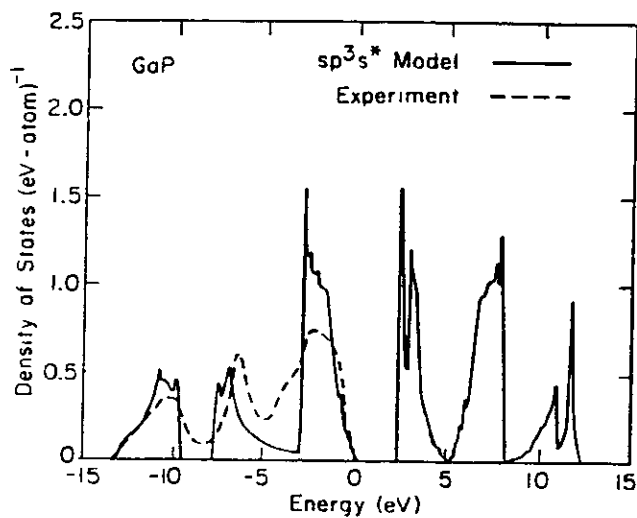


Figura 1.11: Comparação da densidade de estados obtida no modelo sp^3s^* (linha sólida) com resultados de fotoemissão (linha pontilhada). Figura extraída do trabalho do Vogl et al.

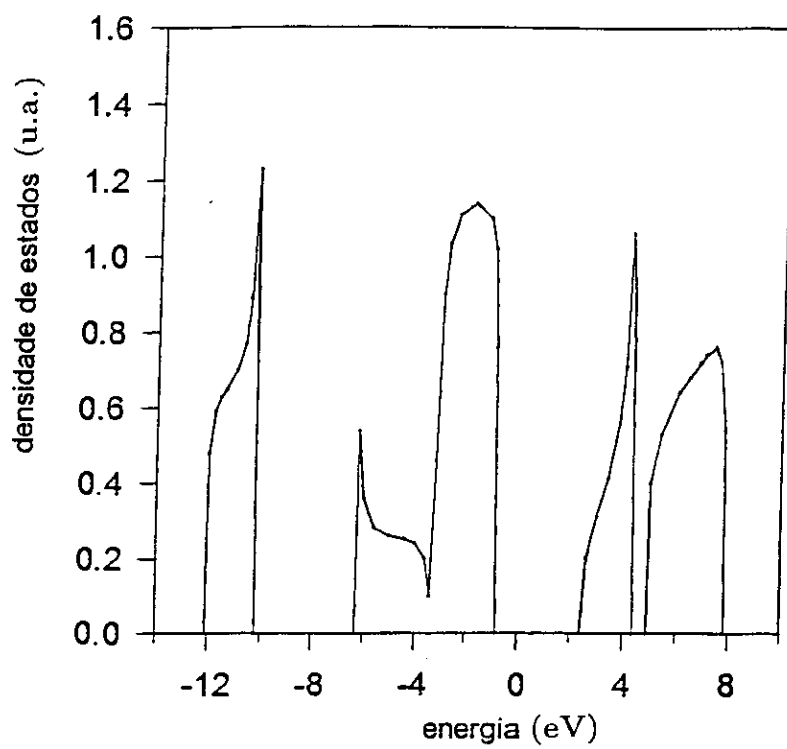


Figura 1.12: Densidade de estados do *GaAs* puro na base sp^3 .

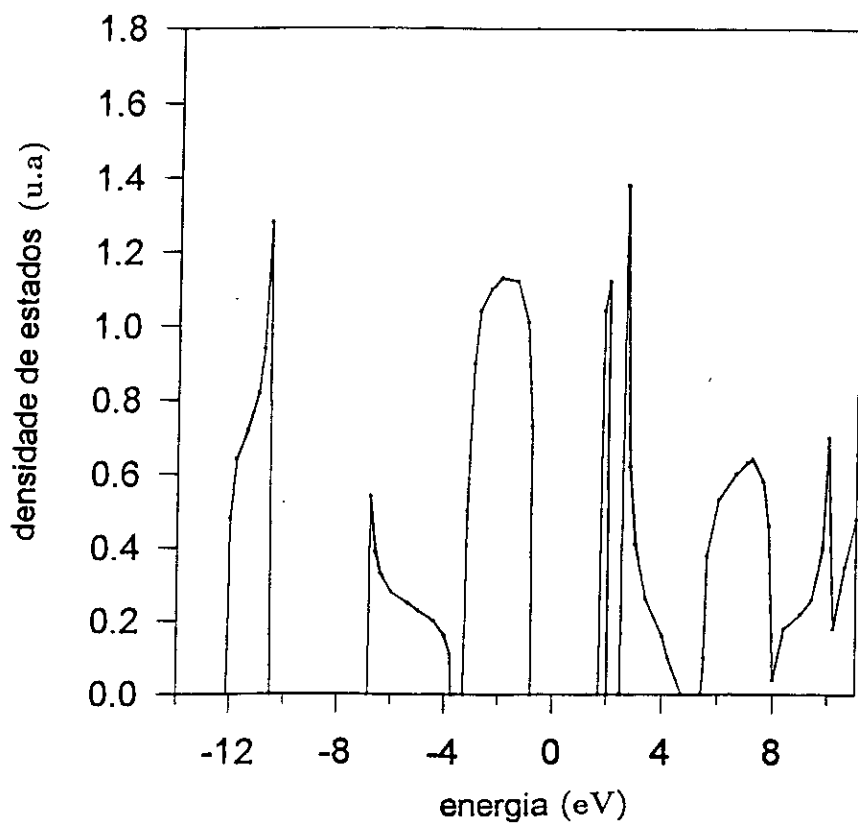


Figura 1.13: Densidade de estados do *GaAs* puro na base sp^3s^* . Dados experimentais fornecem $E_{gap}(GaAs) = 1.52eV$, à $T = 0^0K$.

Capítulo 2

LIGAS SEMICONDUTORAS

2.1 INTRODUÇÃO.

O alargamento dos níveis de impurezas, em ligas semicondutoras, é atribuído a desordem da liga e tem sido investigado por várias técnicas[27, 28, 29, 30, 31, 32, 33]. Resultados experimentais de fotoluminescência[32, 33] em $GaP_xAs_{1-x} : N$ mostram ser a desordem em torno da impureza de N a responsável pelo alargamento da linha do éxciton ligado.

Cálculos *tight-binding*[27, 28] na aproximação do cristal virtual (VCA), em ligas de $Al_xGa_{1-x}As$ e numa base completa sp^3s^* , mostram que a largura do nível tem um comportamento assimétrico com a composição, ressaltando, com isto, a relevância das propriedades eletrônicas de seus constituintes.

Um cálculo de pseudopotencial empírico acoplado a VCA, foi feito por Wu et al[31] em ligas de $Hg_xCd_{1-x}Te$, mostrando que as impurezas aceitadoras são mais alargadas do que os doadores rasos. Assim, a natureza da impureza também é importante. Eles também obtiveram um efeito assimétrico com a composição.

Nós estudaremos este efeito numa liga de $In_xGa_{1-x}P$ dopada com Ge . Escolhemos esta particular liga, porque os seus constituintes apresentam parâmetros bem diferenciados, entre eles. Analisaremos a natureza da impureza de Ge e o efeito possível devido a formação de complexos.

2.2 FORMALISMO.

Nós estudamos o efeito de alargamento dos níveis de impureza, numa liga semicondutora do tipo $A_x^{III}B_{1-x}^{III}C^V$, em particular, a liga $In_xGa_{1-x}P$ dopada com Ge que pertence ao grupo IV . Para isto, trabalhamos com um cluster de 17 átomos, na base *tight-binding* de um orbital tipo- s em cada sítio. O Hamiltoniano, nesta aproximação, é o mesmo utilizado anteriormente, ou seja,

$$H = \sum_i U_i |i\rangle\langle i| + \sum_{i,j} V_{ij} |i\rangle\langle j| \quad (2.1)$$

onde aqui o parâmetro diagonal U_i foi obtido de uma parametrização sugerida por Koiller, Davidovich e Falicov (KDF)[34], na qual os orbitais híbridos sp^3 , direcionados ao longo das ligações tetraédricas de uma rede de diamante, são tratados como um *orbital s efetivo* em cada sítio e seu valor depende da espécie em questão. O *hopping* foi considerado constante e igual a V .

Na Fig.2.1 apresentamos o cluster de 17 átomos utilizado.

Devido ao parâmetro de composição x da liga semicondutora, há a necessidade de definirmos cada sub-rede, pois existe a probabilidade de termos átomos do tipo A ou B em uma, enquanto que na outra sub-rede, teremos apenas átomos C .

Davidovich et al[35] adaptaram o método cluster-rede de Bethe às ligas semicondutoras tetraédricas do tipo $A_x^{III}B_{1-x}^{III}C^V$, com duas sub-redes. Apresentamos, a seguir, os principais resultados.

Os elementos de matriz da função de Green são obtidos da equação de Dyson, na aproximação *tight-binding*, gerando um sistema infinito de equações, tais como:

$$(E - U_0)G_{00} = 1 + \sum_{i=1}^3 V_{0i}G_{j0} \quad (2.2)$$

$$(E - U_j)G_{j0} = V_{j0}G_{00} + \sum_{i=1}^3 V_{jk_i}G_{k0} \quad (2.3)$$

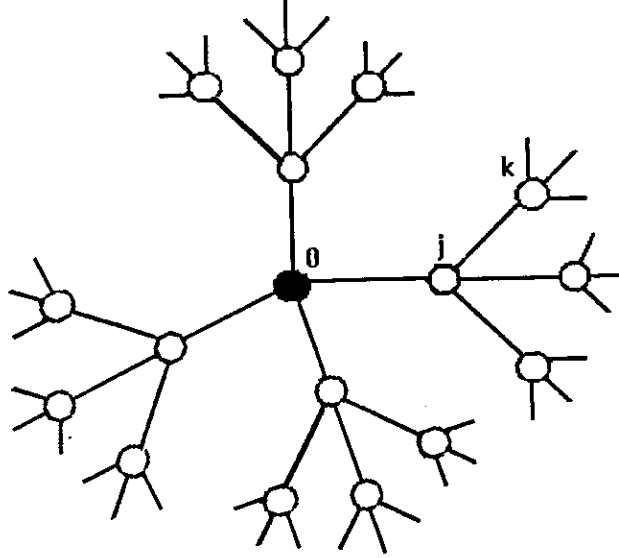


Figura 2.1: Cluster de 17 átomos. As letras j, k denotam os sítios.

$$(E - U_k)G_{k0} = V_{kj}G_{j0} + \sum_{i=1}^3 V_{ki}G_{i0} \quad (2.4)$$

e assim sucessivamente.

Por simplicidade, nós usamos a notação $G_{k0} \equiv \langle k|G(z)|0 \rangle$ e $z = E + i\eta$, onde η foi introduzido para fins de convergência numérica e por expressar uma função de Green retardada. Esta parte imaginária tem a propriedade de alargar os estados localizados da impureza, que são descritos por uma δ , em "Lorentzianas" de largura à meia-altura de 2η . Consideramos $\eta = 0.01eV$.

Definimos a matriz de transferência τ , como:

$$G_{l0} = \tau(l, k)G_{k0} \quad (2.5)$$

e substituindo a eq.(2.5) na eq.(2.4), obtemos a relação:

$$\tau(k, j) = \frac{V_{kj}}{\left[(E - U_k) - \sum_{i=1}^3 V_{ki} \tau(l_i, k) \right]} \quad (2.6)$$

que pode ser escrita em termos das matrizes de transferência reduzida $t(k)$, como,

$$t(k) = \left[(E - U_k) - \sum_{i=1}^3 V_{ki} t(l_i) V_{i,k} \right]^{-1} \quad (2.7)$$

pois definimos

$$\tau(l, k) \equiv t(k) V_{lk}$$

A eq.(2.7) é resolvida de forma autoconsistente. E ela nos permite reescrever a eq.(2.4),

$$\left[(E - U_k) - \sum_{i=1}^3 V_{ki} t(l_i) V_{i,k} \right] G_{k0} = V_{kj} G_{j0} \quad (2.8)$$

Na liga semicondutora, se tivermos no sítio k átomos C , na sub-rede vizinha que corresponde aos sítios l_i , teremos as espécies A ou B , com as respectivas probabilidades x ou $(1 - x)$. Uma forma de tratar esta dependência com a composição, que aparece na eq.(2.7), consiste em utilizar a aproximação[36, 37, 38],

$$\sum_{i=1}^3 V_{ki} t(l_i) V_{i,k} \cong 3 [x V_{CA} t(A) V_{AC} + (1 - x) V_{CB} t(B) V_{BC}] \quad (2.9)$$

Ao resolver o sistema de equações, obtemos o elemento de matriz da função de Green no sítio central,

$$G_{00} = \frac{1}{\left[(E - U_0) - \sum_{i=1}^4 V_{0j_i} t(j_i) V_{j_i,0} \right]} \quad (2.10)$$

Aplicaremos este formalismo ao estudo de uma única impureza, como também ao complexo impureza-impureza, em sub-redes vizinhas.

2.3 LIGA COM UMA IMPUREZA.

Aplicaremos o formalismo, da seção anterior, à liga de $In_xGa_{1-x}P : Ge$. Os parâmetros foram tomados da parametrização KDF[34], a qual considera apenas desordem diagonal. Eles são apresentados a seguir:

$$\begin{aligned} U_{In} &= 2.141eV & U_P &= -2.001eV \\ U_{Ga} &= 1.721eV & U_{Ge} &= -0.0652eV \\ \text{com } V &= -4.439eV. \end{aligned}$$

Consideramos que a impureza substitucional de Ge ocupa o sítio central do cluster de 17 átomos, na rede de diamante, a qual é topologicamente equivalente a um fragmento da rede de Bethe, de coordenação 4, visto que neste cluster não há anéis de ligação.

Inicialmente vamos analisar o caso aceitador, isto é, o Ge está na sub-rede do grupo-V.

2.3.1 CASO ACEITADOR.

Nesta situação, os 4 primeiros sítios, vizinhos à impureza são ocupados por átomos de In ou Ga , gerando 5 diferentes configurações possíveis: In_nGa_{4-n} , $n = 0, \dots, 4$. Os 12 sítios, que são os segundos vizinhos à impureza, são todos ocupados pelo P , os quais conectam o cluster à rede de Bethe.

A função de Green no sítio da impureza é a soma de todos os elementos de matriz G_{00} obtidos em cada configuração, levando em consideração a probabilidade de tal configuração. Então,

$$\bar{G}_{00} = G_{00}^{C_1} + \dots + G_{00}^{C_5} \quad (2.11)$$

onde

$$G_{00}^{C_n} = \frac{p(C_n)}{\left[(E - U_0) - \sum_{i=1}^4 V_{0j_i} t(j_i) V_{j_i 0} \right]} \quad (2.12)$$

$$\begin{aligned} U_0 &\equiv U_{Ge} \\ p(C_n) &= \frac{4!}{n!(4-n)!} x^n (1-x)^{4-n} \end{aligned}$$

onde o fator binomial expressa a degenerescência $d(C_n)$ da configuração C_n e o termo $w_{C_n} = x^n(1-x)^{4-n}$, o seu peso estatístico. De forma que,

$$\sum_{C_n} d(C_n)w_{C_n}(x) = 1$$

$$\sum_{C_n} d(C_n) = 2^s$$

onde s é o número de sítios a serem ocupados pela desordem. Este último critério é muito importante, pois ele nos permite verificar a completeza com relação ao número de configurações, que são obtidas por inspeção.

Neste caso, as matrizes de transferência $t(j_i)$ podem ser:

$$t(A) = \left[(E - U_A) - 3V^2t(C) \right]^{-1} \quad (2.13)$$

$$t(B) = \left[(E - U_B) - 3V^2t(C) \right]^{-1} \quad (2.14)$$

dependendo da espécie que ocupa o sítio j_i , com

$$t(C) = \left[(E - U_C) - 3(xV^2t(A) + (1-x)V^2t(B)) \right]^{-1} \quad (2.15)$$

As equações (2.13), (2.14) e (2.15) são resolvidas autoconsistentemente.

Por conseguinte, a densidade de estados local, no sítio da impureza, $\bar{\rho}_0$ é,

$$\bar{\rho}_0(E) = \sum_{n=0}^4 p(C_n)\rho_0(C_n, E) \quad (2.16)$$

A densidade de estados local $\bar{\rho}_0$ é resultante da superposição dos níveis da impureza obtidos nas 5 possíveis configurações, dando surgimento a uma estrutura, cuja largura, medida à meia altura, deve-se a duas contribuições: uma de caráter numérico, devido a parte imaginária introduzida para fins de convergência, de 2η ; a outra, o efeito de alargamento $\Delta'(x)$ observado experimentalmente em ligas. A fim de observarmos corretamente este efeito, nós subtraímos de $\Delta'(x)$ a contribuição numérica 2η , resultando em

$$\Delta(0) = \Delta(1) = 0, \text{ com } \Delta(x) = \Delta'(x) - 2\eta.$$

Na Fig.2.2 podemos ver a contribuição de cada configuração à estrutura da densidade de estados em uma liga genérica $A_xB_{1-x}C : I$, para $x = 0.5$ e $\eta = 0.01$.

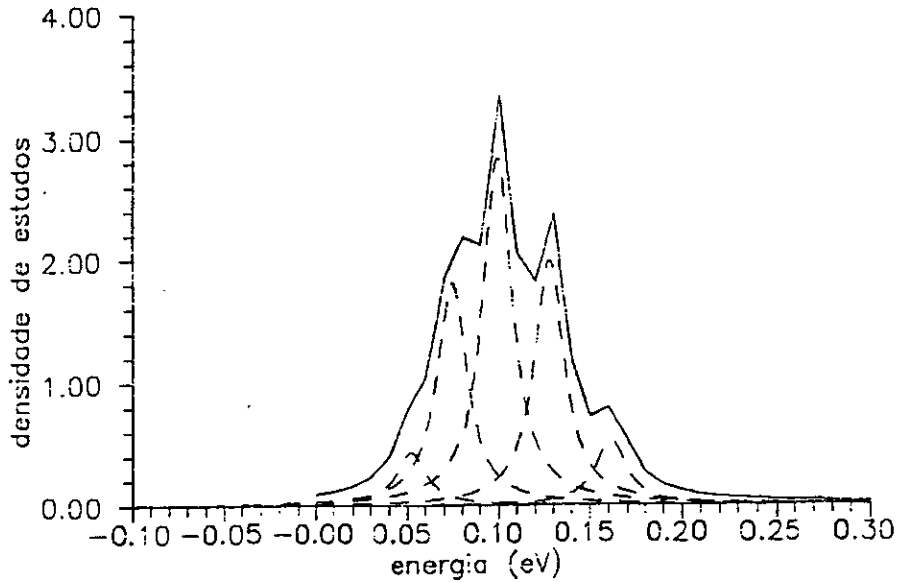


Figura 2.2: Pico da impureza I aceitadora, resultante das 5 configurações inequivalentes. A densidade de estados é expressa em unidades arbitrárias.

Neste caso, em que a impureza substitucional é aceitadora, não observamos nenhum efeito de alargamento, para todos os valores de x .

2.3.2 CASO DOADOR.

Agora, o Ge ocupa a sub-rede dos elementos do grupo- III e a desordem está nos 12 sítios, segundos vizinhos à impureza.

Para conhecer todas as configurações vamos analisar cada ramo, cujos primeiros vizinhos à impureza, são os átomos de P . Então, para cada P existem 4 configurações possíveis a seus átomos descendentes (sítios l_4), como mostra a Tabela 2.1.

Como existem 4 ramos designados por P_1, P_2, P_3 e P_4 , os 4 tipos de configurações (I, II, III e IV) são combinadas, resultando em 35 distintas configurações. No Apêndice A as apresentamos com a correspondente degenerescência e especificação de seus componentes.

Tabela 2.1: Os tipos de configurações possíveis dos vizinhos do P.

l_1	l_2	l_3	tipo	degenerescência
A	A	A	I	1
A	A	B	II	3
A	B	A		
B	A	A		
A	B	B	III	3
B	A	B		
B	B	A		
B	B	B	IV	1

A expressão para G_{00} , obtida no caso aceitador, é geral e válida tanto para impureza aceitadora como doadora. No caso da liga pura, a auto-energia U_0 seria substituída pela auto-energia da espécie que estaria no sítio central.

Aqui, nos sítios j_i , temos somente átomos C (átomos de P) e a desordem ocupa os sítios k . Mas, como vimos, $t(j)$ está relacionado com $t(k)$ pela eq.(2.7). Desta forma, os 4 tipos de configuração para cada ramo do P são tratados no cálculo.

A densidade de estados local é então,

$$\bar{\rho}_0(E) = \sum_{m=1}^{35} D(C_m) x^n (1-x)^{12-n} \rho_0(C_m, E) \quad (2.17)$$

onde $D(C_m)$ é a degenerescência da configuração C_m e n é o número de átomos In (átomo A) em (C_m) .

Por sua vez,

$$D(C_n) = \frac{4!}{n_I! n_{II}! n_{III}! n_{IV}!} d(P_1) d(P_2) d(P_3) d(P_4) \quad (2.18)$$

onde $d(P_i)$ representa a degenerescência em cada ramo do P , e n_I, \dots, n_{IV} é o número de cada "tipo" de configuração, satisfazendo a relação $n_I + \dots + n_{IV} = 4$.

Os resultados para Ge doador, na liga de $In_x Ga_{1-x} P$, nas composições $x = 0, 0.5$ e 1.0 , são apresentados na Fig.2.3. Para as composições extremas $x = 0$ (GaP) e $x = 1$ (InP), temos um sistema ordenado, onde o nível da impureza é representado por uma função- δ

no gap, cuja largura à meia altura é $\simeq 2\eta$. No entanto, para a composição $x = 0.5$, o nível da impureza é composto de 35 distintas funções- δ de largura $\sim 2\eta$. Observe que, para esta situação, o pico da impureza apresenta-se mais largo, além de se deslocar com a composição.

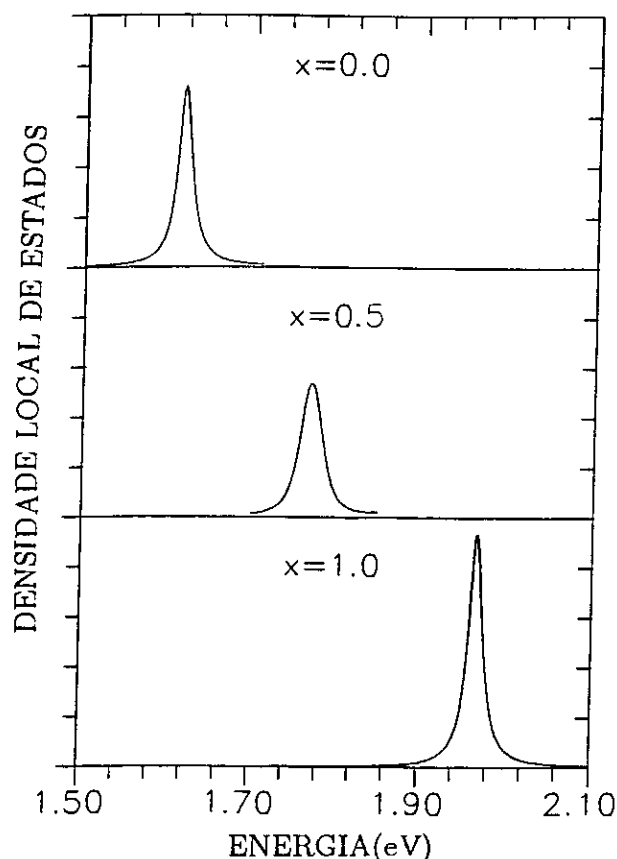


Figura 2.3: Nível da impureza doadora Ge em $In_xGa_{1-x}P$ para os valores indicados de x . A densidade de estados local média é dada em unidades arbitrárias, e foi calculada no sítio do Ge .

Este efeito de alargamento pode ser melhor visualizado na Fig.2.4, que mostra um comportamento assimétrico com a composição. Esta assimetria possivelmente deve-se à estrutura eletrônica das espécimes desordenadas, sendo então, sensíveis à parametrização considerada.

Por não termos observado o efeito de alargamento para o Ge aceitador, este fato pode ser explicado em termos do peso do estado da impureza em cada camada.

A amplitude da função de onda[39, 40, 11] pode ser obtida, calculando os resíduos R_{ij}



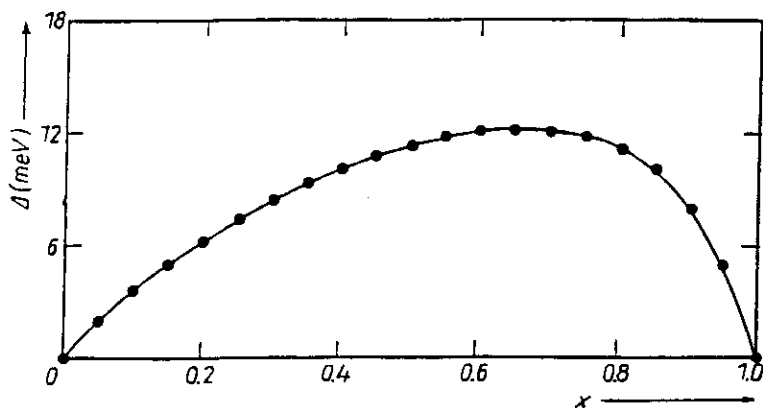


Figura 2.4: Efeito de alargamento (Δ) do nível da impureza doadora de Ge , em função da composição da liga $In_xGa_{1-x}P$.

no pólo, quando $\eta \rightarrow 0$, pois eles obedecem as relações:

$$\frac{\Psi_i}{\Psi_j} = \frac{R_{ii}}{R_{ji}}$$

$$|\Psi_i|^2 = R_{ii}$$

e no pólo eles estão associados aos elementos de matriz G_{ij} da função de Green.

Desta forma é possível conhecer o peso em cada sítio inequivalente, ou seja, nas camadas vizinhas à impureza, multiplicando-os pelo número de sítios equivalentes em cada camada.

A Tabela 2.2 mostra o peso do nível da impureza para as concentrações extremas $x = 0$ e $x = 1$, tanto para Ge doador como aceitador. Note que os resultados são muito similares. O estado da impureza é delocalizado, com apenas 30% dentro do cluster, mas apresenta-se com um comportamento oscilatório. O peso na camada dos segundos vizinhos é praticamente o mesmo do sítio da impureza, todavia, ele é muito pequeno nos sítios dos primeiros vizinhos. Acreditamos que este comportamento seja mantido em todas as concentrações intermediárias, assim sendo, isto explica o fato de não termos observado o efeito de alargamento para o Ge aceitador, cuja desordem está na primeira camada,

pois aí, a função de onda possui um nó.

Tabela 2.2: Peso (W) do estado de impureza localizado. W_0 no sítio da impureza, $4W_1$ na primeira camada e $12W_2$ na segunda camada.

	W_0	$4W_1$	$12W_2$
<i>Ge</i> aceitador			
$x = 0$	0.12	5×10^{-3}	0.13
$x = 1$	0.13	5×10^{-3}	0.14
<i>Ge</i> doador			
$x = 0$	0.11	4×10^{-3}	0.13
$x = 1$	0.15	8×10^{-3}	0.16

2.4 COMPLEXO IMPUREZA-IMPUREZA

Motivadas pelas evidências experimentais de fotoluminescência[41] em $Al_xGa_{1-x}As : Si$, que mostram que o par de impurezas ($Si_{III} - Si_V$), junto a outros complexos, contribui para a formação de uma banda larga na região profunda do gap, nós resolvemos estudar este complexo.

Nós consideramos que o par de impurezas de *Ge* ocupam cada um sub-redes diferentes, porém vizinhas. Utilizamos o cluster de 17 átomos e calculamos a densidade de estados no sítio central ocupado por uma das impurezas. A Fig.2.5 mostra claramente este complexo, no cluster.

A existência da segunda impureza diminui a simetria do cluster, tornando a expressão para G_{00} um pouco mais complicada, e dando surgimento a um termo a mais, referente ao ramo da impureza, que ocupa o sítio I' . A expressão, a seguir, é geral para o complexo impureza- impureza, mas é conveniente lembrar, que na parametrização *KDF*, por nós utilizada, o hopping é constante e independente da espécie, o que simplifica o cálculo.

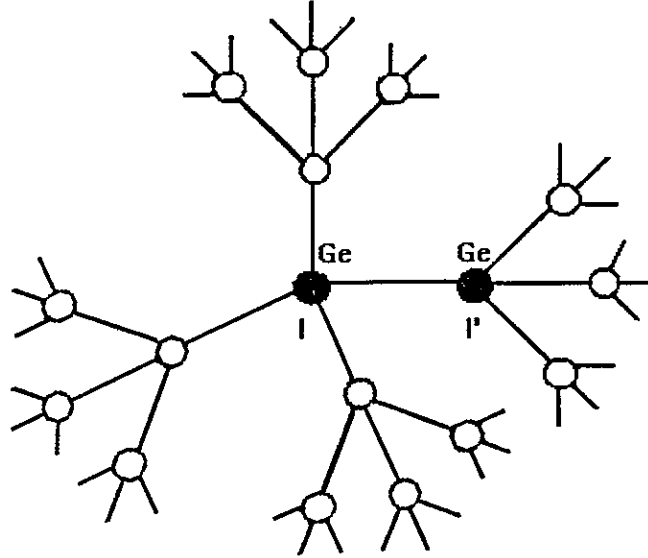


Figura 2.5: Cluster de 17 átomos com o par de impurezas de *Ge*.

Temos então, para cada configuração,

$$G_{00}^{C_n} = p(C_n) \left[(E - U_I) - \frac{V_{II'}^2}{\left[(E - U_{I'}) - \sum_{i=1}^3 V_{I'k_i} t(k_i) V_{k_i I'} \right]} - \sum_{j=1}^3 \frac{V_{Ij}^2}{\left[(E - U_j) - \sum_{i=1}^3 V_{jk_i} t(k_i) V_{k_i j} \right]} \right]^{-1} \quad (2.19)$$

o segundo termo corresponde ao ramo em que está a segunda impureza.

Vamos analisar os dois casos:

1. a impureza central ocupa a sub-rede do grupo-*V*, gerando nível aceitador, e neste caso, a desordem está nos sítios primeiros vizinhos;
2. a impureza central está na sub-rede do grupo-*III*, portanto ela é doadora, e a desordem ocupa os 12 sítios segundos vizinhos a ela.

2.4.1 CASO ACEITADOR.

Neste caso temos 3 sítios disponíveis a serem ocupados pelas espécies de *In* ou *Ga*, pois no quarto sítio temos a outra impureza de *Ge*. Existem, então, 4 configurações

inequivalentes: In_nGa_{3-n} , $n = 0, \dots, 3$ com a probabilidade,

$$p(C_n) = \frac{3!}{n!(3-n)!} x^n (1-x)^{3-n}$$

2.4.2 CASO DOADOR.

Agora, no caso doador, por existir um ramo distinto dos demais, os 4 tipos de configurações possíveis (*I*, *II*, *III* e *IV*) são combinadas nos ramos para um determinado tipo de configuração no ramo da impureza. Esta quebra de simetria do cluster aumenta o número de configurações, resultando em 80 configurações inequivalentes. No Apêndice A as apresentamos com sua respectiva degenerescência.

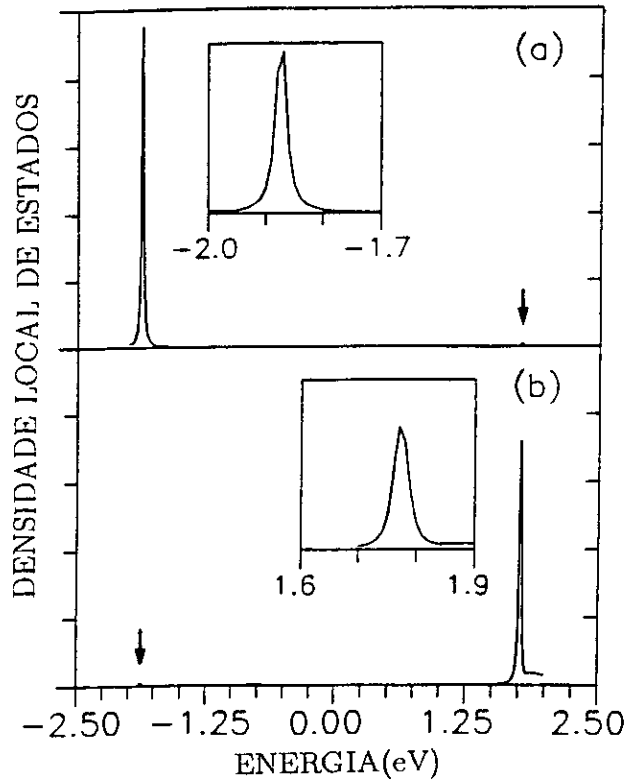


Figura 2.6: Densidade de estados, em unidades arbitrárias, na região do gap para o par de impurezas $Ge - Ge$ em $In_xGa_{1-x}P$ para $x = 0.5$, e calculada no sítio central. Em (a) Ge na sub-rede do grupo-*V*, e em (b) na sub-rede do grupo-*III*. As setas indicam estruturas fracas.

Na Fig.2.6 mostramos os resultados para a densidade de estados local, no sítio da impureza central, para $x = 0.5$. Em (a) quando a impureza central é aceitadora e em (b) para o caso em que ela é doadora. Observe que os dois níveis correspondentes as duas impurezas estão presentes. Nas figuras, em detalhes, podemos ver que o nível doador apresenta-se mais alargado comparado ao nível aceitador.

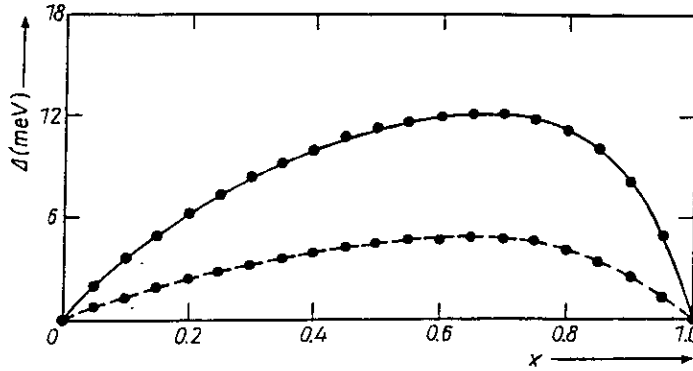


Figura 2.7: Efeito de alargamento $\Delta(x)$ do nível doador do complexo $Ge-Ge$ em função da composição x para um cluster de 17 átomos (linha sólida) e de 8 átomos (linha pontilhada).

Na Fig.2.7 a linha sólida representa o efeito de alargamento $\Delta(x)$ do nível doador em função da composição x da liga. Este resultado é muito similar ao caso de uma única impureza, apresentado na Fig.2.4, tendo um efeito máximo de $\simeq 12meV$ para $x \simeq 0.65$.

Com o objetivo apenas de ilustrar a importância de incluir a desordem em todos os sítios, nós calculamos este efeito para um cluster de 8 sítios, Fig.2.8.

O elemento diagonal de matriz no sítio da impureza I é escrito como,

$$G_{00} = \left[(E - U_I) - \sum_{j=1}^3 V_{Ij}t(j)V_{jI} - \frac{V_{II'}V_{I'I}}{\left[(E - U_{I'}) - \sum_{i=1}^3 V_{j'_i I'}t(j'_i)V_{I'j'_i} \right]} \right]^{-1} \quad (2.20)$$

Nós estamos interessados no caso em que a impureza central é doadora, o que corresponde a ter a desordem ocupando os sítios j' , com 4 distintas configurações.

O efeito de alargamento observado, aqui, corresponde aos resultados representados na

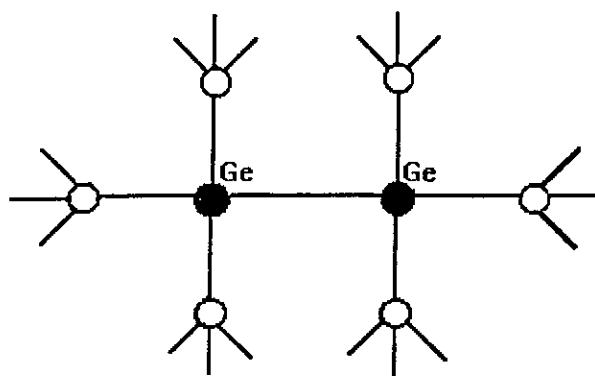


Figura 2.8: Cluster de 8 átomos com o par de impurezas de *Ge*.

Fig.2.7 pela linha pontilhada, apresentando-se em menor intensidade, pois apenas uma parcela dos seus segundos vizinhos foi considerada no cluster.

2.5 CONCLUSÕES.

Como uma aplicação a mais do método cluster-rede de Bethe, nós apresentamos um cálculo simples, porém geral, para a observação do efeito de alargamento dos níveis de impurezas em ligas semicondutoras.

Com este método nós pudemos observar a forma do pico da impureza e seu deslocamento, com a composição da liga. Ele também, nos permitiu um estudo da função de onda em cada sítio do cluster.

Os nossos resultados mostram um forte efeito de alargamento do nível da impureza, quando ela está na sub-rede do grupo-III, tendo a desordem como seus segundos vizinhos. Desordem nos sítios primeiros vizinhos não produzem efeito apreciável. E isto ocorreu tanto para uma única impureza, como para o complexo impureza-impureza, e deve-se basicamente ao fato da função de onda apresentar um nó na primeira camada. Um outro fato que devemos destacar, é que desordem nos segundos sítios geram um número maior de configurações, tendo com isto, *maior possibilidade* de alargar o pico da impureza, embora

o alargamento não esteja diretamente relacionado com o número de configurações, mas sim, com a dispersão entre elas.

No entanto, os nossos resultados diferem dos demais autores. Wu e colaboradores[31] observaram, em $Hg_xCd_{1-x}Te$, ser a desordem dos estados aceitadores mais efetiva ao efeito, comparada com a dos doadores. Ford e Myles[27, 28], numa base completa sp^3s^* e utilizando a técnica VCA (aproximação do cristal virtual), verificaram um apreciável efeito de alargamento com a desordem nos primeiros sítios, para a liga de $Al_xGa_{1-x}As$. Infelizmente, eles não calcularam com a desordem na segunda camada, pois partiram do princípio de que ela seria desprezível. Interessante é que os nossos resultados são extremamente semelhantes aos deles, com um comportamento assimétrico do efeito. Na Fig.2.9 apresentamos os resultados obtidos por estes autores, do alargamento do pico da impureza de N . Um comportamento, também assimétrico, foi observado por eles quando se tem uma vacância no sítio do As , Fig.2.10.

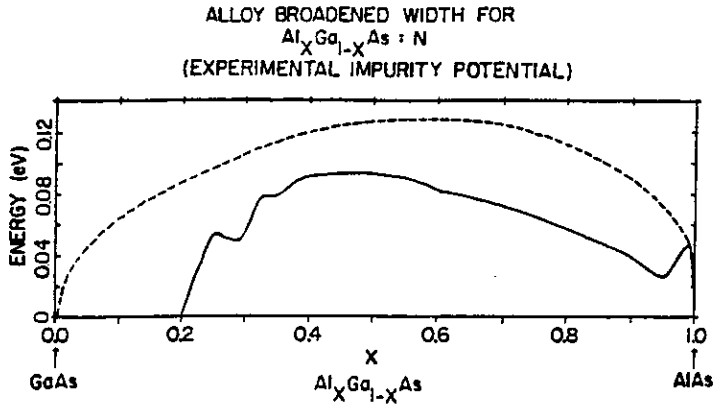


Figura 2.9: Largura do espectro do nível profundo de N em $Al_xGa_{1-x}As$ com a composição x da liga, se somente componentes do nível profundo no gap são incluídas (linha sólida) e se ambos, níveis ressonantes na banda e níveis no gap são considerados (linha pontilhada).

Um outro aspecto, a salientar, é o tratamento estatístico diferenciado no cluster com relação a rede de Bethe. Isto ficou evidente, ao estudarmos o complexo impureza-impureza com os clusters: de 17 átomos e 8 átomos. Neste último, apenas uma parcela dos sítios da desordem está contida no cluster e, embora tenhamos introduzido na matriz de transferência a estatística da liga, na rede de Bethe, esta apresenta-se promediada.

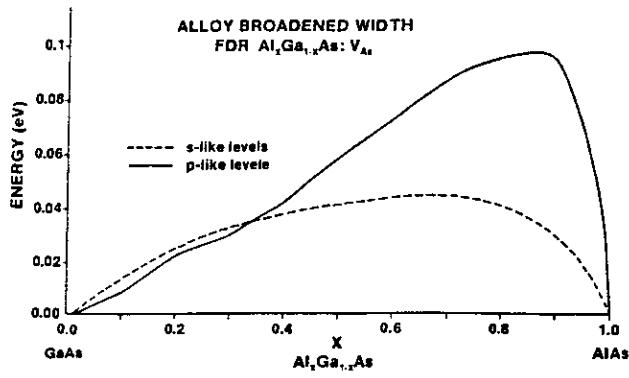


Figura 2.10: Largura do espectro do nível profundo produzido por uma vacância ideal em $Al_xGa_{1-x}As$ com a composição x da liga, para os estados associados a vacância: tipo- s (linha pontilhada) e tipo- p (linha sólida).

Novamente nós reafirmamos a aplicabilidade do método no estudo de defeitos localizados. Sem dúvida, os nossos resultados obtidos em uma base simples de um orbital por sítio, apenas fornece uma análise qualitativa, resultados quantitativos só seriam possíveis numa base mais realista.

Capítulo 3

PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE SEMICONDUTORES

3.1 INTRODUÇÃO

Para uma melhor compreensão do trabalho que será apresentado no Capítulo 4, pretende-se neste Capítulo dar uma revisão de assuntos concernentes ao trabalho de tese. Iniciamos, então, na seção 3.2 com a interação RKKY e os sistemas em que ela é observada. Na seção 3.3 damos uma breve revisão sobre a susceptibilidade magnética em semicondutores, visto que a interação RKKY pode ser expressa em termos dela. Na seção 3.4 analisaremos a transição metal-isolante e apresentaremos alguns dos modelos utilizados para se obter os parâmetros críticos da transição. E por último, na seção 3.5, alguns modelos de banda de impurezas são apresentados, com particular atenção, para o modelo de Matsubara e Toyozawa que foi utilizado neste trabalho.

3.2 INTERAÇÃO RKKY

Ruderman e Kittel[42], em 1954, estudaram a interação de troca indireta entre momentos magnéticos nucleares em metais, imersos numa distribuição de elétrons de condução.

Posteriormente Kasuya e Yosida[43] desenvolveram e estenderam esta teoria ao estudo das interações entre elétrons $s - f$ e $s - d$. O mecanismo resultante é conhecido como a interação RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida), e do ponto de vista iônico pode ser visualizado como se segue:

O momento magnético localizado $\vec{S}(\vec{R}_n)$ no orbital eletrônico f ou d interage via acoplamento de troca local com um elétron de condução, quando este está na posição \vec{R}_n . Esta interação modifica a densidade de spin dos elétrons de condução, produzindo uma polarização de spin estática com uma distribuição espacial centrada na vizinhança do momento local, que é oscilatória e de longo alcance. Por sua vez, um outro momento magnético localizado no sítio \vec{R}_m interage, também por acoplamento de troca direta, com esta polarização dos elétrons de condução, resultando, então, numa interação indireta entre os momentos localizados, cuja intensidade depende da distância entre eles, $R_{mn} = |\vec{R}_m - \vec{R}_n|$. Dentro do modelo de elétrons livres, a intensidade da interação entre spins localizados, calculada em segunda ordem de perturbação, é:

$$H(R_{mn}) = -\vec{S}_n \cdot \vec{S}_m \frac{4J^2 m^* k_F^4}{(2\pi)^3} F(2k_F R_{mn}) \quad (3.1)$$

onde

$$F(x) = \frac{\text{sen}x - x\text{cos}x}{x^4}, \quad x = 2k_F R_{mn} \quad (3.2)$$

J é a integral de troca local $s - d$ ou $s - f$.

m^* é a massa efetiva do elétron de condução.

$\hbar k_F$ é o momento de Fermi.

A interação efetiva pode ser ferromagnética ou antiferromagnética, dependendo da distância entre os spins localizados.

A pequenas distâncias em que $x \rightarrow 0$, $F(x) \sim \frac{1}{3x}$ e a interação é ferromagnética. No entanto, a grandes distâncias a interação RKKY toma a forma assintótica:

$$H(R_{mn}) = \frac{J_{eff}^0 \vec{S}_n \cdot \vec{S}_m}{(2k_F R_{mn})^3} \cos(2k_F R_{mn}) \quad (3.3)$$

Do ponto de vista nuclear, o procedimento é análogo, sendo que nesta situação o momento magnético nuclear interage via acoplamento hiperfino com os elétrons de condução.

A partir da mesma idéia que leva a teoria RKKY para metais, Bloembergen e Rowland [44] desenvolveram uma correspondente teoria para os isolantes, em que se obtém um fator exponencial, $e^{-\frac{(2m^* E_g)^{\frac{1}{2}}}{\hbar} |R_{mn}|}$, na interação, onde E_g é a energia do gap do isolante. Posteriormente, Anderson a estendeu ao caso dos semicondutores.

Em 1962, de Gennes[45] investigou a interação de troca indireta em metais com impurezas, e observou uma defasagem nos argumentos dos termos oscilatórios da susceptibilidade magnética, como também ,um fator exponencial que decai com a distância R_{mn} .

Como uma aplicação, Young[72] observou que a inclusão do fator exponencial de *de Gennes* resulta num bom ajuste da resistividade em função da temperatura, para a maioria dos metais terras raras e ligas.

Interações de troca indireta do tipo da descrita por RKKY ocorre em ligas metálicas, semicondutores, multicamadas, vidros de spin, enfim em sistemas os mais diversos.

Recentemente muito tem sido investigado sobre multicamadas ferromagnéticas, e um fato interessante é a presença no acoplamento ferromagnético de dois períodos de oscilação: um curto e outro longo. De um modo geral, o longo período de oscilação corresponde ao comprimento de onda da ordem de $10 - 20\text{Å}$ e é 5 vezes menos intenso do que as oscilações de curto período, com comprimento de onda de $\approx 5\text{Å}$. Este último é esperado pela teoria RKKY, que apresenta oscilações com período da ordem da constante rede. No entanto, a presença do longo período é explicado como sendo uma consequência da existência e topologia da superfície de Fermi e da discretização da espessura da camada espaçadora.

A coexistência destes dois períodos ocorre tanto em espaçadores metálicos não-magnéticos, como também, em multicamadas com um espaçador amorfo.

Resultados experimentais de Toscano et al[47], em camadas de *Fe* separadas por uma camada de *Si* amorfo, revelam o caráter oscilatório da interação de troca indireta entre as camadas magnéticas e a existência desses dois períodos. Unguris et al[48] verificaram

experimentalmente a presença dos dois períodos em multicamadas de $Fe/Cr/Fe$, variando a espessura do espaçador.

Bruno e Chappert[49] explicam a existência das oscilações de longo período não só como uma consequência dos itens citados acima, mas devido também a discretização da distribuição de spin nas camadas ferromagnéticas. Nos outros modelos, a distribuição é considerada contínua.

Geralmente, considera-se que a camada espaçadora é constituída por superfícies planas discretas. A fim de observar a influência da inomogeneidade da camada espaçadora, Bruno e Chappert[49] consideraram que esta era composta por uma série de camadas homogêneas de diferentes densidades. Verificaram, então, que nesta situação o acoplamento ferromagnético apresentava, significativamente, apenas oscilações de longo período. Desta forma, concluíram que a "rugosidade" da camada espaçadora comporta-se como um filtro para as oscilações de curto período.

Helman e Baltensperger[50] também estudaram diversos meios inomogêneos e verificaram a influência de tais, sobre a polarização RKKY.

O acoplamento magnético induzido termicamente entre filmes ferromagnéticos, com uma camada espaçadora isolante, foi explicado por uma teoria desenvolvida recentemente pelo Bruno[51]. Com relação à espessura da camada espaçadora e da temperatura, ele verificou grandes diferenças físicas quando o espaçador é um metal ou um isolante.

Com o aumento da espessura, o acoplamento para um espaçador metálico apresenta um comportamento oscilatório, enquanto que para um isolante ele decai exponencialmente. Agora, com relação a temperatura, observa-se um acoplamento decrescente no caso metálico e diretamente proporcional à temperatura para o isolante.

3.3 SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA EM SEMI- CONDUTORES

A susceptibilidade magnética em semicondutores[52] tem diversas componentes de acordo com os tipos de portadores atômicos de momento magnético. Abaixo citamos os portadores e a susceptibilidade magnética correspondente:

(1) elétrons em camadas fechadas do íon da rede semicondutora. χ_{A_1} é a susceptibilidade atômica destas camadas fechadas;

(2) elétrons de valência ocupando a banda de valência do semicondutor. χ_{A_2} é a susceptibilidade pertinente aos elétrons da banda de valência;

(3) elétrons dos íons de camadas internas d ou f incompletas da rede quando o semicondutor contém íons dos elementos de transição (d) ou (f), que geram diversos tipos de ordem magnética. A susceptibilidade magnética correspondente é $\chi_{d(f)}$;

(4) elétrons e buracos, que como portadores livres são excitados termicamente, respectivamente, à banda de condução ou à banda de valência, quando o semicondutor é intrínseco ou em um semicondutor dopado. χ_L é a susceptibilidade de portadores de carga livre no semicondutor;

(5) elétrons e buracos, localizados nas impurezas ou em uma banda de impurezas existente no gap. Nesta situação, χ_S é a susceptibilidade dos elétrons (buracos) das impurezas;

(6) elétrons e buracos, localizados em vários outros defeitos da rede, tais como: deslocação, superfícies externas do cristal, defeitos associados com vibrações térmicas da rede, etc. χ_T é a susceptibilidade associada a todos os defeitos da rede, que não sejam devidos a impurezas.

A susceptibilidade magnética no semicondutor seria então, a soma dessas seis componentes, no entanto, em determinadas situações algumas podem ser ignoradas. Vamos brevemente analisar cada uma delas.

As susceptibilidades atômicas χ_{A_1} e χ_{A_2} correspondem a elétrons fortemente ligados a pontos da rede. Como uma aproximação, assume-se que a susceptibilidade atômica total χ_A de um semiconductor é a soma da susceptibilidade χ_{A_1} das camadas internas fechadas e da susceptibilidade χ_{A_2} dos elétrons de valência participante na ligação química,

$$\chi_A = \chi_{A_1} + \chi_{A_2}$$

χ_A é frequentemente chamada de susceptibilidade da rede e, como tal, pode ser dividida em: (i) uma contribuição diamagnética χ_{dm} dos íons, devido à parte da densidade eletrônica que possui simetria esférica ou axial; (ii) uma contribuição paramagnética de Van Vleck χ_{VV}^{pm} , que depende consideravelmente da forma não-esférica da nuvem eletrônica dos íons da rede, e é estreitamente conectada com a natureza da ligação química no cristal. Em semicondutores dopados é verificado que a presença de impurezas não afeta a susceptibilidade da rede.

A susceptibilidade $\chi_{d(f)}$ das camadas d ou f incompletas é sempre paramagnética.

A susceptibilidade χ_L de portadores de carga livre é devida aos elétrons na banda de condução e a buracos na banda de valência, e é similar, em natureza, à susceptibilidade magnética dos elétrons de condução num metal. Numa primeira aproximação, a susceptibilidade χ_L é assumida ser a soma da susceptibilidade paramagnética de Pauli χ_{pm} e da susceptibilidade diamagnética de Landau χ_{dm} .

No caso de semicondutores dopados a χ_L dependerá das concentrações de impurezas (N_d ou N_a correspondendo a impurezas doadoras ou aceitadoras).

A susceptibilidade χ_S depende do tipo e da concentração de impurezas no semiconductor. A concentração não muito alta, as funções de onda em diferentes impurezas, do estado fundamental do elétron (ou buraco) ligado a uma impureza doadora (aceitadora), não se sobrepõem e, nesta situação, as impurezas não interagem, apresentando níveis discretos localizados. O sistema, então, se comporta como um gás de átomos do tipo de hidrogênio e a susceptibilidade magnética deste gás, se a impureza é doadora e está no estado fundamental, é a soma de uma susceptibilidade paramagnética de spin e uma fraca

susceptibilidade diamagnética, devido a adição de Larmor ao movimento orbital.

A baixas concentrações em que temos átomos isolados de impurezas doadoras, o paramagnetismo é do tipo Langevin, porém a altas concentrações apresenta-se como um paramagnetismo de Pauli.

Medidas experimentais da susceptibilidade magnética, em amostras de Ge dopadas com Sb ou As, foram obtidas por Damon e Gerritsen[53] num intervalo de concentração de $2 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ a $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$. A susceptibilidade magnética de elétrons localizados não-interagentes é considerada como a soma de dois termos: χ_e^p representando um paramagnetismo de spin dependente da temperatura e χ_e^d , que é um termo de diamagnetismo orbital independente da temperatura. No entanto, eles observaram que à baixas temperaturas, $1.35K < T < 4.2K$, as amostras dopadas com antimônio são mais diamagnéticas do que as dopadas com arsênio. E em particular, numa concentração da ordem de $7.4 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$, verificaram que com antimônio a susceptibilidade é independente da temperatura, enquanto que com arsênio, a amostra apresentava uma componente paramagnética dependente da temperatura. Estas diferenças entre as amostras deve-se basicamente ao raio de Bohr efetivo dos elétrons localizados sobre as impurezas, que é maior para o antimônio. Consequentemente, a interação entre os doadores seria mais forte em amostras dopadas com antimônio, do que nas dopadas com arsênio.

A susceptibilidade χ_T associada a defeitos da rede é independente da temperatura.

3.4 TRANSIÇÃO METAL-ISOLANTE E SEUS MODELOS

Mudanças abruptas nas propriedades de transporte[54] como, resistividade, condutividade, calor específico, e nas propriedades magnéticas[54], tais como a susceptibilidade magnética e deslocamento de Knight foram observadas num intervalo pequeno de variação da concentração de portadores livres. Estes resultados mostram que abaixo desta "região" o sistema comporta-se como um isolante, e acima desta, como um metal.

Para melhor compreender este fenômeno, Mott[55] supôs um arranjo cristalino com um elétron por sítio, e com um parâmetro de rede a que poderia variar. Ora, para pequenos valores de a tem-se um metal e para grandes valores de a um isolante. A questão era: "Para que valor da constante da rede, ocorre a transição?"

Ele concluiu que a transição metal-isolante deveria depender do número de portadores livres e que estes deveriam existir em tal número, de forma a blindar o potencial atrativo entre elétrons e buracos, impedindo assim o surgimento de estados excitônicos. A condição para isto seria então:

$$n^{1/3}a^* > 0.2 \quad (3.4)$$

onde n é o número de portadores livres por unidade de volume e a^* o raio de Bohr efetivo.

A equação (3.4) é conhecida como sendo o critério de Mott para a transição metal-isolante que ocorre à concentração crítica n_c . Este valor crítico varia de acordo com o material (metal, semicondutor), como também do tipo de impureza presente. No entanto, em semicondutores dopados, a transição pode ocorrer não apenas com a variação da concentração, mas também, com a aplicação de uma tensão uniaxial ou de um campo magnético. Ambos modificam o raio da órbita do elétron, produzindo assim a transição.

Mott reconheceu que, em sistemas desordenados, a desordem tem papel fundamental na transição metal-isolante. A fim de analisar a influência da desordem sobre a transição, Anderson[56], através de um modelo de ligações fortes, mostrou que os estados do sistema tanto podem ser estendidos como localizados, porém, energeticamente estes estados não se misturam. Os estados estendidos possuem energias mais próximas do centro da banda e os estados localizados oriundos da distribuição aleatória das impurezas se situam nas caudas. Estas duas regiões são então separadas pelas bordas de mobilidade, cujo critério de avaliação foi desenvolvido por Economou e Cohen[57].

No modelo de Anderson, o ponto crítico na transição metal-isolante ocorre quando o nível de Fermi, que está na banda, passa de uma região de estados localizados para uma de estados estendidos, e isto ocorre à uma desordem crítica δ_c . No entanto, Anderson admite que numa banda de impurezas a interação coulombiana é também importante

para a transição, o que leva a crer que em semicondutores altamente dopados a transição metal-isolante é uma mistura de ambos aspectos, ou seja, é uma transição do tipo Mott-Anderson.

Um outro modelo, que tem sido muito utilizado para estudar a transição metal-isolante numa banda de impurezas, é o modelo de Mott-Hubbard-Anderson, ou simplesmente modelo MHA, com um Hamiltoniano que considera apenas a correlação eletrônica local, escrito como:

$$H = \sum_{ij\sigma} V_{ij} c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + \frac{U}{2} \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} n_{i\bar{\sigma}} \quad (3.5)$$

onde V_{ij} representa a energia de transferência de elétrons entre os sítios i e j , e U corresponde a energia de repulsão entre os elétrons que ocupam o mesmo sítio de impureza.

Neste modelo, a banda de impurezas é composta de uma banda inferior de Hubbard separada, pelo parâmetro de repulsão coulombiana, de outra banda conhecida como banda superior de Hubbard. A Fig.3.1A mostra este esquema de bandas, onde a posição do nível de Fermi corresponde a material não-compensado. Se houvesse compensação, o nível de Fermi estaria dentro da banda inferior de Hubbard. As áreas hachuradas correspondem a estados localizados de Anderson.

Os processos de condução no modelo MHA podem ser melhor compreendidos, analisando os três processos de condução termicamente ativados, que correspondem as três energias de ativação, ϵ_1 , ϵ_2 e ϵ_3 . Elas são definidas como:

- ϵ_1 - energia de ativação térmica para a transição do elétron da banda inferior de Hubbard à banda de condução;
- ϵ_3 - energia de ativação térmica para a transição do elétron dentro da banda inferior de Hubbard, como pode ser visto na Fig.3.1B.

e à baixas temperaturas, no regime em que as bandas de Hubbard não se sobrepõem temos que $\epsilon_2 = E_c - E_A$, como mostra a Fig.3.1A, onde E_c é a borda de mobilidade. No

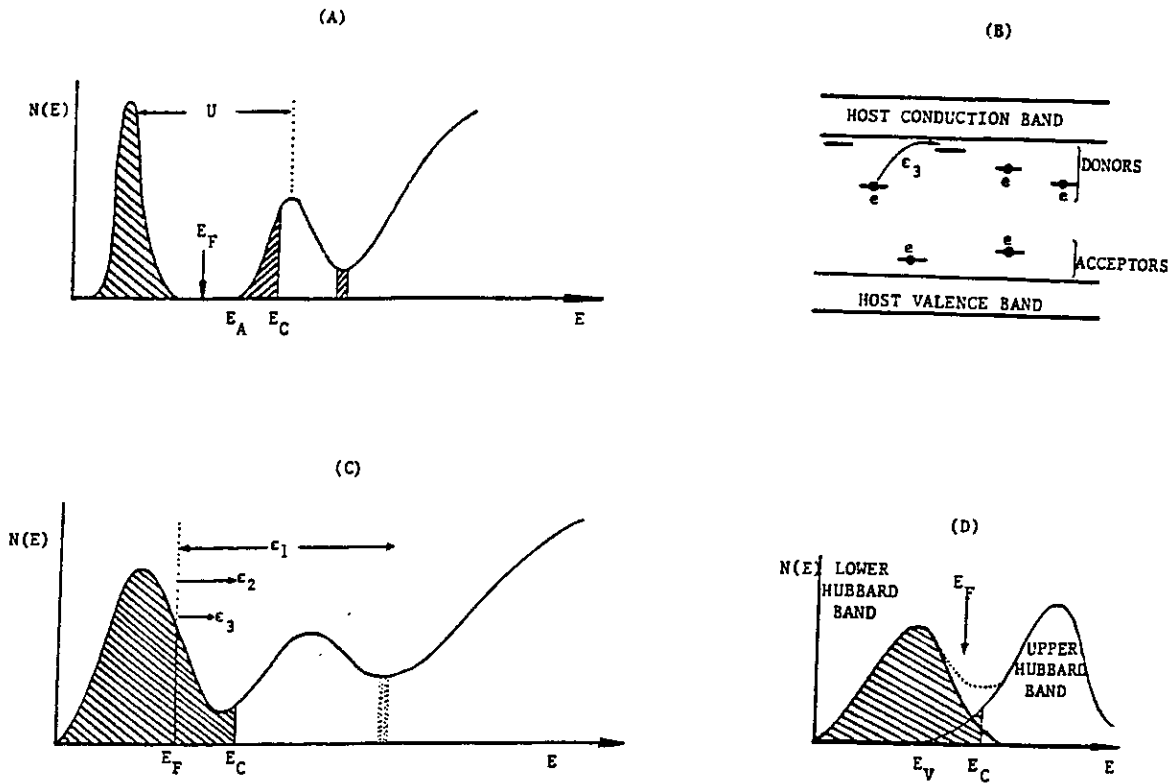


Figura 3.1: Modelo de Mott-Hubbard-Anderson.

entanto, no regime de altas temperaturas as bandas se alargam e a energia de ativação ϵ_2 corresponde a ter $E_c - E_F$ (Fig.3.1C).

A concentração mais alta, porém, abaixo da concentração crítica n_c de Mott, as bandas ligeiramente se sobrepõem, apresentando uma densidade de estados finita no nível de Fermi, mas os estados eletrônicos são localizados nesta região. A transição metal-isolante ocorre quando o nível de Fermi ultrapassa a borda de mobilidade E_c . Logo, a transição tem toda uma característica de transição de Anderson e isto ocorre se o material é compensado ou não.

Se a compensação K está no intervalo de $0 < K < 1/2$, todas as três energias de ativação ϵ_1 , ϵ_2 e ϵ_3 são bem definidas, como mostra a Fig.3.1C. Com o aumento da concentração, o que corresponde a menor compensação, a energia de Fermi ultrapassará a borda de mobilidade E_c e, nesta região, apenas a energia de ativação ϵ_1 pode ser definida.

Então, neste modelo MHA, a concentração crítica pode ser definida como sendo a concentração em que a energia de ativação ϵ_2 se anula. Do lado metálico, tem-se um gás de elétrons altamente correlacionado e, no lado isolante, um estado de antiferromagnético amorfo, visto que os momentos localizados distribuídos aleatoriamente estão interagindo.

Um modelo inhomogêneo muito interessante foi desenvolvido por Mikoshiba[58], no qual considera-se que os estados das impurezas distribuídos aleatoriamente no semiconductor são uma mistura espacial de regiões metálicas e não-metálicas. Neste modelo, a probabilidade de uma determinada impureza não ter nenhum vizinho num raio crítico r_c é dada pela distribuição de Poisson como, $P = \exp\{-(4\pi/3)Nr_c^3\}$, definindo então a região não-metálica em que se encontra a impureza. Desta forma, a concentração de impurezas não-metálicas é expressa como:

$$N_n = Ne^{-t_c} \quad (3.6)$$

onde $t_c = \frac{4\pi}{3}Nr_c^3$ e N é o número total de impurezas.

Por sua vez, a concentração de impurezas metálicas é escrita como:

$$N_m = N\{1 - e^{-t_c}\} \quad (3.7)$$

O volume relativo da região não-metálica é calculado, sabendo que a probabilidade de encontrar uma impureza vizinha numa camada de espessura dr em r é $dP = 4\pi Nr^2 e^{-t} dr$. E assumindo que o volume da impureza é $(4\pi/3)r^3$, encontra-se então,

$$V_n = \int_{t_c}^{\infty} te^{-t} dt = (1 + t_c)e^{-t_c} \quad (3.8)$$

e para a região metálica, o seu volume relativo é

$$V_m = 1 - (1 + t_c)e^{-t_c} \quad (3.9)$$

A concentração média de impurezas em ambas regiões é dada por $(N_n) = N_n/V_n$ e

$\langle N_m \rangle = N_m/V_m$. A substituição de $\langle N_m \rangle$ no critério de Mott para a transição metal-isolante, torna possível determinar o raio crítico r_c como,

$$r_c = \left(\frac{144}{\pi^2} \right)^{1/3} a_0 \quad (3.10)$$

onde a_0 é o raio de Bohr.

A fim de calcular várias quantidades físicas, Mikoshiba assumiu que, na região não-metálica, os estados de impurezas eram representados por estados de impurezas isoladas e, na região metálica, estes eram vistos como sendo um gás de Fermi degenerado numa banda, cujos parâmetros eram os mesmos se eles estivessem numa banda de condução. Seus resultados representaram bem o comportamento qualitativo de várias grandezas físicas.

Posteriormente Quirt e Marko[59] generalizaram este modelo, adaptando-o aos resultados experimentais, neste caso, os valores médios $\langle N_m \rangle$ e $\langle N_n \rangle$ foram obtidos por ajustes.

3.5 MODELOS DE BANDA DE IMPUREZAS

O modelo de Matsubara e Toyozawa[60] (método MT) consiste de um método gráfico perturbativo para tratar a desordem numa banda de impurezas em um semiconductor. Ao desenvolver este método, os autores desprezaram a influência da banda de condução como também, dos estados excitados da impureza. Tomaram como origem da energia, a energia do estado fundamental de uma impureza isolada e não consideraram a existência de compensação, de forma que não há flutuação do elemento diagonal, $\sum_m V_m a_m^* a_m$, assumindo então $V_m = 0$ para todos os sítios. O efeito do spin foi considerado parcialmente, apenas ao duplicar o número de estados disponíveis.

Este modelo foi desenvolvido numa aproximação de ligações fortes, com o Hamiltoniano descrito por:

$$H = \sum_{mn} V_{mn} a_m^\dagger a_n \quad (3.11)$$

onde a_m^\dagger e a_n são os operadores de criação e aniquilação de um elétron, respectivamente, nos sítios de impureza m e n , e V_{mn} é a integral de transferência entre estes sítios.

Tomando como base do sistema, as funções de onda $1s$ do tipo átomo de hidrogênio, para o estado fundamental da impureza, ou seja,

$$\phi_n(\vec{r}) = \left(\frac{\alpha^3}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\alpha|\vec{r}-\vec{R}_n|} \quad (3.12)$$

a integral de transferência V_{mn} nesta base é escrita como:

$$V_{mn} = \int \phi_m(\vec{r}) \frac{-e^2}{k_0 |\vec{r}-\vec{R}_n|} \phi_n(\vec{r}) d\vec{r} = -V_0(1 + \alpha R_{mn})e^{-\alpha R_{mn}} \quad (3.13)$$

onde $V_0 = e^2\alpha/k_0 = 2\epsilon_0$ é duas vezes a energia de ionização ϵ_0 do estado $1s$, k_0 é a constante dielétrica do meio e α é o inverso do raio de Bohr efetivo do elétron da impureza. R_{mn} é a distância entre os sítios m e n , de forma que $R_{mn} = |\vec{R}_m - \vec{R}_n|$.

A função de Green de uma partícula é definida como:

$$G_{nm}^\pm(E) = \langle 0|a_n^\dagger \frac{1}{E - H \pm i\epsilon} a_m|0\rangle = \sum_\mu \frac{c_{n\mu}^* c_{m\mu}}{E - E_\mu \pm i\epsilon} \quad (3.14)$$

Por sua vez,

$$\begin{aligned} G_{nm}(E) &= \frac{1}{2\pi i} (G_{nm}^+(E) - G_{nm}^-(E)) \\ &= -\sum_\mu \delta(E - E_\mu) c_{n\mu}^* c_{m\mu} \end{aligned} \quad (3.15)$$

onde E_μ é o autovalor correspondente ao estado μ , cuja componente no sítio n é $c_{n\mu}$ e $|0\rangle$ é o estado de vácuo.

G^+ representa a função de Green retardada, a qual é analítica no plano superior da energia e G^- é a função de Green avançada, analítica no plano inferior.

Para $n = m$ a eq.(3.15) fornece a densidade de estados, visto que:

$$D(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{mm}$$

Considerando $z_{\pm} = E \pm i\varepsilon$, a função de Green pode ser reescrita como:

$$G_{nm}^{\pm}(E) = \langle 0 | a_m^{\dagger} \frac{1}{z_{\pm} - H} a_n | 0 \rangle \quad (3.16)$$

ao expandir o resolvente,

$$\frac{1}{z_{\pm} - H} = \sum_{\nu=0}^{\infty} z_{\pm}^{-(\nu+1)} H^{\nu} \quad (3.17)$$

e inserindo a eq.(3.11) nesta expansão, temos:

$$z_{\pm} G_{nm}^{\pm}(E) = \delta_{nm} + \frac{1}{z_{\pm}} V_{nm} + \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{1}{z_{\pm}^{\nu+1}} \sum_{l_1} \sum_{l_2} \dots \sum_{l_{\nu}} V_{nl_1} V_{l_1 l_2} \dots V_{l_{\nu-1} l_{\nu}} V_{l_{\nu} m} \quad (3.18)$$

onde os l_{ν} são os sítios intermediários.

Ao associar a cada fator $1/z$ um ponto no grafo, que corresponde a um sítio que contem uma impureza, e a cada transferência de um sítio n para o sítio m , o fator V_{nm} , representado graficamente por uma linha, Matsubara e Toyozawa puderam, assim, associar à eq.(3.18) uma série de grafos.

A Fig.3.2 mostra uma série de grafos associados ao termo não-diagonal, $\zeta^{\pm}(R_{mn}) = z_{\pm} \overline{G_{mn}^{\pm}(E)}$, onde a média é tomada sobre todas as configurações do sistema. μ é o número total de sítios intermediários (pontos brancos) e $\nu + 1$ é o número de linhas ligantes. Os pontos pretos representam sítios fixos.

Analisando a expansão da função de Green, eles verificaram que para um dado valor de z , os termos com os menores valores de $\nu - \mu$ contribuem mais a alta concentração. Assim sendo, eles consideraram a aproximação em que a função de Green seria a soma de todos os grafos compreendidos na região limitada pelas linhas escuras (vide Fig.3.2). Então, o método gráfico de Matsubara e Toyozawa é bastante acurado para grandes concentrações.

O elemento diagonal médio da função de Green é definido como:

$$\xi^{\pm} = z_{\pm} \overline{G_{mm}^{\pm}(E)} \quad (3.19)$$

ele é independente da posição da impureza e também foi calculado por método gráfico,

$\nu+1 \backslash \nu-\mu$	0	1	2
1			
2			
3			
4			
5			

Figura 3.2: Representação gráfica do elemento não-diagonal da função de Green. Os pontos pretos significam os sítios fixos e os brancos, os sítios intermediários. $\nu+1$ corresponde ao número total de ligações e μ o número total de sítios intermediários (pontos brancos).

como sendo a soma dos grafos dentro da região delimitada apresentados na Fig.3.3.

O critério de seleção dos grafos na expansão de ξ é, tal que, as distintas jornadas ao longo de seu trajeto não passem pelo ponto de origem. Assim sendo, ξ pode ser escrito como uma série de,

$$\xi = 1 + \eta + \eta^2 + \dots = \frac{1}{1 - \eta} \quad (3.20)$$

onde η representa a soma de todas as jornadas irreduzíveis.

Em síntese, podemos representar ξ , η e $\zeta(\vec{R})$ como na Fig.3.4.

Na aproximação "tight-binding" com o Hamiltoniano definido pelas eqs. (3.11) e (3.13), ξ e $\zeta(\vec{R})$ são expressos por:

$$(1 - w_{\pm}) + \frac{w_{\pm}}{\xi^{\pm}} = \frac{8}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{t^2 dt}{(t^2 + 1)^3 + (p\xi^{\pm}/w_{\pm})} \quad (3.21)$$

$$\zeta^{\pm}(r, w) = -\frac{(\xi^{\pm})^2}{w_{\pm}} \frac{8}{\pi ir} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{t e^{itr} dt}{(t^2 + 1)^3 + (p\xi^{\pm}/w_{\pm})} \quad (3.22)$$

$\nu-\mu$ $\nu+1$	0	1	2
0	•	—	—
1	—	—	—
2		—	—
3		—	—
4			
5			
6			

Figura 3.3: Representação gráfica dos elementos diagonais da função de Green.

onde definimos os parâmetros adimensionais:

$$\begin{aligned}
 p &= 32\pi N\alpha^{-3} \quad \text{concentração} \\
 w_{\pm} &= \frac{E \pm i\epsilon}{V_0} \quad \text{energia} \\
 r &= \alpha R \quad \text{posição}
 \end{aligned}$$

Lembramos que α é o inverso do raio de Bohr efetivo e V_0 é duas vezes a energia de ionização da impureza.

Assim sendo, ξ e $\zeta(\vec{R})$ são obtidos resolvendo de forma autoconsistente as equações (3.21) e (3.22).

Matsubara e Toyozawa aplicaram este método ao cálculo da densidade de estados em função de w e da condutividade em função do nível de Fermi, para vários valores da

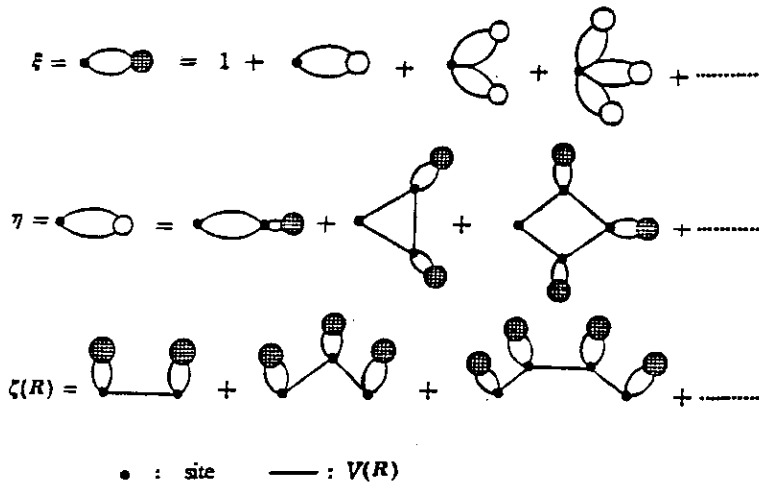


Figura 3.4: ξ é o elemento diagonal e $\zeta(\vec{R})$ o elemento de matriz não-diagonal da função de Green e η corresponde as jornadas irreduzíveis.

concentração p . Seus resultados são apresentados na Fig.3.5, onde a condutividade foi obtida para diversos valores da compensação K .

Nós utilizamos o método MT, ao expressar a susceptibilidade magnética do sistema em termos de $\zeta(\vec{R})$, usando a mesma base de autofunções e o Hamiltoniano definido neste modelo.

O método MT é aplicado ao estudo da banda de impurezas de um semicondutor, contendo as especificações características do semicondutor e da impureza dopante, através da energia de ionização ϵ_0 e do raio de Bohr efetivo a^* . O parâmetro de rede é irrelevante neste modelo, visto que o raio de Bohr efetivo é bem maior, aproximadamente de 10 a 20 vezes maior, por isto neste modelo, os átomos da rede são tratados como se constituíssem um "fundo", sobre o qual introduzimos as impurezas.

O método MT foi estendido por outros pesquisadores. Majlis[61], utilizando técnica de simulação de Monte Carlo, calculou a densidade de estados em diferentes concentrações de uma banda de impurezas, onde o Hamiltoniano do sistema era o mesmo do método MT. Posteriormente, Majlis e Anda[62] verificaram que ao considerar a não-ortogonalidade

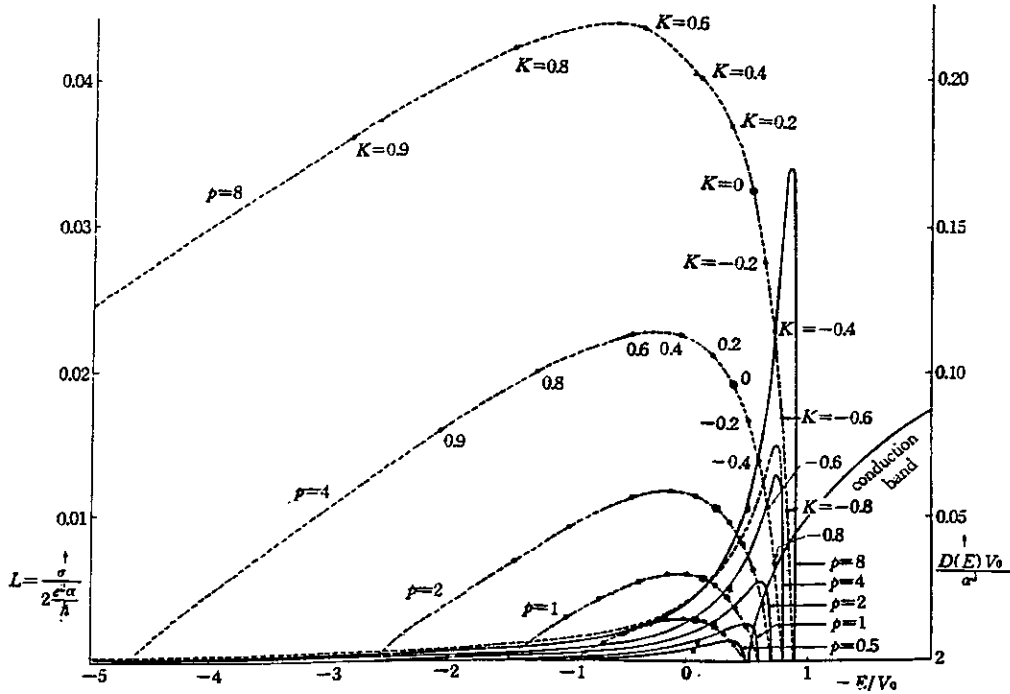


Figura 3.5: Densidade de estados (linha sólida) em função da energia, e a condutividade (linha pontilhada) em função da energia de Fermi.

entre as funções de onda nos diferentes sítios de impurezas, surgiram duas ou mais bandas na densidade de estados como função da energia, para as concentrações adimensionais $p > 2$, como também, um alargamento destas bandas com o aumento da concentração. O "overlap" das funções de onda é o responsável pela presença de uma surpreendente cauda para a região de altas energias.

Por sua vez, Ferreira da Silva, Riklund e Chao[63] verificaram que a cauda longa na densidade de estados, na direção da região de altas energias, não é apenas um efeito da não-ortogonalidade das funções de onda, mas também, da escolha dos elementos de matriz V_{ij} do Hamiltoniano. Eles utilizaram um modelo de "pseudo-cluster", que consiste de um cluster de N impurezas distribuídas aleatoriamente geradas por simulação e circundadas por N_s impurezas, estando cada uma, em regiões de mesma concentração.

Usando um Hamiltoniano efetivo de Hartree, onde os elementos de matriz V_{ij} incluem todas as interações entre os íons e elétrons, eles verificaram o surgimento da cauda longa na densidade de estados de uma banda de impurezas, para a região de altas energias. Eles analisaram os resultados para o modelo de pseudo-cluster, em que $N_s \neq 0$, e para o modelo de cluster, fazendo $N_s = 0$. Os resultados apresentam diferenças substanciais entre os dois modelos, para as concentrações $p = 2$ e $p = 3$, nas quais as condições de contorno se tornam relevantes. Para $p = 0.5$, que corresponde a uma concentração inferior à concentração crítica de Mott ($p_c = 1$), o "overlap" entre os orbitais centrados em diferentes impurezas é pequeno, de forma que a densidade de estados obtida com o cluster e pseudo-cluster quase não diferem. Eles verificaram também, a existência de três tipos de auto-estados da impureza: *átomos de Toyozawa*, *moléculas de impurezas* e *estados estendidos*. Os *átomos de Toyozawa* foram, assim, designados por Mott e correspondem ao estado fortemente localizado em torno de uma impureza e tem um papel dominante nas propriedades magnéticas do sistema de impurezas, tais como, a susceptibilidade e magnetoresistência. Já, as *moléculas de impurezas* correspondem aos estados localizados sobre pares de impurezas. Os *estados estendidos* são os responsáveis pela condutividade da banda de impurezas.

Capítulo 4

INTERAÇÃO DE TROCA INDIRETA EM SEMICONDUCTORES COM BANDA DE IMPUREZAS

4.1 INTRODUÇÃO.

Como vimos, a interação RKKY é uma interação de troca indireta entre spins localizados mediados pelos elétrons de condução. Surgiu, então, a questão: *Que tipo de interação existiria entre spins localizados numa banda de impurezas num semicondutor, se esta fosse mediada pelos elétrons itinerantes desta mesma banda?*

Esta questão surgiu, visto que uma série de resultados experimentais[64, 65, 66] e teóricos[67, 68] comprovam que numa banda de impurezas, na fase metálica, coexistem estados localizados e delocalizados.

Em especial, destacamos o trabalho experimental de Roy e Sarachik[65] de ESR em $Si : P$. Através de ajustes aos resultados experimentais, eles verificaram que à baixas temperaturas a componente paramagnética da susceptibilidade de $Si : P$, na fase metálica,

mantém o comportamento $\sim T^{-\alpha}$ observado na fase isolante, onde $0 < \alpha < 1$ e decresce com o aumento da concentração. Do lado isolante, este comportamento da susceptibilidade está associado com uma distribuição aleatória de spins localizados, que interagem antiferromagneticamente via uma interação de troca direta de Heisenberg, de curto alcance. A explicação deste comportamento, na fase metálica, deve-se à existência de momentos localizados (sítios individualmente ocupados ou "clusters" com um número ímpar de elétrons), distribuídos aleatoriamente, que interagem entre si. Esta distribuição aleatória leva a uma distribuição de energias de troca larga, causando a susceptibilidade variar com $T^{-\alpha}$.

Teoricamente, o problema de localização do elétron, em sistemas bidimensionais estruturalmente desordenados, foi investigado por Kikuchi[67] através de estudos numéricos. Com base no Hamiltoniano "tight-binding" do método de Matsubara e Toyozawa[60], onde a energia de transferência V_{mn} entre os sítios m e n é escrita em termos do raio de Bohr efetivo a^* , utilizado por Kikuchi como parâmetro de análise da densidade de estados e do grau de localização. A grande dispersão do grau de localização indica que, à baixa concentração e em concentrações intermediárias, coexistem estados localizados e delocalizados em sistemas desordenados.

Com estas considerações, propomos um modelo no qual spins localizados, na região de uma banda de impurezas, interagem indiretamente via os elétrons itinerantes desta banda. Supomos, então, a presença de um único tipo de impureza, em particular, impurezas doadoras, a uma concentração tal, superior à concentração crítica n_c de Mott, de forma a termos uma banda de estados larga no gap. As impurezas são distribuídas aleatoriamente no semicondutor, produzindo assim uma desordem local, e a interação entre as partículas é descrita na aproximação "tight-binding", com um elétron por sítio. Inicialmente, a desordem foi tratada pelo método gráfico de Matsubara e Toyozawa, já discutido no capítulo anterior. Apresentamos, na seção 4.2, todo o desenvolvimento com base no método MT. Na seção 4.3, os resultados são apresentados e discutidos. Na seção 4.4, utilizamos a técnica de simulação de Monte Carlo e resolvemos o Hamiltoniano de forma

exata, apresentando a seguir, na seção 4.5, os resultados. A confrontação destes últimos resultados com os obtidos no método MT podem ser vistos na seção 4.6.

4.2 INTERAÇÃO ENTRE SPINS LOCALIZADOS NO MODELO MT.

Como no método MT, nós supomos que os estados da banda de impurezas são estados do tipo $1s$, do átomo de hidrogênio, com um raio de Bohr efetivo igual a a^* .

Na aproximação "tight-binding", o Hamiltoniano que descreve as interações das partículas de uma banda de impurezas, tem a forma:

$$H = \sum_m \sum_{n \neq m} \sum_{\sigma} V_{mn} a_{m\sigma}^{\dagger} a_{n\sigma} \quad (4.1)$$

onde $a_{n\sigma}^{\dagger}$ e $a_{n\sigma}$ são respectivamente os operadores de criação e aniquilação de um elétron com spin σ no sítio n . Adotaremos a notação $+$ ou $-$ para designar os spins $+1/2$ ou $-1/2$. V_{mn} é a integral de transferência de um sítio m a um sítio n , como definida pela eq.(3.13) do método MT.

O Hamiltoniano pode ser diagonalizado por uma transformação ortogonal,

$$a_{m\sigma} = \sum_{\mu} c_{m\mu}^{\sigma} A_{\mu\sigma} \quad (4.2)$$

onde $A_{\mu\sigma}$ é o operador de aniquilação para o μ -ésimo auto-estado de um elétron com spin σ na presença de todas as outras impurezas, numa determinada configuração.

Vamos nos fixar em dois spins localizados no sistema, que tanto podem ser oriundos de impurezas magnéticas ou não, a origem não entra em questão aqui, porém um está na posição \vec{R}_m e outro em \vec{R}_n , de forma que a integral de transferência, como definida pela eq.(3.13) depende da distância entre eles.

Suporemos que o spin localizado $S(\vec{R})$ interage localmente com o spin do elétron itinerante (elétron de condução da impureza), via uma interação de troca de Friedel, tal

como,

$$V_{exch} = -J_0 \vec{\sigma}(\vec{r}) \cdot \vec{S}(\vec{R}) \delta(\vec{r} - \vec{R})$$

Esta interação modifica a densidade de spin, cujos operadores na aproximação "tight-binding" são:

$$\sigma^\pm(\vec{R}_m) = a_{m\pm}^\dagger a_{m\mp} \quad (4.3)$$

os quais podem ser expressos em termos dos auto-estados da banda:

$$\sigma^+(\vec{R}_n, \tau) = \sum_{\mu, \nu} \Omega_{\nu, \mu}^n A_{\nu+}^\dagger(\tau) A_{\mu-}(\tau) \quad (4.4)$$

$$\sigma^-(\vec{R}_n, \tau) = \sum_{\mu, \nu} \Omega_{\mu, \nu}^n A_{\mu-}^\dagger(\tau) A_{\nu+}(\tau) \quad (4.5)$$

$$\text{onde } \Omega_{\mu\nu}^n = c_{n\mu}^* c_{n\nu}$$

Como consequência, os elétrons na vizinhança dos spins localizados se polarizam e esta polarização é representada pela susceptibilidade magnética do sistema χ_{ij} .

O tensor susceptibilidade magnética[69] é expresso em termos dos operadores de densidade de spin como:

$$\chi_{ij}(\vec{R}_n, \tau; \vec{R}_m, \tau') = -i\theta(\tau) \langle [\sigma_i(\vec{R}_n, \tau), \sigma_j(\vec{R}_m, \tau')] \rangle \quad (4.6)$$

onde os índices i, j designam as coordenadas cartesianas.

E a susceptibilidade magnética transversal χ^{-+} é então definida como:

$$\chi^{-+}(\vec{R}_n, \tau; \vec{R}_m, 0) = -i\theta(\tau) \langle [\sigma^-(\vec{R}_n, \tau), \sigma^+(\vec{R}_m, 0)] \rangle \quad (4.7)$$

onde $\theta(\tau)$ é a função degrau de Heaviside.

Substituindo as eqs.(4.4) e (4.5) em (4.7) e, obedecendo as regras de comutação dos férmions[70], resulta que:

$$\chi_{nm}^{-+}(\tau) = -i\theta(\tau) \sum_{\mu, \nu} \Omega_{\mu\nu}^n \Omega_{\nu\mu}^m (f_\mu(1 - f_\nu) - f_\nu(1 - f_\mu)) e^{i\frac{\tau}{\hbar}(E_\mu - E_\nu)} \quad (4.8)$$

onde

$$f_{\mu} = \frac{1}{e^{\beta(E_{\mu} - E_F)} + 1} \quad (4.9)$$

é a função distribuição de Fermi.

Integrando a eq.(4.8) com respeito a τ , para obter a transformada de Fourier para $\omega = 0$ (limite estático), e introduzindo uma dupla integral sobre a energia, temos,

$$\chi_{nm}^{-+}(0) = \sum_{\mu, \nu} \int dE \int dE' \frac{f(E) - f(E')}{E - E' + i\varepsilon} \delta(E - E_{\mu}) \delta(E' - E_{\nu}) \Omega_{\mu\nu}^n \Omega_{\nu\mu}^m \quad (4.10)$$

a qual pode ser reescrita em termos dos elementos de matriz da função de Green, G_{nm} e G_{mn} , como:

$$\chi_{nm}^{-+}(0) = \int dE \int dE' \frac{f(E) - f(E')}{E - E' + i\varepsilon} G_{nm}(E) G_{mn}(E') \quad (4.11)$$

e integrando sobre a energia, temos:

$$\chi_{nm}^{-+}(0) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dE f(E) \text{Im}[G_{mn}^{+}(E) G_{nm}^{+}(E)] \quad (4.12)$$

Como vimos no capítulo anterior, Matsubara e Toyozawa ao tratarem a desordem no semiconductor, através de método gráfico, escreveram os elementos de matriz da função de Green, diagonal (G_{nn}^{\pm}) e não-diagonal (G_{nm}^{\pm}), em termos das quantidades adimensionais ξ^{\pm} e ζ^{\pm} , respectivamente, definidas como:

$$\xi^{\pm}(E) = E \overline{G_{nn}^{\pm}(E)} \quad (4.13)$$

$$\zeta^{\pm}(\vec{R}_{nm}) = E \overline{G_{nm}^{\pm}(E)} \quad (4.14)$$

onde é tomada a média configuracional sobre todas as configurações possíveis do conjunto de N impurezas para uma concentração $n = N/V$ fixa.

Lembrando que a energia adimensional w é definida como,

$$w_{\pm} = \frac{E \pm i\varepsilon}{V_0} = \frac{z}{V_0} \quad (4.15)$$

e fazendo a aproximação,

$$\overline{G_{mn}^+(E) G_{nm}^+(E)} \approx \overline{G_{mn}^+(E)} \overline{G_{nm}^+(E)} \quad (4.16)$$

obtemos que a susceptibilidade transversal no método MT é escrita como,

$$\overline{\chi^{-+}(\omega; nm)}|_{\omega=0} = -\frac{1}{\pi V_0} \int_{-\infty}^{w_F} \frac{\text{Im}[(\zeta^+(R_{nm}))^2]}{w^2} dw \quad (4.17)$$

onde ζ^\pm depende da distância entre os spins localizados e é obtida autoconsistentemente ao resolver as Eqs.(3.21) e (3.22).

4.3 RESULTADOS

Os resultados, a serem apresentados, são todos genéricos, escritos em termos de parâmetros adimensionais, mas como aplicação citamos o $Si : P$. O cálculo da susceptibilidade magnética transversal foi feito para diferentes concentrações adimensionais p , com $p = 32\pi n(a^*)^3$ definida no método MT. Abaixo, apresentamos uma tabela que associa p a n , para o $Si : P$, em que $a^* = 17\text{\AA}$ [64].

p	$n(cm^{-3})$	p	$n(cm^{-3})$
1	2.02×10^{18}	6	1.21×10^{19}
2	4.05×10^{18}	7	1.42×10^{19}
3	6.07×10^{18}	8	1.62×10^{19}
4	8.10×10^{18}	9	1.82×10^{19}
5	1.01×10^{19}	10	2.02×10^{19}

A transição de Mott no $Si : P$ ocorre a $n_c = 3.5 \times 10^{18} cm^{-3}$ que corresponde a $p_c = 1.7$ e o semiconductor se degenera a uma concentração $n_{CB} \simeq 2 \times 10^{19} cm^{-3}$ ou seja, a $p \simeq 10$ [64].

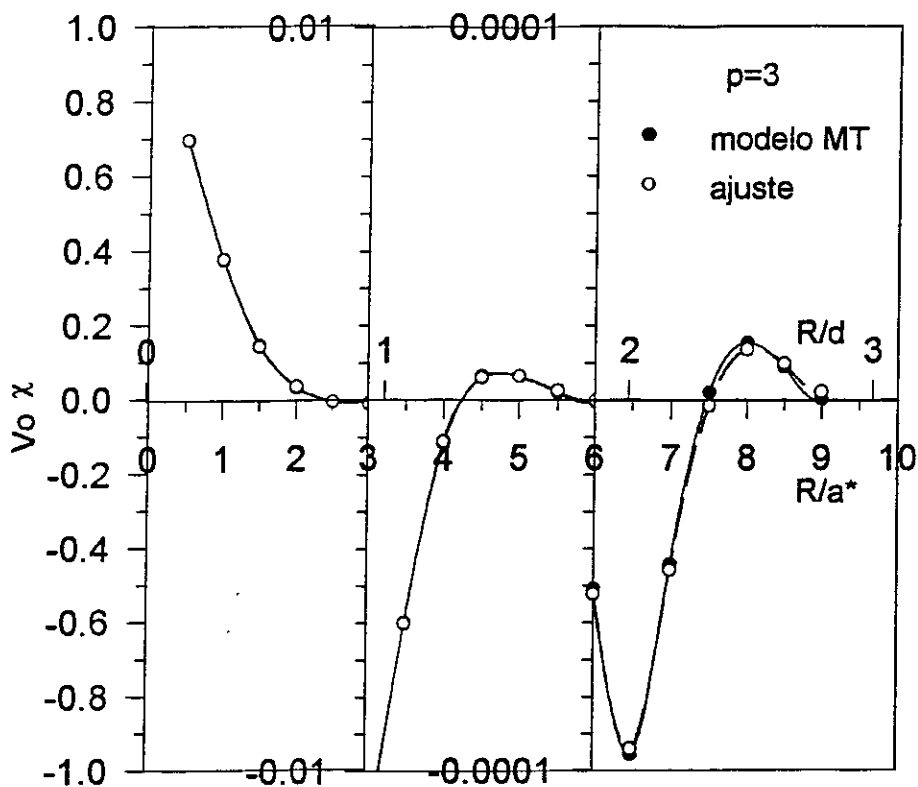


Figura 4.1: Susceptibilidade magnética adimensional ($V_0\chi$) em função da distância entre spins localizados $r = R/a^*$ na escala inferior, e $r = R/d$ na escala superior, para $p = 3$.

As Figs.4.1 e 4.2 mostram o comportamento da susceptibilidade adimensional ($V_0\chi$) em função da distância adimensional r entre spins localizados escrita, na escala superior, em unidades da distância média entre impurezas d , definida como $d = n^{-1/3}$ e, na escala inferior, em unidades do raio de Bohr efetivo a^* . Para melhor visualização as escalas verticais foram ampliadas, mostrando claramente o comportamento oscilatório da interação e o amortecimento com a distância entre spins localizados.

As curvas, quando ajustadas pelo método dos quadrados mínimos, indicam que,

$$\chi = \alpha \frac{e^{-r/\tilde{l}}}{r^3} \cos(ar) \quad (4.18)$$

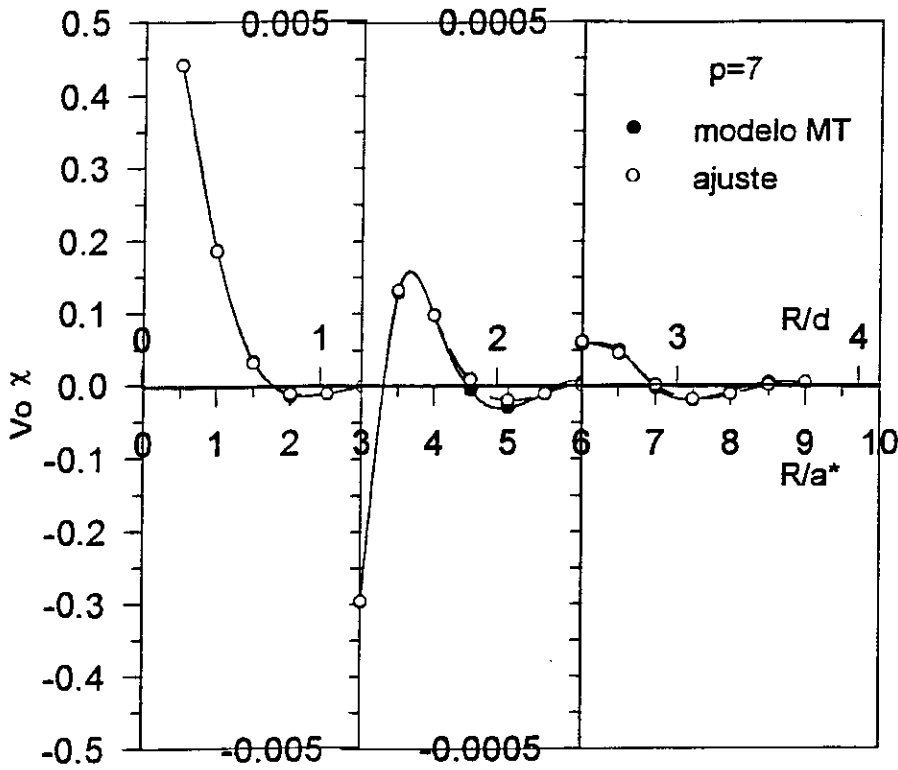


Figura 4.2: Susceptibilidade magnética adimensional ($V_0\chi$) em função da distância entre spins localizados r para $p = 7$, na aproximação de MT

onde a , \tilde{l} e α dependem da concentração de impurezas. A dependência de a obedece à relação $a = Cp^{1/3}$. Estes resultados foram publicados na Ref.[71].

Neste ajuste foram graficados os pontos de máximo e mínimo da susceptibilidade, de forma que a defasagem, geralmente presente em sistemas dopados, nos passou despercebida.

Ao ajustar os resultados com o programa PLOT50, verificamos que a função de ajuste, resulta em,

$$\frac{b \sin(ar + \phi) - c ar \cos(ar + \phi)}{(ar)^4} e^{-r/\tilde{l}}$$

onde os parâmetros a , b , c , \tilde{l} e ϕ são ajustáveis a cada concentração e região em estudo. Estas funções de ajuste (representada por círculos brancos) estão graficadas na Fig.4.1 e 4.2, juntamente com os resultados obtidos neste modelo (círculos pretos).

Os resultados mostram que a interação de troca indireta entre os spins, numa banda de impurezas, possui um comportamento ferromagnético à curtas distâncias, como na interação RKKY.

O parâmetro a está relacionado com o comprimento de onda (λ), por $\lambda = 2\pi/a$ e com a concentração de impurezas pela relação, $a = Cp^{1/3}$, mostrando assim, que no regime de altas concentrações, em que a distância média entre impurezas é pequena, uma oscilação de maior frequência, como pode ser visto na Fig.4.2.

Os parâmetros b e c observados na região intermediária, retratam a intensidade da susceptibilidade e eles são da mesma ordem, neste método MT. Por exemplo, para $p = 7$ temos que $b = 11.30$ e $c = 10.95$.

Na região em que $r \geq 6$, para concentrações altas $p \geq 7$, a susceptibilidade tem a mesma forma assintótica à grandes distâncias, como na interação RKKY amortecida, onde a amplitude é dada pelo parâmetro c , ou seja,

$$\frac{c \cos(ar + \phi)}{(ar)^3} e^{-r/l}$$

Embora a região observada não corresponda fisicamente a uma situação de *tão grandes distâncias*, a forma da susceptibilidade obtida deve-se, basicamente, à aproximação de meio efetivo proposto no método MT. Ao tratar o meio como um *gel*, a perturbação local devida ao spin localizado é atenuada pelo meio, ou seja, neste modelo o meio efetivo funciona como se fosse uma *blindagem* à interação indireta entre os spins localizados, mostrando assim que $r \simeq 6$ é o limiar de efeitos locais. À distâncias maiores, a influência do meio é dominante.

Os efeitos de amortecimento e defasagem estão presentes em todas as regiões.

Em 1962, de Gennes[45] observou o efeito das impurezas na interação de troca indireta em metais. Segundo ele, a presença de impurezas não implica apenas na atenuação da susceptibilidade pelo fator exponencial $e^{-r/l}$, onde l é o livre caminho médio, mas também, na defasagem da oscilação.

Por sua vez, Bulaevskii e Panyukov[46] verificaram que em metais com impurezas a interação RKKY para uma única configuração é do tipo:

$$\frac{1}{(r)^3} \cos(2k_F r + \phi) \quad (4.19)$$

onde a fase ϕ depende de r e da configuração de impurezas.

Segundo eles, o fator exponencial $e^{-r/l}$ aparece apenas ao tomar a média sobre diversas configurações.

No nosso caso, a susceptibilidade magnética obtida é resultante de uma média configuracional.

Em seu artigo, de Gennes[45] observa que a aproximação por nós utilizada: $\overline{G_{nm} \cdot G_{mn}} \simeq \overline{G_{nm}} \cdot \overline{G_{mn}}$, implica obrigatoriamente no fator exponencial, $e^{-r/l}$ na susceptibilidade magnética. Por sua vez, o método MT que trata o meio, como sendo um meio efetivo, gerado por grafos limitados, talvez introduza um fator exponencial. Para $p = 7$, observamos que o parâmetro $\tilde{l} \simeq 2.0$, ou seja, menor que a distância média entre impurezas ($d \simeq 2.43$), nesta concentração. Concluímos que \tilde{l} traz em si tanto o fato de termos utilizado a aproximação no cálculo da média configuracional sobre o produto das funções de Green, como possivelmente, de ter aplicado a aproximação de Matsubara e Toyozawa, que é um método aproximativo de se tratar a desordem, pois embora o livre caminho médio de um semicondutor seja finito, ele é bem maior do que a região por nós observada e, por conseguinte, maior que o valor obtido para \tilde{l} .

O efeito das impurezas, na defasagem da oscilação, fica evidente ao graficarmos o nosso resultado (linha sólida) com o termo RKKY (linha pontilhada) expresso por $[\text{sen}(\tilde{a}r) - \tilde{a}r \cos(\tilde{a}r)] / (ar)^4$, para as concentrações $p = 3$ (Fig.4.3) e $p = 7$ (Fig.4.4). Podemos ver então que, à baixas concentrações, este efeito fica difícil de ser visualizado, devido ao comportamento suave das curvas. No entanto, à altas concentrações, ele torna evidente, embora apresente-se pequeno devido a delocalização das funções de onda que atenua o efeito de espalhamento.

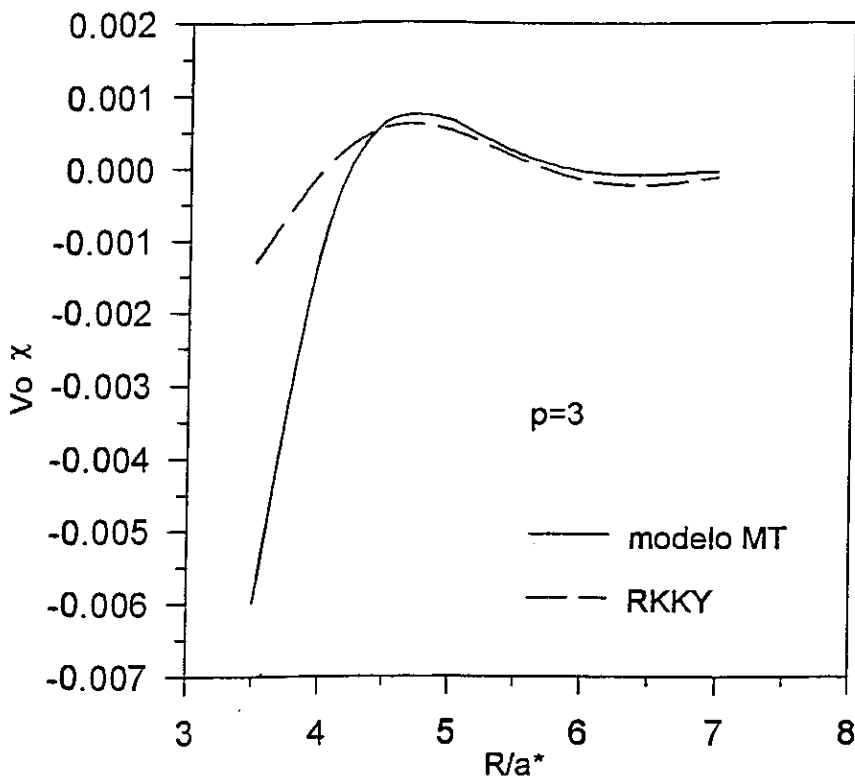


Figura 4.3: comparação entre a susceptibilidade magnética obtida no método MT (linha sólida) e o termo RKKY $[\text{sen}(\tilde{a}r) - \tilde{a}r \cos(\tilde{a}r)]/(ar)^4$ (linha pontilhada), onde $\tilde{a} = (3\pi p/4)^{1/3}$, para $p = 3$, onde $\tilde{a} = (3\pi p/4)^{1/3} \simeq 2k_F a^{ast}$.

4.4 SIMULAÇÃO.

Uma forma de tratar a desordem numa banda de impureza é através de simulação de Monte Carlo, onde as posições das partículas são geradas por sub-rotinas padrões que geram números aleatórios distribuídos uniformemente num intervalo de 0 a 1. Cada número aleatório é, então, associado a uma das componentes da posição da impureza, tendo como origem o centro do cubo de lado L . Assim sendo, todas as partículas estão contidas dentro deste cubo, cujo lado depende da concentração em estudo, pois mantemos fixo o número total N de partículas. Fixamos, então, duas partículas ao longo da diagonal do cubo e as restantes $N-2$ são geradas por simulação, obedecendo a condição de distância mínima entre elas ($\simeq 1.8a^*$), pois são tratadas como tendo caroços duros[73] e, desta forma, obtem-se então uma configuração. Para a mesma distância entre as partículas fixas,

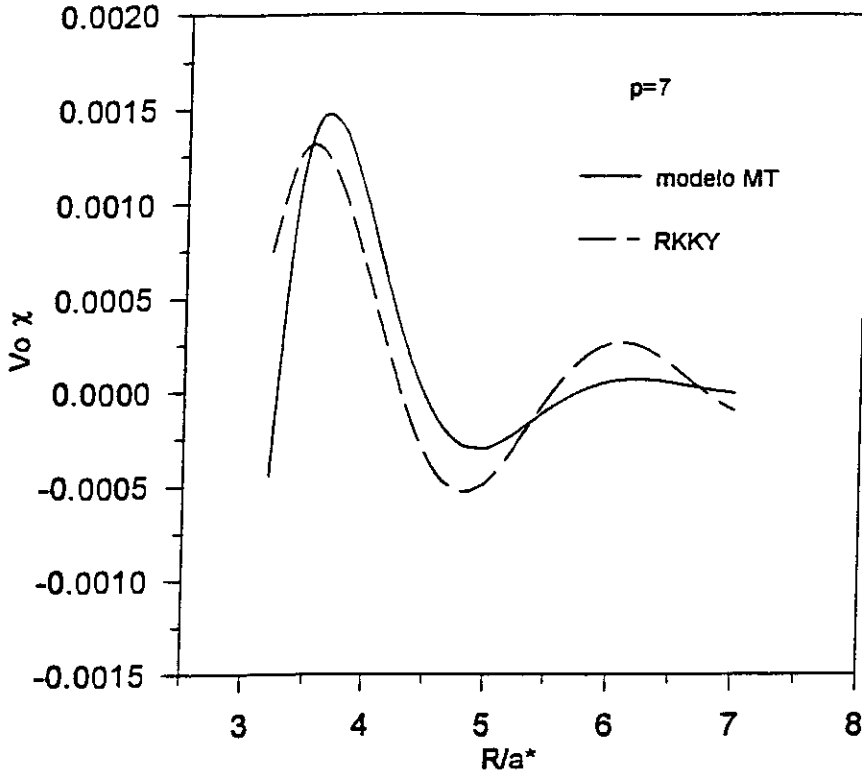


Figura 4.4: Susceptibilidade magnética obtida no método MT (linha sólida) comparada ao termo RKKY (linha pontilhada), para $p = 7$.

diferentes N_{conf} configurações são geradas. Porém, para cada configuração e distância entre os spins localizados, calcula-se a susceptibilidade magnética, obtendo, no final, a susceptibilidade magnética média para cada distância.

O Hamiltoniano *tight-binding* da Eq.(4.1) é diagonalizado de forma exata, através de métodos numéricos, e na matriz de transferência V_{mn} está contida apenas a interação do elétron com todos os pares de íons, sem considerar a interação entre elétrons.

Uma outra forma de expressar a susceptibilidade magnética consiste em partir da Eq.(4.8) e integrá-la com respeito a τ , obtendo a expressão,

$$\chi_{nm}^{-+}(0) = \sum_{\nu} c_{n\nu} c_{m\nu}^* \sum_{\mu} c_{m\mu} c_{n\mu}^* f(E_{\mu}) \frac{2\Delta_{\mu\nu}}{\Delta_{\mu\nu}^2 + \epsilon^2} \quad (4.20)$$

onde $\Delta_{\mu\nu} = (E_{\mu} - E_{\nu})$, é a energia de uma excitação de um par elétron-buraco. Consideramos $\epsilon = 0.01eV$.

4.5 RESULTADOS.

Devido ao interesse em estudar a interação à grandes distâncias, foi necessário trabalhar com um sistema de muitas partículas ($N = 1000$) e, para que estes fossem estáveis, calculamos a susceptibilidade magnética transversal estática, à $T = 0K$, para cada distância fixa (r) entre spins localizados, como resultante de uma média configuracional de 200 ou 300 configurações, dependendo da concentração em estudo. A baixas concentrações devido haver maior probabilidade de existirem partículas isoladas, como também, a grandes distâncias r entre spins fixos, por poder haver situações de poucas partículas entre elas, a flutuação dos resultados é maior e, por isto, se faz necessário calcular a susceptibilidade magnética com um número maior de configurações.

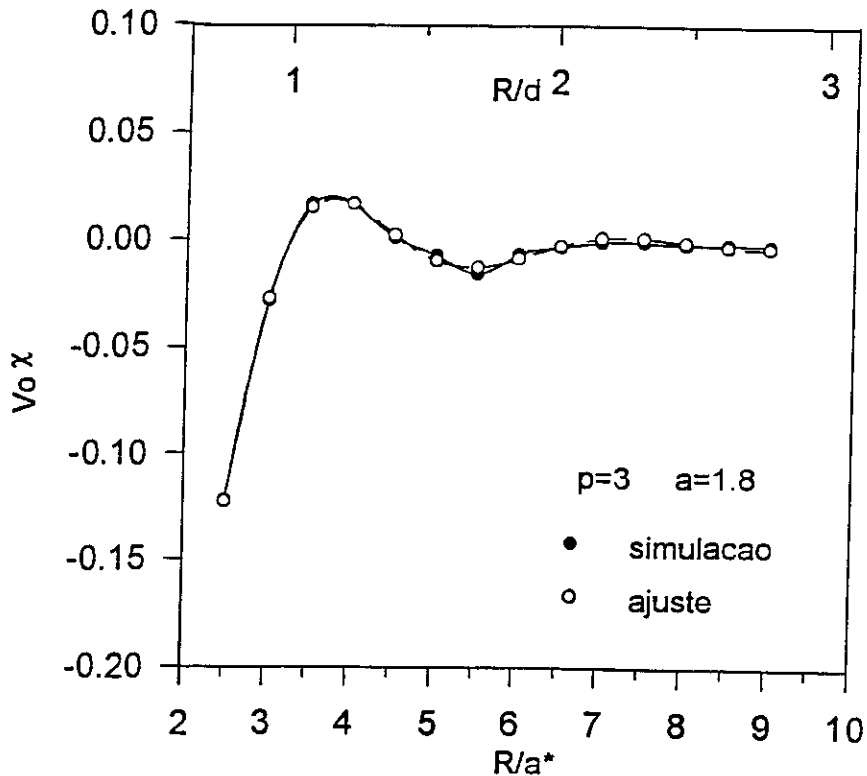


Figura 4.5: Susceptibilidade magnética ($V_0\chi$) em função de r obtida com simulação para $p = 3$.

Os resultados da susceptibilidade magnética em termos de V_0 , para $p = 3$ e $p = 7$, podem ser vistos nas Figs.4.5 e 4.6, respectivamente, onde os círculos pretos correspondem

aos resultados obtidos com simulação de Monte Carlo, e os círculos brancos, a função de ajuste correspondente. Como é de se esperar, a susceptibilidade magnética apresenta um comportamento oscilatório que decai com a distância adimensional r .

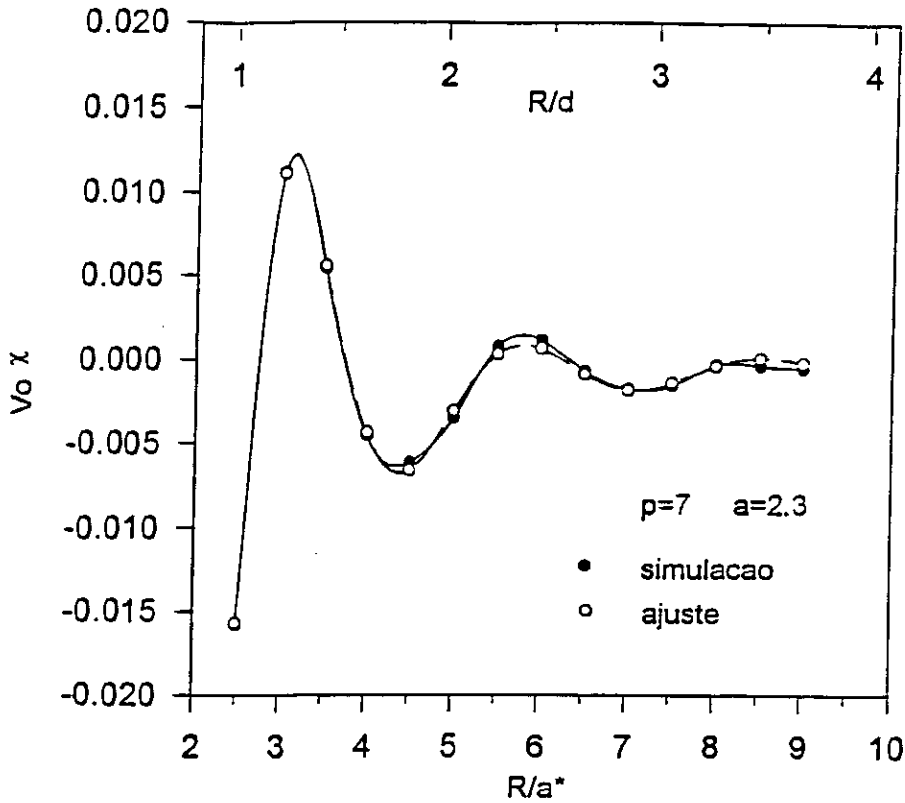


Figura 4.6: Susceptibilidade magnética ($V_0\chi$) em função de r , para $p = 7$.

Ao ajustar os resultados com o programa PLOT50, obtivemos a função de ajuste $f(r)$, como:

$$f(r) = \frac{b \sin(ar + \phi) - ar c \cos(ar + \phi)}{(ar)^4} - \frac{\tilde{d}}{r^2} \quad (4.21)$$

onde os parâmetros a, b, c, \tilde{d} e ϕ são ajustáveis a cada concentração.

O parâmetro a está relacionado com a concentração adimensional p , pela relação: $a = \alpha p^{1/3}$ e, num sistema ordenado, o vetor de onda no nível de Fermi k_F é proporcional, também, a $p^{1/3}$. Comparativamente, os nossos resultados mostram que $a \simeq 1.8k_F$, e na interação RKKY $a = 2k_F$. A forte tendência ao antiferromagnetismo nos nossos

resultados, principalmente a grandes distâncias em que apresenta-se como uma cauda, é revelada pelo termo $-\tilde{d}/r^2$ e é este o responsável pelo desvio, embora pequeno, do parâmetro a .

No nosso modelo, devido ao fato de não termos considerado a interação inter-eletrônica, o que resultaria num termo de repulsão de Hubbard no Hamiltoniano, as partículas que estão distribuídas aleatoriamente no sistema e as quais ocupam os $N/2$ estados abaixo do nível de Fermi, geram estados duplamente ocupados, embora esta ocupação não viole o princípio de Pauli, que foi garantido ao utilizar a regra de distribuição de férmions. Esta dupla ocupação favorece o antiferromagnetismo, e este torna-se mais pronunciado à baixas concentrações, região em que a correção de Hubbard (embora constante) seria mais importante, devido a função de onda ser bem localizada. Provavelmente, se tivéssemos considerado a repulsão coulombiana entre os elétrons, o termo $-\tilde{d}/r^2$ não existiria. Uma outra hipótese, para a sua existência, pode ser devido aos estados de superfície, visto que as impurezas que estão próximas à superfície do cubo interagem com um número menor de impurezas, na sua vizinhança, contribuindo assim, parcialmente, à susceptibilidade magnética transversal.

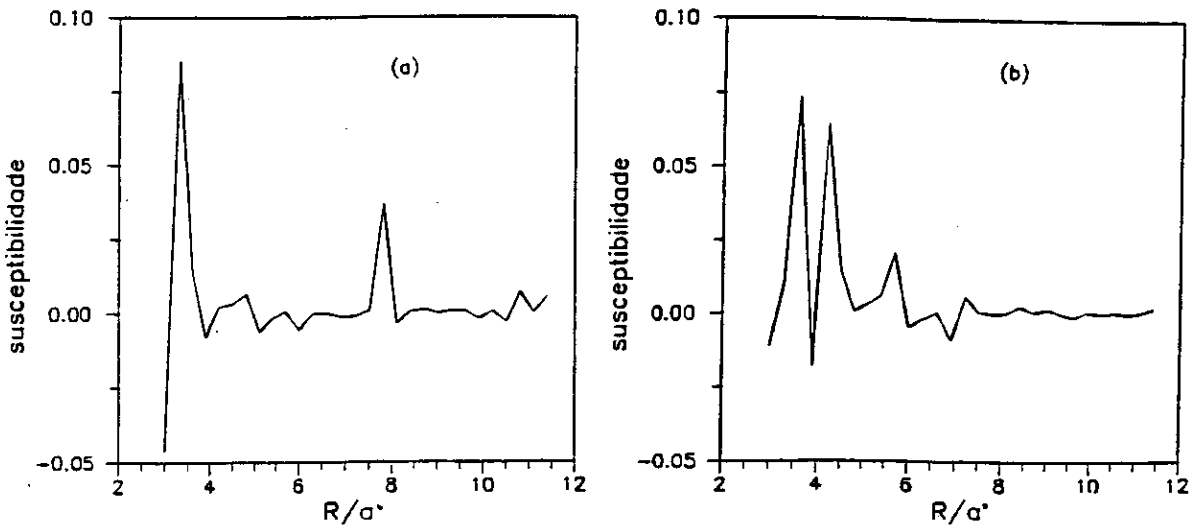


Figura 4.7: Susceptibilidade obtida para uma única configuração: (a) configuração N^{01} ; (b) configuração N^{030} . Ambas obtidas para $p = 5$.

O parâmetro b é aproximadamente 7 vezes superior ao parâmetro c , mostrando assim que o termo de curto alcance $b \sin(ar + \phi)/(ar)^4$ é o dominante. Isto deve-se a desordem, onde o efeito de espalhamento enfraquece a interação.

O parâmetro c só é positivo para $p \simeq 11$, abaixo destas concentrações é sempre negativo, resultando num acréscimo de $\pi/2$ à fase ϕ .

Como mencionamos anteriormente, a susceptibilidade magnética observada é proveniente de uma média configuracional. Para uma única configuração observamos apenas um comportamento oscilatório não muito bem definido. A Fig.4.7 mostra o comportamento da susceptibilidade ($V_0\chi$), para a concentração $p = 5$, obtida em duas diferentes configurações.

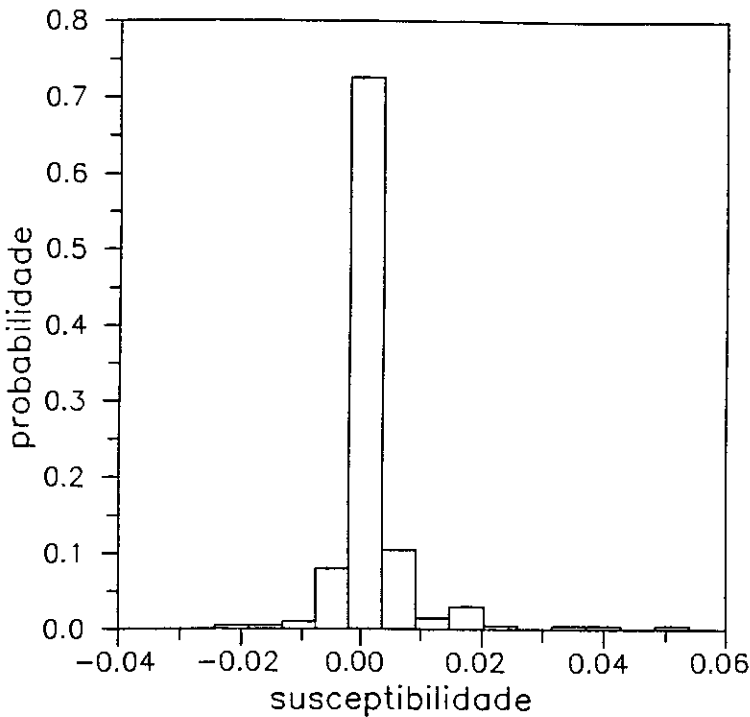


Figura 4.8: Histograma da susceptibilidade magnética para $p = 5$ e $r = 7.5$.

Na Fig.4.8 apresentamos um histograma da susceptibilidade magnética obtida para a concentração $p = 5$, à distância fixa entre spins localizados $r = 7.5$. A flutuação deste conjunto de 200 configurações é bem representada pelo desvio-padrão médio, cujo valor

é $\simeq 0.0005$, enquanto que a susceptibilidade para esta distância r é de $\simeq 0.002$. Sem dúvida, um número maior de configurações diminuiria a flutuação.

Embora no sistema em estudo o livre caminho médio seja finito, não observamos o fator de decaimento exponencial, pois este é muito superior a região por nós observada.

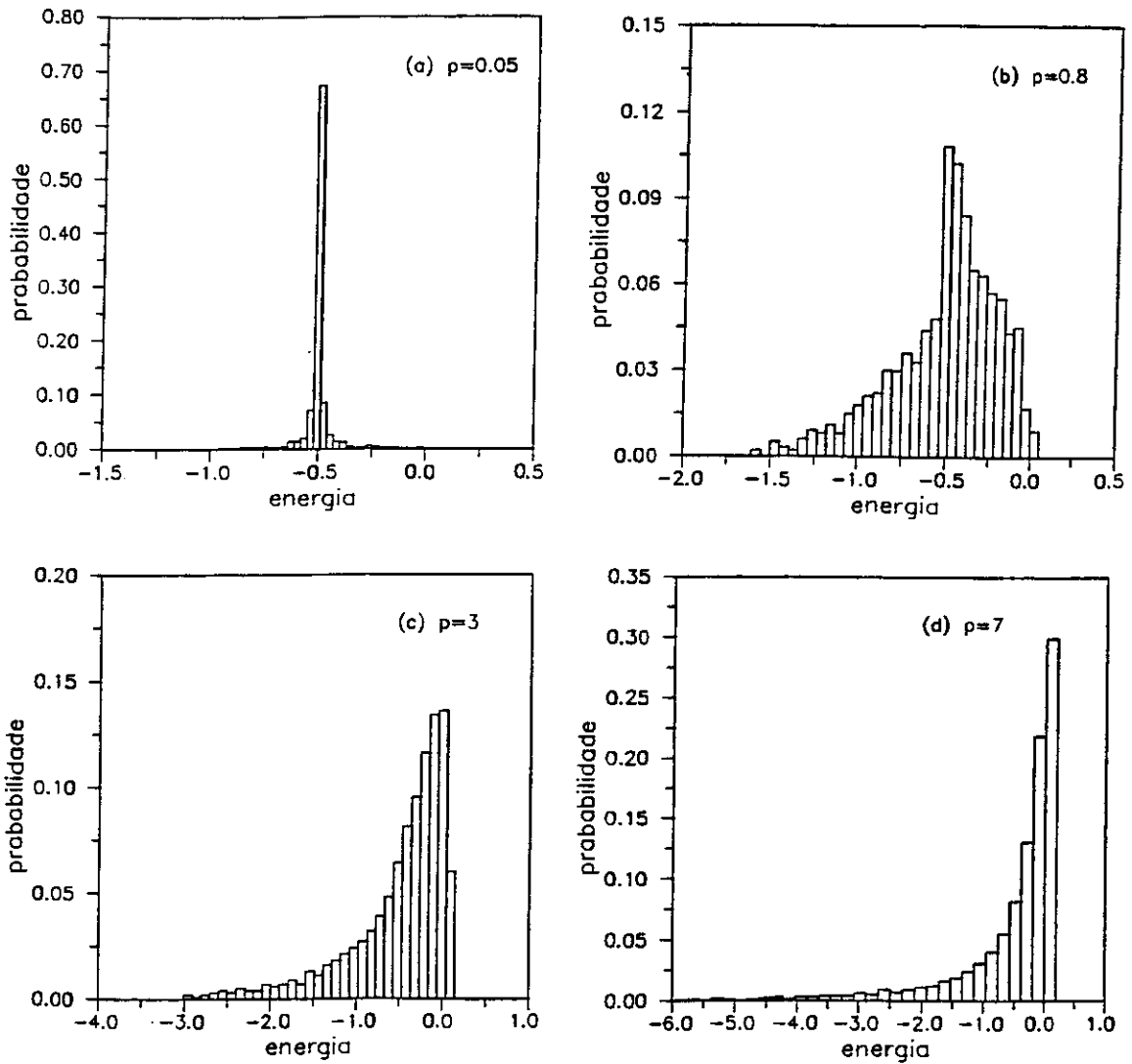


Figura 4.9: Histogramas da densidade de estados, apresentando a sua evolução em função da concentração adimensional p .

A evolução da densidade de estados das impurezas presentes no semiconductor, em função da concentração, pode ser observada pelos histogramas que compõem a Fig.4.9.

Observamos que no limite em que p tende a zero, item (a), a densidade de estados é descrita por uma função- δ centrada em $V_0/2 = -0.5$ que corresponde a energia de ligação de uma impureza. Com o aumento na concentração, a delta alarga-se, dando surgimento a uma banda larga na região proibida (item (b)). Para concentrações ainda maiores, itens (c) e (d), a densidade de estados apresenta-se com uma longa cauda direcionada para a região de baixas energias e o deslocamento do nível de Fermi para a região de altas energias, torna esta região a mais proeminente. Todos os histogramas foram obtidos para a mesma configuração, outras distintas configurações praticamente não alteram a estrutura observada.

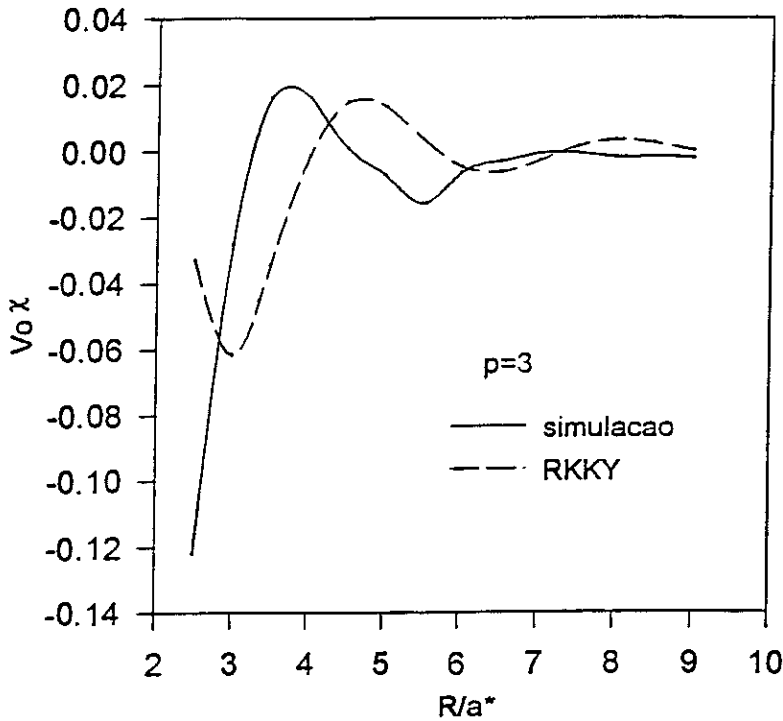


Figura 4.10: Comparação entre os resultados obtidos com simulação e os da interação RKKY para $p = 3$, evidenciando o efeito de defasagem.

Como no método MT, a defasagem dos nossos resultados com relação a interação RKKY se torna cada vez mais evidente à baixas concentrações, onde a localização da função de onda ressalta os demais centros espalhadores. Este efeito pode ser visto na

Fig.4.10 e 4.11, em que a linha sólida corresponde aos nossos resultados e a linha pontilhada à susceptibilidade de Ruderman-Kittel. Observa-se que o comprimento de onda de ambas oscilações é praticamente o mesmo.

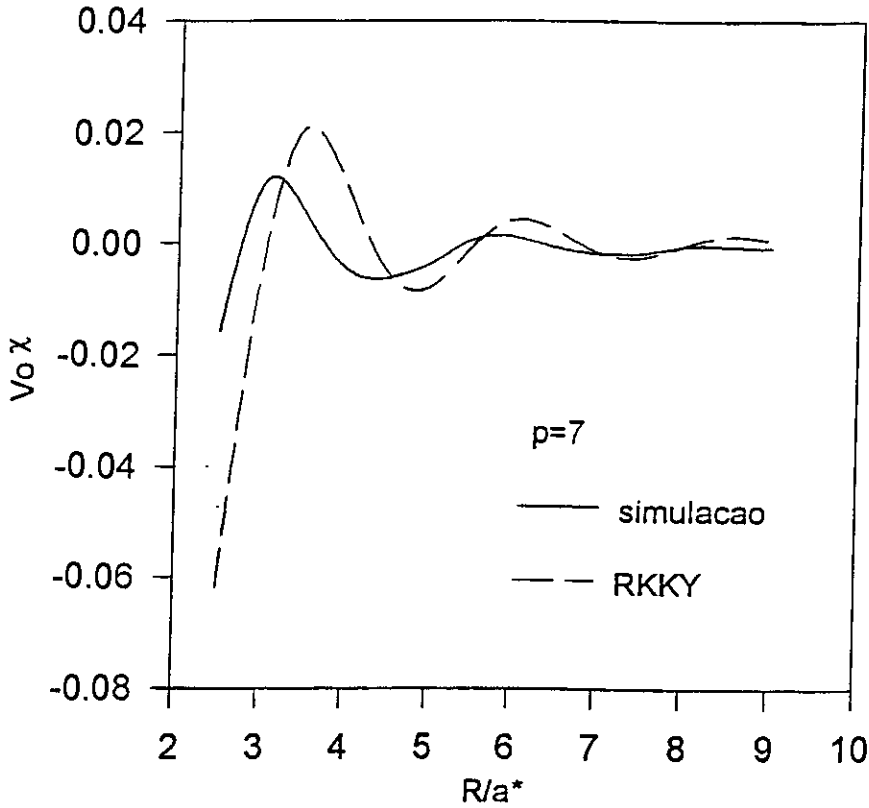


Figura 4.11: Susceptibilidade magnética e o termo RKKY $b[\text{sen}(\tilde{a}r) - \tilde{a}\text{rcos}(\tilde{a}r)]/(ar)^4$ para $p = 7$.

4.6 COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS E CONCLUSÃO.

Comparando os resultados obtidos no método MT com os de simulação, verificamos que a interação de troca indireta entre spins localizados numa banda de impurezas apresenta-se com um comportamento oscilatório que decai com a distância r^4 , como na RKKY.

No entanto, apenas no método MT, a interação apresenta-se amortecida e isto deve-se possivelmente ao fato de termos considerado a aproximação $\overline{G_{nm} \cdot G_{mn}} \simeq \overline{G_{nm}} \cdot \overline{G_{mn}}$, a

qual, segundo de Gennes, obrigatoriamente inclui o fator exponencial na susceptibilidade magnética, como talvez, ao próprio método de Matsubara e Toyozawa.

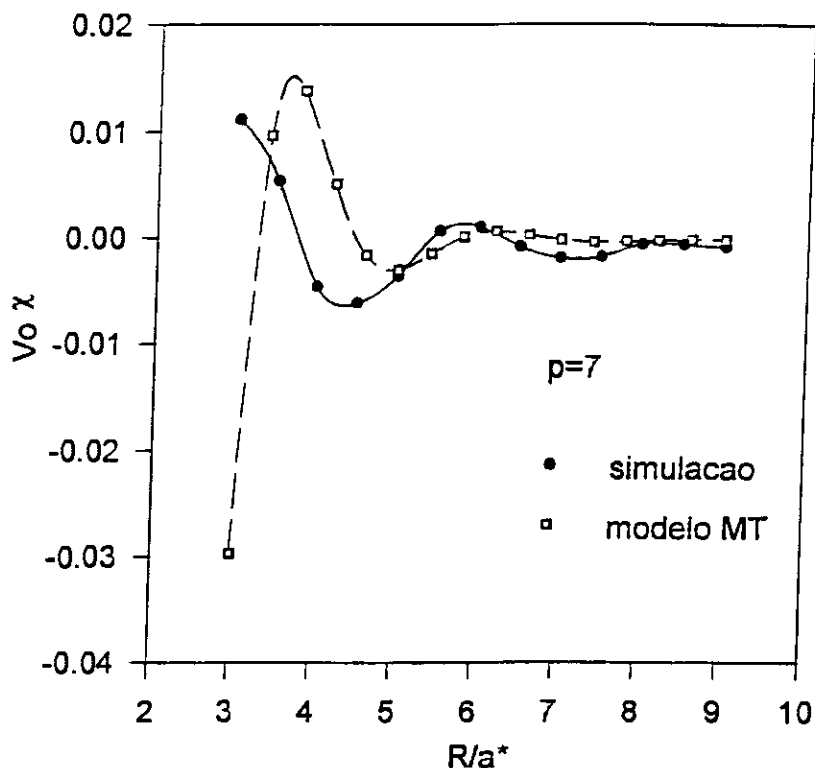


Figura 4.12: Confronto entre os dois métodos (MT e simulação) para $p = 7$. Os resultados do método MT foram multiplicados por 10.

Em ambos métodos, o efeito de defasagem na susceptibilidade magnética, típico de sistemas dopados é observado. No entanto, ele é mais fraco no método MT, no qual o meio efetivo atenua os efeitos locais. Os resultados obtidos com simulação revelam que em toda a região estudada, a interação é predominantemente de curto alcance e sua amplitude é 10 vezes superior a obtida no método MT. Todos estes efeitos podem ser visualizados na Fig.4.12.

Com base nos resultados apresentados, podemos afirmar que, numa banda de impurezas, a interação indireta entre spins localizados, onde os mediadores são os próprios elétrons da banda de impurezas, é uma interação do tipo RKKY, e que as considerações sobre o meio, mesmo num modelo simples de um elétron, descrito na aproximação tight-

binding, são facilmente reveladas. O confronto entre os dois métodos, MT e simulação, mostra a importância em descrever o meio de forma mais realista possível. A meu ver, os resultados obtidos com simulação são os mais fiéis a situação física em questão, embora ele necessite ser aprimorado para que possa reproduzir de forma realista o magnetismo numa banda de impurezas. Deveríamos, basicamente, considerar a interação repulsiva entre elétrons, possivelmente efeito de blindagem eletrônica, nesta situação, seria interessante.

O aprimoramento do método MT implicaria na consideração de um número bem maior de grafos, o que o tornaria inviável. Embora o método MT, tenha sido criado com o intuito de descrever a desordem numa banda de impurezas de um semicondutor, o tratamento de meio efetivo produz efeitos muito mais próximos de um metal do que de um semicondutor. Estas análises, ressaltam a fidelidade dos resultados descritos com simulação.

Infelizmente, não temos nenhum resultado experimental que possa ser confrontado com os nossos, mas propomos aos físicos experimentais a medição da susceptibilidade magnética numa multicamada SEM/FM/SEM/FM/SEM onde a camada ferromagnética (FM) seria extremamente fina. A camada semicondutora (SEM) estaria à baixas temperaturas, de forma que a influência dos elétrons da banda de condução, que não foi considerada, não seja importante.

Em diversas situações físicas, a fim de conhecer o acoplamento indireto entre os íons das camadas ferromagnéticas, deve-se calcular a função de alcance, que é a transformada de Fourier de $F(z)$, que para o gás de elétrons degenerado tem a forma $F(z) = (\text{sen}z - z\text{cos}z)/z^4$. Yafet[74] calculou e analisou a função de alcance, para sistemas unidimensionais e tridimensionais de elétrons livres, numa simples camada ferromagnética. Baltensperger e Helman[75] a obtiveram em um sistema composto de dois ferromagnetos separados por uma camada não-magnética, como um metal ou semicondutor, descrita por um gás de Fermi degenerado. Eles analisaram as situações em que a camada ferromagnética era uma placa fina, como também, de dimensão finita.

Para o sistema proposto acima, a função de alcance seria obtida aplicando as considerações da estrutura física do sistema à função $F(z)$ por nós obtida.

CONCLUSÃO GERAL

Com o objetivo de estudar algumas propriedades eletrônicas e magnéticas, num semicondutor dopado, podemos concluir que o método cluster-rede de Bethe é adequado para descrever as propriedades eletrônicas de defeitos localizados, tais como, impurezas e complexos, fornecendo informações sobre a densidade de estados e a função de onda, no sítio desejado. Em ligas semicondutoras, com duas sub-redes, este método permitiu observar e compreender um efeito interessante: o do alargamento do pico da impureza com a composição da liga.

Ao estudarmos o complexo impureza-impureza, pudemos verificar que no cluster a estatística da liga é *exata*, enquanto que na rede de Bethe ela se apresenta *promediada*. Este fato nos atenta sobre a importância do tamanho do cluster, em cada situação a ser estudada.

No estudo das propriedades magnéticas, sugerimos uma situação física, até então, não observada experimentalmente, ou seja, a interação de troca indireta entre spins localizados numa banda de impurezas via os elétrons das impurezas desta banda. Concluímos que esta interação, num semicondutor, é semelhante à interação RKKY, ocorrendo uma defasagem no argumento dos termos oscilatórios, o que é característico de sistemas desordenados. Os resultados obtidos com o método MT apresentam um caráter mais *metálico* comparado aos de simulação, e isto deve-se ao próprio modelo, que trata o meio como sendo representado por um potencial efetivo.

Esperamos, assim, ter contribuído de forma modesta, porém significativa, à investigação de alguns tópicos sobre impurezas em semicondutores.

Apêndice A

CONFIGURAÇÕES

INEQUIVALENTES

Apresentamos, na Tabela A.1, as 35 configurações possíveis quando a desordem ocupa os 12 sítios segundos vizinhos à impureza. Cada ramo do ânion (C), ou na aplicação feita por nós, ramo do P , foi investigado por inspeção na liga $A_x B_{1-x} C : I$.

No estudo do complexo impureza-impureza, a existência da segunda impureza diminui a simetria da liga e, como consequência, aumenta o número de configurações. As 80 configurações inequivalentes podem ser vistas na Tabela A.2, onde o ramo 1 corresponde ao ramo em que está a outra impureza.

A notação I , II , III e IV correspondem aos 4 tipos de configurações possíveis em cada ramo, aos átomos da segunda camada, ou seja,

I	–	$A A A$
II	–	$A A B$
III	–	$A B B$
IV	–	$B B B$

Tabela A.1: As 35 configurações inequivalentes.

m	C_1	C_2	C_3	C_4	componentes	degenerescência
1	I	I	I	I	(12A)	1
2	II	I	I	I	(11A,1B)	12
3	I	I	I	III	(10A,2B)	12
4	I	I	II	II	(10A,2B)	54
5	I	I	I	IV	(9A,3B)	4
6	I	II	II	II	(9A,3B)	108
7	I	I	III	II	(9A,3B)	108
8	I	I	II	IV	(8A,4B)	36
9	I	I	III	III	(8A,4B)	54
10	II	II	II	II	(8A,4B)	81
11	II	II	III	I	(8A,4B)	324
12	I	I	III	IV	(7A,5B)	36
13	I	II	II	IV	(7A,5B)	108
14	II	II	II	III	(7A,5B)	324
15	III	III	II	I	(7A,5B)	324
16	I	I	IV	IV	(6A,6B)	6
17	I	III	III	III	(6A,6B)	108
18	II	II	II	IV	(6A,6B)	108
19	I	II	III	IV	(6A,6B)	216
20	II	II	III	III	(6A,6B)	486
21	IV	IV	II	I	(5A,7B)	36
22	III	III	IV	I	(5A,7B)	108
23	II	III	III	III	(5A,7B)	324
24	II	II	III	IV	(5A,7B)	324
25	IV	IV	III	I	(4A,8B)	36
26	II	II	IV	IV	(4A,8B)	54
27	III	III	III	III	(4A,8B)	81
28	III	III	II	IV	(4A,8B)	324
29	I	IV	IV	IV	(3A,9B)	4
30	III	III	III	IV	(3A,9B)	108
31	IV	IV	III	II	(3A,9B)	108
32	II	IV	IV	IV	(2A,10B)	12
33	III	III	IV	IV	(2A,10B)	54
34	III	IV	IV	IV	(1A,11B)	12
35	IV	IV	IV	IV	(12B)	1

Tabela A.2: As 80 configurações inequivalentes para o caso do complexo impureza-impureza, estando a impureza central na sub-rede do grupo-III.

m	1	2	3	4	componentes	degenerescência
1	I	I	I	I	(12A)	1
2	II	I	I	I	(11A,1B)	3
3	I	I	II	I	(11A,1B)	9
4	III	I	I	I	(10A,2B)	3
5	I	I	I	III	(10A,2B)	9
6	II	I	I	II	(10A,2B)	27
7	I	II	II	I	(10A,2B)	27
8	IV	I	I	I	(9A,3B)	1
9	I	I	I	IV	(9A,3B)	3
10	I	II	II	II	(9A,3B)	27
11	III	I	I	II	(9A,3B)	27
12	II	I	I	III	(9A,3B)	27
13	I	II	I	III	(9A,3B)	54
14	II	II	I	II	(9A,3B)	81
15	II	I	I	IV	(8A,4B)	9
16	IV	I	I	II	(8A,4B)	9
17	I	I	II	IV	(8A,4B)	18
18	I	III	III	I	(8A,4B)	27
19	III	I	I	III	(8A,4B)	27
20	I	II	II	III	(8A,4B)	81
21	II	II	II	II	(8A,4B)	81
22	III	II	II	I	(8A,4B)	81
23	II	II	I	III	(8A,4B)	162
24	IV	I	I	III	(7A,5B)	9
25	III	I	I	IV	(7A,5B)	9
26	I	III	I	IV	(7A,5B)	18
27	I	II	II	IV	(7A,5B)	27
28	IV	II	II	I	(7A,5B)	27
29	II	II	I	IV	(7A,5B)	54
30	I	III	II	III	(7A,5B)	81
31	II	III	III	I	(7A,5B)	81
32	III	II	II	II	(7A,5B)	81
33	III	II	I	III	(7A,5B)	162
34	II	II	II	III	(7A,5B)	243
35	I	IV	IV	I	(6A,6B)	3
36	IV	I	I	IV	(6A,6B)	3
37	IV	II	II	II	(6A,6B)	27
38	I	III	III	III	(6A,6B)	27

<i>m</i>	1	2	3	4	componentes	degenerescência
39	I	III	II	IV	(6A,6B)	54
40	II	III	I	IV	(6A,6B)	54
41	III	II	I	IV	(6A,6B)	54
42	IV	II	I	III	(6A,6B)	54
43	III	III	I	III	(6A,6B)	81
44	II	II	II	IV	(6A,6B)	81
45	II	III	III	II	(6A,6B)	243
46	III	II	II	III	(6A,6B)	243
47	I	IV	II	IV	(5A,7B)	9
48	II	IV	IV	I	(5A,7B)	9
49	IV	II	I	IV	(5A,7B)	18
50	I	III	III	IV	(5A,7B)	27
51	IV	III	III	I	(5A,7B)	27
52	III	III	I	IV	(5A,7B)	54
53	II	III	III	III	(5A,7B)	81
54	III	II	II	IV	(5A,7B)	81
55	IV	II	II	III	(5A,7B)	81
56	II	III	II	IV	(5A,7B)	162
57	III	III	II	III	(5A,7B)	243
58	I	IV	IV	III	(4A,8B)	9
59	III	IV	I	IV	(4A,8B)	9
60	IV	III	I	IV	(4A,8B)	18
61	II	IV	IV	II	(4A,8B)	27
62	IV	II	II	IV	(4A,8B)	27
63	IV	III	III	II	(4A,8B)	81
64	II	III	III	IV	(4A,8B)	81
65	III	III	III	III	(4A,8B)	81
66	III	III	II	IV	(4A,8B)	162
67	I	IV	IV	IV	(3A,9B)	1
68	IV	IV	I	IV	(3A,9B)	3
69	II	IV	IV	III	(3A,9B)	27
70	III	IV	II	IV	(3A,9B)	27
71	IV	III	III	III	(3A,9B)	27
72	IV	III	II	IV	(3A,9B)	54
73	III	III	III	IV	(3A,9B)	81
74	II	IV	IV	IV	(2A,10B)	3
75	IV	IV	II	IV	(2A,10B)	9
76	III	IV	IV	III	(2A,10B)	27
77	IV	III	III	IV	(2A,10B)	27
78	III	IV	IV	IV	(1A,11B)	3
79	IV	IV	III	IV	(1A,11B)	9
80	IV	IV	IV	IV	(12B)	1

Referências

- [1] A. Trias and F. Yndurain, *Phys. Rev. B* **28**, 2839 (1983).
- [2] S. T. Pantelides, *Rev. Mod. Phys.* **50**, 797 (1978).
- [3] G. A. Baraff and M. Schluter, *Phys. Rev.* **30**, 1853 (1984).
- [4] F. Yndurain and J. P. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* **11**, 2957 (1975).
- [5] J. D. Joannopoulos and F. Yndurain, *Phys. Rev. B* **10**, 5164 (1974).
- [6] C. L. C. Ochi, E. L. Nunéz and B. Koiller, in: *Current Topics on Semiconductor Physics (Proc. of 3rd. Brazilian School of Semiconductors Physics)*, Ed. O. Hipólito, A. Fazzio and G. E. Marques, World Scientific, Singapore 1988 (p.120).
- [7] C. L. C. Ochi and B. Koiller, *Phys. Stat. Sol. (b)* **166**, 151 (1991).
- [8] L. M. Falicov and F. Yndurain, *Phys. Rev. B* **12**, 5664 (1975).
- [9] P. N. Sen and F. Yndurain, *Phys. Rev. B* **13**, 4387 (1976).
- [10] J. B. Salsberg, L. M. Falicov and C. E. T. Gonçalves da Silva, *Solid State Commun.* **18**, 1077 (1976).
- [11] B. Koiller and L. M. Falicov, *Phys. Rev. B* **13**, 5511 (1976).
- [12] B. Koiller, B. Maffeo and H. S. Brandi, *Phys. Rev. B* **18**, 1966 (1978).
- [13] S. L. A. de Queiroz, *Tese de Mestrado, PUC-RJ, (1977)*.; S. L. A. de Queiroz, B. Koiller, B. Maffeo and H. S. Brandi, *Phys. Status Solidi (b)* **87**, 351 (1978).

- [14] P. Vogl, W. P. Hfalmarson and J. D. Dow, *J. Phys. Chem. Solids* **44**, 365 (1983).
- [15] H. Kressel, J. U. Dunse, H. Nelson and F. Z. Hawrylo, *J. Appl. Phys.* **39**, 2006 (1968).
- [16] M. Baffleur, A. Munoz-Yague, J. L. Castano and J. Piqueras, *J. Appl. Phys.* **54**, 2630 (1983).
- [17] W. A. Harrison, *Phys. Rev. B* **8**, 4487 (1973).
- [18] W. A. Harrison and S. Ciraci, *Phys. Rev. B* **10**, 1516 (1974).
- [19] S. T. Pantelides and W. A. Harrison, *Phys. Rev. B* **11**, 3006 (1975).
- [20] W. A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids*. Freeman, San Francisco , (1980).
- [21] D. J. Chadi and M. L. Cohen, *Phys. Stat. Sol. (b)* **68**, 405 (1975).
- [22] V. T. Rajan and F. Yndurain, *Solid State Commun.* **20**, 309 (1976).
- [23] J. D. Joannopoulos and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **10**, 2075 (1974).
- [24] K. Hirabayashi, *J. Phys. Soc. Japan* **27**, 1475 (1969).
- [25] J. C. Philips, *Bonds and Bands in Semiconductors*, Academic Press, New York,(1973).
- [26] P. Lawaetz, *Phys. Rev. B* **4**, 3460 (1971).
- [27] W. C. Ford and C. W. Myles, *Phys. Rev. B* **34**, 927 (1986).
- [28] W. C. Ford and C. W. Myles, *Phys. Rev. B* **38**, 1210 (1988).
- [29] P. Omling, L. Samuelson and H. G. Grimmeiss, *J. Appl. Phys.* **54**, 5117 (1983).
- [30] B. M. Arora, *Solid State Commun.* **61**, 105 (1987).

- [31] S. Wu, C.-L. Wang and D.-S. Pan, *J. Vac.Sci. Technol.* **21**, 195 (1982).
- [32] H. Mariette, J. Chevallier and P. Leroux-Hugon, *Phys.Rev. B* **21**, 5706 (1980).
- [33] D. J.Wolford, B. G. Streetman, S. Lai and M. V. Klein, *Solid State Commun.* **32**, 51 (1979).
- [34] B. Koiller, M. A. Davidovich and L. M. Falicov, *Phys. Rev. B* **41**, 3670 (1990).
- [35] M. A. Davidovich, B. Koiller, R. Osório and M. O. Robbins, *Phys. Rev. B* **38**, 10524 (1988).
- [36] R. C. Kittler and L. M. Falicov, *J. Phys. C* **9**, 4259 (1976).
- [37] R. C. Kittler and L. M. Falicov, *Phys. Rev. B* **18**, 2506 (1977).
- [38] R. C. Kittler and L. M. Falicov, *Phys. Rev. B* **19**, 527 (1978).
- [39] C. T. Papatriantafillou, *Phys. Rev. B* **7**, 5386 (1973).
- [40] C. P. de Melo, H. S. Brandi and A. A. S. da Gama, *Theor. Chim. Acta* **63**, 1 (1983).
- [41] P. L. Souza and E. V. K. Rao, *J. Appl. Phys.* **67**, 7013 (1990).
- [42] M. A. Ruderman e C. Kittel, *Phys. Rev.* **96**,99 (1954).
- [43] K. Yosida, *Phys. Rev.* **106**,893 (1957).
- [44] N. Bloembergen e T. J. Rowland, *Phys. Rev.* **97**, 1679 (1955).
- [45] P. G. de Gennes, *J. Phys. Radium* **23**, 630 (1962).
- [46] L. N. Bulaevskii e S. V. Panjukov, *JETP Lett.* **43**, 240 (1986).
- [47] S. Toscano, B. Briner, H. Hopster e M. Landolt, *J. Magn. Magn. Mater.* **114**, L6 (1992).
- [48] J. Unguris, R. J. Celotta e D. T. Pierce, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 140 (1991).

- [49] P. Bruno e C. Chappert, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1602 (1991).
- [50] J. S. Helman e W. Baltensperger, *Phys. Rev. B* **50**, 12682 (1994).
- [51] P. Bruno, *Phys. Rev. B* **49**, 13231 (1994).
- [52] S. V. Vonsovskii, in *Magnetism*, vol.1, John Wiley & Sons, Nova York, (1971).
- [53] D. H. Damon and A. N. Gerritsen, *Phys. Rev.* **127**, 405 (1962).
- [54] K. A. Chao, in *Lecture Notes in Physics* vol.115. Modern Trends in the Theory of Condensed Matter. Ed. A. Pekalski e J. Przystawa, Berlin, Springer-Verlag, (1980), p.339.
- [55] N. F. Mott, in *Metal-Insulator Transitions*, Taylor & Francis LTD., Londres, (1974).
- [56] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **109**, 1492 (1958).
- [57] E. N. Economou e M. H. Cohen, *Phys. Rev. B* **5**, 2931 (1972).
- [58] N. Mikoshiba, *Rev. Mod. Phys.* **40**, 833 (1968).
- [59] J. D. Quirt e J. R. Marko, *Phys. Rev. B* **7**, 3842 (1973); *Phys. Rev. B* **5**, 1716 (1972).
- [60] T. Matsubara e Y. Toyozawa, *Prog. Theor. Phys.* **26**, 739 (1961).
- [61] N. Majlis, *Proc. Phys. Soc.* **90**, 811 (1967).
- [62] N. Majlis and E. V. Anda, *J. Phys. C: Solid. St. Phys.* **11**, 1607 (1978).
- [63] A. Ferreira da Silva, R. Riklund and K. A. Chao, *Prog. Theor. Phys.* **62**, 584 (1979).
- [64] A. Roy, M. Turner and M. P. Sarachik, *Phys. Rev. B* **37**, 5522 (1988).
- [65] A. Roy and M. P. Sarachik, *Phys. Rev. B* **37**, 5531 (1988).
- [66] M. Lakner and H. v. Lohneysen, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 648 (1989).
- [67] M. Kikuchi, *J. Phys. Soc. Japan* **37**, 904 (1974).

- [68] Y. Toyozawa, *J. Phys. Soc. Japan* **17**, 986 (1962).
- [69] S. Doniach and E. H. Sondheimer, *Green's Functions for Solid State Physicists*, Frontiers in Physics, Ed. David Pines, W. A. Benjamin, Inc., Massachusetts, 1974.
- [70] S. V. Tyablikov, *Methods in the Quantum Theory of Magnetism*, Plenum Press, New York, 1967.
- [71] C. L. C. Ochi and N. Majlis, *Phys. Rev. B* **51**, 14221 (1995).
- [72] R. C. Young, *J. Phys. F* **13**, L239 (1983).
- [73] E. Roman and N. Majlis, *Solid State Commun.* **47**, 259 (1983).
- [74] Y. Yafet, *Phys. Rev B* **36**, 3948 (1987).
- [75] W. Baltensperger and J. S. Helman, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 2954 (1990).

**“IMPUREZAS EM SEMICONDUTORES:
ESTRUTURA ELETRÔNICA E MAGNETISMO”**

Carmen Lucia Cardoso Ochi

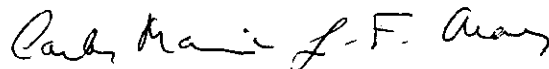
Tese de Doutorado apresentada no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, fazendo parte da Banca Examinadora os seguintes professores:



Norberto Majlis - Presidente



Jorge Silvio Helman - Co-orientador



Carlos Mauricio Giesbrecht Ferreira Chaves



Sergio Makler



Walter Baltensperger

Rio de Janeiro, 29 de maio de 1996